

# Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 18. August 1906.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ Nr. 66.)

Nr. 27. 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).

## 1. Laboratorium. Allgemeine Analyse.

### Das Aufschließen von Silicaten mittels Flußsäure und Salzsäure.

F. Hinden.

Um bei der Bestimmung der Alkalien in Silicaten direkt die Chloride zu erhalten, hat Verf. das Aufschließen mit Flußsäure und Salzsäure versucht und ist in folgender Weise zum Ziele gelangt: Etwa 1 g Substanz, welche so fein gepulvert sein muß, daß sie beim Zerreiben im Achatmörser an der Wandung fest haftet, wird nach 1 bis 2-stünd. Trocknen im Wassertrockenschrank in einer Platinschale mit einigen Tropfen Wasser durchfeuchtet, hierauf mit 10–15 ccm konz. Flußsäure vermischt und auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Den Rückstand nimmt man mit 5–10 ccm Salzsäure auf, fügt etwa 10 ccm Flußsäure hinzu und dampft abermals ein. Jetzt wird der Eindampfrückstand zur Zersetzung der Fluoride und Siliciumfluoride etwa 6 mal mit je 10–20 ccm Salzsäure (1:1) eingedampft. Liegen blei- oder baryumhaltige Silicate vor, so muß man eine schwächere Salzsäure verwenden. Ist die Zersetzung eine vollständige, so muß sich der Schaleninhalt in angesäuerten heißem Wasser klar lösen. Nach dem obigen Verfahren konnten nicht nur zahlreiche natürliche Silicate, sondern auch verschiedene Glassorten mit Leichtigkeit aufgeschlossen werden. Wie ein mit Natronglas unter Zusatz von Eisenchlorid ausgeführter Versuch zeigt, scheint die Anwesenheit größerer Mengen von Eisensalzen das Aufschließen zu begünstigen. (Ztschr. anal. Chem. 1906, Bd. 45, S. 332.) *st*

### Die quantitative Bestimmung von Cadmium.

C. Goldschmidt.

Kocht man die Lösung eines Cadmiumsalzes in einem Aluminiumgefäße bei Gegenwart einer Spur Chromnitrat und Kobaltnitrat, so fällt das Cadmium metallisch aus, und zwar ist die Fällung so quantitativ wie die des Goldes durch Nickel und die des Silbers durch Kobalt beim Kochen der Lösungen. Die quantitative Bestimmung des Cadmiums durch Katalyse gelingt auch bei Gegenwart anderer Metalle. (Ztschr. anal. Chem. 1906, Bd. 45, S. 344.) *st*

## 3. Anorganische Chemie. Mineralogie.

### Über die Destillation einfacher Körper.

H. Moissan.

In einem besonders dazu eingerichteten Ofen hat Verf. die verschiedensten Körper der Temperatur des elektrischen Lichtbogens ausgesetzt. Kupfer konnte alsdann leicht destilliert werden, ebenso Gold, dessen Siedepunkt höher wie der des Kupfers, aber tiefer wie der des Calciums liegt. Seine Legierungen verdampften bei niedriger Temperatur wie es selbst; eine Gold- und Zinnlegierung ergab Cassiuspurpur. Die Metalle der Platingruppe verdampften bei Anwendung eines Stromes von 500–700 Amp. und 110 V. Alle diese Metalle lösten im geschmolzenen Zustand Kohlenstoff und schieden ihn beim Erstarren als Graphit wieder aus. Den höchsten Siedepunkt hatte Osmium. Palladium erwies sich zwar als leichter schmelzbar, aber als weniger flüchtig wie Platin oder Rhodium. Von den Metallen der Eisengruppe war Mangan das flüchtigste, dann Nickel und endlich Chrom, das bei 500 Amp. und 110 V. destillierte. Eisen siedet bei höherer Temperatur, nachdem es vorher die Gase, die es so leicht löst, stürmisch abgegeben hat. In 20 Min. konnten 400 g Eisen mit einem Strom von 1000 Amp. und 110 V. verdampft werden. Der Siedepunkt des Urans liegt höher wie der des Eisens, noch höher der des Molybdäns und Wolframs. Kohle und Bor gingen bei gewöhnlichem Druck aus dem festen sogleich in den gasförmigen Zustand über. Es gibt also keinen Körper, der bei der Temperatur des Lichtbogens beständig bleibt. Nach seinen Versuchen glaubt Verf. die Temperatur der Sonne zwischen der von Wilson angenommenen von 6500° C. und der von *Violette* gefundenen von 2000–3000° annehmen zu müssen. (Ann. Chim. Phys. 1906, Ser. 8, Bd. 8, S. 145.) *d*

### Über die Darstellung des Thoriums.

H. Moissan und Honigschmied.

Die Reduktion der Halogenverbindungen des Thors ergab trotz größter Sorgfalt ein Metall, welches mindestens 3 Proz. des Oxydes noch enthielt. Auch durch Anwendung der Elektrolyse konnten wohl infolge der Wirkung der Porzellengefäße bessere Ergebnisse nicht erhalten werden. Doch erlaubte das Aussehen des erhaltenen Metalles die Annahme, daß das Oxyd sich mechanisch in den Poren des Metalles abgelagert hatte. Im elektrischen Ofen ließen sich kleine Mengen des reinen Metalles sehr gut schmelzen. (Ann. Chim. Phys. 1906, Ser. 8, Bd. 8, S. 182.) *d*

### Das Neodymchlorid. Wirkung von Ammoniakgas auf wasserfreies Neodymchlorid.

C. Matignon und R. Trannoy.

Verf. hat im kristallisierten Zustande die Neodymsalze von der folgenden Zusammensetzung dargestellt:  $\text{NdCl}_3$ ;  $\text{NdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ;  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ ;  $\text{NdOCl}$ ;  $\text{NdJ}_3$ ;  $\text{NdBr}_3$ . Mit Ammoniak geht das Chlorid sieben Verbindungen ein, die auf 1 Chlorid 1, 2, 4, 5, 8, 11 und 12 Ammoniak enthalten. Die Abhandlung enthält die Ergebnisse eines eingehenden Studiums derselben. (Ann. Chim. Phys. 1906, Ser. 8, Bd. 8, S. 243, 284.) *d*

### Natrium-Blei,

### Natrium-Kadmium-, Natrium-Wismut- und Natrium-Antimonlegierungen.

C. H. Mathewson.

Verf. hat die bereits von *Kurnakow*<sup>1)</sup> dargestellten Legierungen von Natrium mit Blei, Kadmium und Wismut und außerdem noch die nicht bekannten Legierungen von Natrium und Antimon untersucht. Mit Blei entstehen die vier Verbindungen  $\text{NaPb}$ ,  $\text{Na}_2\text{Pb}_3$ ,  $\text{Na}_4\text{Pb}$  und  $\text{Na}_3\text{Pb}$ , mit Kadmium  $\text{NaCd}_2$  und  $\text{NaCd}_3$ , mit Wismut  $\text{Na}_3\text{Bi}$  und  $\text{NaBi}$  und endlich mit Antimon  $\text{Na}_3\text{Sb}$  und  $\text{NaSb}$ . Am Schluß beschreibt Verf. die Verbindungsfähigkeit des Natriums mit anderen Metallen. (Ztschr. anorgan. Chem. 1906, Bd. 50, S. 171.) *9*

### Über eine neue Reihe isomorpher Salze.

J. Bellucci und N. Parravano.

Zu den zahlreichen Tatsachen chemischer Natur, die die Verf. für die Konstitution der drei Reihen von Oxyalsalzen  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{X}'_2$ ,  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{X}'_2$  und  $[\text{Pb}(\text{OH})_6]\text{X}'_2$  bereits aufgeführt haben, bringen sie in der vorliegenden Abhandlung eine weitere Bestätigung durch den Nachweis der Isomorphie zwischen den drei Oxyalsalzen. Hierbei tritt klar hervor, daß die wahre Isomerie in den Fällen stattfindet, in welchen Ähnlichkeit der chemischen Konstitution vorhanden ist, unabhängig von den strengen Anforderungen des periodischen Systems. (Ztschr. anorgan. Chem. 1906, Bd. 50, S. 101.) *9*

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

### Physiologische Wirkung des Jodkatechins oder Neosiods.

J. Chevroliet.

Die örtliche Wirkung des Jodkatechins auf Haut oder Schleimhaut ruft keinerlei Effekt hervor; auch innerlich wird es gut vertragen und selbst bei hohen Dosen soll es keine Reizung bewirken. Der Einfluß auf den Kreislauf nähert sich sehr dem des Jodalkalis, tritt aber nur langsam auf, in dem Maße, wie das Jod frei wird. Die Atmung wird viel weniger als durch Jodalkali beeinflusst, auch die Sekretionen nur in geringem Grade. Nur die Urinausscheidung war in einer Reihe von Fällen vermehrt und der Gesamtstickstoff des Urins in allen. (Bull. gén. de Thérap. 1906, Bd. 152, S. 52.) *sp*

### Ein für die peripheren Nerven toxisches Serum.

A. Schmidt.

Emulsionen des peripheren Nerven des Frosches, besonders des Sciaticus, wurden wiederholt in die Peritonealhöhle von Meerschweinchen injiziert. Das Serum der so behandelten Tiere übt dann auf die peripheren Nerven von Fröschen zerstörende Wirkung aus, die sich physiologisch in Bewegungsstörungen, anatomisch in sehr ausgesprochenen Veränderungen der Myelinscheide, Vermehrung der Kerne der Schwannschen Scheide und Segmentteilung der Zylinderaxe äußert. Außerdem besitzt dieses Serum schwach hämolytische Eigenschaften. Einige Zeit nach der Injektion der Nervenemulsion findet man in der Peritonealhöhle der Meerschweinchen keine freien Myelinteilchen mehr, sondern alle von Leukozyten eingeschlossen. (Ann. de l'Institut Pasteur 1906, Bd. 20, S. 601.) *sp*

### Untersuchungen über Cholera-toxin und Antitoxin.

Brau und Denier.

In flüssigen Medien, besonders in eiweißhaltigen, bildet der Cholera-vibrio, der nicht vorher eine Tierpassage durchgemacht hat, ein lösliches, schnell und ohne Inkubationsstadium wirkendes Toxin, dessen Bildung an die Mazeration der Bakterien gebunden scheint. Bei intravenöser Injektion ist es sehr wirksam, macht dann auch die behandelten Tiere immun und läßt in ihrem Serum sehr deutlich antitoxische Eigenschaften auftreten, während nach subkutaner Injektion beides nur in geringem Maße der Fall ist. Die im ersten Falle erworbene Aktivität des Serums ist jedoch geringer als die nach intravenöser Injektion lebender Kulturen. Alles in allem scheint das in den flüssigen Medien enthaltene Toxin von dem in den Bakterienleibern nicht verschieden. (Ann. de l'Institut Pasteur 1906, Bd. 20, S. 578.) *sp*

### Über Diabetes-Heilung.

Lauffer.

Übereinstimmend mit *Vivien* findet Verf., daß Diabetiker gewisse Mengen Kohlenhydrate gebrauchen und verbrauchen, und desto mehr von diesen vertragen können (oft bald das Doppelte wie anfangs), je weiter man die Fette und Eiweißstoffe der Nahrung einschränken kann; durch eine solche rationelle Ernährung gelingt es, den Diabetes mehr oder weniger rasch zum Stillstande bzw. zur Heilung zu bringen. (Journ. fabr. sucr. 1906, Bd. 47, S. 30.)

Es kann nicht eindringlich genug wiederholt werden, daß Diabetes keine einheitliche Krankheit ist, sondern ein Komplex sehr verschiedenen Ursachen entspringender Krankheits-symptome, und daß er eine rein individualisierende Behandlung erfordert. Überdies sind die angeführten Beobachtungen nichts weniger als neu. *1*

<sup>1)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. 1900, S. 439.



### Behandlung der Trypanosomenkrankheiten mit Benzidinfarbstoffen. 2. Teil: Experimentelle Studie.

F. Mesnil und M. Nicolle.

Die verwendeten Farbstoffe waren *o*-Dichlorbenzidin + H-Säure (Cl), *o*-Tolidin + H-Säure (A), Benzidin + Naphthylendiamindsulfosäure-2,7,3,6 (a), *o*-Sulfobenzidin + R-Säure, Trypanrot (T) und *p*-Diaminodiphenylharnstoff + H-Säure (Ph). Ferner wurden herangezogen Natriumarsenit, Natriumarseniat, Arrhenal, Natriumkakodylat, Tetraäthylarseniumjodid und Atoxyl. Von allen diesen Mitteln hat sich Cl, also der Farbstoff aus Dichlorbenzidin und H-Säure, bei Nagana, Mal de caderas und besonders bei Surra als das wirksamste erwiesen. (Ann. de l'Institut Pasteur 1906, Bd. 20, S. 513.) *sp*

### Einige Beiträge zur mikrobiologischen Bodenkunde.

B. Heinze.

Die Arbeit beschäftigt sich vornehmlich mit Versuchen, die den Anteil der grünen bzw. blaugrünen Algen an der Stickstoffbindung im Boden aufklären sollen. Nach den hier und von anderen Beobachtern erhaltenen Ergebnissen dürfte dieser Anteil hauptsächlich darin bestehen, daß die Algen stickstoffsammelnde Mikroben, wie in erster Reihe Azotobakter, mit besonders geeigneten Kohlenstoffverbindungen (Mannit, Glykogen, vielleicht auch Pentosanen und Pentosen) versorgen. (Zentralbl. Bakteriol. 1906, [II] Bd. 16, S. 640, 703.) *sp*

### Kalidüngung und Rübenbau.

Wimmer.

Der Vortrag faßt in kurzer und treffender Weise die besondere Bedeutung zusammen, die eine entsprechende und maßvolle Kalidüngung für die Rübenqualität, die Erntemenge, die kräftige und gesunde Entwicklung der Rüben, die Bodenbeschaffenheit und die Verarbeitbarkeit der Rüben hat. (Zentralbl. Zuckerind. 1906, Bd. 14, S. 1173.) *λ*

### Samenrübenriebe und Rübenkeimlinge.

Fallada.

Die Triebe enthielten in sandfreier frischer (bzw. Trocken-) Substanz: 89,79 (0) Wasser, 1,51 (14,76) Eiweiß, 1,69 (16,56) andere Stickstoffsubstanzen, 0,11 (1,05) Rohfett, 4,81 (47,18) stickstofffreie Extraktstoffe, 1,29 (12,59) Rohfaser, 0,80 (7,86) Asche. Zucker und reduzierender Zucker fehlten gänzlich (entgegen *Corenwinder* und *Claassen*), vermutlich infolge einer abweichenden Art der Einmischung. Oxalsäure war weder frei noch gebunden nachweisbar, Lecithin fehlte, Kali und Phosphorsäure betragen 38,20 und 16,36 Proz. der Reinasche. Sehr junge Rübenkeimlinge enthielten (Reihenfolge wie oben): 88,63 (0), 2,74 (24,11), 0,86 (7,62), 0,84 (7,45), 3,90 (34,02), 1,71 (15,11), 1,32 (11,69). (Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. 1906, Bd. 35, S. 269.) *λ*

### Das Aufschießen der Rübe.

M. Deutsch.

Diese Erscheinung ist als eine unter dem Einflusse des »Milieu« zu Tage tretende Folge individueller Veranlagung zu betrachten (einer Schwäche und Langsamkeit des Keimens) und daher auf dem Wege der Selektion zu bekämpfen. (Suere indigène 1906, Bd. 68, S. 66.) *λ*

*Schon Knauer, Rimpau u. A. äußerten diese Ansicht, die daher keineswegs als eine neue Errungenschaft anzusehen ist.*

### Wurzelbrand der Zuckerrübe.

Stoklasa.

Bedingendes Moment ist Mangel an Sauerstoff im Ackerboden und Untergrund (Luftkapazität unter 6 Proz.), wobei andauernde intramolekulare, Anhäufung von Säuren bewirkende Atmung einen pathologischen Zustand herbeiführt, der die Rübe sehr empfindlich gegen Infektionen macht; gründliche mechanische Bodenbearbeitung und Durchlüftung ist also das wesentliche Gegenmittel und kann allein dem Wurzelbrand vorbeugen, den übrigens bereits 1812 *Anton Richter* in Königsaal bei Prag beobachtete und *Mikan* in Prag als durch Parasiten verursacht ansah. (Blätt. f. Rübenbau 1906, Bd. 13, S. 193.) *λ*

*Diese Ansicht hat, als einer der Ersten, wenn nicht als der Erste, schon vor Jahren Hohlrunn mit größter Entschiedenheit geäußert und verfochten.*

### Zuckerrohr aus Samen.

L. Pellet.

Verf. erwähnt die Angaben von *Rumph* (17. Jahrh.), *Hughes* (1750), *Dutrone* (1791), *Bruce* (1791), *Parris* (1859), *Reynoso* (1865), *Villafranca* (1869), *Rouff* (1879), *Soltwedel* (1885), sowie *Harrison* und *Bowell* (1886) und bespricht dann die seit 1888 versuchten Kulturmethoden im großen, deren Erfolge, Mängel und Aussichten, die er für recht günstige hält. (Bull. Ass. Chim. 1906, Bd. 23, S. 1449.) *λ*

### Wert getrockneter Blätter, Schnitte u. dergl.

Vibrans.

Als alter erfahrener Landwirt erhebt Verf. Einspruch gegen die neuerdings üblichen Wertberechnungen solcher Futtermittel; will man sich nicht »in die Tasche lügen«, so darf man die Rentabilität nicht nach zufälligen Verkaufswerten berechnen, sondern allein gemäß einwandfreier Buchführung und Ermittlung im Stalle, z. B. entsprechend den langjährigen Resultaten *Maerckers* und seiner Nachfolger in Lauchstädt. (D. Zuckerind. 1906, Bd. 31, S. 1192.) *λ*

*Derartige Stimmen altbewährter praktischer und rechnender Landwirte sind in dieser brennenden Streitfrage ganz außerordentlich beachtenswert.*

### Futterwert der Zuckerschnitte.

Gerlach.

Die Versuche des Verf. bestätigen jene *Hansens* nicht, denn bei vergleichender Fütterung von Stieren bewirkten die Rationen aus gewöhnlichen Trockenschnitten nebst Melasse einen wesentlich stärkeren Zuwachs wie jene aus Zuckerschnitzeln, nämlich 1,25 gegen 1,09 kg pro Tag und Haupt. (Zentralbl. Zuckerind. 1906, Bd. 14, S. 1143.) *λ*

## 13. Anorganisch-chemische Industrie. Düngemittel.

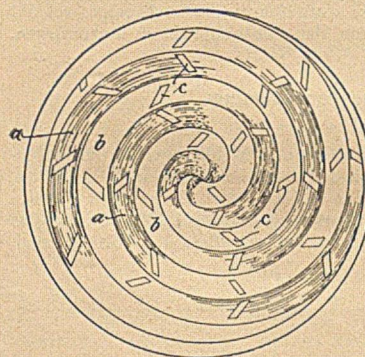
### Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff oder solchen enthaltenden Gasgemischen.

Die Schwefelgewinnung aus Schwefelwasserstoff oder aus Schwefelwasserstoff und schwefeliger Säure geschieht bisher in der Weise, daß die mit der erforderlichen Menge Luft gemischten Gase in den bekannten *Claus*-Öfen über Rasenerz (Eisenoxydhydrat) geleitet werden, und zwar in der Richtung von oben nach unten, derart, daß der gebildete Schwefel am unteren Ende der Öfen in flüssigem Zustande austritt. Dieses Verfahren arbeitet aber bisher nicht hinreichend ökonomisch. Es hat sich nun ergeben, daß Bauxit oder ähnlich zusammengesetzte aluminiumoxydhaltige Materialien, an Stelle von Rasenerz verwendet, eine wesentlich höhere Kontaktwirkung entwickeln. Die Verluste an Schwefel in den Abgasen betragen weniger als die Hälfte der Verluste beim Rasenerz-Verfahren, und zwar nur 6–7 Proz. des im Eintrittsgas enthaltenen Schwefels. Der Bauxit hat gegenüber dem Rasenerz noch den weiteren Vorteil, daß er infolge seiner festeren Struktur eine weitergehende Zerkleinerung gestattet, ohne daß pulveriger Zerfall eintritt. Auch ist die Reaktionskraft des Bauxits erheblich größer, was sich schon beim Inbetriebsetzen eines frisch gefüllten Ofens geltend macht. Ein solcher Ofen braucht weder vorgewärmt zu werden, noch braucht der Prozeß durch einen Feuerbrand eingeleitet zu werden. Die zur kontinuierlichen Ofenarbeit erforderliche Temperatur wird in kurzer Zeit selbsttätig erzeugt. (D. R. P. 173 239 v. 12. Juni 1904. *Chemische Fabrik Rhenania* und *Fr. Projahn*, Stolberg bei Aachen.)

### Herstellung von Ammoniak und kaustischem Alkali auf elektrolytischem Wege.

Statt — wie im schwed. Pat. 18 229 angegeben ist — diejenigen Stickoxyde, die mittels elektrischer Ausladungen durch die Luft gewonnen worden sind, in Kalk oder Calciumcarbonat hincinzuleiten, und diese Verbindungen dann mit Alkalisalzen umzusetzen, werden bei der vorliegenden Erfindung die Stickoxyde in ein Bad von kaustischem Alkali geleitet, wonach die dadurch entstandenen Salze in einem elektrolytischen Apparate ohne Diaphragma elektrolysiert werden. Dadurch wird Ammoniak gebildet, während die Alkalilauge regeneriert wird, um wieder zur Absorption verwendet werden zu können. (Schwed. Pat. 20 972 vom 1. März 1904. *Norw. Gesellschaft für elektrochem. Industrie.*)

### Füllkörper für Denitrier-, Kondensations- und Reaktionstürme.



Die Füllkörper besitzen, wie Fig. 1 im Grundriß und Fig. 2 im Schnitt zeigt, konzentrische oder spiralförmige Rinnen auf der Ober- und Unterseite, welche mit in der Bewegungsrichtung der Gase und Flüssigkeiten liegenden Durchlässen *c* versehen sind. Dabei bilden die Erhöhungen der einen Seite jeweilig die Rinnen der anderen Seite der Füllkörper. Die Rinnen bestehen aus den Wandungen *a* und *b*, die scharfkantig oder abgerundet gegeneinander stoßen. Diese Füllkörper werden in den Reaktionsturm wagrecht eingebaut, so daß sich alle untereinander oder gruppenweise berühren. Dadurch wird das Innere des Turms in Kammern, deren Decke und Boden spiralförmig gewunden sind, zerlegt. Die von oben eintretende Berieselungsflüssigkeit stößt zuerst auf die oberste Schnecken- oder Schneckenschale und sickert, indem sie deren Windungen folgt, durch die Durchbrechungen *c* der Wände, stößt dann auf die zweite Schnecken- oder Schneckenschale usw. Die Gase nehmen denselben Weg umgekehrt von unten nach oben. (D. R. P. 172 678 vom 31. Mai 1903. *R. Evers*, Förde bei Grevenbrück.)

### Herstellung von Körpern aus Silicium- oder Borcarbid.

Die Körper werden zunächst aus reiner Kohle geformt und dann, in fein gepulvertes Silicium- oder Borcarbid eingebettet, einem Glühprozeß unterworfen, welcher je nach der Größe der Stücke länger oder kürzer dauert. Durch das Glühen soll auf den Kohlenstücken eine harte unverbrennbare Schicht aus Carbid entstehen, die beim fortgesetzten Glühen von außen nach innen wächst, sodaß schließlich die gesamte Kohle der Formstücke in Carbid umgewandelt wird. Man verwendet am besten fein gepulvertes amorphes Silicium- oder Borcarbid, da diese Substanzen reich an Silicium oder Bor und billig zu beschaffen sind. Die erhaltenen Stücke können als Schleifscheiben für die Zwecke der Feinmechanik, als Elektroden für elektrochemische Zwecke und dergl. verwendet werden. (D. R. P. 173 066 vom 24. April 1904. *Fr. Bölling*, Frankfurt a. M.)

## 14. Glas. Keramik. Baustoffe.

### Schutzüberzug aus Leim für Formlinge aus Ton oder tonhaltigen Massen.

Eine aus Mehlkleister und Leim oder Dextrin bestehende Masse zum Schutz der Formlinge gegen lösliche Salze und Schmauchanflüge ist bereits bekannt. Nach vorliegender Erfindung verwendet man einen Schutzüberzug aus Leim ohne Zusatz von Kleister, und zwar wird dem Leim Flußsäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure oder Salze dieser Säuren zugesetzt. Dadurch wird dem Leim die stark zusammenziehende Eigenschaft beim Trocknen genommen, sodaß ein Zusammenrollen des Überzuges nicht mehr stattfindet. Auch wird der Leimüberzug unempfindlich gegen Fäulnis. Statt der genannten Stoffe (Flußsäure usw.) können auch sauer reagierende in Verbindung mit desinfizierenden Stoffen angewendet werden. (D. R. P. 173 383 vom 21. Februar 1905. *M. Peskiewicz*, Ludwigsberg bei Moschin in Posen.)

### Herstellung von Zement.

Einen Schwefelzement stellt man her durch Zusammenschmelzen von Schwefel und eisenhaltigem Sand (aus Gießereien) oder Sand mit Eisen und Stahlbeimischung unter Zugabe des gewünschten Farbstoffes. Den Zement verwendet man zum Ausfüllen von Hohlräumen zwischen Ziegeln, Steinen, Metallen usw., zum Befestigen von eisernen Bolzen usw. in Steinen und dergl. (Engl. Pat. 5513 vom 16. März 1905. *R. Zellenka*, Wien.)



**Magnesiacement aus Magnesia, Magnesiumsulfat und Baryumchlorid.**

Magnesiacemente aus Magnesia, Magnesiumsulfat und Baryumchlorid sind an sich bekannt. Als Magnesiumsulfat benutzte man dabei das gewöhnliche Bittersalz des Handels, welches 7 Mol. Wasser enthält und an der Luft leicht verwittert, indem es Wasser verliert, welches von der Magnesia unter Bildung von Magnesiumoxydhydrat aufgenommen wird. Dadurch wird die Bindefähigkeit des Zementgemisches erheblich beeinträchtigt. Versuche haben nun ergeben, daß, wenn man statt dessen ein Magnesiumsulfat mit 6 Mol. Wasser verwendet, man gute Resultate erhält. Es entsteht, wenn man das gewöhnliche Bittersalz einige Zeit auf 45—60° erhitzt. (D. R. P. 173 120 v. 3. März 1904. Dr. E. Bidtel, G. J. Bidtel und G. K. N. Nuts, Jersey City, V. St. A.)

**Herstellung von Silicatziegel.**

Der Silicatziegel oder Kalksandstein wird nach dem vorliegenden Verfahren derart hergestellt, daß ein Gemisch von Kalk und Sand zusammengepreßt, mit einem trocknenden Öl gestrichen, und schließlich der Einwirkung von Dampf ausgesetzt wird. Man kann auch den Sand und den Kalk vor der Zusammenpressung mit dem Leinöl vermischen, oder schließlich das Öl mit dem Dampfe zusammen in den vorausgepreßten Ziegel hineinpressen. (Schwed. Pat. 20891 vom 30. September 1904. S. W. Berglund, Stockholm.)

**Leichtsteine aus Sägespänen, Gips und Leimwasser.**

Sägespäne beliebiger Holzarten werden mit einer heißen Lösung von Aluminiumsulfat in Wasser übergossen und so lange durcheinander gemischt, bis die Aluminiumsulfatlösung die Sägespäne in allen Teilen durchtränkt hat. Die so behandelten Sägespäne werden getrocknet und mit Kalkmilch versetzt. Das Gemisch wird mit Gips und Leimwasser zu einer Paste verarbeitet und in Formen gestrichen. Nach dem Abbinden werden die Steine an der Luft getrocknet. (D. R. P. 173037 vom 16. Juli 1905. R. Schulse, Dessau.)

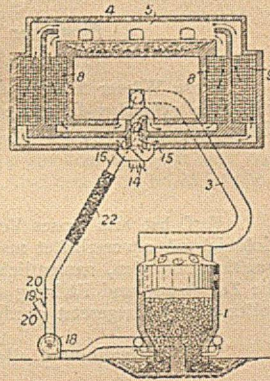
**15. Trockene Destillation. Teerprodukte. Gas.**

**Gewinnung von Leuchtgas und dichtem Koks aus Staubkohle.**

Die tunlichst aschenarm gemachte Fein- und Staubkohle wird in geeignetem Trockenzustande zunächst mit einem Bindemittel, z. B. Pech, vermischt und dann unter hohem Druck zu Briquets von dichtem Gefüge gepreßt. Hierdurch werden die Kohlentelchen so innig aneinander geschlossen, daß ihre Verkokung innerhalb der Briquets vor sich geht und so in der Gasretorte Koks von der Stückgröße der eingeführten Briquets gewonnen wird. Infolge der Verwendung nur trockener Kohle für die Briquets wird die Entwicklung von Wasserdampf bei der Destillation vermieden, sodaß weder die Qualität des Gases noch die Festigkeit der Koksbrickets Einbuße erleidet. Um bei diesem Verfahren zugleich den Schwefelwasserstoff aus dem Leuchtgase zu entfernen, der die rationelle Gewinnung des wertvollen Cyans bei der üblichen Reinigung des Gases hindert, setzt man der mit einem Bindemittel versehenen Staubkohle fein gemahlene Kalk zu und preßt das Gemenge, wie angegeben, zu Briquets. (D. R. P. 172780 vom 14. August 1904 und Zus.-Pat. 172781 vom 2. Oktober 1904. Fürstliche Bergwerks-Direktion, Schloß Waldenburg i. Schl.)

**Einrichtung zur Erzeugung von Gas.**

Um in einem Gaserzeugungsapparat mit niedriger Temperatur arbeiten zu können, beschickt man ihn mit Kohlendioxyd oder mit an diesem reichen Gichtgasen statt mit Dampf. Die Einrichtung ist folgende: Die Abgase eines metallurgischen Ofens 4 gehen nach dem Durchstreichen der Generatoren durch die Leitung 16 in die Verbrennungszone 1 des Generators, von wo dann das erzeugte Gas durch die Ableitung 3 zur Verbrennungskammer 5 des Ofens geführt wird. Bei 14 befindet sich eine Vorrichtung zur Luftzuführung für den Ofen und bei 15 eine Abblösvorrichtung bezw. ein Essenloch. Die Rückleitung 16 ist zur Erzielung des Zuges mit einem Ventilator versehen und außerdem mündet bei 19 oberhalb des Ventilators eine Luft- oder Sauerstoffleitung; in der Leitung 16 und 19 sind bei 20 Ventile vorgesehen. An Kohlenstoff arme Verbrennungsgase werden mittels einer »Ausstrahlvorrichtung« 22 abgekühlt, dagegen können kohlenstoffreiche Abgase, wie solche von Kalköfen, ohne Vorkühlung verwendet werden. (Engl. Pat. 5825 vom 20. März 1905. C. Ellis, New York.)



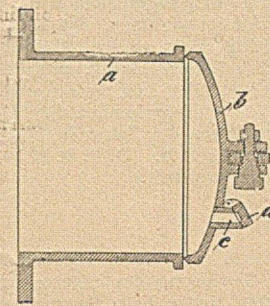
**Einrichtung zur abwechselnden Erzeugung von Mischgas und reinem Destillationsgas in Retorten.**

Der Retortenmantel a ist in seinem unteren Teile mit einer Längsrinne c versehen, die nach dem Retorteninnern zu durch austauschbare Platten d abgedeckt ist. Die Oberfläche der Abdeckplatten d ist der Krümmung der inneren Retortenwand entsprechend gestaltet, so daß das Herausziehen des Koks nicht behindert wird. Soll reines Destillationsgas hergestellt werden, so wird die Rinne c durch ungelochte Platten abgedeckt. Will man Mischgas herstellen, so wird die Rinne c durch mit Schlitzern oder Löchern e versehene Platten abgedeckt, so daß der durch b in die Rinne eingeführte Wasserdampf in das Innere der Retorte dringt und die Beschickung von unten nach oben durchstreicht, wodurch sich Wassergas bildet, welches sich mit dem Destillationsgase vereinigt. (D. R. P. 173 081 vom 27. April 1904. Dr. H. Wagner, Saarbrücken.)

**Gewinnung von Kohlensäure aus Generatorgas.**

Die durch Verbrennung in einem Gasmotor gewonnenen kohlenstoffhaltigen Gase werden in einer auf der Dissoziationstemperatur gehaltenen Kaliumcarbonatlösung unter Druck absorbiert und nach Druckverminderung aus dieser Lösung wieder ausgeschieden. Dabei wird nur ein Drittel der sonst erforderlichen Lauge gebraucht, sodaß zur Aufrechterhaltung der Temperatur nur wenig Heizmaterial verbraucht wird. (D. R. P. 173 130 vom 26. Mai 1904. Dr. E. A. Behrens und Joh. Behrens, Bremen.)

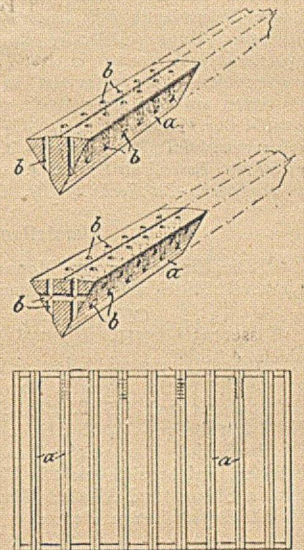
**Vorrichtung zum Anzeigen und Unschädlichmachen von in Gasretorten oder deren Steigrohren auftretendem, schädlichem Überdruck.**



Der Retortenkopf besteht in bekannter Weise aus dem zylindrischen Teil a, welcher durch den Deckel b mittels Bügelverschlusses dicht verschlossen werden kann. Im unteren Teil des Deckels b ist eine Öffnung vorgesehen, in welche ein kleiner Rohrstutzen c dicht eingesetzt ist. Die vordere Fläche von c ist abgeschrägt und bildet das Auflager für eine Klappe d, welche zur Erzielung dichten Verschlusses aufgeschliffen ist. Ihr Gewicht ist derart gewählt, daß sie bei Normaldruck (etwa 30 mm Wassersäule) den Stutzen dicht geschlossen hält. Entsteht in der Retorte infolge Verstopfung der Abzüge ein Überdruck, so wird die Klappe d selbsttätig gehoben und mit Rauch vermishtes Gas tritt aus. Hierdurch wird angezeigt, daß in der betreffenden Retorte eine Verstopfung vorgekommen ist. (D. R. P. 173 136 vom 30. Juni 1905. G. Horn, Braunschweig.)

**Hordenstab für trockene Gasreiniger.**

Die zur lockeren Lagerung der Reinigungsmasse bei trockenen Gasreinigern verwendeten vollen Einlegestäbe mit drei- oder vielseitigem Querschnitt zeigen den Übelstand, daß sie den Durchlaßquerschnitt des Reinigerapparates erheblich verringern. Vorliegende Erfindung soll diesen Mangel beseitigen. Die Stäbe a werden mit quer zur Längsrichtung des Stabes verlaufenden kanalartigen Durchbrechungen b versehen, welche sich mehr oder weniger mit Reinigungsmasse in lockerer Schichtung füllen und dadurch einerseits den von den Stäben eingenommenen toten Raum verringern, andererseits den Zutritt des zu reinigenden Gases auch zu denjenigen Teilen der Reinigungsmasse vermitteln, die hinter den der Strömungsrichtung des Gases abgewendeten Flächen der Hordenstäbe liegen. Die in Fig. 2 dargestellte Ausführungsform mit sich kreuzenden Querkanälen b eignet sich sowohl für stehende wie für liegende Gasreiniger. Die obere Lagerfläche der Steine wird zweckmäßig dachförmig gestaltet. Die Stäbe werden in der aus Fig. 3 ersichtlichen Weise zu Horden verbunden. (D. R. P. 172658 vom 23. Septbr. 1904. Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Akt.-Ges., Berlin.)



**17. Organische Präparate. Ätherische Öle.**

**Reduktion organischer und anorganischer Verbindungen.**

Die bekannten Reduktionsmittel Ameisensäure und schweflige Säure vermögen jedes für sich nur beschränkte Reduktionswirkungen auszuüben, so z. B. Indigoearmin, Nitrobenzol, Nitranilinrot usw. nicht zu reduzieren. Es wurde nun beobachtet, daß beide Säuren zusammen ein Reduktionsmittel ergeben ( $H.COOH + 2H_2SO_3 = H_2S_2O_4 + 2H_2O + CO_2$  und  $H.COONa + 2NaHSO_3 = Na_2S_2O_4 + H_2O + NaHCO_3$ ), welches genannte Körper reduziert. Das vorliegende Verfahren hat nichts gemein mit der Bildung von Thiosulfat, wie man nach der Literaturangabe<sup>1)</sup> vermuten könnte, welches z. B. Indigoearmin nicht zu entfärben vermag. Das Verfahren wird an folgenden Beispielen erläutert: Man erhitzt ein Gemisch aus Nitrobenzol, Natriumformiat, Natriumbisulfid, Salzsäure und Wasser im offenen, besser im geschlossenen Gefäß und erhält so Anilinchlorhydrat. Erhitzt man eine wässrige Lösung von Natriumbisulfid, die mit Indigoearminlösung gefärbt ist, und Natriumformiat auf 75°, so tritt alsbald die Reaktion unter Gelbfärbung der Lösung ein. Zwecks Ätzung von Paranitranilinrot werden 30 g Britisch Gummi, 20 g Natriumformiat, 5 g Weinstein und 40 g Wasser heiß gemischt, dann kalt mit 100 g Bisulfid (38° Bé.) verührt und im Vakuum konzentriert. Die Ätzung selbst erfolgt wie üblich. (Franz. Pat. 362985 vom 3. Februar 1906. Sign. Kapf.)

**CC-Dialkyl-2-aryliminobarbitursäuren.**

Zur Darstellung der CC-Dialkyl-2-aryliminobarbitursäuren kondensiert man Dialkylmalonsäureester mit Arylguanidinen durch methyalkoholisches Alkalialkoholat. Die so erhaltenen Dialkylaryliminobarbitursäuren sind symmetrisch konstituiert, was daraus hervorgeht, daß sie beim Erhitzen mit Säuren Arylamine abspalten und in Dialkylbarbitursäuren übergehen. Aus diesem Grunde sind sie praktisch verwertbar. Die als Ausgangspunkt dienenden Arylguanidine können nach dem von Kämpf<sup>2)</sup> angegebenen Verfahren dargestellt werden. Beispielsweise wird eine Lösung von 20 g Phenylguanidin-nitrat und 30 g Diäthylmalonsäureester in 200 ccm Methyalkohol mit der Lösung von 7 g Natrium in Methyalkohol versetzt und 6 Std. auf dem Wasserbade gekocht. Sodann wird der Methyalkohol abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und nach Entfernung von unverändertem Phenylguanidin und Malonester die Lösung angesäuert. Die neue Verbindung scheidet sich dann ab und kann durch Kristallisation aus Essigsäure rein erhalten werden. Sie schmilzt bei etwa 249°, ist in Wasser schwer und in Alkali leicht löslich. Durch Kochen mit Salzsäure wird sie gespalten unter Bildung von Diäthylbarbitursäure und Anilin. (D. R. P. 172979 vom 9. Dezember 1904. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.)

**Darstellung von CC-Dialkyliminobarbitursäuren.**

Nach dem Hauptpatent 156384<sup>3)</sup> verbindet sich Harnstoff unter der kondensierenden Wirkung von Metallalkoholaten mit Dialkylcyanessigsäureestern zu Dialkyliminobarbitursäuren. Es wurde nun gefunden, daß zu dieser Reaktion nicht nur der Harnstoff selbst, sondern auch seine Acylderivate befähigt sind, indem durch das Kondensationsmittel gleichzeitig die Acylgruppe abgespalten und hierbei ebenfalls die entsprechenden 5-Dialkyl-4-imino-2,6-dioxypyrimidine (Dialkyliminobarbitursäuren) gebildet werden. Dabei hat sich gezeigt, daß die Kondensation in der Weise verläuft, daß sich immer eine erhebliche

<sup>1)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1895, Bd. 28, S. 2377.  
<sup>2)</sup> D. chem. Ges. Ber. 1904, Bd. 37, S. 1681.  
<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 1904, S. 1236.



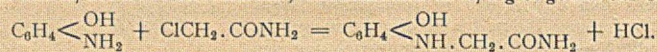
Menge Säureester bildet, woraus hervorgeht, daß der Alkoholrest des Dialkylcyanessigesters sich direkt mit der Acylgruppe vereinigt und so den Säureester, z. B. Essigester, bildet. Zur Kondensation genügt also ein Äquivalent des Kondensationsmittels. Daß die Iminogruppe, die bekanntlich auch von organischen Säuren abgespalten wird, im Kondensationsprodukt erhalten bleibt, ist offenbar darauf zurückzuführen, daß bei der Reaktion die freien Säuren durch Esterifizierung unschädlich gemacht werden. Beispielsweise werden 10 kg Acetylarnstoff mit einer absolut alkoholischen Lösung, enthaltend 2,3 kg Natrium und 17 kg Diäthylcyanessigesters, mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Dabei scheidet sich das Natriumsalz des 4-Imino-5-diäthyl-2,6-dioxypyrimidins ab. Nach dem Erkalten wird es abgesaugt und nach dem Wiederauflösen des Salzes in Wasser wird durch Ansäuern die freie 4-Imino-5-diäthylbarbitursäure gefällt. (D. R. P. 172980 vom 11. Februar 1905; Zus. zum Pat. 156384. *E. Merck*, Darmstadt.)

#### Theobrominnatrium-Natriumformiat.

Für die Darstellung der reinen Verbindung geht man von reinem Theobrominnatrium und reinem Ameisensäure Natrium aus. Zur Gewinnung des ersteren wird Theobromin in einem geringen Überschuß der berechneten Menge Natronlauge gelöst und die filtrierte Lösung mit dem 6–8-fachen Volumen Alkohol versetzt. Das ausgeschiedene Theobrominnatrium wird abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und getrocknet. Zur Darstellung von wasserfreiem Natriumformiat neutralisiert man am besten starke Natronlauge mit Ameisensäure bis zur schwach sauren Reaktion, dampft die filtrierte Lösung vollständig ein und trocknet den Rückstand bei 120°. 70,1 T. Theobrominnatrium werden in 200 T. Wasser gelöst, worauf man eine Lösung von 23,5 T. wasserfreiem Natriumformiat in 50 T. Wasser zugebt und das Gemisch nach dem Filtrieren auf dem Dampfbade zur Trockne eindampft. Das erhaltene Doppelsalz entspricht der Formel  $\text{NaC}_6\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2 + \text{NaOOCH} + \text{H}_2\text{O}$ . Es ist ein weißes, salzig bitter schmeckendes Pulver, das sich leicht mit alkalischer Reaktion in Wasser löst und nicht giftig ist. Es soll als Diuretikum Anwendung finden. (D. R. P. 172932 vom 31. Mai 1905. *F. Hoffmann-La Roche & Cie.*, Basel.)

#### Darstellung von p-Oxyphenylglycinamid.

Die Einwirkung von Monochloracetamid auf p-Amidophenol in Gegenwart säurebindender Mittel, wie z. B. Natriumacetat, Alkalicarbonat usw., ergibt gemäß der Gleichung:



p-Oxyphenylglycinamid, das sich als ein ausgezeichneter Entwickler für die photographische Platte erweist. Man erhitzt z. B. 10,9 T. p-Amidophenol und 14 T. krist. Kaliumacetat mit 9,5 T. Monochloracetamid und 20 T. Wasser 1 Std. zum Kochen. Nach Zugabe von  $\frac{1}{2}$  Mol. Soda läßt man erkalten, wobei sich ein alsbald erstarrendes Öl abscheidet. Aus wenig Wasser kristallisiert werden Kristalle vom Schmelzpt. 151° erhalten, welche sich leicht in Alkohol, besser noch in Äther, ziemlich schwer in Benzol, gut in Säuren und Alkalien lösen. (Franz. Pat. 361449 vom 8. Mai 1905. *Akt.-Ges. für Anilinfabrikation*, Berlin.)

#### Wismuttannat, das in seiner Zusammensetzung dem Wismutditannat nahekommt.

Erhitzt man Wismuthydroxyd mit einer Tanninlösung, so erhält man das bekannte Bismuthum subannicum oder Wismutmonotannat. Dasselbe Produkt entsteht, wenn Wismutnitrat mit dem Dreifachen der äquimolekularen Menge gerbsauren Natriums gekocht wird. Vermeidet man jedoch bei dieser Umsetzung das Erwärmen, so erhält man an Tannin reichere Wismuttannate, deren Zusammensetzung dem Wismutditannat nahekommt. Beispielsweise läßt man zu einer Lösung von 854 g Tannin und 340 g Soda in 4 l Wasser unter gutem Rühren eine Lösung von 322 g Wismutnitrat und 52 g Salpetersäure von 43,3 Proz. in 350 g Wasser laufen. Man rührt dann noch 5–6 Std. bei gewöhnlicher Temperatur, worauf man absaugt. Den Rückstand rührt man behufs Entfernung des überschüssigen Tannins und des gebildeten Salpeters 2 bis 3 Mal mit Wasser an, saugt ab, wäscht gut mit Wasser nach und trocknet bei etwa 40°. Das Produkt ist ein leichtes hellgelbes Pulver von sehr schwach säuerlichem Geschmack. Es hat eine bessere therapeutische Wirkung als das bisherige Wismuttannat, indem es einen höheren Tanningehalt hat und die Hälfte seines Tanningehalts leicht abgibt. (D. R. P. 172933 vom 14. Juli 1905. *Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges.*, Radebeul bei Dresden.)

#### Darstellung von Kampfer.

Isoborneol läßt sich leicht in Kampfer umwandeln mit Hilfe von Hypochloriten, wie z. B. Chlorkalk, Javellelauge usw. in wässriger Emulsion, ohne daß hierbei wie nach dem Verfahren des franz. Pat. 352888<sup>1)</sup> und dessen Zusatz vom 1. April 1905 chlorierte Nebenprodukte erhalten werden. Die Oxydation mittels Hypochloriten führt direkt zu sehr reinem Kampfer. Zur Erläuterung des Verfahrens dienen folgende Beispiele: 100 T. Isoborneol werden in 500 l Wasser mit einer Lösung von 200 T. Chlorkalk in 500 T. Wasser gut emulgiert, indem man gleichzeitig 5 Std. auf 70–80° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasserdampf behandelt und der so erhaltene Kampfer, wenn nötig, durch Sublimation gereinigt. Oder man löst 100 T. Isoborneol in 80 T. Benzol, läßt die Lösung unter gutem Umrühren in 500 l Wasser einfließen, versetzt allmählich mit einer Lösung von 200 T. Chlorkalk in 500 T. Wasser unter Zugabe von wenig ( $\frac{1}{2}$ –1 T.) Braunstein und rührt in der Kälte, bis aller Chlorkalk verschwunden ist. Im vorstehenden Beispiele kann der Braunstein durch entsprechende Nickel- oder Kobaltsalze ersetzt werden. Nach Beispiel III endlich werden 100 kg Isoborneol in 80 T. Benzol gelöst, mit 1500 l Kochsalzlösung von 10–12° Bé. digeriert und nach Zugabe von 3 T. Kaliumbichromat bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Anwendung eines Diaphragmas dem elektrischen Strom (3–4 Amp.) ausgesetzt. Nach 60–70 Amp.-Std. ist die Oxydation beendet. Die Isolierung erfolgt, wie im I. Beispiel angegeben. (Franz. Pat. 362956 vom 2. Februar 1906. *Gesellschaft für chemische Industrie zu Basel*.)

## 18. Zucker. Stärke. Dextrin.

### Einfluß der Gewichtsänderungen beim Rübeinmieten.

#### Classen.

Verf. weist darauf hin, daß er diesen Einfluß schon 1890 zuerst erkannt und durch Versuche festgestellt, sowie auch 1892 seine Beziehungen auf die Auswahl der Samenrüben erörtert hat; übrigens wurden schon damals nicht nur Ab-, sondern auch Zunahmen an Gewicht beobachtet, die *Plahn* neuerdings als etwas anscheinend sehr auffälliges ansieht. (Blätt. f. Rübenbau 1906, Bd. 13, S. 202.)

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1905, S. 962, 1057.

### Die Steffenschen sogen. Zuckerschnitzel.

Aus einer Diskussion zwischen *Heinze, Herrmann, Neumann, Raff* und *Hersfeld* sei hervorgehoben, daß die Bewertung des Zuckers dieser Schnitzel nach dem augenblicklichen Marktpreise für relativ kleine Mengen, statt gemäß der im eigenen Stalle erreichbaren wirklichen Verwertung, als bedenklich bezeichnet werden muß. (Zentralbl. Zuckerind. 1906, Bd. 14, S. 1172.)

### Zuckergehalt der Schnitzel des Brühverfahrens.

#### Neumann.

Verf. wendet sich gegen die Angaben von *Herrmann* und sucht die Quelle von diesem erörterten Differenzen hauptsächlich in der Zahl, die für die Ausbeute an Preßrückständen angenommen wird, da eine Feststellung dieser Zahl im Laufe der Arbeit nicht stattfindet und auch keinen Wert für die Kalkulation hätte. (Zentralbl. Zuckerind. 1906, Bd. 14, S. 1145.)

*Herrmann hebt dem gegenüber hervor, daß die von ihm aufgedeckten Widersprüche nicht ausreichend aufgeklärt sind, und daß solche unzulängliche Angaben seitens des Erfinders und der betreffenden Fabriken jedenfalls nicht veröffentlicht werden sollten.*

### Das Steffensche Brühverfahren.

#### Pellet.

Verf. weist die Theorien von *Steffen* und seinen Anhängern (z. B. *Scharffenberg*) als in jeder Hinsicht völlig falsch und unbewiesen zurück, und hebt u. a. hervor, daß, falls die behaupteten Zuckerzerstörungen bei der Diffusion stattfänden, einem Diffusionsafte von 89,5 Reinheit ein Brühsaft von 97,7 Reinheit gegenüberstehen müßte, was praktisch nicht zutrifft und absurd erscheint. (Sucri. indigène 1906, Bd. 68, S. 67, 98.)

*Auf die zahlreichen analytischen Belege sei ganz besonders hingewiesen.*

### Das Steffensche Brühverfahren.

#### Neumann.

Auf Grund seiner Erfahrungen in der Zuckerfabrik Brühl gibt Verf. eine Schilderung dieses Verfahrens, aus der hervorzuheben ist, daß der Saft höchstens 15–16° Brix haben soll (da man sonst Schwierigkeiten bei den Pressen riskiert), daß er etwa 2 Einheiten reiner ist als der entsprechende Diffusionsafte und daß die Unkosten für 100 kg Rüben um 5 Pf. billiger angenommen werden können als bei der Diffusion. Aus Rüben mit 14 Proz. Zucker wurde 15,19 Proz. Zucker gewonnen, doch läßt Verf. die Ursache dieser Differenz vorerst noch unerklärt (! Der Ref.); der Gewinn soll für 1 dz Rüben um etwa 14 Pf. größer sein als bei der Diffusion, wobei 1 dz Trockenschnitzel mit 10 M bewertet ist. Diese enthalten 90,4–92,3 Trockensubstanz, 5,8–7,4 Rohprotein, 5,8 bis 6,9 Reineiweiß, 0,3–0,5 Rohfett, 66,6–70,9 stickstofffreie Extraktstoffe mit 32,8–39,7 Zucker, 10,5–12,8 Rohfaser, 2,9–6,6 Asche. (Zentralbl. Zuckerind. 1906, Bd. 14, S. 1144.)

*Mit Recht hebt Hersfeld hervor, daß diese Angaben unkritisch sind, und daß, da er in keiner Fabrik die feuchten oder trockenen Schnitzel wägen sah, genaue Angaben über Ausbeuten und Verluste gar nicht möglich sind; der Futterwert der Zuckerschnitzel bedarf noch genauer Feststellung und eine Verdrängung der Diffusion durch das Brühverfahren ist sehr unwahrscheinlich. (Die geplanten exakten Versuche des »Institutes für Zuckerindustrie« über das Brühverfahren wurden bekanntlich von keiner der betreffenden Fabriken zugelassen.)*

### Sperbers Schnitzeltrocknung mit Dampf.

#### Gutherz.

Durch eingehende Versuche und Messungen des Kondenswassers stellte Verf. fest, daß die Angabe eines Verbrauches von 520 kg Dampf auf 100 kg Trockenschnitzel durchaus glaublich und zutreffend ist, wenn durch geeignete Maßregeln das Abpressen der Schnitzel möglichst gefördert wird. (Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. 1906, Bd. 35, S. 322.)

### Abwässer der Diffusion und der Filterpressen.

#### Pellet.

Diese Wässer können durch eine einfache Saturation leicht und billig gereinigt und dann gefahrlos die ganze Kampagne hindurch in die Diffusion zurückgeführt werden. (Sucri. indigène 1906, Bd. 68, S. 64.)

### Kristallisationsverfahren.

#### Lagrange.

Verf. hat sein neues Verfahren auch bei Versuchen in einer Raffinerie, die nur Kolonialzucker verarbeitet und Sirupe mit 15–16 Proz. Invertzucker hat, vortrefflich bewährt gefunden, namentlich weil bei der kurzen Kochdauer (35 Min. statt 10 Std.) die Zersetzung und Färbung des Invertzuckers eine viel geringere war. Die Versuche sollen weiter fortgesetzt werden. (Journ. fabr. sucre. 1906, Bd. 47, S. 29.)

### Gewinnung allen Zuckers der Rübe in einem Produkt.

#### Lallemant.

Das Verfahren beruht auf der alten *Schürzenbachschen* Extraktion mit Alkohol von 90 Proz., jedoch in verbesserter moderner Weise, mit angeblich sehr einfachen und compendiösen Apparaten und mit minimalem Alkoholverlust. (Bull. Ass. Chim. 1906, Bd. 23, S. 1428.)

*Bisher sind alle die zahlreichen, unter großem Geldaufwande unternommenen Versuche in dieser Hinsicht stets völlig gescheitert.*

### Zuckerfabrikation in Portorico.

#### Manoury.

Diese Industrie macht bedeutende Fortschritte, da die klimatischen und finanziellen Bedingungen (amerikanische Prämien!) äußerst günstige sind; *Naudets* Verfahren hat sich trefflich bewährt, ergibt namentlich durch Gewebe leicht filtrierbare Säfte und dürfte das der Zukunft sein. (Sucri. indigène 1906, Bd. 68, S. 62.)

*Azidität des Diffusionsaftes.* Grosjean. (Bull. Ass. Chim. 1906, Bd. 23, S. 1419.)

*Über Füllmassen-Verarbeitung.* Robert. (Bull. Ass. Chim. 1906, Bd. 23, S. 1421.)

*Darstellung der Trockenschnitzel.* Fouquet. (Bull. Ass. Chim. 1906, Bd. 23, S. 1485.)

### Raffinose in den Rohzuckern 1905/6.

#### Holland.

Verf. ließ 500000 Ztr. Rohzucker auf Raffinose prüfen, wobei Differenzen (gegenüber der direkten Polarisation) von 0,25–0,73 Proz. gefunden wurden. (D. Zuckerind. 1906, Bd. 31, S. 1190.)

*Da die Raffinose mit als Zucker berechnet und bezahlt wird, erwächst den Käufern in solchen Jahren ein ganz unberechenbarer Verlust!*



## Bewertung des Rohzuckers nach Kristallgehalt und -beschaffenheit.

Koydl.

Zur Bestimmung des Kristallgehaltes der Rohzucker griff Verf. auf die *Payen-Scheiblersche* Methode zurück, deren Fehlerquellen er beseitigte, so daß sie völlig sichere und übereinstimmende Resultate gibt. Es werden auf einem Trichter mit Papierfilter je 50 g Rohzucker ausgewaschen und zwar mit 250 ccm Alkohol von 82 Proz. (in 1 l 50 ccm konz. Essigsäure enthaltend), je 50 ccm Alkohol von 86, 91, 96 Proz. (ersterer in 1 l 25 ccm konz. Essigsäure enthaltend) und 100 ccm absolutem Alkohol, worauf man trocknet und wägt. (Alle diese Lösungen sind kalt mit Zucker gesättigt und werden über Zucker stehend aufbewahrt.) Bei 57 Proben böhmischem Rohzucker schwankte der Gehalt an Kristallen zwischen 83,96—91,90 Proz., der an Sirup zwischen 8,10—16,04 Proz. (!), und zwar hatte dieser Sirup nur in 27 Fällen die normale Reinheit 68—72, während sie in den anderen bis 83,45 stieg und bis 57,92 fiel! Der Kristallgehalt blieb bei 65 Proz. aller Zucker bis zu 6 Proz. hinter dem sogen. Rendement zurück, zuweilen bis zu 8,73 Proz. Die beiden extremsten Zucker, mit 83,95 und 91,35 Kristallgehalt hatten das nämliche Rendement 89, werden also nach heutigem Gebrauche gleich hoch bewertet und bezahlt. Es ist also sichtlich das sogen. Rendement-System ein gänzlich unbrauchbarer Maßstab, umso mehr als die Raffinationsverluste desto größer sein müssen, je kristallärmer und sirup-(wasser-)reicher die Rohzucker sind. — Eine Prüfung der Kristallbeschaffenheit durch Aussieben ergab, daß von 57 Proben 56 alle Korngrößen enthielten, was auf eine völlige »Verwilderung« der Arbeit in den Rohzuckerfabriken hinweist; Zucker mit schlecht ausgebildetem Korn verlieren außerdem beim längeren Lagern an Qualität, speziell an Affinierbarkeit. Ähnlich wie bei Ersterprodukten liegen die Verhältnisse auch bei Nachprodukten. (Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. 1906, Bd. 35, S. 277.)

Die vortreffliche Arbeit Koydls, von der hier nur wenige Hauptpunkte kurz erwähnt werden konnten, ist für die innere Kontrolle der Arbeit in Raffinerien und Rohzuckerfabriken sehr beachtenswert; betreffs des sogen. Rendement-Systemes bestätigt sie neuerdings mit schlagenden Gründen, was Ref. seit Jahrzehnten verfielt!

## Markbestimmung in der Rübe.

Pellet.

Die Versuche ergaben 4,20—4,80 Proz. Mark und zeigten, daß die äußeren Umstände (Feinheit des Breies, Temperatur usw.) das Resultat erheblich beeinflussen. (Sucr. indigène 1906, Bd. 68, S. 66.)

Diese Beobachtungen zeichnen sich nicht durch Neuheit aus.

## Einfluß des Bleissigniederschlags bei der Polarisation.

Pellet.

Weitere Versuche beweisen fraglos, daß jede Korrektur unnötig, ja falsch ist, weil die Einflüsse des Volumens und des mechanisch niedergedrungenen Zuckers sich gegenseitig genau aufheben. (Sucr. indigène 1906, Bd. 68, S. 65.)

## Die Siedepunkte der Zuckerlösungen.

Fouquet.

Die angestellten Versuche bestätigten fast durchaus die von *Claassen* ermittelten Resultate (wenngleich nicht alle von diesem Forscher angegebenen Vorsichtsmaßregeln befolgt wurden, d. Ref.) und zwar sowohl für reine Lösungen, als auch für unreine. (Bull. Ass. Chim. 1906, Bd. 23, S. 1471.)

## Löslichkeit des Zuckers in unreinen Lösungen.

Fouquet.

Auch diese Versuche bestätigten in allen wesentlichen Punkten jene von *Claassen*, denen sie jedoch an Genauigkeit nicht gleichkommen. (Bull. Ass. Chim. 1906, Bd. 23, S. 1479.)

## Kalkbestimmung in Zuckerfabrikprodukten.

Pellet.

Entgegen *Grobert* gibt das Verfahren mit Seifenlösung gute und verlässliche Ergebnisse wenn man erst etwas Essigsäure und dann einige Tropfen Ammoniak zusetzt; Voraussetzung ist, daß nur kleine Mengen Kalk in Frage kommen und daß man regelmäßige Kontrollen nach der Oxalat-Methode ausübt. (Bull. Ass. Chim. 1906, Bd. 23, S. 1376.)

## Klebstoff aus Kleber.

Man erhält aus dem bei der Weizenstärkefabrikation in großen Mengen als Nebenprodukt gewonnenen Kleber einen brauchbaren Klebstoff, wenn man auf den getrockneten fein gepulverten Kleber etwa 10 Min. lang gasförmige schweflige Säure einwirken läßt. Der Kleber erfährt dabei eine Umwandlung in ein gleichmäßiges Klebemittel, das nach Zusatz geeigneter Mengen Wasser mit einem Pinsel leicht aufgetragen werden kann. (D. R. P. 172 610 vom 8. März 1905. Dr. E. Donath, Leipzig.)

## 21. Öle. Fette. Seifen. Firnisse. Harze. Kautschuk.

## Umwandlung von Ölsäure und ölsäurehaltigen Fettsäuren in feste Fettsäuren.

Die Ölsäure oder ölsäurehaltigen Fettsäuren werden in flüssigem Zustande mit flüssigem oder gasförmigem Formaldehyd gemischt und in diese Emulsion wird unter beständigem Rühren oder Schütteln nach und nach Zinkstaub eingeführt. Die zu Anfang dünnflüssige Masse wird allmählich dickflüssig und schließlich fest. Schüttet man die Masse in dickflüssigem Zustande in ein Gefäß mit heißem Wasser und rührt kräftig, so bleibt das fein verteilte Metall am Boden, während sich auf dem Wasser eine dicke Fettschicht sammelt, welche durch mehrmaliges Waschen mit heißem Wasser von anhaftenden Metallteilchen befreit wird und nach dem Erkalten erstarrt. Statt des Zinkstaubs können Eisen, Aluminium, Blei, Kupfer, Platin, Nickel, Silber, Zinn, Wismut verwendet werden. Durch Zugabe von etwas Oxyd des angewendeten Metalls wird die Reaktion meist beschleunigt. Beispielsweise erhält man aus Talgölsäure auf diese Weise ein Fett, welches einen Erstarrungspunkt von etwa 50° und einen Schmelzpunkt von etwa 68° hat. (D. R. P. 172 690 vom 19. Dezember 1903. A. Knorre, Utrecht.)

## Über Glycerindestillationsrückstände.

O. B.

Die vom Verf. untersuchten stark konzentrierten Laugenglycerine, die zur Herstellung von Dynamitglycerin dienen, enthielten etwa zwischen 80—85 Proz. Glycerin, 10—14 Proz. Verdampfungsrückstand, 8—10 Proz. Asche und hatten durchschnittlich ein spez. Gew. von 1,300. Die Destillation des Glycerins geschieht kontinuierlich und der

Rückstand wird, wenn er sich zu sehr angehäuft hat, als heiße dickflüssige Masse durch einen Stutzen abgelassen. Es hat sich nun gezeigt, daß bei der Destillation ein Fehlbetrag von einigen Prozenten Glycerin stattfindet; der Fehlbetrag muß notwendiger Weise im Destillationsrückstand geblieben sein. Eine Untersuchung des Rückstandes ergab: 60,5 Proz. Aschenrückstand, 24,2 Proz. Glycerin (Acetmethode), 5,2 Proz. organische Stoffe. Die Differenz von etwa 10 Proz. schreibt Verf. der Anwesenheit eines die Acetbestimmung des Glycerins alterierenden Körpers zu. Verf. glaubt mit *Will* annehmen zu dürfen, daß durch das mehrstündige Erhitzen das Glycerin in eine polymere Form, größtenteils in Diglycerin, übergeht, indem sich 2 Molekeln durch Wasseraustritt vereinigen. Da im Diglycerin nur 4 OH-Gruppen gegen 6 OH-Gruppen in 2 Molekeln Glycerin vorhanden sind, so hat man den Glyceringehalt entsprechend zu erhöhen, wobei rund 100 Proz. erhalten werden. Versuche, durch Dialyse aus dem Rückstand ein wertvolles Produkt zu erzielen, führten zu negativen Resultaten. Dagegen der Versuch, die Rückstände mit hochgespanntem Dampf der Destillation zu unterwerfen. Auch eine Extraktion z. B. mittels Alkohols wird nach Verf. kaum eine technische Verwertung zulassen. Die Gewinnung des polymeren Glycerins, z. B. des Tetraglycerins, würde insofern von großem Vorteil sein, weil dasselbe die Gefrierbarkeit des Nitroglycerins nach *Will* sehr herabsetzt. (Seifenfabrikant 1906, Bd. 26, S. 730.)

## Der erste Kautschukbaum.

A. S. Ramondt.

Verf. reproduziert Berichte von *de la Condamine* und *Fresnau*, sowie die erste von letzterem stammende Abbildung des Hevea-Kautschukbaums nebst Blättern und Früchten. (Gummi-Ztg. 1906, Bd. 20, S. 1006.)

## Erfahrungen über Plantagenkautschuk.

Der Kautschukexperte *Burges* wurde nach England gesandt, um dort zu ermitteln, wie sich der Hevea-Plantagenkautschuk von Ceylon und Malesien bei der praktischen Gummiwarenfabrikation gegenüber wildem Hevea-Parakautschuk aus Südamerika verhalte. *Burges* hat in bezug hierauf berichtet, daß vorläufig der Plantagenkautschuk noch nicht ganz den wilden Parakautschuk erreiche. (India Rubber World 1906, Bd. 17, S. 286.)

In allgemeinen stimmt dies Urteil, obwohl Referent auch schon Ceylon-Kautschuk geprüft hat, der hinsichtlich Zähigkeit und Elastizität, ermittelt an Pneumatikluftschläuchen, gutem *Manaos-Para* entsprach. In chemischer Beziehung sind schon jetzt viele Ceylon-Parasorten reiner als wilder *Para*. Hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften bestehen unter den Kultur-Parasorten immer noch erhebliche Unterschiede, übrigens auch unter den Wild-Parasorten.

## Theorie der Kautschukvulkanisation im Lichte der Harriesschen Kautschukformel als physiko-chemisches Problem betrachtet.

R. Ditmar.

Verf. zeichnet in die Harriessche Kautschukformel die Schwefelatome an der Stelle vorheriger Doppelbindungen ein. (Gummi-Ztg. 1906, Bd. 22, S. 1026.)

## Vulkanisationsstudien über Guayulekautschuk.

R. Ditmar.

Der Kautschuk wird mit steigenden Zuschlägen von Schwefel vulkanisiert, wobei die Härte ansteigt, die Dehnung bis zum Riss aber Unregelmäßigkeiten aufweist. Verf. erhielt erst von 15 Proz. Schwefelzusatz ab durchvulkanisierte Stücke. (Gummi-Ztg. 1906, Bd. 20, S. 972.)

## Der Einfluß des Harzgehalts auf die Heißvulkanisation des Kautschuks.

R. Ditmar.

Durch steigende Zusätze von Kongokautschukharz zu *Para*-Schwefelmischungen wird die Reißbelastung der Proben erniedrigt, die Dehnung bis zum Riß erhöht und die Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff gesteigert. Bezüglich des letzteren Punktes wurden aber gerade bei drei besonders harzreichen Proben gänzlich abweichende Resultate erzielt, indem nur eine minimale Oxydation beobachtet wurde. (Gummi-Ztg. 1906, Bd. 20, S. 999.)

## Kreide in vulkanisiertem Kautschuk.

E. Herbst.

An *Ditmarschen* und an eigenen Kautschukmustern mit verschiedenem Kreidgehalt erweist Verf., daß selbst stark verdünnte Säuren aus vulkanisiertem Kautschuk Kreide in Lösung bringen, bei kompakten Stücken natürlich weniger als bei fein geraspelttem Material. Die von *Ditmar* hartnäckig wiederholte Behauptung von einer kolloidalen Verbindung zwischen Kreide und vulkanisiertem Kautschuk trifft nach Verf. nicht zu. (Gummi-Ztg. 1906, Bd. 20, S. 998.)

## Vakuumtrocken- und zugleich Oxydationsapparat für Kautschuk.

R. Ditmar.

Durch einen Trockenkasten geht eine beiderseits mit Hähnen versehene Glasröhre von 4 cm Durchmesser. (Gummi-Ztg. 1906, Bd. 20, S. 945.)

Zur Harzbestimmung im Kautschuk und in kreidehaltigen Kautschukproben. R. Ditmar. Polemik gegen *W. Esch* und *E. Herbst*. (Gummi-Ztg. 1906, Bd. 20, S. 970.)

## Faktisse in der Kabelindustrie.

S. Axelrod.

Verf., früher Assistent des Altmeisters der Kautschukchemie *Robert Henriques* und seit Jahren Chefchemiker des Kabel- und Gummiwerks Oberspreewitz, erweist die Ungerechtigkeit des behördlichen Feldzugs gegen alle Kautschuksurrogate und auch Faktisse, hervorgerufen durch Mangel an Sorgfalt bei der Fabrikation und Prüfung von Kabeln, die als Nebenartikel von Gummifabriken erzeugt worden waren. Die Behörden verlangen je nach der Bestimmung der Kabel einen Gehalt von 40 bis zu 50 Proz. *Para* oder Kautschuk mit höchstens 3 Proz. Harzgehalt. Faktisse, regenerierter Altkautschuk und sonstige organische Füllmittel sind verboten. Die Mischungen dürfen demnach außer dem zur Vulkanisation erforderlichen Schwefel noch ungefähr 45 bis 55 Proz. anorganische Füllmaterialien enthalten. Verf. erinnert daran, daß diese Bevorzugung der anorganischen Füllmittel gänzlich ungerechtfertigt sei, da bekanntlich mehrere der gebräuchlichsten anorganischen Füllmittel teils schon beim Mischen, teils erst nachher bei der Vulkanisation einen erheblichen Einfluß auf den Kautschuk ausüben, in der Regel in direkt ungünstigem Sinne. Wie sich diese Einwirkungen auf den Kautschuk nach längerer Zeit bemerkbar machen, sei noch gar nicht studiert. Gegen die Faktisse werde gewöhnlich eingewandt, daß dieselben aus Ölen hergestellt seien, welche bei ihrer Oxydation gleichzeitig Sauerstoff an den Kautschuk übertrügen. Diese Begründung ist insofern verfehlt, als bekanntlich selbst die stärksten oxydierbaren Öle, wie Leinöl, durch Schwefeladdition in Verbindungen übergeführt werden, die jahrelang Sirupkonsistenz behalten, sich auch nicht mit einer



Oxydhaut überziehen. Viel weniger noch ist eine Oxydation möglich bei den halbtrocknenden und nichttrocknenden Ölen, welche man nach längerer Voroxydation, der Schwefelung unterwirft. Sollten diese so erhaltenen Faktis noch ungesättigte Verbindungen enthalten, so ist zu berücksichtigen, daß wohl in allen in Betracht kommenden Kautschukmischungen soviel überschüssiger Schwefel vorhanden ist, daß während der Vulkanisation die noch ungesättigten Verbindungen abgesättigt werden können. Die Bedenken hinsichtlich der Oxydation der Faktis fallen auch schon darum weg, weil guter Faktis sich jahrelang unverändert hält, und nichts dafür spräche, daß er zusammen mit Kautschuk weniger beständig sei. Für die Zwecke der Kabelindustrie kommen nur solche Faktis in Frage, welche sich auf den Mischwalzen zu homogenen Fellen ausziehen lassen. Zum Vergleiche der Wirkungen wurden korrespondierende Mischungen mit Faktis (Marke schwimmend von *Dr. Alexander & Posnansky* in Cöpenick) und Talkum, letzteres als Repräsentant derjenigen anorganischen Füllmittel, von denen bisher ein schädlicher Einfluß nicht bekannt ist, vulkanisiert und in bekannter Weise die Durchschlagsfestigkeit ermittelt. Aus den Versuchen geht hervor, daß die betreffende Faktisorte, enthaltend etwa 35 Proz. unverseifbare Öle, an sich eine hohe Durchschlagsfestigkeit besitzen und sich genügend gleichmäßig in der Gummimischung verteilt haben muß.

Verf. hat festgestellt, daß bei einem Verhältnis von Faktis zu Kautschuk wie 50:100 die physikalischen Eigenschaften seiner Mischungen günstiger sind als bei nur anorganischen Füllmitteln, daß jedoch bei übertrieben hohem Faktiszusatz die Eigenschaften wegen der starken Verlängerung des Kautschuks mit diesem voluminösem Füllmittel ungünstiger werden. Vor allem hängt die Qualität einer Kabelmischung von der Menge und Güte der angewendeten Kautschukarten ab, ferner von den Vulkanisationskoeffizienten der fertigen Mischung, welcher die Lebensdauer der Mischung bestimmt. Die Vorschriften für Kabelmischungen sollen vor allen Dingen einen Mindestgehalt an erstklassigem Kautschuk und den höchsten zulässigen Vulkanisationskoeffizienten vorschreiben, hingegen chlorhaltige, säurehaltige und metallhaltige Beimischungen verbieten. Brauner Faktis, dessen Gebrauch sich übrigens seit Jahrzehnten bewährt hat, sollte unter keinen Umständen verboten werden. Weiße Chlorschwefelfaktis sind natürlich von der Verwendung ausgeschlossen. (Gummi-Ztg. 1906, Bd. 20, S. 1052.)

Zur Vermeidung von irrtümlichen Auslegungen sei erklärt, daß unter den »chlorhaltigen« Verbindungen lediglich weiße Faktis und Abfälle kaltvulkanisierter Gummis sowie chlorschwefelfaktishaltige Gummiaufgüsse zu verstehen sind. Diese Materialien geben relativ leicht Salzsäure ab und sind aus diesem Grunde verboten, während eine große Anzahl anorganischer Füllmittel, die erweislich unschädlich oder gar zur Erreichung eines bestimmten Vulkanisationskoeffizienten unter bestimmten Vulkanisationsbedingungen notwendig sind, wie Bleioxyd, Zinkoxyd, Magnesia usw., fast immer Spuren von Chlorverbindungen enthalten, meist nur tausendstel Prozente, aber unbedenklich verwendbar sind. Bedenklich ist bei diesen Materialien aber, daß manchmal Produkte in den Handel kommen, die zwar chlorfrei sind, aber als viel bedenklichere Verunreinigungen einen Gehalt an staubförmig feinem metallischem Blei oder Zink enthalten. ch

## 23. Farbstoffe und Körperfarben.

### Darstellung eines Woll- in saurem Bade blau färbenden Monoazofarbstoffes.

Nach dem Hauptpatent 171904<sup>1)</sup> entsteht ein Farbstoff mit schön blauer Nuance durch Kombination der diazotierten *o,o*-Nitroaminophenol-4-sulfosäure mit  $\beta$ -Oxynaphthocensäure, Schmp. 216°. Es wurde nun gefunden, daß beim Ersatz der *o,o*-Nitroaminophenol-4-sulfosäure durch Nitroamino-*p*-oxybenzoesäure ( $\text{NO}_2\text{NHNH}_2\text{COOH} = 6:1:2:4$ ) sich gleichfalls ein blauer Farbstoff mit den beschriebenen Eigenschaften bildet, der aber Wolle in etwas röterer Nuance anfärbt und daher für Mischungen sehr geeignet ist. (D. R. P. 172 983 vom 1. April 1905; Zus. zum Pat. 171 904. *Chemische Fabrik Griesheim-Elektron*, Frankfurt a. M.)

### Darstellung eines für die Lackfabrikation besonders geeigneten Monoazofarbstoffes.

Vom *p*-Amidophenyläther ist bisher nur eine Disulfosäure bekannt geworden.<sup>2)</sup> Eine neue *o*-Monosulfosäure wird durch Erhitzen des sauren Sulfates des genannten Äthers auf höhere Temperatur erhalten; die Diazosulfosäure vereinigt sich mit  $\beta$ -Naphthol zu einem für Lacke sehr geeigneten rotblauen, sehr klaren Farbstoff. Zur Darstellung der Sulfosäure werden 186 T. *p*-Amidophenyläther mit wenig Wasser und 100 T. Schwefelsäure vermischt; hierauf wird das Sulfat bei 180° gebacken, alsdann in Wasser unter Zugabe von 100 T. Soda gelöst, vom unveränderten Amidophenyläther durch Extraktion desselben mittels Benzol getrennt und die neue Säure mittels Salzsäure gefällt. Im reinen Zustande bildet sie aus Wasser kleine, schwerlösliche Blättchen. Das Natron- und noch mehr das Calcium- und Baryumsalz ist in Wasser schwer löslich; charakteristisch für die Säure ist das auf Zusatz eines Kupfersalzes zu schwächeren Lösungen der Sulfosäure in gelbgrünen Flocken ausfallende Kupfersalz. Zwecks Darstellung des  $\beta$ -Naphtholfarbstoffes werden 26,4 T. der Sulfosäuren mit 5,5 T. Soda in 500 l Wasser gelöst, mit 7 T. Natriumnitrit vermischt und durch Einfließen in das Gemisch aus 400 T. Wasser und 25 T. konz. Salzsäure bei 5–10° diazotiert. Die Kuppelung mit 14,5 T.  $\beta$ -Naphthol erfolgt in bekannter Weise. Das schwer lösliche Natronsalz des Farbstoffes scheidet sich ab. Zur Verarbeitung auf Lacke verwendet man eine 20-proz. Farbstoffpaste. (Franz. Pat. 361434 vom 3. Mai 1905. *Badische Anilin- und Soda-Fabrik*.)

**Darstellung beizenfärbender *o*-Oxyazofarbstoffe.** Bereits gebracht durch das franz. Pat. 331 121<sup>3)</sup>. (D. R. P. 172 643 vom 24. März 1903 und Zus. 172 731 vom 10. April 1903 und 172 732 vom 26. Mai 1903. *Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation*, Berlin.)

**Erzeugung neuer wasser- und öllöslicher Salze von Farbbasen.** Bereits gebracht durch das franz. Pat. 338 857<sup>4)</sup>. (D. R. P. 172 465 vom 23. Mai 1903. *Badische Anilin- und Soda-Fabrik*, Ludwigshafen a. Rh.)

### Darstellung gelber Schwefelfarbstoffe.

Zur Darstellung von rötlichgelb- bis grüngelbfärbenden Farbstoffen erhitzt man Diformyl-4,6-diamino-1,3-xylol auf 180–220° C. zusammen mit Schwefel in Gegenwart von schwer flüchtigen Aminen, wie Benzidin, dessen Homologen oder Derivaten. (Engl. Pat. 5572 vom 16. März 1906. *Chemische Fabrik vorm. Sandoz*, Basel.)

**Gewinnung von schwarzen Farbstoffen des Naphthalins.** Bereits gebracht durch das V. St. Amer. Pat. 806053<sup>5)</sup>. (Franz. Pat. 361 447 vom 6. Mai 1905. *Badische Anilin- und Soda-Fabrik*.)

**Derivate der Reduktionsprodukte des Anthrachinons.** Bereits gebracht nach dem franz. Pat. 355 929<sup>1)</sup>. (D. R. P. 172 930 vom 23. August 1904. *Badische Anilin- und Soda-Fabrik*, Ludwigshafen a. Rh.)

### Über die Untersuchungen des in Rigä verkäuflichen Zinkweißes.

Ludwig.

Verf. findet, daß der Preis des Handelszinkweißes oft nicht dem Werte des in ihm enthaltenen Zinkoxydes entspricht und schlägt vor, um den Käufer vor Übervorteilung seitens der Farbenhändler zu schützen, eine Zulassungsgrenze für die Nichtfarbstoffe gesetzlich zu bestimmen und Kontrollstationen zu errichten, die dem Käufer jederzeit den wahren Wert der Ware angeben können. Alsdann werden die allgemein üblichen Prüfungsmethoden des Zinkweißes (Behandlung des Produktes mit verdünnter Essigsäure oder Salzsäure, wobei Schwerspat, Gips und Ton zurückbleiben und Zusatz von Ammoniumoxalat, wodurch der Kalk ausgeschieden wird) geschildert und die Resultate quantitativer Zinkweißbestimmungen (25) mitgeteilt. Aus diesen geht hervor, daß als Hauptbeimengungen des Zinkweißes Gips, Kreide und Ton auftreten, als geringe Kohlen säure und Wasser, letztere sind wahrscheinlich bedingt durch das Lagern der Farbe oder durch absichtliches Besprengen der Farbware mit Wasser bzw. teilweises Überführen von Zinkoxyd in basisch kohlensaures Zink. (Rigasche Ind.-Ztg. 1906, Bd. 32, S. 139.) a

### Elektrolytische Darstellung von Lithopone.

Eine Lösung von Baryumsulfid wird erhalten durch Auslaugen von geröstetem Baryumsulfat in bekannter Weise. Dann wird Natriumsulfat in einer Diaphragmazelle unter Verwendung von Zinkelektroden elektrolysiert ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Zn} + \text{aq} = \text{ZnSO}_4 + 2\text{NaOH} + \text{H}_2 + \text{aq}$ ), das an der Anode sich abscheidende Baryumsulfid wird mit der Baryumsulfidlösung gemischt und so Lithopone ausgefällt ( $\text{ZnSO}_4 + \text{BaS} = \text{ZnS} \cdot \text{BaSO}_4$ ). Verwendet man bei der Elektrolyse Natriumchlorid, so mischt man das an der Anode entstehende Zinkchlorid mit Natriumsulfat- und Baryumsulfidlösungen, wodurch neben Lithopone Natriumchlorid wieder entsteht ( $\text{ZnCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaS} = \text{ZnS} \cdot \text{BaSO}_4 + 2\text{NaCl}$ ). Die bei beiden Prozessen an der Kathode sich bildende Natronlauge kann gesammelt und verwertet werden. (Engl. Pat. 5882 vom 20. März 1905. *J. B. Candau* und *A. Candau*, Eaux-Bonnes, Frankreich.)

### Elektrolytische Darstellung von Bleiweiß.

Man beschickt den vom Kathodenraum durch ein Diaphragma getrennten Anodenraum mit einer Salzlösung, welche durch elektrolytische Zersetzung mit der Bleianode lösliche Bleisalze liefert, und mit Lösungen kohlensaurer Salze, den Kathodenraum dagegen mit einem Elektrolyten, der die gleiche Zusammensetzung wie der in dem Anodenraum befindliche aufweist, oder mit Wasser. Hierdurch soll erreicht werden, daß die Fällung der Bleisalze als Bleiweiß ausschließlich und selbsttätig im Anodenraum vor sich geht. Beispielsweise verwendet man eine Lösung mit einem Gehalt von 5 Proz. Natriumacetat und 5 Proz. Natriumcarbonat im Anodenraum, und Wasser im Kathodenraum, ferner eine Spannung zwischen Anode und Kathode von 2,4 V. und eine Stromdichte von 120 Amp. auf 1 qm. (D. R. P. 172 939 vom 13. Dezember 1904. *C. P. Townsend*, Washington.)

### Blauer molybdänhaltiger Farbstoff aus Melasse.

Schubert.

Was *Wichardt* als solchen beschrieb, ist nichts weiter als ein blaues Molybdänoxyd, das selbst, sowie dessen Fällung mit Hilfe von Zucker (die Melasse hat damit gar nichts zu tun!), seit 100 Jahren, bzw. seit vielen Jahrzehnten bekannt ist; die Erteilung eines D. R. P. ist daher ganz unbegründet. (Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. 1906, Bd. 35, S. 274.)

Hierauf hat Ref. ebenfalls schon des Näheren hingewiesen. l

## 24. Färberei. Anstriche. Imprägnierung. Klebemittel.

### Weiß- und Buntätzen gefärbter Böden.

Nach dem Hauptpatent 167530<sup>2)</sup> verwendet man zum Weiß- und Buntätzen gefärbter Böden alkalische Druckfarben, welche außer Formaldehydsulfoxylat, event. in Verbindung mit Formaldehydbisulfid, Metallsalze, in erster Linie solche des Eisens, Zinns und Nickels, enthalten. Es hat sich nun gezeigt, daß man an Stelle der Metallsalze auch die entsprechenden Metalloxyde oder die Metalle selbst verwenden kann, insbesondere metallisches Eisen und Eisenoxyd in möglichst fein verteilter Form. In manchen Fällen ist es erwünscht, mit nicht alkalischen Druckfarben zu arbeiten, besonders wenn man tierische Fasern ätzen oder nicht in der Auswahl der Farbstoffe beschränkt sein will. Es wurde nun gefunden, daß man Alphanaphthylaminbordeaux usw. auch mittels schwach alkalischer und neutraler Druckfarben gut ätzen kann, wenn man diese Druckpasten in der Weise herstellt, daß man den Formaldehydsulfoxylaten außer Metallsalzen noch Nitrite zusetzt. Als Metallsalze kommen in erster Linie Eisenchlorid oder -sulfat in Betracht. Man kann auch den Druckpasten noch Türkischrotöl und zitronensaures Alkali zusetzen, welches eine Fällung des Eisens auf der Faser verhindert. Freie Säure und Alkali wirken nachteilig. Statt das Nitrit der Druckfarbe zuzusetzen, kann man auch den gefärbten Stoff mit Nitritlösung (z. B. 4 g Natriumnitrit in 1 l enthaltend) tränken und die nitritfreie Ätze dann aufdrucken. (D. R. P. 172 675 und 172 676, Zus. zum Pat. 167 530 v. 26. April 1905. *Badische Anilin- und Soda-Fabrik*, Ludwigshafen a. Rh.)

### Gewinnung von Ketonsulfoxylaten.

Die im franz. Pat. 349 235<sup>3)</sup> beschriebenen Reaktionsprodukte von Hydrosulfiten und Ketonen entsprechen demjenigen aus Formaldehyd und Hydrosulfit, d. h. es sind Gemische aus Ketonsulfiten mit Ketonsulfoxylaten. Zu diesen gelangt man auch durch Einwirkung von Reduktionsmitteln auf die Bisulfid- bzw. Schwefligsäureverbindung des Acetons. Die so erhaltenen Ketonsulfoxylate unterscheiden sich von den Formaldehydsulfoxylaten durch geringere Beständigkeit, ferner dadurch, Indigocarminlösung schon in der Kälte zu reduzieren und Naphthylaminbordeaux und ähnliche Färbungen zu ätzen. Das Verfahren wird an folgenden Beispielen erläutert: Die Lösung von 520 T. Bisulfid (20° Bé.) in 500 l Wasser wird mit 130 T. Aceton und dann allmählich mit 200 T. Zinkstaub, das mit wenig Wasser angefeuchtet ist, bei 50–60° C. versetzt, bis der Höchstgrad der Reduktionskraft erreicht ist. Hierauf läßt man erkalten, filtriert und dampft im Vakuum ein. Oder man trägt in die Mischung von 1000 T. einer Bisulfidzinklösung, welche 114 T. Zinkbisulfid entspricht, und 65 T. Aceton 120 T. Zinkstaub

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1906, S. 219.

<sup>2)</sup> *Beilstein*, Handbuch der organischen Chemie, Bd. 2, S. 832.

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 1903, S. 964; 1904, S. 627.

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. 1904, S. 873.

<sup>5)</sup> Chem.-Ztg. 1905, S. 1329.

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1905, S. 1253.

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1906, S. 158.

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 1905, S. 620.



ein und erwärmt 6 Stunden auf 50° C. Man gibt nun Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu, filtriert und verfährt sonst wie oben. Nach Beispiel 4 endlich gibt man zu einer Lösung von 65 T. Aceton in 1000 T. Wasser 64 T. schweflige Säure und 120 T. Zinkstaub, erwärmt 6 Stunden auf 50—60° C., versetzt mit Soda, wie im Beispiel 2 usw. (Franz. Pat. 363 495 vom 16. Februar 1906. *Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning*.)

**Verfahren, bei welchem vermieden wird, daß die Matrize an den Formen klebt.**

Bis jetzt hat man die Formen bei allen Arten von Abformen von Klischees, Ätzen, Galvanos usw. mit einem Pulveröl oder dergl. bestrichen. Dieses Verfahren hat aber zwei Nachteile, und zwar: Die Linien der geformten Gegenstände werden nicht ganz rein und für jede Abformung müssen die Formen wieder bestrichen werden. Bei dem vorliegenden Verfahren werden diese beiden Übel vermieden, indem die Klischees mit einer ganz dünnen Schicht Quecksilber überzogen werden, wodurch sie mit einer ganz reinen und silberblanken Fläche hervortreten. (Dän. Pat. 8651 vom 13. November 1905. *S. Kristensen, Jötorp*.)

**Die Fortschritte auf dem Gebiete des Holzschutzes und ihre wissenschaftliche Begründung.**

K. H. Wolmann.

Die früher ausgeführte Tränkung von Holz mit Metallsalzlösungen zum Schutz gegen Fäulnis war nicht nur deshalb unzureichend, weil nur die äußeren Schichten des Holzes durchdrungen wurden, sondern weil die chemischen Nebenerscheinungen und die ungünstige Wirkung der Metallsalze außer Acht gelassen wurden. Die Teertränkung ist teuer, erhöht die Feuersgefahr und ist nicht wirksamer wie Metallsalzlösungen. Um die Auslaugbarkeit des Holzes durch Wasser zu verhindern, verwandte man Salzmischungen, die mit der Holzfaserverbindungen eingehen. *Hasselmann* nahm eine Mischung von Eisen-, Kupfer-, Tonerdesulfat und Kainit. Alle diese Salze spalten durch Hydrolyse freie Säure ab, die zerstörend auf die Holzfasern wirkt. Um die Hydrolyse zu verhindern, setzt man (D. R. P. 163 817) den Metallsalzen Ammoniumacetat zu, weil dann bei Abscheidung basischer Salze nur noch eine organische Säure frei werden kann. Die Richtigkeit dieser Theorie wurde bereits erprobt. Die von *Hasselmann* dem Kainit zugeschriebene Wirkung, das Holz hornartig zu verändern, ist auf die Wirkung des Tonerdesulfates zurückzuführen. Es hat sich im Gegenteil gezeigt, daß der Kainitzusatz das Wachstum der Pilze befördert. (Berg- u. hüttenmänn. Rundsch. 1906, Bd. 2, S. 277.)

**25. Eisen.**

**Zur Frage der Windtrocknung.**

B. Osann.

*I. Neuere Ergebnisse des Gayleyschen Verfahrens.* *Meissner* hat einen weiteren Bericht über die Ergebnisse der mit getrocknetem Gebläsewind betriebenen Isabella-Hochöfen in Pittsburg bekannt gegeben. Aus den mitgeteilten Tabellen würde sich bei dem Ofen I bei einer Blaseperiode von 314 und 205 Tagen mit ungetrocknetem Winde und von 164 Tagen mit getrocknetem Winde, ein Erzeugungsverhältnis von 82 und 88 bei ungetrocknetem, zu 100 bei getrocknetem ergeben, das Koksverbrauchsverhältnis wäre 125 und 124 zu 100. Bei dem Ofen III sind die Zahlen etwas ungünstiger: bei einer Blaseperiode von 478 Tagen mit ungetrocknetem und von 203 Tagen mit getrocknetem Winde war das Erzeugungsverhältnis wie 92 zu 100, das Koksverbrauchsverhältnis wie 115 zu 100. Die erreichte Wirkung war die, daß ungefähr 5 g Wasserdampf in 1 cbm aus dem Gebläsewind ausgeschieden waren bei einer gleichzeitigen Kühlung von 19°. Verf. wendet sich gegen verschiedene Deutungen *Meissners*. Die Angaben über das Ausbringen aus dem Erze zeigen große Abweichungen in den einzelnen Perioden, die Verf. eingehend erörtert.

*II. Der Steinbartsche Kühlapparat für Hochfengebläsewind.* *Steinbart* will den Wind nicht durch Kältemaschinen, sondern in einem großen Kühlzylinder aus Blech mit Flußwasser kühlen, und zwar soll die Kühlung nicht vor dem Eintritt in den Gebläsezylinder, sondern nach dem Austritte vorgenommen werden, weil der Erfinder von der irrigen Ansicht ausgeht, daß 1 cbm gepreßte Luft die gleiche Kühlarbeit erfordert wie 1 cbm gewöhnliche Luft. Verf. zeigt an der Hand von Rechnungen, daß durch den *Steinbart*-Apparat nur sehr wenig gewonnen wird, und daß die Kühlung mit Flußwasser ganz unzuverlässig ist.

*III. Ein Vorschlag zur Umgestaltung des Gayleyschen Windtrocknungsverfahrens.* Nach amerikanischen Veröffentlichungen wird eine Koksersparnis von 25 Proz. erzielt; dieselbe würde aber bei normalen Betriebsverhältnissen nur 4 Proz. betragen. Außerdem werden durch die Windtrocknung noch 15 Proz. an Gebläsearbeit und 4 Proz. an Allgemeinkosten erspart. Verf. berechnet für unsere Verhältnisse für das Minettegebiet einen Gewinn von 0,33 M, für das Ruhrgebiet von nur 0,06 M für 1 t Roheisen bei einer Lufttemperatur von 20° und einem Wasserdampfgehalt von 12 g in 1 cbm. Setzt man aber unsere Lufttemperatur im Durchschnitt mit 12,5° und den Wasserdampf mit 8,6 g an, so wird die Kühlung unrentabel. Man muß nicht auf ein bestimmtes Maß, wie *Gayley*, sondern um ein bestimmtes Maß kühlen. Verf. führt diesen Gedanken näher aus und zeigt, daß unter allen Umständen eine Koksmenge erspart werden könne, die 5,2 g Wasser in 1 cbm Wind entspreche. Weitere Vorschläge beziehen sich auf die Kühlung des Konverterwindes und die Verwendung der Kältemaschine für die Gichtgasreinigung. Verf. gibt dann eine Reihe Tabellen, in denen er die Verhältnisse für verschiedene Eisenbezirke (Minette-Revier, Rheinland-Westfalen, Elba, Triest) durchrechnet. Die Koksersparnis würde sich auf 2,4 Proz., 2,4 Proz., 3,75 Proz. belaufen, der erzielte Gewinn würde nach Verf. Vorschlag überall höher sein als nach dem Vorschlag *Gayleys*. Auch für den Konverterbetrieb wird eine solche Berechnung durchgeführt. Wenn man in dieser Weise einen Teil der Quelle des Wasserstoffzuflusses verstopfen würde, so würden auch noch mancherlei Qualitätsvorteile erreicht werden. (Stahl u. Eisen 1906, Bd. 26, S. 784, 844.)

**Vergleichende Untersuchung von rheinisch-westfälischem Gießerei- und Hochofenkoks.**

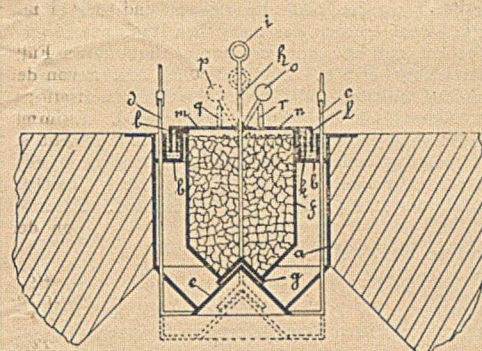
F. Wüst und G. Ott.

Gießereikoks wird höher bewertet als Hochofenkoks. Diese höhere Bewertung kann nur die Berechtigung in einer vorzüglichen Beschaffenheit des Gießereikokes finden. Die Untersuchung der Verf. bezweckt festzustellen, ob überhaupt Vorzüge bei dem Vergleich von beiden Koksarten vorhanden sind. Es wurden 36 Sorten Hochofenkoks und 26 Sorten Gießereikoks untersucht. Der Aschegehalt beim Hochofenkoks schwankte zwischen 6,74—14,30 Proz., beim Gießereikoks von 7,30—13,07 Proz., der Durchschnitt bei ersterem ist nur um 0,37 Proz. höher. Schwefel wurde nach *Eschka* bestimmt. Der Schwefelgehalt beim Hochofenkoks schwankt zwischen 0,77—1,52 Proz., beim Gießereikoks zwischen 0,73—1,58 Proz., der Durchschnitt ist 1,10 und 1,08 Proz. Der Phosphor im Hochofenkoks steigt von 0,013—0,047 Proz., im Gießereikoks von

0,013—0,047 Proz. und die Durchschnitte sind ganz gleich. Weiter wurden noch die Brennwerte bestimmt. Das Mittel beim Hochofenkoks betrug 7058 Kal., beim Gießereikoks 7001 Kal. Die betreffenden Zahlen bei der Bestimmung des anscheinenden spezifischen Gewichtes sind 0,90 und 0,89, bei dem wahren spezifischen Gewicht 1,87 und 1,92. Die Porosität betrug beim Hochofenkoks im Mittel 51,34 Proz., beim Gießereikoks 53,34 Proz. Bei der Prüfung auf Festigkeit ergaben sich ziemliche Schwankungen, die Durchschnittsfestigkeiten waren im Mittel 127 und 113 kg auf 1 qcm. Weiter wurde noch der Glühverlust beim Glühen des Kokes bei 1000° in einem mit Kohlendioxyd beschickten Rohre bestimmt, wobei sich im Mittel 5,07 und 4,46 Proz. ergaben. Die Verf. schließen daraus, daß zwischen Hochofen- und Gießereikoks aus dem Ruhrbezirk in Bezug auf Asche-, Schwefel-, Phosphor- und Kohlenstoffgehalt kein Unterschied besteht, was auch für Brennwert, Festigkeit und Porosität gilt; nur bei der Angreifbarkeit durch Kohlensäure zeigt der Gießereikoks eine kleine Überlegenheit. (Stahl u. Eisen 1906, Bd. 26, S. 841.)

**Durch das Fördergefäß gebildeter doppelter Gichtverschluß.**

Die Gichtglocke trägt am oberen Rande eine mit Wasser gefüllte Rinne *b*, welche um die obere Gichtöffnung ringsherum reicht. Durch diese Rinne sind wasserdicht zwei Stangen *c* und *d* geführt, welche unten den gewöhnlich die Gichtöffnung abschließenden



Trichter *e* tragen, der durch zwei, mit den oberen Enden der Stangen *c d* verbundene (nicht dargestellte) Gegengewichte beständig nach oben gegen die Gichtöffnung gedrückt wird. Das Fördergefäß *f* ist unten gewöhnlich durch einen Trichter *g* abgeschlossen. Dieser Trichter ist mit einer Stange *h* verbunden, die oben in einen Ring *i* endigt, in den beim Fortbewegen des Gefäßes der Haken einer Kette eingreift. Der obere Rand *k* des Fördergefäßes ist umgebogen und ebenso der Rand *l* des Deckels. Letzterer besteht aus zwei um eine mittlere Achse

drehbaren Teilen *m n*, von denen jeder durch einen Gewichtshebel *o* oder *p* geöffnet gehalten wird. Wird das an der Aufzugkette hängende Fördergefäß in die Gicht gesenkt, so greift sein Rand *k* in die Wasserrinne *b* und gleichzeitig auch der Rand des Deckels, dessen beide Teile *m n* durch zwei Anschläge *q r* geschlossen werden. Die Gichtöffnung ist somit abgeschlossen. Wird nun die das Fördergefäß tragende Kette nachgelassen, so wird der Trichter *g* gesenkt und drückt hierbei auf den Trichter *e*, welcher sich dadurch nach unten in die punktierte Stellung bewegt und das Fördergut in den Ofen stürzen läßt. Ist das Gefäß entleert, so wird beim Hochziehen der Kette der Trichter *g* wieder gehoben und mit ihm hebt sich der Trichter *e*. Beim Herausheben des Gefäßes aus der Glocke werden die Teile *m n* des Deckels wieder geöffnet. (D. R. P. 172 908 vom 20. Januar 1905. *E. Osten, Rombach*.)

**Elektrisches Verschmelzen von Eisenerzen.**

Ph. Thompson.

Bei den von der Kanadischen Regierung veranlaßten Versuchen zum elektrischen Verschmelzen von Eisenerzen handelte es sich zunächst um die Frage: 1. Läßt sich Magnet-eisenstein zufriedenstellend und ökonomisch im elektrischen Ofen verschmelzen? 2. Können auch stark schwefelhaltige Erze (ohne Mangangehalt) in marktfähiges Roheisen verwandelt werden? 3. Läßt sich Holzkohle an Stelle von Koks als Reduktionsmittel verwenden? Die Versuche wurden von *Hérault* in einem von ihm konstruierten einfachen Ofen ausgeführt. Dieser bestand aus einem zylindrischen Schachte, der mit feuerfesten Ziegeln ausgemauert war, während der Tiegel aus Kohle bestand. Die Höhe des Ofens betrug 1,10 m, der obere Durchmesser 0,75 m. Der als andere Elektrode dienende Kohlenblock hatte einen Querschnitt von 40 cm, eine Länge von 1,80 m. Man erzeugte im ganzen 150 Abstiche von zusammen 55 t Gewicht. Dabei wurden 8 Sorten Erz, darunter Magnet-eisenstein, Roteisenstein, gerösteter Magnetkies, titanhaltige Erze verschmolzen. Mit Magnet-eisenstein und Holzkohle ging der Betrieb ganz glatt vor sich. Auf 42711 Pfd. Roheisen kam ein Elektrodenverbrauch von 384 Pfd., die Elektrode konnte 13 Tage verwendet werden, es entfallen also auf 1 t Roheisen etwa 17,98 Pfd. Elektrodenkohle. Der Kohlenverbrauch stieg bei Weiß-eisen mehr als bei Roh-eisen. Das Güteverhältnis des Ofens soll nur 0,919 betragen haben. Man wird nach diesem Modell kaum größere Ofen wie solche von 1500 P.S. bauen können. Als Verbesserung müßte man die Gicht für automatische Beschickung einrichten und Vorrichtungen zum Auffangen und Verwenden des Kohlenoxyds anbringen. Bei größeren Ofentypen ist der Strahlungsverlust kleiner und die Nutzbarmachung des Kohlenoxyds ist leichter durchführbar. Bei den Versuchen wurden etwa 11,5 t Roheisen mit 1000 eff. P.S.-Tagen hergestellt. Die Kosten einer 1000 P.S.-Anlage mit einer Produktion von 120 t in 24 Std. würden 2800000 M betragen. Eine Kostenberechnung ergibt: Erz 10,60 M, Holzkohle 12,00 M, elektrische Energie 9,72 M, Arbeit 4,00 M, Kalk 0,80 M, Elektroden 1,44 M, Generalunkosten 4,00 M, Summe 42,76 M. Es ließen sich Magnet-eisensteine verschmelzen, der Schwefelgehalt wurde vertrieben, Holzkohle ist hierbei gut zu brauchen. Auch aus gerösteten nickelhaltigen Magnetkiesen, wie aus Titaneisenerzen ließ sich mit Vorteil Roheisen erschmelzen. (Eng. and Min. Journ. 1906, Bd. 81, S. 24.)

Lage der Eisenindustrie des Ural. (Berg- u. hüttenm. Rundschau 1906, Bd. 2, S. 237.)

**26. Metalle.**

**Gewinnung von Zink aus zinksilikathaltigen Zinkerzen durch Auslaugung mit Zinksalzlösungen.**

Das bisherige Verfahren der Behandlung zinksilikathaltiger Erze, wie Blende, Galmei, zinkhaltige Pyrite und dgl., mit Säuren weist den Mangel auf, daß sich sehr voluminöse Kieselsäure bildet, die nur schwer filtriert und gewaschen werden kann, und daß das dabei in Lösung gehende Eisen als Eisenoxydhydrat gefällt werden muß, bezüglich dessen dasselbe gilt. Vorliegendes Verfahren beruht auf der Eigenschaft konzentrierter Zinksalzlösungen, das Zink aus den Erzen auszulaugen. Man kalzinert das zu behandelnde Erz und führt es in ein feines Pulver über. Enthält das Erz eine größere Menge Eisen, so ist es zweckmäßig, das Eisen nach dem Rösten teilweise durch Generatorgas zu



reduzieren. Darauf wird das gepulverte Erz in eine neutrale oder basische konz. Lösung von Zinkchlorid, die 20–30 Proz. Zink enthält, eingetragen. Das in dem Erze enthaltene Zink verbindet sich sofort mit dem Zinkchlorid unter Bildung von Zinkoxychlorid, welches wiederum durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure bis zur Neutralisation in Chlorid umgewandelt wird. Man kann die Bildung saurer Dämpfe während des Prozesses vermeiden, wenn man die zur Neutralisation der gebildeten basischen Salze erforderliche Salzsäure unterhalb der Oberfläche der Flüssigkeit in das Auslaugungsgefäß eintreten läßt. Es empfiehlt sich, gasförmige Salzsäure in Lösungen von Zinkchlorid zu kondensieren und diese Flüssigkeit zur Neutralisation der basischen Salze zu verwenden. Die nach dem Verfahren erhaltene Lösung von Zinkchlorid, welche in der Regel nur geringe Spuren von Eisen enthält, wird filtriert und auf bekannte Weise von anderen Metallen gereinigt. Die gereinigte Lösung wird durch Eindampfen auf Zinkchlorid verarbeitet oder nach Entfernung des Arsens elektrolysiert. An Stelle von Zinkchlorid können auch andere Zinksalze verwendet werden. (D. R. P. 173 209 vom 28. Juni 1904. *A. V. Cunningham*, Winnington in England.)

#### Herstellung von Nickelniederschlägen unter Benutzung von Aluminium- oder Magnesiumkontakten.

Die im Hauptpatent 127 464<sup>1)</sup> gegebenen Vorschriften für die Zusammensetzung eines Nickelbades sind hier so abgeändert worden, daß die Lebensdauer des Bades wesentlich vergrößert wird. Zu diesem Zweck werden das nach dem Hauptpatent verwendete Alkaliphosphat oder Pyrophosphat und die dort erwähnten Carbonate durch ein anderes billiges Alkali, z. B. Natronlauge ersetzt. Zugleich wird dem Bade ein Zusatz von Leitsalzen, wie Chlorammonium, Sulfaten und Zitraten von Alkalien gegeben, wodurch eine helle Abscheidung des Nickels auf den Waren erzielt wird. Es wird soviel Ätznatron zugesetzt, daß eine die Wirkung des Kontaktmetalls auslösende alkalische Reaktion erhalten wird und eine Ausscheidung von Nickelhydroxyd noch nicht zu befürchten ist. Ein geringer Zusatz von Alkaliphosphat oder Pyrophosphat ist hierbei von Vorteil. (D. R. P. 172 921 vom 20. Juni 1905; Zus. zum Pat. 127 464. *Elektro-Metallurgie G. m. b. H.*, Berlin.)

#### Elektrolyse des Bleies.

A. Lodiguine.

Eine Lösung von 200 g Bleisuperoxyd, 100 g Natriumchlorid, 131 g Schwefelsäure und 170 g Wasser wurde zwischen Bleiplatten der Elektrolyse in einem bis auf eine enge Öffnung zum Entweichen des Chlors geschlossenen Gefäße unterworfen. Die Anode befand sich am Boden des Gefäßes, die Kathode in seinem oberen Teil. Nach Stromschluß schieden sich über der Anode verschiedene Schichten ab: als unterste eine Schicht Bleisuperoxyd, dann Bleichlorid, Bleisulfat, Bleimonoxyd und fein verteiltes Blei. Das Superoxyd ging nach einiger Zeit in Blei über. Bei einer Stromdichte von 10 A./qdm war zur Ausscheidung von 1 g Blei 1 A./Std. erforderlich, bei 1 A./qdm 2,5 A./Std. und bei 0,2 A./qdm 3 A./Std. Nimmt man als Preis von 1 K.W. im Jahr 60 M., so stellen sich die Kosten der Reduktion von 1 t Blei auf 3,60 M. (*The Electrician* 1906, Bd. 57, S. 282.)

#### Elektrolytische Gewinnung von Cermetall und der übrigen sogen. Cermetalle (Lanthan, Neodym, Praseodym usw.) durch Elektrolyse der Chloride dieser Metalle.

Das Verfahren beruht im wesentlichen darin, daß man vor der Entwässerung der Chloridlösungen oder der kristallisierten Chloride dieser Metalle Calciumchlorid annehmend in dem durch die Formel  $\text{CeCl}_3 + \text{CaCl}_2$  gegebenen Verhältnis zuschlägt, dann das Salzgemisch oder das entstehende Doppelsalz entwässert, schmilzt und die Schmelze in bekannter Weise der Elektrolyse unterwirft. Durch den Zusatz von Calciumchlorid wird sowohl beim Eindampfen wie beim Kalzinieren und Einschmelzen der geglähten Salzmasse die Bildung von Oxyden auf ein äußerst geringes Maß vermindert und eine Salzsäure von vorzüglicher Leitfähigkeit erhalten. Gleichzeitig wird dadurch die elektrolytische Verarbeitung von Cerchlorid, welches noch geringe Mengen von Phosphaten enthält, ermöglicht. Ein geringer Zusatz von Flußspat ist günstig zur Erzielung einer klaren Schmelze. (D. R. P. 172 529 vom 24. September 1905. *Dr. W. Borchers*, Aachen, und *Dr. Ing. L. Stockem*, Nürnberg.)

## 27. Photochemie und Photographie.

### Beiträge zur Kinetik photochemischer Reaktionen I.

#### Die Sauerstoffhemmung der photochemischen Chlorreaktionen in ihrer Beziehung zur photochemischen Induktion, Deduktion und Aktivierung.

R. Luther und E. Goldberg.

Durch Anwesenheit von Sauerstoff werden alle bisher untersuchten photochemischen Reaktionen des Chlors stark verzögert. Die hemmende Wirkung von Sauerstoff scheint eine typische Begleiterscheinung aller Photochlorierungen zu sein. Photochemische Induktion, Deduktion wie auch die Aktivierungserscheinungen lassen sich bei diesen Vorgängen durch Anwesenheit von Sauerstoff und dessen allmählichen chemischen Verbrauch erklären. (*Ztschr. physikal. Chem.* 1906, Bd. 56, S. 43.)

#### Beschaffenheit der Gelatine für photographische Zwecke.

Für photographische Zwecke darf nur eine vollständig farblose Gelatine, welche frei von allen Salzen ist, verwendet werden. Zur Reinigung wird die Gelatine 8-mal mit reinem kaltem Wasser je  $\frac{1}{2}$  Std. lang gewaschen. Die gequollene Gelatine wird geschmolzen und auf 1 kg trockene Gelatine wird das Eiweiß von vier frischen Eiern, welches zu Schnee geschlagen und filtriert sein muß, sorgfältig beigemischt. Unter beständigem Umrühren wird tropfenweise verdünnte Essigsäure zugegeben, bis Lackmuspapier gerötet wird, und dann die saure Flüssigkeit schnell auf 100° erhitzt. Das Eiweiß gerinnt hierbei zu Flocken, welche alle in der Gelatinelösung noch schwebenden festen Körper umhüllen. Die heiße Flüssigkeit muß rasch filtriert werden, nach dem Erstarren wird die Gelatine getrocknet. (*Phot. Industrie* 1906, S. 716.)

#### Über die Entwicklung mit Diamidophenol (Amidol) in saurer und in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Alkalien oder deren Ersatzmittel.

A. und L. Lumière und Seyewetz.

Das Natriumsulfid spielt im Amidolentwickler eine doppelte Rolle; es wirkt als schwaches Alkali und verzögert gleichzeitig die Absorption des Sauerstoffs durch die Lösung. Die Energie des Amidolentwicklers läßt sich steigern, wenn man Ätznatron zusetzt, und zwar sind nach *Löbel* 3 Mol. Natrium auf 1 Mol. Diamidophenol notwendig, nach *Valenta* nur 1 Mol. Salzsäures Diamidophenol allein besitzt keine entwickelnde

Eigenschaft; dieselbe macht sich aber sofort bemerkbar, wenn die Lösung mit einer sehr geringen Menge Sulfid versetzt wird, die selbst ungenügend ist, um mit der freiwerdenden schwefligen Säure Bisulfid zu geben. Die Verf. haben gefunden, daß die Diamidophenolbase nicht nur bei alleiniger Gegenwart von Natriumbisulfid entwickelt, sondern auch, wenn auch schwach, bei alleiniger Gegenwart von schwefliger Säure. Ferner ist es nicht vorteilhaft, die Menge des wasserfreien Sulfids für 5 g Diamidophenol in 1 l Wasser über 30 zu steigern. Nimmt man mehr als 50 g Sulfid, so ist das allgemeine Aussehen des Bildes grau, und wenn man 120 g erreicht, so ist die entwickelnde Kraft erheblich verringert; mit Phenolphthalein zeigen alle diese Lösungen eine saure Reaktion. Ein Teil des Natriumsulfids im normalen Entwickler läßt sich durch Alkalien ersetzen und entsprechen 20 g Sulfid, 2,25 g Ätznatron, 1,75 g Ätznatron, 1,25 g Ätznatron, 0,70 g Ammoniak, 2 g Natriumcarbonat, 3,3 g Kaliumcarbonat, 2,2 g Lithiumcarbonat, 10,5 g dreibasisches Natriumphosphat, 0,75 g Trioxymethylen, 20 ccm Aceton. Die so zusammengesetzten Entwickler zeigen alle, wie der normale Entwickler mit Sulfid, eine saure Reaktion auf Phenolphthalein. Verf. versuchten dann die reduzierende Kraft des Amidolentwicklers zu steigern, indem sie zu dem normalen Entwickler (der 30 g Natriumsulfid auf 5 g Diamidophenol in 1 l Wasser enthält) steigende Mengen kautischer, kohlenaurer Alkalien oder ihrer Ersatzmittel hinzufügten, um einen Entwickler von schwach alkalischer Reaktion zu erhalten, der praktisch verwendbar und so energisch als möglich ist. Das Maximum der entwickelten Kraft wurde mit folgenden Mengen erhalten: 2,8 g Kalihydrat, 2 g Natronhydrat, 1,3 g Lithionhydrat, 0,7 g Ammoniak, 8 g Kaliumcarbonat, 6 g Natriumcarbonat, 6 g Lithiumcarbonat, 20 g dreibasisches Natriumphosphat, 20 ccm Aceton, 5 ccm Aldehyd (95-proz.), 1 g Trioxymethylen. Alle diese Lösungen; mit Ausnahme der mit Ammoniak versetzten, reagieren auf Phenolphthalein schwach alkalisch. Die besten praktischen Resultate gaben Ammoniak, Aceton, Lithioncarbonat. Nur bei den kautischen Alkalien nähern sich die Zahlen denen, welche einer Sättigung der zwei Chlorwasserstoffatome des salzsauren Diamidophenols entsprechen, während bei den alkalischen Carbonaten die Zahlen erheblich abweichen. Das Alkali wird übrigens nicht durch die Salzsäure gesättigt, sondern durch die schweflige Säure des gebildeten Bisulfids. Verf. haben auch untersucht, ob zwischen der mehr oder weniger sauren Reaktion der Amidolentwickler und ihrer reduzierenden Kraft eine Beziehung besteht, und haben gefunden, daß der größere oder kleinere Säuregehalt des Entwicklers nicht die Ursache der Differenzen ist, welche man in seiner reduzierenden Kraft findet. Das Maximum der entwickelten Kraft erhält man, wenn man den Entwickler genau zur Neutralität gegen Phenolphthalein bringt. Über diesen Gehalt, welcher 2,03 g titriertem Natron entspricht, gibt der Entwickler Schleier. Ammoniak darf nicht bis zur neutralen Reaktion zugesetzt werden, da sonst dichroitischer Schleier entsteht. (*Phot. Wochenbl.* 1906, Bd. 32, S. 269.)

#### Lichtempfindliche Platte für Photographien in natürlichen Farben.

Die lichtempfindliche Platte ist mit einem Mehrfarbenfilter versehen, welches aus Elementarfiltern der verschiedenen Grundfarben zusammengesetzt ist. Wesentlich ist, daß die zwischen der Emulsionsschicht und deren Träger angeordnete Farberschicht aus entsprechend angefarbten kleinen organisierten Gebilden derselben Größenordnung (mikroskopischen Organismen, wie Hefepilzen, Bakterien oder Stärkekörnern) besteht. Es können mehrere Farbrasterschichten übereinander und voneinander isoliert angeordnet werden. Zur Herstellung der Platte wird eine zur Aufnahme der lichtempfindlichen Schicht dienende durchsichtige Unterlage, z. B. eine Glasplatte, mit einem äußerst dünnen Überzug eines Klebmittels versehen, auf welchem mit transparenten Farben gefärbte Stärkekörner, Hefepilze oder Bakterien derart ausgebreitet werden, daß die einzelnen Körner möglichst, ohne einander zu überdecken, dicht nebeneinander liegen und eine zusammenhängende Farbrasterschicht bilden. Darauf wird das so erzeugte Farbenfilter mit einem zur Aufnahme der lichtempfindlichen Schicht dienenden Firnisüberzug versehen, dessen Brechungsindex ebenso wie der Brechungsindex des zur Fixierung des Farbenfilters dienenden Klebmittels möglichst dem der Filterelemente gleichkommt. (D. R. P. 172 851 vom 26. Oktober 1904. *Société anonyme des Plaques et Papiers Photographiques. A. Lumière et ses Fils*, Lyon.)

#### Ozobrom-Druck.

Th. Manly.

Die Grundlage dieses völlig neuen Verfahrens bildet die Verwendung eines Bromsilberdruckes als primären Bildes und Erzeugers des Pigmentbildes. Der Bromsilberdruck muß sorgfältig fixiert und gewaschen sein und in einer 10-proz. Formalinlösung 5 Min. lang gehärtet sein; alle Formalinspuren müssen gut ausgewaschen sein. Zum Gebrauch legt man den Bromsilberdruck in eine Schale mit kaltem Wasser, schüttelt in eine zweite Schale eine genügende Menge der aus Kaliumbichromat, Kaliumferriyanid, Kaliumbromid und Alaun bestehenden »Pigmentierlösung« und legt in diese Lösung ein Blatt »Pigmentpflaster«, welches im Wesentlichen ein mit besonders präparierter Gelatineschicht versehenes Pigmentpapier darstellt. Sobald dieses schmiegsam geworden ist, bringt man es in die Schale mit Wasser, in welcher der Bromsilberdruck liegt, hebt beides zusammen heraus, paßt es aufeinander und läßt es unter leichter Beschwerung 30–40 Min. beisammen liegen. Das Bild kann nun mit warmem Wasser wie jeder gewöhnliche Pigmentdruck entwickelt werden; das zum Teil noch vorhandene schwarze Bromsilberbild kann durch Behandlung mit dem *Farmerschen* Abschwächer entfernt werden. Man kann aber auch nach einer anderen Methode verfahren, indem man die zusammenhängenden Papiere 1 Min. lang in kaltes Wasser legt, worauf sich das Pigmentpflaster mit dem Bildeindruck abziehen läßt. Die Entwicklung des Pigmentbildes findet genau so wie beim gewöhnlichen Pigmentdruck statt, indem man auf einfaches Übertragungspapier aufquatscht und dann in warmem Wasser entwickelt. Das Bromsilberbild ist etwas ausgebleicht, sonst aber unversehrt und kann nach gründlichem Waschen durch Einlegen in eine Entwicklerlösung zu nochmaliger Verwendung für Pigment-Ozobromin tauglich gemacht werden. Nach beiden Methoden erhält man ohne eine zweite Übertragung richtig stehende Bilder, und werden die Pigmentbilder, wenn man einmal eine Bromsilberkopie zur Verfügung hat, ohne Licht hergestellt. Die chemische Grundlage des Verfahrens liegt in folgendem: Die Ferriyanid- und Haloidsalze der »Pigmentierlösung« führen dabei eine Chlorierung des Silberbildes herbei, wobei das Bichromat reduziert und die Gelatine unlöslich gemacht wird. Diese Wirkungen finden proportional der vorhandenen Silberlösung statt, und geschieht die Bilderzeugung nicht durch katalytische Vorgänge, sondern auf chemischem Wege. (*Phot. Ind.* 1906, S. 708.)

Wenn das Verfahren gute Bilder liefert und die der Ozotypie anhaftenden Nachteile nicht besitzt, so hat man es mit einer Erfindung von großer Tragweite zu tun.

#### Der Öldruck.

Gelatiniertes Papier, z. B. Pigmentübertragungspapier wird in einer Lösung von Kaliumbichromat chromiert, und nach dem Trocknen unter einem Negativ belichtet, bis ein deutliches bräunliches Bild sichtbar wird. Hierauf wird das Papier in kaltem Wasser gewaschen, bis das Wasser nicht mehr gelb gefärbt wird, dann mit der Schichtseite nach oben auf eine Glasplatte gelegt, mit Fließpapier abgetrocknet und mit Lichtdruckwalze und Lichtdruckfarbe angefärbt. Belegte Weissen kann man durch Abreiben mit einem nassen Schwamm klar erhalten; nach dem Trocknen ist der Öldruck fertig. (*Das Bild* 1906, Bd. 2, S. 71.)

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1902, S. 117.