

Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 28. August 1906.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ Nr. 68.)

Nr. 28. 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.

Analytische Wägungen.

O. v. Spindler.

Verf. weist auf den Unterschied hin, der sich beim Wägen ergibt durch Verwendung von Gewichten aus vergoldetem oder platinierem Messing vom spez. Gew. 8,4 oder aus Platin vom spez. Gew. 21,1 infolge des verschiedenen Luftauftriebs. Beispielsweise würde das Gewicht von 100 cem Wasser mit Messinggewicht gewogen 0.1056 g zu gering erscheinen. Der Luftauftrieb beträgt:

Vergoldetes oder platinirtes Messing, spez. Gew. = 8,4.

Gewichtstücke: . . . 200 . 100 . 50 . 20 . 10 . 5 . 2 . 1
Luftauftrieb = mg. . . 28,6 . 14,3 . 7,15 . 2,9 . 1,4 . 0,7 . 0,28 . 0,14

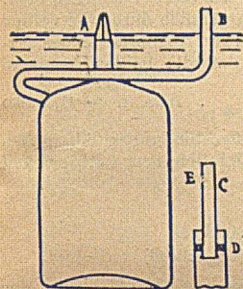
Platin, spez. Gew. = 21,1.

Gewichtstücke: . . . 0,5 . 0,2 . 0,1 . 0,05 . 0,02 . 0,01
Luftauftrieb = mg. . . 0,029 . 0,0114 . 0,0057 . 0,0029 . 0,00114 . 0,00057

(Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1906, Bd. 44, S. 489.)

Eine neue Form von Pyknometern.

R. v. Stanford.



Man füllt das in der Figur dargestellte Pyknometer, indem man an *B* ein Rohr oder einen Schlauch befestigt, dessen Ende in die Flüssigkeit taucht, und bei *A* saugt. Nach Einbringen in den Thermokasten befestigt man das Glasrohr *D* auf *B* und schiebt, nachdem das Pyknometer die Temperatur des Thermokastens angenommen hat, das mit der Öffnung *E* versehene Rohr *C*, indem man es mit dem Finger *E* verschließt, in *D*, wo es mit einem Gummiring befestigt ist, soweit herab, daß die Flüssigkeit bis zur Marke *a* zurücktritt. So ist eine sehr genaue Einstellung bequem zu erreichen und der aus der Flüssigkeit hervorragende Teil möglichst klein gemacht. (D. Mechan.-Ztg. 1906, Bd. 26, S. 129, nach Phil. Mag.)

Vorrichtung zur Gasanalyse.

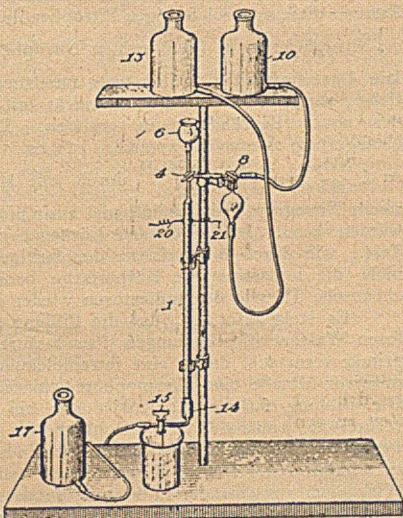
Diese Vorrichtung besteht aus einer graduierten Bürette (*I*), die zur Erzeugung exothermischer Reaktionen mit zwei Elektroden (*20* und *21*) versehen ist. Am oberen Ende derselben befindet sich über einem Dreivechahn (*4*) ein Kugelansatz (*6*) sowie ein zweiter Dreivechahn (*8*), der mit einer Waschflasche (*10*) und einer Vorratsflasche (*13*) verbunden ist. Am unteren, etwas erweiterten Ende (*14*) der Bürette befindet sich ein unter Wasser mündender Ablaufhahn (*15*), der gleichzeitig die Verbindung mit einer Einstellflasche (*17*) herstellt. (V. St. Amer. Pat. 824 999 vom 3. Juli 1906 [angemeldet am 17. Juni 1905]. *John M. Morehead*, Chicago, Ill.)

Schnelle

Methode der Manganbestimmung.

J. Darroch und A. Meiklejohn.

Man schmilzt 0,25—1,0 g Erz oder Ferromangan (welches durch ein 100 Maschensieb gegangen ist) im Nickeltiegel mit 4 g Natriumsuperoxyd bei Dunkelrotglut. Dann schwenkt man den Tiegel um, bis die Masse erkaltet, löst die Masse in Wasser und verdünnt auf ungefähr 300 cem. Bei längerem Waschen erscheinen schwarze Partikelchen von Nickeloxyd im Waschwasser. Man säuert mit Essigsäure an, um eventuell gebildetes Permanganat zu zerstören, setzt 3—4 cem Brom hinzu, läßt 30 Min. stehen, gibt vorsichtig Ammoniak hinzu, um das Mangandioxyd zu fällen und den Überschuß von Brom zu neutralisieren. Den Überschuß von Ammoniak kocht man weg, säuert mit Essigsäure an, setzt eine gemessene Menge eingestellter Lösung (oder 4 g festen Salzes) von Ferroammoniumsulfat und 20 cem starker Schwefelsäure zu und rührt um, bis alles gelöst ist. Nun titriert man sofort mit eingestellter Kaliumbichromatlösung unter Benutzung von Ferricyankalium als Tüpfelprobe. Das Ende ist erreicht, wenn nach 1/2 Min. keine Blaufärbung mehr auftritt. Der gefundene Eisengehalt wird von der angewendeten Menge in Abzug gebracht, wodurch man diejenige Menge Eisen findet, die nach der Gleichung $2\text{FeSO}_4 + \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ oxydiert war. Der Eisentiter mit 0,491 multipliziert ergibt den Mangantiter. — Der Methode rühmen die Verf. folgende Vorteile nach: Es ist keine Eisentrennung und mehrmalige Fällung nötig, alle Operationen geschehen in demselben Becherglase, die Methode ist genau und verlangt nicht mehr wie 1 1/2 Std. Zeit. (Eng. and Mining Journ. 1906, Bd. 82, S. 97.)



Über jodometrische Bestimmung von Vanadinsäure in Vanadinerz.

P. Hett und A. Gilbert.

Im Gegensatz zu den Versuchen *Rosenheims* haben die Verf. die Beobachtung gemacht, daß Vanadinsäure ohne weiteres nach Zusatz von Jodkalium titriert werden kann und zwar in schwefelsaurer Lösung ebenso gut wie in salzsaurer. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung: $\text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{HJ} = \text{V}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{J}$. Wenn auch die diesbezüglichen Versuche der Verf. nicht berechtigten, reine Vanadinpräparate nach der angegebenen Methode zu bestimmen, so ist sie wohl von Wert für die Analyse vanadinhaltiger Erze. Ohne auf den Analysengang einzugehen, möge erwähnt werden, daß schließlich eine durch Eisen und etwas Phosphorsäure verunreinigte Vanadinsäure sich erhalten läßt; diese wurde dann mit Soda geschmolzen und nach dem Lösen vom Eisen abfiltriert. Das Filtrat wurde angesäuert und die Vanadinsäure jodometrisch bestimmt. (Ztschr. öffentl. Chem. 1906, Bd. 12, S. 265.)

Beitrag zur Analyse von Molybdänglanz.

A. Gilbert.

Das Prinzip der vom Verf. angewandten Methode ist folgendes: Nach dem Ab rösten des Erzes an der Luft wird Ammoniak aufgenommen und filtriert; die im Rückstand befindlichen äußerst geringen Mengen von Molybdän, welche nicht als Schwefelmolybdän, sondern wahrscheinlich als Molybdat in dem Erz enthalten sind, werden auf titrimetrischem Wege durch Permanganat bestimmt nach vorhergehendem Aufschluß durch Soda und Reduktion mittels Zinks und Salzsäure. Die Methode hat sich als einfach und durchaus zuverlässig bewährt. (Ztschr. öffentl. Chem. 1906, Bd. 12, S. 263.)

2. Physikalische Chemie. Physik. Radiologie.

Beitrag zur Kenntnis des kritischen Punktes des Wasserstoffs.

K. Olszewski.

In einem *Cailletetschen* Apparat hat Verf. Neubestimmungen des kritischen Druckes und der kritischen Temperatur des Wasserstoffs vorgenommen und die Ergebnisse seiner früheren Versuche bestätigt gefunden. Danach beträgt der Druck im Augenblick des Verschwindens des Meniskus 15 at, in dem seines Auftretens 13,4 at, während die kritische Temperatur — 240,8° ist. (Ann. Chim. Phys. 1906, 8. Ser., Bd. 8, S. 193.)

Das elektrochemische Äquivalent des Silbers.

G. van Dyk.

Verf. hat eine neue Bestimmung des elektrochemischen Äquivalentes des Silbers unternommen. Eine Zusammenstellung der erhaltenen Werte mit Fortlassung der älteren ergibt die folgenden Zahlen. Es fanden *F.* und *W. Kohlrausch* 0,011182, *Rayleigh* und *Sidgwick* 0,011176, *Pellat* und *Pottier* 0,011191, *Kahle* 0,011181, *Patterson* und *Guthe* 0,01118, *Pellat* und *Leduc* 0,011189, *van Dyk* und *Kunst* 0,011180. Der letztere Wert ist nach Ansicht des Verf. der wahrscheinlichste. (Ztschr. Instrumentenkunde 1906, Jahrg. 26, S. 231.)

Die Überführung zersetzlicher Körper aus Lösungen in feste Form.

(Mit besonderer Berücksichtigung der Herstellung haltbarer Diazokörper und der Eindampfung von zersetzlichen und schäumenden Flüssigkeiten im Vakuum.)

F. Erban.

Zunächst behandelt Verf. folgende Methoden: 1. freiwillige Kristallisation durch Abkühlen der Lösung bzw. durch Ausscheiden des entstandenen Körpers in Kristallen infolge seiner geringen Löslichkeit; 2. Kristallisation der erhaltenen Körper durch Bildung eines Doppelsalzes; 3. Abscheidung der erzeugten Substanz durch doppelte Umsetzung mit einem zugefügten Körper als schwerlösliches Salz; 4. Aussallen durch gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit; 5. Zusatz von Kristallwasser bindenden Salzen; 6. Aufsaugenlassen der in die feste Form überzuführenden Lösung von geeigneten Körpern; 7. das Eindampfen, wobei die maschinellen Hilfsmittel von allergrößter Wichtigkeit sind. Von letzteren beschreibt Verf. eine Anzahl mit besonderer Berücksichtigung der Verdampfung von *Diazokörpern* im Vakuum ohne wesentliche Zersetzung und ohne Explosionsgefahr und unter Gewinnung eines trockenen haltbaren Diazokörpers. Verf. lobt besonders den *Paßburgschen* Apparat. (Österreich. Chem.-Ztg. 1906, Bd. 9, S. 204.)

Untersuchungen über die Ionisation der Dämpfe von Salzen. *G. Moreau*. Bestätigung der jetzt allgemein angenommenen Anschauungen von den Elektronen. (Ann. Chim. Phys. 1906, Ser. 8, Bd. 8, S. 201.)

3. Anorganische Chemie. Mineralogie.

Haltbare Wasserstoffsperoxydlösung.

Um eine Lösung von Wasserstoffsperoxyd haltbar zu machen, setzt man zu dieser eine geringe Menge eines organischen Amidderivates hinzu. (V. St. Amer. Pat. 825 883 vom 10. Juli 1906 [10. Juli 1905]. *W. Heinrich*, Halle a. S.)

Blaues Steinsalz.

E. Pieszek.

Nach den ultramikroskopischen Untersuchungen von *Siedentoff* soll die blaue Färbung des Steinsalzes durch höchst feine, den Lamellen des Steinsalzes zwischen-gelagerte Teilchen von met. Natrium bewirkt werden. Die blauen Partien müßten demnach relativ weniger Chlor enthalten, und fand Verf. den Chlorgehalt des blauen Salzes zu 60,21 Proz. Wurde jedoch das blaue Salz erhitzt, bis es seine blaue Färbung eben verloren hatte, so betrug sein Chlorgehalt im Mittel 60,60 Proz., während chemisch reines Chlornatrium 60,62 Proz. Chlor enthält. (Pharm.-Ztg. 1906, Bd. 51, S. 700.)

Thalliumoxyde. II.

O. Rabe.

Thallioxyd, das in einem gewöhnlichen Trockenkasten erhitzt wird, zeigt eine Gewichtszunahme, deren Endwert hauptsächlich von der Dauer des Erhitzens abhängt. Bei 65° nach 360 Std. beträgt die Zunahme bei braunem Thallioxyd 8,43 Proz., bei schwarzem 1,94 Proz.; bei 115° nach 432-stünd. Erhitzen war Gewichtskonstanz nach einer Zunahme von 10,67 Proz. beim braunem, von 3,58 Proz. beim schwarzen erreicht. Diese Gewichtszunahme ist die Folge einer durch die Flammengase (Bunsenbrenner) bewirkten chemischen Veränderung des Thallioxyds. Dieses wird nämlich durch die Einwirkung der in den Flammengasen enthaltenen schwefeligen- bzw. Schwefelsäure unter gleichzeitiger Reduktion in ein Gemenge von normalem und primärem Thallsulfat verwandelt. Eine Bildung von Carbonat wurde niemals beobachtet. Daß Thallioxyd nur durch die Flammengase diese Zersetzung erleidet, zeigte sich bei 12-stünd. Erhitzen unter Ausschluß dieser — das Gewicht blieb in diesem Falle konstant. (Ztschr. anorg. Chem. 1906, Bd. 50, S. 158.)

Über die Verbindungen des Mangans mit Silicium.

F. Doerwinkel.

Die Existenz von Mangan-Siliciumverbindungen war bisher lediglich auf Grund von Rückstandsanalysen angenommen worden; diese allein jedoch sind nicht imstande, eine völlige Aufklärung dieser Frage zu geben, weshalb Verf. die Ausarbeitung eines Zustandsdiagramms der Mangan-Siliciumlegierungen auf Grund thermischer Analysen unternahm. Der Schmelzpunkt des Mangans wurde in Übereinstimmung mit anderen Forschern zu 1244° bestimmt. Mangan bildet nach Verf. mit Silicium zwei wohl definierte Verbindungen: Mn₂Si und MnSi; es besteht ferner eine Reihe von Mischkristallen von reinem Mangan an bis zu einem Gehalt von 17,7 Atom-Proz. Silicium, und endlich ergab die mikroskopische Untersuchung zwischen 37,5 und 100 Gew.-Proz. Silicium das Vorhandensein eines durch schöne Parallelstreifung ausgezeichneten Strukturelementes, dessen Zusammensetzung nicht bestimmt werden konnte. Eine Analogie im Verhalten von Eisen und Mangan dem Silicium gegenüber ist übrigens nicht zu erkennen. (Ztschr. anorg. Chem. 1906, Bd. 50, S. 115.)

Über die Konstitution einiger Plumbate.

J. Bellucci und N. Parravano.

In der vorliegenden Abhandlung haben die Verf. aus ihren chemischen Untersuchungen die Formel [Pb(OH)₆]_nX₂ für die in Betracht gezogenen Plumbate bestätigt gefunden. Außerdem gelang es ihnen, geeignetes Material für die kristallographische Studie des Kaliumplumbates zu gewinnen, aus der nach Untersuchung *Zamboninis* unzweifelhaft hervorgeht, daß auch das Kaliumplumbat [Pb(OH)₆]₂ im rhomboedrischen System kristallisiert und in engen isomorphen Beziehungen zu dem Platinate [Pt(OH)₆]₂ und dem Stannate [Sn(OH)₆]₂ steht. (Ztschr. anorgan. Chem. 1906, Bd. 50, S. 107.)

Über die Peroxyde des Wismuts. IV.**Die Oxydation von Wismutoxyd mit Kaliumferricyanid bei Gegenwart von Kalilauge und das sogenannte Wismuttetroxyd.**

A. Gutbier und R. Bünz.

Die von *O. Hauser* und *L. Vanino*¹⁾ mitgeteilten Ergebnisse haben die Verf. nicht bestätigen können; im Gegenteil fanden sie auf Grund eigener Untersuchungen genau das Gegenteil davon — allerdings bei Benutzung anderer Oxydationsmittel. Die bei der Oxydation mit alkalischer Kaliumferricyanidlösung erhaltenen Präparate besitzen einen mit der Konzentration der Lauge zunehmenden Gehalt an aktivem Sauerstoff, wobei die Oxydation unter Umständen über das »Tetroxyd« hinausgeht. Dieses oder eines seiner sogen. »Hydrate« nun konnten die Verf. niemals erhalten; die von ihnen dargestellten, orange-gelb gefärbten Peroxyde besaßen niemals Säurecharakter und veränderten sich beim Kochen mit Alkalilauge genau so wie alle übrigen Peroxyde. Die Verf. müssen daher annehmen, daß alkalische Kaliumferricyanidlösungen auf Wismutoxyd ebenso wirken wie die anderen von ihnen untersuchten Oxydationsmittel. (Ztschr. anorg. Chem. 1906, Bd. 50, S. 210.)

Goldchlorid-Chlorwasserstoff.

E. Schmidt.

Für Goldchlorid-Chlorwasserstoff wird in den meisten Lehrbüchern die Formel HAuCl₄ + 4 H₂O nach *J. Thomsen*²⁾ angenommen. Verf. hat aber denselben nun aus reinstem Feingold neu dargestellt und bei freiwilliger Verdunstung im Exsikkator in dicken, durchsichtigen, tafelförmigen Kristallen erhalten. Dieser Goldchlorid-Chlorwasserstoff entspricht jedoch, ebenso wie 3 käuflich bezogene Präparate, der Formel HAuCl₄ + 3 H₂O. Verf. will es jedoch vorläufig unentschieden lassen, ob die Verbindung nicht auch unter besonderen Versuchsbedingungen mit 4 Mol. Wasser kristallisieren kann. (Apoth.-Ztg. 1906, Bd. 21, S. 661.)

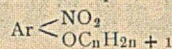
4. Organische Chemie.**Über chinoide *aci*-Nitrophenoläther,**

A. Hantzsch und H. Gorke.

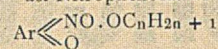
Die Auffassung, daß sich die echten, farblosen Nitrophenole bei der Ionisation zugleich (partiell) zu den chinoiden, farbigen, viel stärker sauren *aci*-Nitrophenolen isomerisieren, wird durch die Existenz zweier Reihen von Nitrophenoläthern einwandfrei bewiesen. Denn in beiden isomeren Äthern sind die beiden Typen des echten Nitro-

phenols (der Pseudosäure) und des stärker sauren *aci*-Nitrophenols als reelle, gesonderte chemische Individuen festgestellt:

Echter Nitrophenoläther

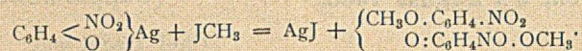


Benzolderivate, farblos.

aci-Nitrophenoläther

Chinoderivate, farbig.

Die Bildung der *aci*-Nitrophenoläther vollzieht sich wie die fast aller isomeren Ester durch Alkylierung der Nitrophenole, jedoch ausschließlich in Form ihrer Silbersalze. Hierbei entstehen unter gewissen, sehr subtilen Bedingungen außer den bekannten farblosen Nitroanisolen und Nitrophenetolen die neuen, farbigen Isomeren:



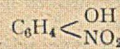
Allerdings entstehen diese farbigen Ester gegenüber den Hauptprodukten, den farblosen Nitrophenolestern, nur in kleinster Menge bzw. können nur in solcher isoliert und überhaupt von den farblosen Estern nicht getrennt werden. Die *aci*-Nitrophenoläther sind chinoide Verbindungen von intensiv roter Farbe; ihr Schmelzpunkt liegt mindestens 20° niedriger als der ihrer Isomeren. Sie sind leichter löslich in allen Medien als die echten Nitrophenyläther. In Betreff ihrer Konstitution geht aus den Untersuchungen hervor, daß sie das Alkyl nur am Sauerstoff der isomerisierenden Nitrogruppe enthalten können. Wegen ihrer Körperfarbe sind sie natürlich chinoid. (D. chem. Ges. Ber. 1906, Bd. 39, S. 1073.)

Konstitution und Körperfarbe von Nitrophenolen.

A. Hantzsch.

Alle echten Nitrokohlenwasserstoffe sowohl der Fettreihe wie der Benzolreihe, auch alle Polynitrokörper sind in reinem Zustande farblos; farblos sind auch alle substituierten echten Nitrobenzole mit konstitutiv unveränderlichen Substituenten, also namentlich alle Nitrophenolderivate von eindeutiger Konstitution, deren Wasserstoffatom durch Alkyle oder Acyle ersetzt ist. Die Nitrogruppe wird also an sich niemals zu einem Chromophor. Farbige sind nur manche freie Nitrophenole, sowie sämtliche Nitrophenolsalze. Durch die Entdeckung der chinoiden *aci*-Nitrophenoläther neben den echten Nitrophenoläthern wurde die Auffassung, daß viele farblose oder fast farblose Wasserstoffverbindungen, die intensiv farbige Salze bilden, Pseudosäuren sind, daß also derartige farbige Salze sich von einer konstitutiv veränderten Wasserstoffverbindung ableiten, die, wenn sie existierte, auch farbige sein müßte, direkt und zwar rein chemisch erwiesen. Die Nitrophenole sind nunmehr ebenso sicher wie die salpetrige und schweflige Säure, wie Blausäure und Cyanursäure tautomere Wasserstoffverbindungen, da sie ebenfalls zwei Reihen strukturisomerer Ester liefern. Neu und sehr wesentlich für die Auffassung der freien Nitrophenole und ihrer Salze ist hierbei der Umstand, daß sich die beiden Ester schon äußerlich scharf unterscheiden, nämlich durch die völlige Farblosigkeit der echten Nitrophenoläther und die intensiv rote Körperfarbe der *aci*-Nitrophenoläther. Man darf unbedingt hieraus schließen, daß die beiden isomeren

Alkylderivate $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \text{OC}_n\text{H}_{2n+1} \right.$ und $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \text{NO} \cdot \text{OC}_n\text{H}_{2n+1} \right.$, falls $n = 0$, also C_6H_5 und $\text{C}_6\text{H}_5 \left\langle \text{NO} \right.$ sind, in die beiden isomeren Wasserstoffverbindungen übergehen sollten, die sich durch gleiche physikalische Eigenschaften hinsichtlich ihrer Farblosigkeit der Körperfarbe unterscheiden müßten, wie ihre Äther.



Echte Nitrophenole (farblos)

*aci*-Nitrophenole (farbig, chinoid).

Man kann nunmehr auf Grund der Eigenschaften der isomeren Alkylderivate den Zustand bzw. die Konstitution der Wasserstoffverbindungen direkt an ihrer Farbe erkennen. Manche Nitrophenole sind farblos — diese sind also im festen Zustande vollständig wahre Nitrokörper; andere sind schwach farbig, jedoch nie so intensiv wie ihre Ester — diese schwach farbigen Nitrophenole sind also feste Lösungen von (wenig) farbigen *aci*-Nitrophenolen in (viel) echten Nitrophenolen: $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \text{OH} \right. \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \text{NO} \cdot \text{OH} \right.$. Die Tatsache, daß bisweilen trotz zunehmender Zahl der Nitrogruppen die Farbe nicht tiefer, sondern heller wird, ist nicht mit der alten Chromophortheorie, sondern mit der neuen Begründung zu erklären. Denn wenn die Körperfarbe erst durch Umlagerung zustande kommt, ist es verständlich, daß die Umlagerungstendenz $\text{Ar} \left\langle \text{NO}_2 \right. \text{OH} \right\rangle \text{Ar} \left\langle \text{NO}_2 \text{H} \right.$ durch jede konstitutive Änderung (also auch durch eine zweite Nitrogruppe) beeinflusst und zwar nicht nur gesteigert, sondern auch geschwächt werden kann. Auch bei den Lösungen von Nitrophenolen und deren Salzen zeigt Verf., wie durch die Existenz der farbigen *aci*-Nitrophenoläther bewiesen wird, daß nicht die Ionisation die Körperfarbe bedingt, und daß damit auch die alte, rein chemische Theorie der Indikatoren wieder in ihre Rechte eingesetzt wird.

Es steht also fest, daß die Bildung farbiger Salze und farbiger Ionen aus farblosen Wasserstoffverbindungen (Pseudosäuren) rein chemischen Ursprungs ist; sie ist primär verursacht durch eine intramolekulare Umlagerung, bei der durch den Einfluß positiver Metalle eine chromophore (chinoide) negative Atomgruppierung erzeugt wird. Die Bildung farbiger Ionen ist nur ein sekundärer Vorgang. Die alte und weitverbreitete Annahme von chromophoren und auxochromen Gruppen ist ebenfalls, wenigstens für farblose Wasserstoffverbindungen mit farbigen Alkalisalzen, wesentlich zu modifizieren. Denn »chromophore« und »auxochrome« Gruppe sind nicht in ihren Wirkungen von einander zu trennen, sondern zu kombinieren. Tatsächlich bringen beide gemeinsam die Körperfarbe hervor, indem sie zusammen eine neue sogenannte chinoide Atomgruppierung erzeugen, in der weder die Nitrogruppe noch das Phenylhydroxyl mehr vorhanden ist: $\text{Ar} \left\langle \text{OH} \right. \text{NO}_2 \right\rangle \text{Ar} \left\langle \text{NO}_2 \text{H} \right.$ (D. chem. Ges. Ber. 1906, Bd. 39, S. 1084.)

Über das Isoconiin und die Synthese des Conilns.

A. Ladenburg.

Es ist Verf. bei der Wiederholung seiner früheren Versuche über die Synthese des Conilns in größerem Maßstabe gelungen nachzuweisen, daß das synthetische Coniin ein Isomeres des α -Conilns ist. Wenn dieses auch letzterem in fast allen Eigenschaften gleich ist, so unterscheidet es sich doch von ihm durch sein höheres Drehungsvermögen, das keineswegs durch irgend eine hochdrehende Beimengung beeinflusst ist. Verf. fand, daß auch in dem synthetischen Coniin eine durchaus einheitliche Substanz vorliegt. Wenn so die Theorie des Verf. von dreiwertigen, asymmetrischen Stickstoff in unwiderruflicher Weise sichergestellt wurde, so war die Synthese des Conilns wieder unvollständig geworden, da offenbar der Übergang von Isoconiin zum Coniin noch auszuführen blieb. Jedoch auch dies gelang dem Verf. unschwer durch Erhitzen des Isoconiins auf etwa 300° C. (D. chem. Ges. Ber. 1906, Bd. 39, S. 2486.)

¹⁾ Ztschr. anorg. Chem. 1904, Bd. 39, S. 381; Chem.-Ztg. Repert. 1904, S. 193.

²⁾ D. chem. Ges. Ber. 1888, S. 1586.

Zur Kenntnis des Elemiharzes. V.

A. Vesterberg.

Aus Manilla-Elemi, der gewöhnlichsten Elemiart des Handels, stellte schon *Baup* außer Amyrin noch drei andere kristallisierende Substanzen dar, die er mit Brein, Breidin und Bryoidin bezeichnete. Von diesen wurde das Brein bisher von niemand weiter erwähnt. Verf. fand nun für dieses den Schmelzpunkt bei 216—217° (unkorr.); es löst sich schwer in kaltem, leichter in heißem Benzol und kristallisiert daraus in verwitternden Blättchen. Aus Alkohol kristallisiert Brein ($C_{30}H_{48}(OH)_2$?) in kleinen Prismen. Es ist deshalb von Interesse, weil es wohl der erste bekannte zweiwertige Harzalkohol ist; mit den einwertigen Amyrinen des Elemiharzes scheint es nahe verwandt zu sein. (D. chem. Ges. Ber. 1906, Bd. 39, S. 2467.)

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

Untersuchungen über tierische Leimstoffe.

W. S. Sadkoff.

Verf. beschreibt das Verfahren zur Darstellung von Leimstoffen aus den leimgebenden Substanzen, Knochen usw. und die Darstellung des reinen normalen Glutins. Zu letzterer verfährt er folgendermaßen: Glutin wird mit kaltem Wasser, dann mit kalter 20-proz. Lösung von $MgSO_4$ gewaschen. Man löst dann das Glutin in 20-proz. Magnesiumsulfatlösung unter Erwärmen auf dem Wasserbade und filtriert die heiße Lösung unter Anwendung eines Heißwassertrichters. Nach dem Erkalten wird das Filtrat trübe und scheidet einen flockigen Niederschlag aus. Man gibt jetzt, ohne zu filtrieren, zu der abgekühlten Lösung 0,5-proz. Säure (HCl oder H_2SO_4), welche in 20-proz. $MgSO_4$ -Lösung bereitet ist, zu; es entsteht eine voluminöse Fällung, welche sich gut absetzt und gut filtrieren, sowie nachwaschen läßt. Die mit kaltem Wasser gewaschene schleimige Masse wird in heißem Wasser gelöst, abgekühlt und mit schwacher Salzsäure versetzt, jedoch in der Weise, daß die Konzentration der Salzsäure in der gesamten Lösung nicht 1 Proz. übersteigt; man gibt dann 3—4 Vol. starken Alkohol hinzu, so daß der Leimstoff in 70—80-proz. saurem Alkohol gelöst wird. Um die Konzentration des Glutins zu erhöhen und dabei nicht zu viel HCl einzuführen, kann man bis zu einigen Prozenten Essigsäure hinzufügen. Man schlägt das gesamte Glutin dann durch Neutralisation mit Ammoniak nieder, läßt einige Zeit stehen, gießt den Alkohol ab und wäscht mit Wasser oder mit Alkohol nach. (Ztschr. physiol. Chem. 1906, Bd. 43, S. 130.)

Muskelarbeit und Eiweißumsatz.

W. Sawjalow.

Da das isolierte Säugetierherz ein vortreffliches Objekt zum Studium des Stoffwechsels im Muskelgewebe bildet, so stellte Verf. Versuche über den Eiweißumsatz an. Es ergab sich jedoch, daß die Muskelarbeit in keiner funktionellen Beziehung zum Eiweißumsatz steht. (Ztschr. physiol. Chem. 1906, Bd. 43, S. 85.)

Über die Verteilung der Fermente des Nucleinstoffwechsels.

W. Jones und C. R. Anstrian.

Die Verf. haben eine ausgedehnte Untersuchung über die Verteilung der Fermente »Guanase«, »Adenase« und »Xanthoxydase« in den Organen verschiedener Säugetiere unternommen und haben gefunden, daß zwar jede bisher untersuchte Säugetierart alle 3 Fermente enthält, daß aber die Verteilung in den Organen verschieden und für jede Art charakteristisch ist. Es zeigte sich, daß somit die chemische Funktion in Betracht kommt und daß die anatomische Struktur in viel geringerem Maße ein bestimmter Faktor ist wie die Tiergattung. Die Milz des Schweines enthält Guanin, während Xanthin fehlt; in der Leber findet sich Adenase und Xanthoxydase, aber keine Guanase. Das Pankreas enthält Guanase und Adenase, aber keine Xanthoxydase. Die normale Hundemilz enthält Guanase, Adenase und Xanthoxydase und unterscheidet sich hierin nicht von der Rindermilz. Das Pankreas enthält Adenase, aber weder Guanase noch Xanthoxydase, die Hundeleber reichlich Guanase, eine Spur von Adenase, aber keine Xanthoxydase. In der Kaninchenleber finden sich Xanthoxydase, Guanase, aber keine Adenase. Es kann also die Rindleber Harnsäure sowohl aus Guanin wie aus Adenin bilden, die Schweinsleber nur aus Adenin, die Kaninchenleber nur aus Guanin, während die Hundeleber weder aus Guanin noch aus Adenin Harnsäure bilden kann. (Ztschr. physiol. Chem. 1906, Bd. 43, S. 110.)

Über die vermeintliche Identität von Pepsin und Chimosin.

S. Schmidt-Nielsen.

Da Verf. seit 2 Jahren mit einer Untersuchung über die Koagulation von Caseinlösungen sowohl mit Säure allein wie mit Lab beschäftigt ist, mußte er auch Stellung zu der Frage nehmen, ob das Pepsin und Chymosin zwei verschiedene Enzyme seien oder nicht. Die Versuche des Verf. zeigen, daß gar kein Parallelismus zwischen der milchkoagulierenden Wirkung bei neutraler Reaktion und der Pepsinverdauung bei saurer Reaktion besteht, und daß folglich verschiedene Enzymwirkungen hierbei stattfinden. Verf. zieht aus seinen Untersuchungen den Schluß: »Dasjenige Enzym, welches neutrale Milch koaguliert, das Chymosin, kann nicht mit dem Pepsin identisch sein«. Bei saurer Reaktion wirkt neben dem Chymosin ein zweites Enzym (bezw. Enzymgemenge) milchkoagulierend, welches jedenfalls anderen Wirkungsgesetzen als das Chymosin bei neutraler Reaktion gehorcht. Das für das Chymosin bei neutraler Reaktion gültige Zeitgesetz hat für das angesäuerte Milch koagulierende Agens, dies sei nun Pepsin, modifiziertes Chymosin oder ein neues Enzym, nicht Gültigkeit. Endlich hat Verf. noch gezeigt, in welchem hohen Grade sogar sehr kleine Säuremengen die Koagulation der Milch beschleunigen können; schon ein Gehalt von 0,1—0,2 Promille Salzsäure in dem Gemenge beschleunigt die Enzymwirkung höchst bedeutend. (Ztschr. physiol. Chem. 1906, Bd. 43, S. 92.)

Einfluß einer starken Zuckerkonzentration auf die Arbeit der Endotryptase in den abgetöteten Hefezellen.

P. Granow.

Diese Untersuchungen schließen sich unmittelbar an die frühere Arbeit des Verf. an, in der er zeigte, daß, je größer die Saccharosekonzentration ist, um so stärker auch die durch sie bedingte Hemmung der Selbstverdauung der Eiweißstoffe wird. Die Versuche wurden mit 60—100-proz. Saccharoselösungen ausgeführt. Ungefähr in allen Versuchen konnte man entweder ein völliges Authören der Selbstverdauung der Eiweiß-

stoffe oder sogar eine Eiweißbildung konstatieren. Wenn auch diese Eiweißbildung sehr gering ist und nur um ein Geringes den Bestimmungsfehler zwischen den einzelnen Analysen übersteigt, so weist sie doch auf die Möglichkeit einer fermentativen Eiweißsynthese hin. Auch *Zaleski* hat bei seinen Untersuchungen über die Eiweißbildung in reifenden Samen gefunden, daß die Eiweißbildung zu den reversiblen enzymatischen Reaktionen gehört. (Ztschr. physiol. Chem. 1906, Bd. 43, S. 87.)

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

Nachweis einer Färbung von Eierteigwaren.

Utz.

Verf. bespricht die verschiedenen empfohlenen Verfahren. Er ist der Ansicht, daß man in erster Linie den künstlichen Farbstoff isolieren muß; ob mit 95-, 90-, oder 70-proz. Alkohol oder mit Aceton ist einerlei. Derselbe ist tunlichst vom Fett zu trennen, und ausschlaggebende Bedeutung hat dann die Ausfärbeprobe. (Pharm. Zentralh. 1906, Bd. 47, S. 611.)

Über die Bestimmung des Fettes im Käse.

M. Weibull.

Ein einfaches und gleichzeitig genaues Verfahren gibt es bis jetzt nicht für die Bestimmung des Fettes im Käse, trotz der verschiedenen vorgeschlagenen Methoden von *Bondzynski*, *Ratslaff*, *Stegfeld*, *Windisch* u. a. Nach Versuchen von Verf. ist nun das von *Gottlieb* angegebene Verfahren allen anderen überlegen. Dasselbe wird zweckmäßig in folgender Weise ausgeführt, wobei man für die Praxis genügend genaue Werte erhält: Man reibt den Käse so fein wie möglich, gibt davon 1,03 g auf den Boden eines graduierten Glasrohres (sogen. *Gottliebs* Röhre), fügt 10 cem Ammoniak (von beliebiger Stärke) hinzu, schüttelt vorsichtig und stellt darauf das Rohr in ein Wasserbad, dessen Temperatur nach und nach auf 75° gebracht wird; gleichzeitig wird von Zeit zu Zeit geschüttelt. In den meisten Fällen wird der Käse hierbei ziemlich leicht gelöst; man kühlt alsdann ab und setzt 10 cem Alkohol hinzu. Sollte der Käse nicht nach einigen Minuten vollständig gelöst sein, so fügt man sofort die 10 cem Alkohol hinzu und läßt die Flüssigkeit unter wiederholtem Umschütteln bei 70—75° C. stehen, wobei die vollständige Lösung allmählich erfolgt. Nach hinreichender Abkühlung werden jetzt 25 cem Äther zugesetzt und das Rohr wird mit einem glatten, mit Wasser angefeuchteten Korkstopfen geschlossen und darauf einige Male umgedreht. Darauf werden 25 cem Petroläther zugesetzt; das Rohr kräftig umgeschüttelt und eine Stunde ruhig stehen gelassen, worauf unter Verwendung eines dünnen Hebers so viel von der Flüssigkeit in einen tarirten Glaskolben abgezogen wird, daß die obere Fläche der Flüssigkeit gerade auf dem Teilstreife 19 cem zu stehen kommt, oder man läßt in dem Zylinder 1,5 cem Fettlösung zurück. Nach dem Abdestillieren des Äthers und Petroläthers wird der Rückstand wenigstens zwei Stunden lang bei 100° C. getrocknet und der Kolben nach dem Erkalten gewogen. Die gefundenen Zentigramme Fett geben unmittelbar den prozentualen Fettgehalt des Käses an. (Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genussm. 1906, Bd. 11, S. 736, nach eingesandtem Sonderabdruck.)

Herstellung schäumender und bräunender Margarine.

Der gewöhnlichen Milchmargarine fehlt beim Backen das Schäumen und Bräunen der Naturbutter. Um ihr diese Eigenschaft zu verleihen, setzt man der fertigen Margarine oder den Rohstoffen die Eiweißstoffe, welche das Schäumen und Bräunen bewirken, zu, indem man diese aus Naturbutter, z. B. durch den Schmelzprozeß, ausscheidet und isoliert. Für 500 kg Margarine braucht man mindestens die Eiweißstoffe von 50 kg Naturbutter, um gutes Schäumen und Bräunen zu erhalten. (D. R. P. 173112 vom 3. März 1905. *J. H. Boll*, Altona.)

Lebende Milchsäurebakterien enthaltende Konserve.

Die Erfindung betrifft die Herstellung einer Konserve, welche frei von schädlichen Keimen, aber reich an lebenskräftigen Milchsäurebakterien ist und an Stelle frischer Buttermilch Verwendung finden soll. Man versetzt sterilisierte Milch mit Reinkulturen von Milchsäurebakterien und läßt dann stehen, bis ein bestimmter Säuerungsgrad erreicht ist, was z. B. bei einer Temperatur von 38° nach 1—2 Tagen der Fall ist. Die saure Milch wird dann in bekannter Weise, event. unter Zusatz von Zucker, Mehl und dergl. eingeeignet, und zwar unterhalb der für die Milchsäurebakterien schädlichen Temperatur von 60°. (D. R. P. 173875 v. 15. April 1903. *C. F. Boehringer & Söhne*, Waldhof.)

Beziehung zwischen Düngung der Gemüse und Haltbarkeit der Konserven.

E. Krüger.

In allen Fällen, in denen man das Verderben von Konserven auf die Düngung der Gemüse zurückführen wollte, wurde der Grund in der Tätigkeit von Bakterien, nicht aber auf einem chemischen Prozeß beruhend, festgestellt. Verf. erörtert nun die Möglichkeiten, unter denen trotzdem die Düngung Einfluß haben kann auf die Haltbarkeit der Konserven, indem er sie darin sucht, daß durch besondere Düngung für manche beständige Dauersporen bildende Bakterien vielleicht ein günstiger Nährboden geschaffen wird, und zwar sowohl im Boden selbst, als auch in der durch die Düngung veränderten chemischen Zusammensetzung der Pflanze. Auf der anderen Seite warnt er jedoch, indem er auf die Unwahrscheinlichkeit dieser Beziehungen hinweist, vor gewagten Spekulationen, und rät dazu, den Grund des Verderbens zunächst in der Fabrikation zu suchen. (Konserven-Ztg. 1906, S. 425.)

Die Dr. Schmidtschen Metallsplitter.

Alb. Müller.

In einer Broschüre hatte *Dr. Schmidt*-Altona Untersuchungen veröffentlicht über die Größe und Menge der bei der Öffnung der Dosen entstehenden Metallsplitter, auf die er die Häufigkeit der Blinddarmentzündung bei den die Konserven konsumierenden Volksschichten zurückführen möchte. *Alb. Müller* ließ nun auf die Metallsplitter Schweine-magenpepsin mit 0,4 Proz. HCl einwirken und stellte nach Verlauf von 2 Tagen einen Gewichtsverlust von etwa 30 Proz. fest, woraus er schließt, daß bei längerem Verweilen der Splitter im Magen und Darm dieselben gelöst würden, mindestens jedoch schon nach kurzer Zeit an den scharfen Stellen soweit abgestumpft wären, daß sie ohne Schädigung im Kot ausgeschieden würden. (Konserven-Ztg. 1906, S. 117.)

7. Pharmazie. Pharmazeutische Präparate.

Darstellung von neutralen Säureestern aus Santelöl.

Das Santelöl und die bisher daraus hergestellten Präparate, wie z. B. das reine Santolol, welche zur Behandlung von Blasenkrankheiten verwendet werden, haben den Nachteil, daß sie nicht nur einen unangenehmen Geschmack haben, sondern auch den Magen reizen. Das gleiche gilt von dem schon bekannten Acetylderivat und dem sauren Phthaläureester des Santalols. Es wurde nun gefunden, daß man dem Santelöl die nachteiligen Wirkungen nehmen kann, wenn man es in die neutralen Ester der einbasischen aromatischen Säuren, wie Benzoesäure, Salicylsäure, Zimtsäure, sowie der Kohlensäure überführt. Diese Ester haben im reinen Zustande im Gegensatz zur Acetylverbindung nur einen schwach öligen, nicht kratzenden Geschmack, so daß sie auch empfindlichen Patienten in Form von Tropfen gegeben werden können. Auch reizen diese Ester die inneren Organe nicht, weil die höher molekularen Ester schwerer spaltbar sind und daher von Speichel und Magensaft nicht angegriffen werden, während der Acetylerster zersetzt wird. Um beispielsweise den Benzoesäureester darzustellen, wird 1 kg Oleum Santali mit einem geringen Überschuß Benzoesäureanhydrid 4 Std. lang auf etwa 110° erhitzt. Die gebildete Benzoesäure wird durch Ausschütteln mit Natronlauge entfernt. Zur weiteren Reinigung des entstandenen Benzoylsantelöls kann man es der Destillation im Vakuum unterwerfen. Die Hauptmasse des Präparates geht unter 15 mm Druck bei 236—238° über. Statt der Vakuumdestillation kann man auch eine Dampfdestillation anwenden, wobei die nicht benzoilierten Bestandteile des Santelöls in das Destillat übergehen, während Benzoylsantolol zurückbleibt. Das benzoilierte Santelöl hat ein spez. Gewicht von 1,047 bei 15° und gibt, mit alkoholischem Kali versetzt, etwa 35 Proz. Benzoesäure. (D. R. P. 173 240 vom II. Februar 1905. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh.)

Über die pharmakodynamische und klinische Wirkung des Novokains.

Chevalier und Scrini.

Novokain unterscheidet sich vom Anästhesin, dem β -Aminobenzoessäureäthylester dadurch, daß ein Wasserstoffatom der Äthylgruppe durch die Diäthylaminogruppe ersetzt ist. Die Giftigkeit steigt dadurch auf ungefähr das Doppelte. Allgemeine wie auch lokale Anästhesie werden durch Novokain langsamer und schwächer als durch die anderen gebräuchlichen Lokalanästhetika hervorgerufen. Demgegenüber steht der Vorteil, daß das Mittel bei immerhin verhältnismäßig geringer Allgemeingiftigkeit lokal nicht reizt und auch auf die Pupille nicht einwirkt. (Bull. gén. de Thérap. 1906, Bd. 152, S. 58.)

Ein Streptokokkenvaccin und seine Anwendung bei Scharlach.

G. N. Gabritschewski.

Streptokokken wurden aus dem Blut des Herzens eines an Scharlach verstorbenen Menschen isoliert und in einer Bouillon mit Zusatz von 1 Proz. Zucker und 3 Proz. Pepton kultiviert, durch Erhitzen auf 60° C. abgetötet und ein Zusatz von 0,5 Proz. Carbonsäure gemacht. Hierauf wurde die Flüssigkeit soweit eingedampft, daß in 1 ccm 0,02—0,03 g Bakterienmasse vorhanden war, welche sich durch Zentrifugieren abcheiden ließ. Von dieser Lymphe wurden Erwachsenen 1—5 ccm, Kindern ein Drittel bis die Hälfte injiziert, je nachdem welche Reaktion hervorgerufen wurde, wobei ein Steigen der Temperatur über 39,5° C. zu vermeiden war. Die zweite und dritte Injektion je über eine Woche, wurde 1½—3 mal größer genommen. Es ist anzunehmen, daß ein solches Vaccin eine starke und anhaltende Immunität geben muß, besser als das entsprechende Serum. (Farmaz. Journ. 1906, Bd. 45, S. 550.)

Gewinnung von medizinisch brauchbarem Moor aus minderwertiger Mooreerde.

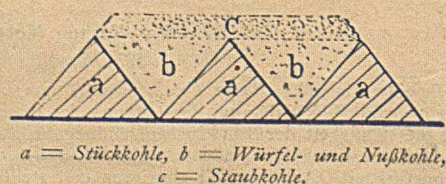
Die minderwertige oder taube Mooreerde wird mit einer Reinzucht von spezifischen Moorbakterien geimpft, die die im Moore vorkommenden Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Huminsäure, Humussäuren und dergl., sowie die sonstigen Oxydationsprodukte bilden. Man verwendet dabei zwei aus heilkräftigem Moore gewonnene Bakterienarten, von denen die eine — ein Langstäbchenkettenbazillus, in Gegenwart von Wasser den Zellstoff der Mooreerde zum Zerfließen bringt und die andere — ein plumpes Kurzstäbchen, den so entstehenden gelösten Zellstoff vergärt, wobei sich organische Säuren entwickeln. (D. R. P. 173 542 v. 19. Nov. 1904. Dr. J. Reitz, Berlin.)

10. Feuerungen. Brennstoffe. Dampfkessel. Öfen.

Über Selbstentzündung von Mineralalkoholen.

Heidepriem.

Ausgehend von den Anschauungen Liebig's (1866) über die Ursachen der Selbstentzündung bespricht Verf. der Reihe nach kurz die Untersuchungen von Grundmann (1861), Varrentrapp (1865), Richters, Tayol, Tatlock, Wabner und Fischer. Nach seiner Ansicht ist die Selbstentzündung von Steinkohlen nicht auf die Wirkung eines einzigen Prozesses, sondern auf das Zusammenwirken mehrerer chemischer und physikalischer Vorgänge zurückzuführen. In erster Linie wird man dem Sauerstoff den Hauptanteil an der Selbstentzündung zuschreiben müssen, sodann dem Wasser und in geringem Maße dem Schwefel; auch die besonderen physikalischen Eigenschaften der Kohle, wie Härte, Stückgröße usw. spielen hierbei eine wichtige Rolle. Bei allen Kohlenarten sind Selbstentzündungen beobachtet worden; nur von Anthrazit sind keine derartigen Fälle bekannt. Ein wichtiges Moment spielt das Kohlenortiment. Die meisten Fälle der Selbstentzündung beziehen sich auf Förderkohlen, nur sehr wenige auf Nuß- und Stückkohle, ebenso auf Staubkohle. Gleich wichtig ist die Art der Lagerung der Kohlen; ganz besonders von Einfluß ist die Schütthöhe (3—8 m). Selbstentzündungen bei geringer Schütthöhe kommen nur vereinzelt vor und sind meistens anderen Ursachen, wie z. B. der Nähe von Dampfleitungen, unreiner Lagerung mit Holzresten und dergl. zuzuschreiben. Westfälische und sächsische Kohlen sollen nicht über 3 m hoch gelagert werden, während englische und weniger schwefelhaltige schlesische Kohlen bis 4 m hoch gelagert werden können. Um einer Selbstentzündung vorzubeugen, wird vorgeschlagen, die Kohlen so zu lagern (vergl. Abbildung),



daß der Haufen gut durchlüftet und gekühlt werden kann, bei einem Brande leicht zugänglich ist und umgeschauelt werden kann. Auch sollen zwischen den einzelnen Lagern Gänge von 1,5—2 m Breite bleiben. Entlüftungsvorrichtungen begünstigen im Allgemeinen die Selbstentzündung. Will man der Gefahr durch Entlüftungseinrichtungen vorbeugen, so sollte man letztere höchstens in Abständen von 2,5 m anordnen und als Material für die Kanäle nicht Holz, sondern nur Stein oder Eisen verwenden. Temperatur- und Feuchtigkeitsgrad der Luft üben nur einen geringen Einfluß aus, dagegen ist mehrfach die Beobachtung gemacht worden, daß Selbstentzündungen der kurze Zeit nach einem heftigen Regen auftraten; eine Mitwirkung des Wassers bei der Entstehung der Brände ist daher wohl anzunehmen. Zur Kontrolle werden in das Kohlenlager in Abständen von 4—5 m 1½-zöllige Gasrohre getrieben, die oben geschlossen werden können. In diese werden Maximum-Thermometer in 3—5-tägigen Pausen eingeführt. Steigt die Innentemperatur über 30° C., so ist täglich zu kontrollieren; bei mehr als 60—70° liegt die Gefahr baldiger Selbstentzündung vor. Die Anwendung flüssiger Kohlensäure zum Löschen von Kohlenbränden verdient mehr Beachtung, als es bisher geschehen ist. (Ztschr. d. Bayerischen Revisionsvereins 1906, Bd. 10, S. 67, 78.)

Die Selbstentzündung von Kohle.

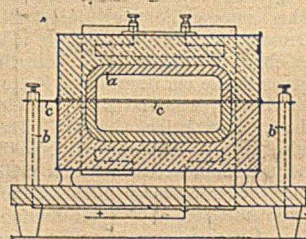
Vivian B. Lewes.

Die Stapelung großer Mengen entzündlichen Materials bringt erhebliche Gefahren mit sich. Organische Substanzen unterliegen auch unterhalb des Entzündungspunktes der Oxydation. Die anfängliche Temperatursteigerung in der aufgeschichteten Masse kann auf verschiedene Weise vor sich gehen, nämlich 1. auf physikalischem Wege, durch Absorption großer Gas mengen, welche sich in den Poren verdichten, 2. durch Erhöhung der atmosphärischen Temperatur, 3. durch direkte chemische Reaktion, und 4. durch die Wirkung von Fermenten. Gepulverte Holzkohle entzündet sich in der zuerst angegebenen Weise. Kohle besteht aus Kohlenstoff, Kohlenwasserstoffen und unorganischen Substanzen. Zu letzteren zählt namentlich der Pyrit. Verf. glaubt, daß dieser bei der Selbstentzündung nur eine untergeordnete Rolle spielt, daß dagegen die Absorption von Sauerstoff und die Wirkung des verdichteten Gases auf die Kohlenwasserstoffe die Hauptursache der Entzündung ist. Zur Einleitung der Erhitzung ist aber noch die Erwärmung von außen (Tropen, Kesselnähe) nötig. Als Verhinderungsmittel wird ausgiebige Ventilation empfohlen, diese ist aber z. B. auf Schiffen nicht möglich, oder man erreicht gerade das Gegenteil. Wasser und Dampf sind unwirksam für die Löschung selbstentzündeter Kohlenmengen. Schweflige Säure löscht zwar das Feuer, erniedrigt aber nicht genügend die Temperatur der brennenden Masse. Dasselbe gilt von Kohlensäure. Anders liegt der Fall, wenn man letztere flüssig verwendet, beim Ausströmen findet starker Wärmeverbrauch statt. Verf. empfiehlt daher, kleine Zylinder mit flüssiger Kohlensäure beim Verladen der Kohle mit einzulegen. An das Ventil wird ein mit einer Blei-Zinn-Wismut-Kadmium-Legierung verschlossener Ansatz angeschraubt. Bei steigender Temperatur in der Kohle schmilzt der Verschluss und die Kohlensäure tritt aus. Es müßte auf je 8 t Kohle eine Kohlensäurebombe von 100 Kubikfuß Inhalt genommen werden. (Eng. and Min. Journ. 1906, Bd. 82, S. 65.)

Über die Möglichkeit der Entzündung von Kohlenstaub durch Berührung mit elektrischen Glühlampen.

Um über diese Frage Klarheit zu schaffen, wurden mit einer elektrischen Glühlampe von 16 Kerzenstärken und 110 Volt Spannung Versuche angestellt, welche gezeigt haben, daß eine verhältnismäßig nicht lange dauernde Berührung einer Glühlampe mit Kohlenstaub genügt, um eine starke Erhitzung hervorzurufen, daß aber die Entzündung des Kohlenstaubes meist erst nach geraumer Zeit eintritt, auch wenn die Lampe inzwischen entfernt worden ist. (Ztschr. Berg-, Hütten- u. Salinenw. 1906, Bd. 54, S. 362.)

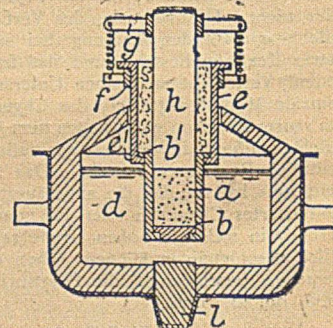
Selbsttätige Stromausschaltvorrichtung für elektrische Öfen.



Die Abbildung zeigt einen elektrisch beheizten Muffelofen mit durchgelegtem Abschmelzdraht im senkrechten Schnitt. Wesentlich für die Erfindung ist, daß der Abschmelzdraht c durch den Muffelofen a hindurchgelegt ist und mit seinen Enden aus ihm herausragt, und daß die Halter b für den Abschmelzdraht außerhalb des Muffelofens angeordnet sind. Hierdurch wird ein Schmelzen des Abschmelzdrahtes an seinen Enden, da diese kühler bleiben, verhindert. Beim Durchschmelzen des Drahtes c wird der Strom im Heizkörper unterbrochen. (D. R. P. 173 786 vom 12. Nov. 1905. Klewe & Co., G. m. b. H., Dresden.)

Elektrische Öfen.

Bei diesen Öfen sind die Heizwiderstände, gleichgültig ob der Strom durch die Charge selbst geht oder nicht, von feuerfesten, isolierenden Umhüllungen umgeben, die sich gegen Charge und Widerstand chemisch unwirksam verhalten; am besten sind zwei derartige Hüllen. Für den inneren Belag kommt Siloxicon zur Verwendung, während außen bei Benutzung von sauren Chargen alkalifreies Aluminiumsilicat oder Schamotte, bei basischen Chargen dagegen Magnesit angewendet wird. Es kann auch Siloxicon allein benutzt werden, wobei die Oxydation dann durch die Charge selbst oder auf andere Weise verhindert werden muß. Die Widerstandsmasse kann bei gewöhnlichen Temperaturen leitend oder nichtleitend sein; in letzterem Falle besorgt die Charge das Vorwärmen, oder die Masse wird mit einem guten Leiter gemischt. Der mit der Hülle umgebene Widerstand wird in die Charge getaucht oder in den Ofenwänden angebracht, wobei sein unteres Ende entweder offen sein kann oder durch einen Zapfen verschlossen wird, der ganz oder teilweise aus Graphit, Graphit-Magnesitgemisch oder Magnesit besteht. Durch die Elektrode h (Kohle, Graphit oder wassergekühltes Metall) wird der Kontakt mit dem Widerstand a hergestellt. Liegt die Charge im Stromkreis, so wird die Hülle b eingehängt; diese liegt mit dem Kranz b' auf einem Ansatz e' einer Muffel aus »Morganit« oder Schamotte, die oben durch den Ring f gehalten wird; dieser ist mit der Klemmschraube g elektrisch verbunden. Als Widerstand dient lockerer Kohlenstoff oder ein Gemenge von diesem mit Magnesit. Der Raum zwischen der Elektrode h und der Muffel e wird mit leitenden oder nichtleitenden Stoffen ausgefüllt. Der Zapfen l stellt die Verbindung zwischen Charge und Ofenhülle her. Wenn der Zylinder b aus mit Siloxicon gefüttertem Magnesit besteht, so kann die Muffel e fortgelassen werden. Liegt die Charge aber nicht innerhalb des



Stromkreises, so bilden die Widerstände einen Teil der graden oder schrägen Wände des Ofens und stellen an ihrem unteren Ende mit Hilfe eines Ringes oder Blockes aus Kohle den Kontakt her, während die oberen Enden von oben herab oder aus den Seiten des Ofens herausragen. (Engl. Pat. 7004 vom 3. April 1906. A. Reynolds, London.)

Die Feuerbeständigkeit der Schmelzofenauskleidungen und des Formsandes.
W. Heim. (Gießerei-Ztg. 1906, Bd. 3, S. 458.)

Härteöfen mit elektrischer Heizung (ausgeführt von der Firma Gebr. Körting Elektrizitätsgesellschaft in Berlin). (Gießerei-Ztg. 1906, Bd. 3, S. 463.)

12. Wasser. Verdichtete Gase.

Herstellung einer zur Reinigung von Wasser im Großbetriebe geeigneten Lösung von Eisenhydröxyd ohne Dialyse:

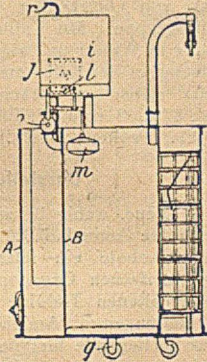
Zu einer mäßig verdünnten Eisenchloridlösung, welche frei von Schwefelsäure ist, wird in kleineren Mengen eine Lösung von Natriumcarbonat oder von Natriumbicarbonat, die gleichfalls möglichst frei von Schwefelsäure sein muß, in der Weise hinzugefügt, daß man den entstehenden Niederschlag sich immer erst wieder auflösen läßt, bevor man eine neue Menge der Natriumcarbonatlösung hinzugibt. Dies wird so lange fortgesetzt, bis eine Probe der Flüssigkeit, mit Wasser verdünnt, auf Zusatz von Rhodanzsalzen nicht mehr oder doch nur ganz schwach blutrot gefärbt wird, aber noch eine im durchfallenden Licht klare Lösung darstellt. Ist dies erreicht, so fügt man vorsichtig noch so viel von einer stark verdünnten Lösung von Natriumcarbonat oder -bicarbonat hinzu, daß sich das Eisenhydröxyd abscheidet und die Flüssigkeit nach dem Absetzen oder Abfiltrieren farblos erscheint, aber noch schwach sauer oder neutral bleibt, nicht aber alkalisch wird. Den entstandenen Niederschlag sammelt man nach dem Absetzen, läßt ihn vollkommen abtropfen und wäscht ihn mit Wasser so lange aus, bis sich das abtropfende Wasser stärker gelb zu färben beginnt oder nur noch eine schwache Chlorreaktion zeigt. Sodann befreit man den Niederschlag durch Abtropfen und Absaugen so weit von Feuchtigkeit, daß er in seiner Masse Risse bildet und sich leicht von der Unterlage abheben läßt, und löst ihn dann durch Anrühren mit Wasser auf, wobei event. noch eine geringe Menge Eisenchlorid hinzugesetzt werden kann, falls keine klare Lösung eintritt. (D. R. P. 173773 v. 8. Juli 1904. H. Schweikert, Bonn.)

Reinigen von Wasser:

Das Wasser wird mit einer koagulierenden Substanz (Eisensulfat) bei Gegenwart einer geringeren Menge eines keimtötenden Stoffes (Kupfersulfat) und mit Ätzkalk behandelt. Das Kupfersulfat zersetzt sich und fällt aus unter Bildung einer keimtötenden Schicht, durch die das Wasser hindurch filtriert wird. (V. St. Amer. Pat. 825 637 vom 10. Juli 1906 [5. September 1905]. A. Brown, Lorain, Ohio, und American Steel and Wire Company, New Jersey.)

Einrichtung zum Reinigen und Weichmachen von Wasser.

Ein ringförmiger Behälter A, in dem die Chemikalien mit Wasser gemischt und dieses filtriert wird, umschließt das Aufnahmegefäß B für das gereinigte Wasser, welches so die gleiche Temperatur beibehält wie während des Reinigungsprozesses. Die chemischen Reagentien, z. B. Sodaaflösung, gehen von dem Behälter i in den Raum j durch ein die Flüssigkeit stets in gleicher Höhe haltendes Schwimmerventil. Von hier gelangt das Reagenz durch den Hahn l, der durch den in B befindlichen Schwimmer m reguliert wird, in den Mischraum B. In diesen tritt durch das Ventil o, das auch von m aus reguliert wird, das unreine Wasser ein. Der Behälter A ist in einzelne Kammern geteilt durch eine Anzahl Scheidewände, die oben und unten abwechselnd mit Durchströmöffnungen versehen sind. Die Durchmischung geht in den beiden ersten Kammern vor sich, die Einrichtungen enthalten, um Dampf in das Gemisch einzulassen zwecks Erwärmung und besserer Durchmischung. Die weiteren Kammern enthalten mit Holzwolle oder dergl. Filtermaterial versehene eiserne Körbe, die leicht entfernt werden können. Der letzten Filterkammer tritt das Wasser dann in B ein und wird hieraus durch die Leitung g entfernt. In den Kammern und dem Behälter steht das Wasser gleich hoch. Praktisch ist es, den äußeren Raum A zwecks Erhaltung der Wärme mit Isoliermasse zu bekleiden, so daß das noch warme Wasser zur Dampfkesselspeisung oder dergl. direkt verwendet werden kann. Die Sodaaflösung stellt man im Behälter i selbst her und man kann nach Bedarf durch die Leitung r Dampf hinzutreten lassen. (Engl. Pat. 5200 vom 13. März 1905. Oskar Guttmann, London.)



13. Anorganisch-chemische Industrie. Düngemittel.

Verfahren zur Schnellextraktion von Jod aus Flüssigkeiten, welche Jodverbindungen enthalten.

Die nach bekannten Verfahren erhaltenen Jodlösungen, welche für ein cbm 300 bis 1000 g Jod enthalten, werden dekantiert oder besser noch filtriert, in Holzstauden mit Rührwerk angesäuert (Schwefelsäure) und mit 60 l reinem Vaselineöl gut vermischt. Das Öl reißt alles Jod (95 Proz.) an sich und scheidet sich bei ruhigem Stehen an der Oberfläche ab. Durch Einblasen von heißem Wasserdampf, heißer Luft oder irgend eines indifferenten Gases in das jodhaltige Öl und Auffangen des Destillates bzw. Sublimates in einem kühlbaren System von Vorlagen usw. wird das Jod rein erhalten. Die Vorteile des Verfahrens liegen darin, daß gegenüber den bisherigen Verfahren das Öl nicht verdunstet, nicht entzündlich ist wie Benzin, Petrol usw., obenauf schwimmt, daß die Verwendung auch unreiner Jodlaugen möglich ist, daß das Öl bei 345° erst destilliert, was die Anwendung von Wasserdampf gestattet, und gegen Jod chemisch ganz indifferent ist. (Franz. Pat. 361499 vom 23. Mai 1905; Soc. française la Norgine.)

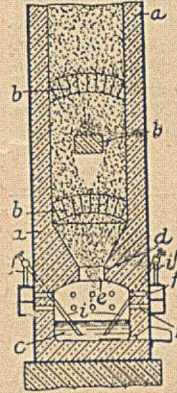
Verbesserungen bei der Gewinnung von Halogensauerstoffsalzen auf elektrolytischem Wege.

Bekanntlich ist die Elektrolyse der Haloidsalze (Kochsalz, Chlorkalium) ohne Diaphragma mit starken Verlusten an elektrischer Energie infolge kathodischer Reduktion verbunden. Man hat diesen Übelstand schon durch Zusatz von löslichen Chromaten

und Mineralsäuren (Methode von F. Förster und Erich Mueller, verbessert von Ledulin) zu beseitigen versucht; hierbei überzieht sich die Kathode mit einer schwachen Schicht von Chrommetall, das als Diaphragma die Reduktion verhindert, während die vorhandene Säure die Bildung freien Alkalis und damit die Entstehung einer Oxydationsstufe über das Hypochlorit hinaus unmöglich macht. Außer Chromsalzen eignen sich nun nach den vorliegenden Beobachtungen noch viele andere Metallsalze, namentlich diejenigen des Vanadiums, Mangans, Molybdäns und Urans. Einige Besonderheiten zeigt das Vanadium: es beschleunigt durch katalytische Wirkung die Umwandlung der OCl-Ionen in ClO₂-Ionen; je nach der basischen oder sauren Beschaffenheit des Elektrolyten tritt Vanadium als Kation oder Anion auf, was bei Mangan, Molybdän, Uran und auch Chrom nicht der Fall ist. Zudem muß der Elektrolyt in Bewegung gehalten werden, um die Anhäufung schädlich wirkender Vanadinionen in der Nähe der Elektroden zu vermeiden, endlich muß zur Erzielung eines bestimmten Effektes die Stärke der Säure des Elektrolyten in gewissen Grenzen gehalten werden. Alle diese besonderen Verhältnisse werden an Hand einer Versuchstabelle veranschaulicht, auf die hiermit hingewiesen sei. Zur Verwendung gelangen die Chloride, Nitrate oder Sulfate des Vanadiums, und es genügt ein Zusatz von 0,5—1 g Vanadiumchlorid auf 1 l Elektrolyt. An Hand einer weiteren Tabelle wird gezeigt, daß der eliminierende Einfluß auf die kathodische Reduktion bei den Verbindungen des Mangans, Molybdäns und Urans erst nach einiger Zeit eintritt, während Vanadiumsalze sofort wirksam sind, indem letztere viel rascher die das Diaphragma ersetzende Schicht an der Kathode ablageren. (Franz. Pat. 362737 vom 10. Januar 1906. Deutsche Solvay-Werke, Akt.-Ges.)

Gewinnung von reinem Salz aus Rohsalz.

Das Salz wird geschmolzen und mit Dampf, Luft, Kohlen säure, Kohlenoxyd, Wassergas und dergl. oder einem Gemisch derselben behandelt. Dies geschieht in beistehend abgebildetem Ofen. Die aus Rohsalz bestehende Charge kommt in die Gicht a, die durch den Hals c mit der Herdkammer e in Verbindung steht. Der Bogen b schützt die Charge und verhindert das Zusammenbacken, während die schrägen Wände d ein plötzliches Herabrutschen der ganzen Masse in den Herd unmöglich machen. Luft und Gase werden durch die Zuführungen f und f' eingelassen und befördern das Schmelzen der Charge. Das geschmolzene Salz wird dann in der Herdkammer mit Luft, Dampf usw. behandelt, die durch die Leitungen i' und i eingeblasen werden, und schließlich durch einen unten angebrachten Abzug entfernt. Um ein Verschmiefen der Charge zu vermeiden, gibt man ihr feste Brennstoffe bei. Mit dem geschmolzenen Salz werden gleichzeitig Schlacke und Verunreinigungen abgelassen und zwar in einen gesonderten Behälter. (Engl. Pat. 6611 vom 29. März 1906. H. Te, Seaforth bei Liverpool.)

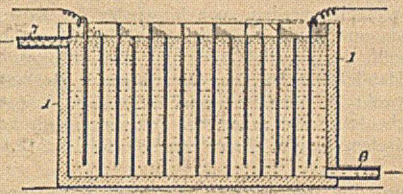


Herstellung von Salzsäure und Calciumcarbid.

Durch geschmolzenes Calciumchlorid leitet man einen gasförmigen Kohlenwasserstoff (Acetylen), wodurch sich aus dem Calciumchlorid Calciumcarbid bildet und gleichzeitig Chlorwasserstoffsäure entsteht. (V. St. Amer. Pat. 826 614 vom 24. Juli 1906 [14. März 1906]. W. H. Seamon, Es Paso, Texas.)

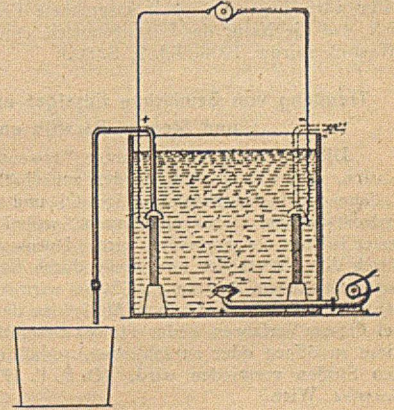
Gewinnung von Schwefelsäure.

In dem Behälter I befinden sich reihenweise angeordnete Elektroden, und zwar die Anoden mit Blei-, die Kathoden mit Kupfer-Oberfläche; an der einen Seite ist oben ein Zufußrohr (7), am entgegengesetzten Ende unten ein Ablaufrohr (8). Man elektrolysiert nun hierin eine Schwefeldioxyd enthaltende Schwefelsäure, wodurch deren Konzentration erhöht wird; nach einiger Zeit läßt man einen Teil der Säure abfließen, verdünnt den im Gefäß verbleibenden Teil unter gleichzeitiger Einführung weiteren Schwefeldioxyds und elektrolysiert von neuem. (V. St. Amer. Pat. 825 057 vom 3. Juli 1906 [13. Oktober 1903]. W. M. Johnson, Jola, Kans.)



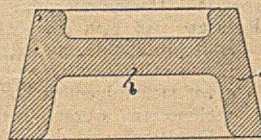
Elektrochemische Gewinnung von Stickstoffverbindungen.

Man ladet einen flüssigen Elektrolyten (Wasser) beständig mit gasigem Stickstoff durch Hineinpressen von Luft mittels einer am Boden des Gefäßes angebrachten Leitung und zersetzt durch Schließen des elektrischen Stromes das Wasser. Die an Kathode und Anode entstehenden stickstoffhaltigen Zersetzungsprodukte lassen sich dann bequem ableiten und der Stickstoff daraus gewinnen. (V. St. Amer. Pat. 826 301 vom 17. Juli 1906 [21. Februar 1902]. J. W. Wood, Moulton, Iowa.)



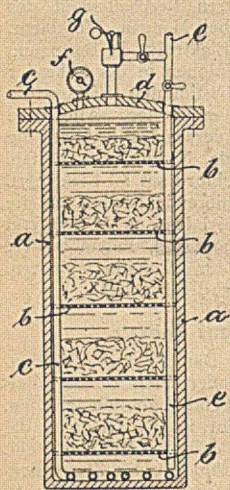
Füllkörper für Reaktionstürme u. dergl.

In Reaktionstürmen wird bisher eine kräftige Einwirkung aufsteigender Gase auf eine niederträufelnde Flüssigkeit entweder nur durch die Form oder nur durch das Material der Füllkörper erstrebt. Vorliegender Füllkörper vereinigt beide Wirkungen. Er ist aus porösem, durchlässigem Kunststoff in Form eines beiderseits offenen Hohlzylinders oder Hohlkegels a gebildet, der durch eine wagerechte Zwischenwand b in einen von oben flachen und einen von unten tiefen Innenraum zerlegt ist. Bei Zusammensetzung eines Reaktionsturmes wird eine Reihe solcher Körper in Lagen über einander gesetzt. Beim Betrieb wird die von oben kommende Flüssigkeit zum Teil aufgesaugt und der Überschuß nach unten weitergegeben, so daß schließlich ein fortdauerndes Abträufeln von einem Füllkörper zu dem jeweilig tiefer liegenden eintritt. Die von unten kommenden Gase sammeln sich jeweilig in dem unteren oben abgeschlossenen Teil der Füllkörper, kommen hier zeitweilig zum Stillstand und dadurch in innigste Berührung mit der überall durchsickernden Flüssigkeit. Auf ihrem weiteren Wege durchdringen sie die über die Außenwand herabrieselnde Flüssigkeit. (D. R. P. 173612 vom 24. Februar 1905. H. Wiltisch, Homberg a. Rh.)



Gewinnung von Tonerde.

Bauxit wird mit einer Calciumverbindung unter Erwärmen behandelt, wodurch Calciumaluminat entsteht; auf dieses läßt man Natriumcarbonat zur Erzielung eines löslichen Natriumaluminates einwirken. Man filtriert dieses von dem unlöslichen Rückstand ab und fällt aus dem Filtrat durch Einleiten von Kohlensäure die Tonerde aus. (V. St. Amer.-Pat. 826 354 vom 17. Juli 1906 [2. Februar 1906]. *H. C. Pfeffer*, East St. Louis, Ill. und *The Pittsburgh Reduction Company*, New Kensington, Pa.)



Herstellung von Bleiacetaten aus Blei, Essigsäure und Luft.

In einen etwa 16 cbm großen Montejus *a*, welcher innen säurefest ausgekleidet ist, wird granuliertes Blei bis zu etwa $\frac{3}{4}$ der Höhe eingefüllt, und zwar auf Horden *b*. Sodann wird durch den Deckel *d* soviel Essigsäure eingefüllt, daß sie noch einige cm über dem Metall steht. Nachdem dann der Deckel *d* geschlossen ist, wird durch das durch den Deckel gehende Hartgummrohr *c* Luft in die Flüssigkeit eingedrückt. Die Auflösung beginnt sofort und ergibt bei 30000 kg Blei und 720 kg 80-proz. Essigsäure, verdünnt auf 8,8 cbm, in 3 Std. nahezu 3700 kg Bleizucker. Die Bleizuckerlösung wird durch das Rohr *e* herausgedrückt. Der Druck wird durch das Manometer *f* überwacht. Der Überdruck und der Stickstoff, gemischt mit etwas Essigsäuredämpfen, gehen durch das Ventil *g* ab. Das Verfahren arbeitet sehr schnell und kann durch Anwendung höheren Luftdrucks noch beschleunigt werden. Die mit dem Stickstoff entweichende Essigsäure kann man vollständig wiedergewinnen. (D. R. P. 173 521 v. 12. Juni 1904. *Gehr. Heyl & Co., G. m. b. H.*, u. *Dr. A. Wulter*, Charlottenburg.)

16. Erdöl. Spreng- und Zündwaren.

Über italisches Petroleum.

E. Graefe.

Das Vorkommen von Erdöl in Italien ist schon lange bekannt; so erwähnen schon *Dioskorides* und *Plinius* das Öl von Agrigentum. *Ariost* fand auf dem Berge Zibio (Modena) Erdöl, das als Heilmittel benutzt wurde. Das Rohöl von Amiano (Parma) wurde schon 1802 zur Straßenbeleuchtung in Genua verwendet. Verf. hat mehrere italienische Roh- und Brennöle untersucht und faßt nun sein Urteil dahin zusammen, daß sie ein vorzügliches Material zur Darstellung von Benzin und Leuchtölen darstellen. Sie sind sehr homogen zusammengesetzt und enthalten nur Spuren von über 300° siedenden Anteilen. Möglicherweise hängt das mit ihrem geologischen Vorkommen zusammen, da Tonsschichten und Silicate, durch die event. das Rohöl filtriert, sowohl entfärbend wie auch fraktionierend auf Rohöl wirken. Die färbenden und hochsiedenden, aber auch viskosen Teile werden von den Erden zurückgehalten. Deswegen wird sich auch kein Schmieröl aus den Rohölen darstellen lassen, und ebenso aussichtslos dürfte sich die Paraffingewinnung gestalten. Andererseits werden auch hinwieder die Kosten der chemischen Behandlung gering sein, da nur wenig ungesättigte Verbindungen im Öl sind. Die Raffinade ist ein gutes Brennöl, das ziemlich homogen zusammengesetzt ist und in dieser Beziehung den guten Handelsmarken von Ölen anderer Herkunft entspricht. Der Rückgang der Lichtstärke während der Brenndauer ist mäßig. Seinem Verhalten gegen Brom und Jod nach unterscheidet es sich scharf von dem amerikanischen Petroleum und schließt sich mehr den europäischen Ölen an. (Petroleum 1906, Bd. I, S. 745.)

Die Anwendung der kalten Fraktionierung bei der Untersuchung des Paraffins.

K. Charitschkow.

Verf. konstatiert, daß die von ihm ausgearbeitete Theorie der kalten Fraktionierung der Naphtha auch zur Trennung einer Reihe anderer Körper dienen kann. Ein Beispiel dafür wäre die von *Gräfe*¹⁾ ausgeführte Fraktionierung des Paraffins, hierbei zeigte es sich, daß die Natur des Lösungsmittels eine Rolle bei dem Ausgang der Fällung spielt. (Westnik shirow. 1906, Bd. 7, S. 80.)

Trennung von Gemischen flüssiger und fester schmelzbarer Stoffe, wie Öl und Stearin, Paraffin und dergl. in Filterpressen.

Die Trennung erfolgt unter Verwendung von dicht ineinander geführten Filterplatten. Die Filterplatten werden zunächst durch Einleiten einer Kühlflüssigkeit gekühlt. Sodann wird das paraffinhaltige Öl und dergl. mittels einer Füllpumpe oder unter hydrostatischem Druck eingebracht, wobei infolge der Kühlung das Paraffin völlig als fester Körper ausgeschieden wird. Durch den Druck der Flüssigkeit läuft das Öl sofort durch die Filtertücher und fließt durch Kanäle ab. Sind die Hohlräume ziemlich mit ausgeschiedenem Paraffin gefüllt, so wird letzteres ausgepreßt. Die Filterplatten werden dann behufs Schmelzens und Abfließens der Paraffinrückstände erwärmt. Man braucht bei diesem Verfahren weder für das Beschicken noch für das Entleeren der Preßkammern diese zu öffnen oder zu schließen, sodaß eine Berührung der bedienenden Person mit den Stoffen vermieden wird. (D. R. P. 173 129 vom 16. Februar 1904. *G. Wagner-Schmidt*, Wien.)

Imprägnieren von Laub- und Nadelhölzern mit Paraffin, Wachs und dergl., um sie für die Fabrikation von Sicherheitszündhölzern geeignet zu machen.

Das Holz wird in einer für seinen Verwendungszweck geeigneten Gestalt, z. B. als Draht oder dergl., mit einer Lösung von Paraffin, Wachs, Terpentinöl, Harzen oder dergl. in Wasser gekocht. Man erhält diese wässrige Lösung dadurch, daß man eine der genannten Substanzen in erhitztem Zustande zunächst mit Türkischrotöl oder anderen wasserlöslichen Ölen, Seifen oder dergl. zum Kochen erhitzt, und die dabei entstehende Emulsion in siedendem Wasser löst. Als besonders geeignet hat sich folgendes Verfahren erwiesen: 100 kg Paraffin werden in einem Kessel geschmolzen, worauf man 100 kg Türkischrotöl innig damit verrührt. Die entstandene Emulsion wird dann in 1000 l siedendes Wasser eingetragen und gut umgerührt. In diese Lösung trägt man schließlich das Holz ein, erhält sie einige Zeit im Sieden, nimmt dann das Holz heraus und trocknet es. (D. R. P. 173 428 vom 6. Januar 1904. *Holzwarenfabrik Rexroth-Lynen*, Michelstadt in Hessen.)

Herstellung von rauchlosem Pulver.

Die Pulverkörnchen werden in die Lösung von Mononitronaphthalin gelegt, bis sie sich damit vollgesogen und überzogen haben. Nach dem Entfernen aus der Lösung läßt man an der Luft in einem flüchtigen Lösungsmittel und dann durch Erhitzen bis auf 40–70° C. trocknen. (V. St. Amer. Pat. 825 168 vom 3. Juli 1906 [31. August 1905]. *W. J. Williams*, Philadelphia, Pa.)

17. Organische Präparate. Ätherische Öle.

Gewinnung von Holzalkohol.

Um aus rohem Holzessig Holzalkohol zu gewinnen, destilliert man von ersterem ein saures, alkoholhaltiges Produkt, in dem die ölartigen Verunreinigungen nicht löslich sind, ab und läßt es zur Abscheidung dieser einige Zeit stehen. Die überstehende klare Flüssigkeit wird abgossen, Alkali im Überschuß zugegeben, der sich bildende Niederschlag harziger Substanzen entfernt und die dekantierte Flüssigkeit refraktoriert zur Gewinnung eines konzentrierten Alkohols (über 80 Proz.), der sich leicht mit Wasser mischen läßt. (V. St. Amer.-Pat. 824 906 vom 3. Juli 1906 [13. September 1905]. *Ch. J. Cleveland* und *A. F. Anderson*, Rocky Ford, Colo.)

Gewinnung von Essigsäure.

Im Holzessig läßt man den Teer sich absetzen, neutralisiert mit Magnesia oder Magnesiumcarbonat und konzentriert dann die Lösung zwecks Abscheidung des Teers. Darauf wird zur Gewinnung von Essigsäure mit Schwefelsäure destilliert. Der Rückstand wird verkohlt und auf Epsomsalz weiter verarbeitet. Das möglicherweise vor der Destillation aus der Essigsäure auskristallisierende Magnesiumsulfat wird abgeschieden. (Engl. Pat. 6798 vom 31. März 1906. *J. R. Garroway*, Glasgow.)

Darstellung von Arylanthranilsäuren.

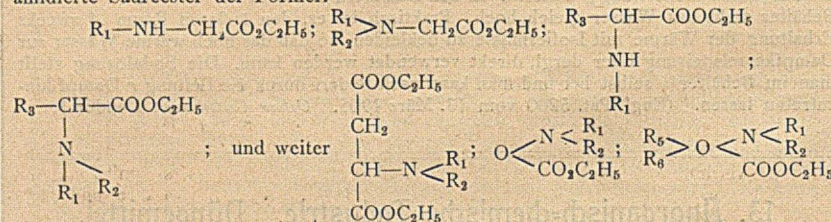
Es wurde die Beobachtung gemacht, daß man leicht zu Arylanthranilsäuren gelangt, wenn man die Anthranilsäure mit aromatischen Bromderivaten unter Verwendung von Kupfer als Katalysator behandelt. Die Kondensation kann durch Erhitzen der Komponenten, zweckmäßig unter Zusatz eines geeigneten Lösungs- oder Verdünnungsmittels, erfolgen. Beispielsweise werden 2 T. Anthranilsäure, 2 T. Kaliumcarbonat, 4 T. Brombenzol und 5–6 T. Amylalkohol unter Zusatz einer geringen Menge Cuprochlorid zum Sieden erhitzt. Die Masse färbt sich schwach bläulich. Nach zweistündigem Erhitzen werden die flüchtigen Bestandteile mittels Dampf abgelassen und aus der heißen filtrierten Lösung die Phenylanthranilsäure mit Salzsäure gefällt. Aus der neutralisierten Lauge kann man eine geringe Menge unverbraucher Anthranilsäure als Kupfersalz abscheiden. Die gewonnene Phenylanthranilsäure ist völlig rein und schmilzt bei 184°. Ersetzt man das Brombenzol durch 4 T. *p*-Bromanilin, so erhält man die *p*-Aminophenylanthranilsäure. (D. R. P. 173 523 vom 21. Februar 1905. *Fr. Dr. J. Goldberg*, Genf, und *Dr. Fr. Ullmann*, Charlottenburg.)

Darstellung von Alizarinsulfosäure.

Zu ihrer Darstellung läßt man auf Alizarin rauchende Schwefelsäure bei Gegenwart von Quecksilber einwirken. Sie wird charakterisiert durch die Stellung ihrer Sulfogruppe. Mit Kalium bildet sie ein karminrotes Salz, das sich mit dunkelroter Farbe in Wasser und augenblicklich in heißer Kaliumchloridlösung auflöst, wobei letztere Lösung in der Kälte erstarrt. Die wässrige Lösung des Kaliumsalzes gibt mit Kupfersulfat selbst bei starker Konzentration eine purpurrotgefärbte Lösung. (V. St. Amer.-Pat. 826 509 vom 17. Juli 1906 [18. Nov. 1904]. *M. Iljinsky*, Krefeld, und *R. Wedekind & Co.*, Ürdingen a. Rh.)

Darstellung von Aminalkoholen und deren Derivaten.

Neue, wenig bekannte oder bisher noch nicht dargestellte, für Parfümeriezwecke geeignete Aminalkohole werden erhalten, wenn man auf die Chlor-, Brom-, Jodhydrine der Alkohole ein fettes Amin in einem geeigneten Lösungsmittel einwirkt, die *Grignard*schen Organomagnesiumverbindungen auf gechlorte Säureester und auf die so erhaltenen Haloide fette Amine reagieren oder endlich die Organomagnesiumverbindungen mit Aminacetonen in Wechselwirkung treten läßt (vergl. franz. Pat. 339 131). Das vorliegende hiervon abweichende Verfahren besteht darin, *Grignard*s Lösungen auf amidierte Säureester der Formel:



einwirken zu lassen. Man versetzt z. B. die *Grignard*sche Lösung aus 2 Atomen Magnesium und 2 Mol. Phenylbromid mit 1 Mol. Äthylidimethylglykolat ((CH₃)₂=N-CH₂-COOC₂H₅), arbeitet in der für diese Körper bekannten Weise die Reaktionsmasse auf und reinigt die Base (CH₃)₂=N-CH₂-C < $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ OH \end{matrix}$, welche in Wasser leicht löslich ist und in

glänzenden langen Nadeln kristallisiert, Permanganat in saurer Lösung reduziert und mit Pikrinsäure ein in schönen gelben Nadeln kristallisierendes Pikrat liefert. Das Chlorhydrat bildet schöne Kristalle mit Gold- und Platinchlorid. Fügt man 1 Mol.

Dimethylaminodiphenyläthanol ((CH₃)₂<N-CH₂-C < $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ OH \end{matrix}$) zu 1 Mol. Benzoylchlorid

in Benzollösung, so scheidet sich in wenigen Sekunden das Chlorhydrat des Benzoylderivates ab, welches bei 175° schmilzt. (Franz. Pat. 361 471 vom 13. Mai 1905. *M. J. Roussel*, Frankreich.)

Gewinnung von Borneol.

Man läßt die ätherische Lösung einer geeigneten organischen Halogenverbindung auf Magnesium einwirken, gibt Pinhydrochlorid oder dergl. hinzu und leitet durch die ausfallende Pinhydrochloridmagnesiumverbindung Sauerstoff hindurch. Die so entstandene oxydierte Magnesiumverbindung wird dann durch verdünnte Säuren zersetzt und das ausfallende Borneol abgeschieden. (V. St. Amer.-Pat. 826 165 vom 17. Juli 1906 [4. Nov. 1905.] *A. Hesse* und *Chemische Fabrik auf Aktien* (vorm. *E. Schering*) Berlin.)

¹⁾ Rev. Fett- u. Harzind. 1906, Bd. 2, S. 31.

Darstellung von Pinenhaloidmagnesiumverbindungen.

Auf Magnesium läßt man zuerst eine ätherische Lösung irgend einer geeigneten organischen Halogenverbindung einwirken und setzt dann zu dem Gemisch eine Lösung von halogenwasserstoffsäurem Pinen (z. B. Pinenhydrochlorid); es bildet sich die gewünschte Pinenhaloidmagnesiumverbindung, die aus der Lösung abgeschieden und weiter behandelt wird. (V. St. Amer.-Pat. 826 166 vom 17. Juli 1906. [4. Nov. 1905.] A. Hesse, Berlin.)

19. Gärungsgewerbe.

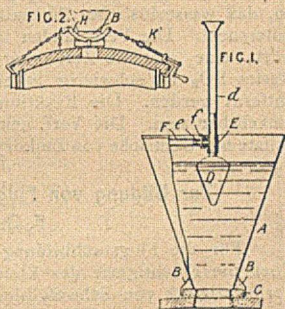
Benutzung und Herstellung typischer

Weichwässer zwecks Herstellung bestimmter Malztypen, die zur Erzeugung (Nachahmung) edler Biere, z. B. Münchener, dienen sollen.

Wesentlich für die Nachahmung von Münchener oder Pilsener Bier ist, daß man das zur Malzfabrikation erforderliche Weichwasser dem betreffenden Originalwasser — Münchener, Pilsener oder dergl. — möglichst ähnlich macht, und zwar ist maßgebend für den Typus jener Wasser ihr größerer oder geringerer G-halt an Carbonaten oder Bicarbonaten der alkalischen Erden. Um die hiernach dem Wasser eventuell zuzusetzenden Carbonatlösungen zu erhalten, wird beispielsweise Kohlensäure unter erhöhtem Drucke in Wasser gelöst, worauf man das Wasser durch Kolonnen oder Bottiche leitet, die angefüllt sind mit Stücken von Marmor, Aragonit, Dolomit, Magnesit oder mit Industrieprodukten, welche Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat oder beides enthalten. Das kohlensäure Wasser löst die Carbonate unter Bildung der löslichen Bicarbonate. Will man aus dem so gewonnenen Malze ein Bier von entsprechendem Typus brauen, so muß man auch das zum Brauen erforderliche Wasser dem beim Brauen des echten Bieres benutzten Wasser möglichst ähnlich machen. (D. R. P. 173 475 vom 23. November 1904. H. Seyffert, St. Petersburg.)

Vorrichtung zum Klären von Bier im Fasse.

Der Apparat hierzu besteht in einem Trichter *A*, der unten eine Dichtungsscheibe *C* aus Kautschuk und einen Metallring *B* trägt, der über dem Spundloch durch den Bügel *H* (siehe Fig. 2) festgehalten wird. Dieser ruht auf an dem Ring *B* hervorstehenden Ansätzen und wird seitwärts durch zwei Ketten gehalten, die durch das Gewinde *K* beliebig verkürzt werden können. Bei der Verwendung ist der Trichter durch den hohlen Pfropfen *D* geschlossen, um das angewandte Klärmittel zurückzuhalten. Am Pfropfen *D* ist oben ein hohles Rohr *d*, das durch Anfüllen mit Flüssigkeit diesen zum Untertauchen bringt. Das Rohr *d* gleitet in der Bahn *E* auf und ab, die durch den seitlichen Ansatz *e* und den Bolzen *f* mit dem an der Trichterwand befestigten Halter *F* in Verbindung steht. (Engl. Pat. 6923 vom 1. April 1905. A. Cheesman, Edmonton, und E. C. Phipps, Walthamstow, England.)



Denaturierungsmittel für Spiritus aus Exkrementen, insbesondere von Schafen.

Die Exkremente werden von der Streu befreit und zerkleinert, sodann in einem luftdicht verschlossenen Behälter mit Wasser versetzt und einige Zeit stehen gelassen. Die abgezogene Flüssigkeit wird filtriert oder destilliert. Beide Produkte können als Denaturierungsmittel dem Spiritus zugesetzt werden. Sie erteilen dem Spiritus einen moderig stinkenden Geruch und widerlich bitteren Geschmack, und können ihm nicht mehr entzogen werden. (D. R. P. 172 951 v. 31. August 1905. J. Kluge, Görlitz.)

Die Bedeutung und die Umwandlungen der eiweißartigen Stoffe, von der Mälzung bis zur Gärung. G. van der Stichele. (Letterson Brewing, Juli 1906, nach Le Petit Journal du Brasseur.)

23. Farbstoffe und Körperfarben.

Neuer *o*-Oxyazofarbstoff.

Dieser neue *o*-Oxyazofarbstoff, dessen Natriumsalz die Formel: $C_6H_4 \begin{cases} (1) OH \\ (2) -N=N-(2) C_{10}H_7 \end{cases} \begin{cases} (1) OH \\ (2) SO_3Na \\ (3) SO_3Na \end{cases}$ besitzt, ist ein rötlich graues, in Wasser mit roter Farbe lösliches Pulver, das durch Zusatz von Natriumcarbonat blauer wird, während verdünnte Salzsäure ohne Einwirkung bleibt. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure zersetzt es sich in *o*-Amidophenol und Amidochromotropsäure und färbt Wolle im sauren Bade fuchsinrot. Als Chromlack gibt der Farbstoff blaue Töne. (V. St. Amer. Pat. 826 279 v. 17. Juli 1906 [4. August 1905]. F. Schmidt, K. Schirmacher und Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.)

In den Patenten Nr. 826 280, 826 281 und 826 282 werden Chlor- und Methyl-derivate des obigen Farbstoffs beschrieben.

Grüner Anthracenfarbstoff.

Dieser entsteht durch Behandeln von Dinitroanthrantrufindisulfosäure mit Alkalisulfiden in neutraler Lösung; er ist nach dem Trocknen und Pulvern in Form seines Natriumsalzes ein dunkelgrünes, in heißem angesäuertem Wasser mit grüner Farbe lösliches Pulver, das dagegen in verdünnter Ätznatronlösung nur äußerst schwer löslich ist. In konzentrierter Schwefelsäure endlich löst es sich mit gelbrotem Farbton, der durch Zusatz von Borsäure in Blaurot übergeht. (V. St. Amer.-Pat. 826 750 vom 24. Juli 1906 [23. Dezember 1905]. R. E. Schmidt, Elberfeld und Farbenfabriken of Elberfeld Co., New York.)

Darstellung roter Lacke.

Im Hauptpatente 297 330 ist die Darstellung des Litholrots R (α -Naphthylamin-sulfosäure \rightarrow β -Naphthol) insoweit beschrieben, als die Präparierung des Lackes in Lösung bzw. wässriger Suspension erfolgt. Die Darstellung läßt sich nach vorliegendem Zusatzpatent auch auf trockenem Wege erreichen, indem man zu dem trocknen, mit dem Substrat vermischten Farbstoff das fragliche Metallsalz unter Zusatz ganz geringfügiger Mengen Wasser oder Alkohol hinzufügt. Beispielsweise werden 100 kg

Schwerspat mit 5 kg Litholrot zusammen gemahlen und nach und nach mit einer Lösung von 2,6 kg Chlorbaryum in ungefähr 7 l Wasser benetzt. Der so gewonnene Lack kann direkt Verwendung finden. Mit gleichem Ergebnis kann man auch die freie Farbstoffsäure mit Carbonaten, Oxyden oder Metallhydroxyden in Reaktion bringen. Oder man mahlt 50 kg Schwermetall mit 3 kg freier Farbstoffsäure und 0,85 Kreide zusammen, gibt hierauf etwa 2 l Wasser hinzu und mahlt noch einige Zeit weiter. (I. Zusatz vom 18. Januar 1906 zum franz. Pat. 297 330. Badische Anilin- und Soda-Fabrik.)

Herstellung von Bleiweiß.

Das Verfahren gestattet die Herstellung von Bleiweiß in kontinuierlichem Betriebe. In einem mit dem Vorrats- oder Produktionsbehälter der Bleisalzlösung verbundenen Rohr ist ein Injektor eingebaut, welcher an eine unter Druck stehende Kohlensäurequelle angeschlossen ist. Wird durch den Injektor Kohlensäure eingeleitet, so findet in dem Rohr eine Mischung der Bleisalzlösung mit der Kohlensäure und eine Fällung des Bleiweißes statt, während gleichzeitig durch die Kohlensäure eine Strömung des Flüssigkeitsinhalts im Rohr bewirkt bzw. eine bestehende befördert wird. Am anderen Ende des Rohres tritt dabei ein Gemisch von essigsaurer Flüssigkeit, Bleiweiß und überschüssiger Kohlensäure aus, welches direkt zu den Filterpressen geleitet werden kann. Schaltet man ein geschlossenes Gefäß ein, so kann man auch von hier zunächst den Überschuß der Kohlensäure zum Zweck der Wiedergewinnung abführen, während man die Bleiweißpaste zu den Filtern führt. Zur Beförderung der Mischung zwischen Gas und Flüssigkeit können mehrere, das Gas in feine Bläschen zerlegende Düsen verwendet werden, auch können in das Rohr Widerstände, wie Siebe, Stege oder dergl., eingeschaltet werden. (D. R. P. 173 105 vom 3. November 1904. Gebr. Heyl & Co. G. m. b. H. und Dr. A. Wultze, Charlottenburg.)

24. Färberei. Anstriche. Imprägnierung. Klebmittel.

Färbeverfahren mittels Sulfifarben.

Das Verfahren besteht darin, daß die Färbungen unter Zusatz von Salzen organischer Säuren, welche reduzierende Eigenschaften besitzen, wie z. B. Ameisensäure, Milchsäure usw. hergestellt werden. Derartige Zusätze erhöhen die Affinität zur Baumwollfaser ganz bedeutend und beheben den schädlichen Einfluß der Sulfifarben auf die Faser vollständig, so daß sehr gleichmäßige Färbungen auf Seide, Halbseide, Halbwole oder anderen gemischten Geweben ohne Schwächung der Ware hergestellt werden können. Beispielsweise löst man 1,6 kg Katigenschwarz TG und 2,4 kg kristallisiertes Schwefelnatrium in Wasser, verdünnt auf 200 l Wasser, gibt 4 kg Kochsalz, 0,6 kg Soda und 1,2 kg Milchsäure hinzu. Man färbt hierin 10 kg Halbwole bei 60° 1 Std. Nach beendeter Färbung wird gespült und mit verdünnter Essigsäure nachbehandelt. Für Halbseide geht man mit der Temperatur auf 90°. Oder man löst 1 kg Katigentiefblau R extra und 2 kg Schwefelnatrium in Wasser, bringt auf 200 l, fügt 4 kg Kochsalz, 0,1 kg Soda und 0,4 kg Ameisensäure (90 Proz.) hinzu und färbt damit 10 kg Shappe-seide, spült mit Wasser und behandelt mit Essigsäure. (Franz. Pat. 363 028 vom 6. Februar 1906. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.)

Verfahren zum Färben von Fäden oder Geweben aus Acetylzellulose.

Die Tatsache, daß Acetylzellulose sich mit künstlichen Farbstoffen nicht färben läßt, hat deren Anwendung bisher verhindert. Dieser Übelstand wird dadurch beseitigt, daß man ein gemischtes Färbebad verwendet, d. h. ein Gemisch aus Wasser und einem anderen geeigneten Lösungsmittel wie Methyl-Äthylalkohol. Während z. B. Methylblau sowohl in wässriger als auch in alkoholischer Lösung Acetylzellulose nur wenig anfärbt, wird in wässrig-alkoholischer Lösung eine tiefe, kräftige Färbung erzielt. Man verfährt beispielsweise folgendermaßen: Man löst 0,2 T. Fuchsin in einer Mischung aus 50 T. Wasser und 50 T. Aceton, gibt 2 T. Kunstseide (Acetylzellulose) hinzu und färbt während 1/2—1 Std. in üblicher Weise, wäscht hierauf sorgfältig, preßt und trocknet bei 80—100°. Oder man löst in 50 T. Wasser und 50 T. Alkohol 1 T. Naphtolgelb und färbt darin bei 70° 1 Std. lang 2 T. Kunstseide, wobei eine tiefe Naphtolgelbfärbung erhalten wird. (Franz. Pat. 362 721 vom 26. Januar 1906. Akt.-Ges. für Anilinfabrikation.)

Verbesserung beim Indigodrucken.

Vor dem Drucken mit Indigo flatscht man die pflanzlichen Gewebe mit einer Maltoselösung. Das rohe Produkt bzw. die Lösung erhält man durch Behandeln von Stärkebrei mit Malzextrakt oder einer anderen Diastase enthaltenden Masse. Z. B. verkocht man Weizen- oder Reistärkeabfälle mit Wasser zu einem Brei und setzt bei einer Temperatur von 60—70° C. »Diastofor« oder Malzextrakt hinzu unter Beibehaltung dieser Temperatur, bis alle Stärke konvertiert ist. Diese Lösung bringt man auf ein spezifisches Gewicht von 1,052 und flatscht damit die Gewebe. (Engl. Pat. 6495 vom 27. März 1905. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.)

Mustern von geschnittenen Florgeweben.

Die gerauhten Waren werden in einer Druckmaschine auf der Florseite mustergemäß mit einem dicken Gummi oder Kleister bedruckt, welcher nachher getrocknet wird. Hierauf werden die durch den Druck nicht verklebten Florstellen durch Sengen gekürzt, wozu man zweckmäßig eine von innen aus erhitzte Platte oder Walze aus Kupfer benutzt, an der das Gewebestück entlang geführt wird. Hierauf wird das Gewebestück gewaschen, um den Gummi zu entfernen und die verklebten Stellen wieder aufzurichten. Darauf wird das Gewebe in gewünschter Weise weiter behandelt. (D. R. P. 173 190 vom 5. Oktober 1904. O. St. Leger Davies, Castleton, England.)

Färben von Hölzern.

Das Verfahren, Holz in der ganzen Masse zu färben, es zugleich unverbrennlich und widerstandsfähig zu machen, besteht darin, daß die Hölzer zunächst der Einwirkung von Dampf zwecks Zerstörung schädlicher albuminoider Stoffe ausgesetzt, dann nacheinander mit den chemischen Stoffen, welche in dem Holze selbst die Farbe erzeugen, imprägniert werden. Beispielsweise wird zur Erzielung eines Rotbrauns 150 g Kalium-sulfocyanid in 50 l reinem, heißen Wasser gelöst und damit das Holz durchtränkt; 6—8 Std. danach bringt man das Holz in eine Auflösung von 140 g Eisenchlorid in der gleichen Menge Wasser wie oben. Um intensivere Färbungen herzustellen, verstärkt man die Konzentration der Eisenlösung in entsprechendem Maße. Ein schönes Blaugrau wird erhalten unter Verwendung von Pyrogallussäure und Eisensalz, ein schönes klares Blau mittels Kaliumferrocyanid und Eisensulfat. Nach der vorgeschlagenen Arbeitsweise wird weiter der Vorteil erreicht, daß außer der Färbung gleichzeitig eine vollständige Trocknung der Hölzer erzielt wird. (Franz. Pat. 362 997 vom 5. Febr. 1906. M. Grünhut.)

25. Eisen.

Erzeugung von Eisenschwamm durch mittelbare Erhitzung eines Gemenges von Eisenerz und Kohle.

Die Erzeugung des Eisenschwammes erfolgt hier durch mittelbare, mittels Verbrennung eines Gemenges von Gas und Luft bewirkte Erhitzung eines Gemenges von Eisenerz und Kohle, gegebenenfalls unter Sättigung des erhaltenen Eisenschwammes mittels indifferenten Gase zur Vermeidung der Oxydation. Das neue besteht darin, daß der Eisenschwamm vor dem Ausbringen im unteren Teile des Ofens durch die kalte Verbrennungsluft oder durch die zur Beheizung des Ofens dienenden Gase gekühlt wird, um gleichzeitig eine Vorwärmung der Luft oder des Heizgases zu bewirken. Findet die Kühlung des Eisenschwammes mittels des Heizgases statt, so wird das Heizgas im Kühlraum des Ofens vor seiner Mischung mit Luft unter Vermittlung durchlöcherter Rohre in unmittelbare Berührung mit dem heißen Eisenschwamm gebracht, sodaß ein Teil aufgesaugt werden kann. Die durch Erhitzung des Gemenges von Erz und Kohle gebildeten Reaktionsgase werden mittels im Ofenschacht eingebauter, an der Unterseite geschlitzter Rohre aufgefangen und fortgeleitet. Findet die Kühlung des Eisenschwammes mittels Luft statt, so wird die Luft durch allseitig geschlossene Rohre hindurchgeführt, welche den Kühlraum durchsetzen. (D. R. P. 173244 vom 1. April 1903. G. Gröndal, Djursholm in Schweden.)

Brikettieren mulmiger Eisenerze durch Einbinden mit einer Wasserglaslösung.

Während nach dem Hauptpatent Nr. 163465¹⁾ die Erze mit einer 2-proz. heißen Wasserglaslösung gemischt und nach der Formgebung bei höherer Temperatur gehärtet werden, werden die Erze nach vorliegendem Zusatzpatent nur mit 0,1 Proz. Wasserglas vermischt, geformt und an der Luft getrocknet. Die Briketts eignen sich auch in diesem Zustande für die Verarbeitung in Schmelzöfen. (D. R. P. 172513 vom 16. November 1904; Zus. zum Pat. 163465. Th. Rouse und H. Cohn, London.)

Heskett-Moore-Prozeß zur direkten Stahlerzeugung.

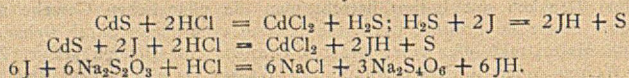
D. H. Ross.

Der Heskett-Moore-Prozeß ist ein Verfahren zur unmittelbaren Eisen- und Stahlerzeugung aus Eisenerzen. Die letzteren werden in gewöhnlicher Weise oder auf magnetischem Wege angereichert. Das Eisenoxid gelangt in drehbare mit den abziehenden Gasen des folgenden Prozesses geheizte Zylinder und wird hier auf Rotglut gebracht. In einem zweiten Zylinder gelangen die so vorbereiteten Erze mit den Reduktionsgasen in Berührung und es wird Eisenschwamm gebildet, der dann in einem Schmelzofen in Stahl verwandelt oder in einem Drehofen zu Schweißisen weiter verarbeitet wird. Der ganze Prozeß verläuft selbsttätig. Die Kosten für den Bau einer derartigen Anlage sollen weniger als $\frac{1}{4}$ der Kosten einer gewöhnlichen Schmelzanlage von gleicher Leistungsfähigkeit betragen. Zur Verarbeitung nach dem beschriebenen Verfahren eignet sich jedes beliebige Erz; ganz besondere Bedeutung aber hat der Heskett-Moore-Prozeß für die ungeheuren Lager von Eisensand in Neu-Seeland. Wie Verf. bemerkt, sind in Melbourne diesbezügliche Versuche mit Erfolg ausgeführt worden. (The Iron Trade Review. 1906, Bd. 39, S. 19.)

Zur Bestimmung des Schwefels im Eisen mit besonderer Berücksichtigung des maßanalytischen Verfahrens.

C. Reinhardt.

Verf. bespricht zuerst die gewichtsanalytische Methode, die zwar auch mit der Kupferchloridmethode von Meimcke übereinstimmende Resultate gab, die aber an Bequemlichkeit bei gleicher Genauigkeit von der maßanalytischen Methode übertroffen wird. Er macht wieder darauf aufmerksam, daß zur vollständigen Zerlegung des Roheisens eine Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 erforderlich ist, andernfalls bleibt Schwefel im Rückstande; die Einschaltung eines Glührohres ist nicht erforderlich. Man zersetzt 5 g Roheisen oder 10 g Stahl mit 100 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19, die entwickelten Gase werden in 100 ccm ammoniakalischer Kadmiumacetatlösung aufgefangen, das Kadmiumsulfid abfiltriert, dieses mit einem Überschuß von gemener Jodlösung unter Zusatz von Salzsäure behandelt und der Jodüberschuß mit Thiosulfat zurücktitriert.



Die Apparatur besteht aus einem Wasserstoffentwicklungsapparat, einer mit alkalischer Bleilösung beschickten Waschflasche, einem leeren U-Rohr, einem $\frac{3}{4}$ l fassenden Erlenmeyerkolben, der als Entwicklungsgefäß dient, mit einem Scheidetrichter mit seitlichem Ansatz, und einem Kondensationskugelrohr versehen ist. Das Absorptionskölchen faßt 100 ccm Kadmiumlösung, dahinter folgt noch ein Kontrollzylinder mit Kadmiumlösung. Kadmiumlösung: 20 g Acetat in 1000 ccm 10-proz. Ammoniak; Jodlösung 5 g in 1 l, Thiosulfat 25 g in 1 l. Essigsäure Bleilösung: 50 g Bleiacetat 500 g Wasser, 10 ccm 50-proz. Essigsäure. Alkalische Bleilösung: 100 ccm saure Bleilösung mit 150 ccm Natronlauge versetzt. Jod wird dann gegen das Thiosulfat eingestellt und der Gehalt der Jodlösung mit einem Eisen von bekanntem Schwefelgehalte oder jodometrisch bestimmt. Nach des Verf. Versuchen gaben Bichromat, Permanganat und Bijodat übereinstimmende Resultate bei der Einstellung. Es ist nicht empfehlenswert, die Kadmiumlösung ohne Filtration zu titrieren, da die absorbierten Kohlenwasserstoffe nicht indifferent gegen Jodlösung sind. (Stahl u. Eisen 1906, Bd. 26, S. 799.)

Die Bedeutung der Chemie für die Eisengleßerei.

M. Orthly.

Verf. bringt eine große Menge neues Analysenmaterial, mit dem er nachweist, wie nötig für eine Gießerei die chemische Untersuchung ist. Er zeigt zunächst, wie auch bei ein und demselben Hochofen bei gleichen Erzen, Koks und Zuschlägen die Zusammensetzung des abgestochenen Eisens durchaus nicht dieselbe zu sein braucht. Schon die Gehaltsunterschiede der einzelnen Masselbetten sind beträchtlich (Si 0,29 bis 0,53 Proz., Mn 0,02—0,21 Proz., P 0,001—0,020 Proz., S 0,004—0,031 Proz., C 0,05 bis 0,08 Proz.). Noch schlimmer als die Verschiedenheit bei ein und demselben Abstich sind die Unterschiede bei aufeinanderfolgenden Abstichen, hierbei ändert sich namentlich der Siliziumgehalt sehr stark. Weiter zeigt der Verf. den Unterschied von 20 aufeinanderfolgenden Lieferungen ein und desselben Hochofenwerks und beleuchtet, was für Güsse aus solchen Gattierungen statt der erwarteten entstehen. Zum Schluß gibt er noch die Kosten für Einrichtung und Unterhaltung eines Laboratoriums an. (Metallurgie 1906, Bd. 3, S. 446.)

26. Metalle.

Zur Frage der Flüchtigkeit der Zinkblende.

F. O. Doeltz und C. A. Graumann.

Nach verschiedenen Autoren ist Schwefelzink bei Weißglut nicht oder nur unmerklich verdampfbar. Die Verf. erhitzten spanische durchsichtige Blende bei 1000° in Stickstoff, in $\frac{1}{2}$ Std. gingen nur 0,36 bzw. 0,46 Proz. weg. Bei Versuchen bei 1100 und 1200° wurden Ansätze von Schwefelzinkkristallen im Rohre beobachtet. (Metallurgie 1906, Bd. 3, S. 442.)

Zur Destillation der gerösteten Zinkblende und zum Brennen des Galfmeis.

F. O. Doeltz und C. A. Graumann.

Die Verf. stellen Versuche über die Reaktion $\text{ZnO} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{ZnCO}_3$ an. Zunächst machen sie einige Beobachtungen über die Aufnahme von Kohlensäure durch Zinkoxyd. Die vorher in verschiedener Weise behandelten Proben wurden 9 Tage lang der Einwirkung der Kohlensäure ausgesetzt, dann geglüht, die Kohlensäure ausgetrieben und in Barytwasser aufgefangen. An der Luft gelagertes Zinkoxyd nahm nur 0,36 bis 0,43 Proz. auf, bei 1000° geglühtes ZnO in der CO₂-Atmosphäre 0,077, bei 100° getrocknetes 1,33—1,60, nicht geglüht und nicht getrocknetes 1,92—2,42, geglühtes und angefeuchtetes 19,77—28,37, ohne Glühen angefeuchtetes 14,5—33,84 Proz., während ZnCO₃ 35,1 Proz. CO₂ enthielt. Andererseits läßt sich die Kohlensäure aus Zinkcarbonat leicht austreiben, schon bei 137° ist die Zerlegung nachweisbar; zur vollständigen Zerlegung ist jedoch anhaltendes Glühen nötig. Die Verf. vermuten, daß geröstete Zinkblende beim Liegen CO₂ aufnimmt und daß das so entstandene Zinkcarbonat beim Destillationsprozeß günstig auflockernd wirke. (Metallurgie 1906, Bd. 3, S. 443.)

Zur Zerlegung und Bildung von Zinksulfat beim Rösten der Zinkblende.

F. O. Doeltz und C. A. Graumann.

Beim Rösten von Zinkblende arbeitet man auf Zinkoxyd und sucht das entstehende Zinksulfat zu zerlegen. Dagegen röstet man auf dem Unterharz blendehaltige Bleierze so, daß wasserlösliches Zinksulfat entsteht. H. O. Hofman hat diesen Gegenstand schon untersucht. Die Verf. fanden in Übereinstimmung mit Hofman, daß von 700° an aufwärts eine schnelle Zerlegung des Zinksulfates eintritt; die Entfernung des letzten Restes SO₃ ist schwierig in einem engen Raume, aus dem die Dämpfe nicht rasch entfernt werden. Die Reaktion kann sogar in solchen Fällen bei 800 und 900° noch umkehrbar sein. Die Verf. nehmen ebenfalls mit Hofman an, daß die basischen Zinksulfate nur Gemische von Zinkoxyd und Zinksulfat sind. (Metallurgie 1906, Bd. 3, S. 445.)

Zur Bildung von Flugstaub und Ofenbruch im Bleihüttenbetriebe.

F. O. Doeltz und C. A. Graumann.

Für die Flugstaubbildung kommen das Bleioxyd und der Bleiglanz in Betracht. Über die Flüchtigkeit des Bleioxyds haben die Verf. schon berichtet¹⁾. Versuche der Verflüchtigung von Schwefelblei im Stickstoffstrom ergaben bei 860° 18 Proz. Verlust, bei 950° 45 Proz. Schwefelblei verdampft schneller wie Bleioxyd. Tritt Sauerstoff hinzu, so bildet sich Bleioxyd und Bleisulfat, die aufeinander unter Bildung von metall. Blei und schwefeliger Säure einwirken. Bleisulfat ist nur wenig flüchtig. Bei 800° war keine sichere Abnahme zu finden, bei 900° betrug der Verlust 0,36 Proz., bei 1000° 14,3 Proz., wobei bereits eine Zerlegung eintritt. Die Bleiglanzadern im Mauerwerk können durch Sublimation entstanden sein. Das in den Flugstaubkanälen vorhandene Bleisulfat ist in der Hauptsache nachträglich aus PbO und SO₂ oder auch aus PbS und O entstanden. (Metallurgie 1906, Bd. 3, S. 441.)

Die Daly-West-Aufbereitungsanlage, Park-City, Utah.

Diese Aufbereitungsanlage bietet deshalb besonderes Interesse, weil F. W. Sherman hier ein besonderes System zur Anwendung bringt, bei welchem man mit sehr wenig Wasser auskommt. Dabei werden die Abgänge wenigstens einmal noch in Behandlung genommen. Sherman hat auch ein System von Klassiertanks erfunden. Die Mittelprodukte werden ebenfalls alle wieder aufbereitet. Es geht nur soviel Wasser aus der Aufbereitung fort, als zum Wegführen der Abgänge nötig ist. Die Anlage verarbeitet täglich 400 T. Erz, läßt aber in der Minute nur 180 l Wasser weg, während in derselben Zeit 1575 l in dem System in Bewegung sind. Sherman erreicht mit dieser Methode ein Ausbringen von 95 Proz. Blei, 75—80 Proz. Silber und 50 Proz. Zink bei Erzen, welche 4,5 Proz. Blei, 340 g Silber und 5,2 Proz. Zink enthalten. Das verlorene Silber geht in der Zinkblende und im Chlor Silber fort. Die Sherman'schen Apparaterverbesserungen betreffen die Huntington-Mühle, den Hooperschen Schlammapparat, weiter benutzt Sherman einen eigenen Klassierapparat. Die Konzentrate der Daly-West-Anlage enthalten 30 Proz. Blei, 15 Proz. Zink, 6—7 Proz. Eisen, 1500 g Silber und 14 Proz. Kieselsäure. Die Konzentration ist ungefähr 7 zu 1. Die Abgänge enthalten noch 60—90 g Silber, 0,3 Proz. Blei und 2 Proz. Zink. (Eng. and Min. Journ. 1906, Bd. 82, S. 53.)

Die Kupfergruben und die elektrolytische Kupferhütte in Miedzianka.

W. Stoeger.

Miedzianka ist ein kahler Berggrücken in Russisch-Polen, 10 km nördlich von Krakau. Vor einigen Jahren haben die Gebr. Laszcynski dort einige Erzadern gefunden. Die Erze bestehen aus derbem Kupferglanz, welcher meist verwittert ist und den an der Oberfläche Kupfercarbonate bedecken. Kupferkies kommt selten vor; die Gangart ist Kalkspat. Im Mittel hält das Erz 50 Proz. Kupfer, das ärmere 16—20 Proz. Sehr eigenartig ist die Gewinnung des Kupfers. Die Erze gelangen in 2 Walzenstühle, werden darin zerkleinert und gehen zur Röstung. Diese wird so geleitet, daß ein Gemisch von Kupfersulfat und Kupferoxyd entsteht. Um dies auf einfache und billige Weise zu erreichen, bringt Laszcynski die Erze mit 5 Proz. feuchtem Lehm in Ziegelform und trocknet diese Briketts durch Abwärme des Röstofens vor. Der Röstofen ist ein sehr einfacher Schachtofen mit einer seitlichen, in halber Höhe angebrachten Feuerung, welcher unten 2 Ziehöffnungen hat, durch welche der Luftzutritt erfolgt und geregelt wird. Die Briketts sind sehr porös. Sie werden nach dem Rösten gemahlen, mit Schwefelsäure, welche durch die Elektrolyse entsteht, behandelt, die entstandene Kupferlösung wird filtriert und in die Zersetzungsgäße gebracht. Man elektrolysiert mit unlöslichen Anoden aus Bleiblech, der Elektrolyt wird durch Holzrührer in Bewegung gehalten. Die Lauge enthält etwa 5 Proz. Kupfer und 1 Proz. freie Schwefelsäure, man entkuppert bis auf $\frac{1}{2}$ —I Proz. und verwendet diese Lauge wieder zur Extraktion. Die Stromdichte beträgt 1 Amp./qdm, die Spannung 2,5 V. am Bade, in 1 Amp.-Std. wird 1,1 g Kupfer niedergeschlagen. Man elektrolysiert etwa 1 Monat, bis die Kathoden 20—30 mm stark sind. Das Kathodenkupfer soll sehr rein sein. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1906, Bd. 54, S. 387.)

¹⁾ Chem.-Ztg. 1905, S. 1132.¹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1906, S. 230.