

Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 8. September 1906.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ Nr. 72.)

Nr. 30. Jahrgang XXX.

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

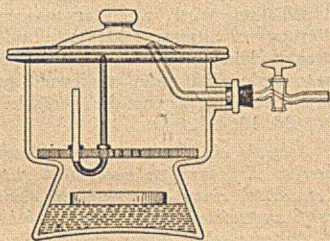
Abdruck dieser Original-Exzerpte ist nur mit Angabe der Quelle „Chemiker-Zeitung, Repertorium“ gestattet (Gesetz vom 19. Juni 1901).

1. Laboratorium. Allgemeine Analyse.

Erzielung hoher Vakua im Scheiblerschen Exsikkator.

H. C. Gore.

Die Scheiblersche Form des Exsikkators ist nach den Versuchen des Verf. bedeutend brauchbarer als die Hempelsche, da die Schwefelsäure sich am Boden des Apparates in einer Schale befindet. In diesem Falle ist die Einrichtung des Apparates zur Verwendung bei der Äther-Schwefelsäuremethode nach *Benedict* und *Manning*¹⁾ die untenstehende. In den Scheibler-Apparat von 20 cm Durchmesser geht durch einen Gummistopfen ein Glasrohr bis dicht unter den Deckel, das außen einen gut schließenden Hahn trägt. (Der Stopfen ist vor dem Gebrauch mit einem chloroformgetränkten Lappchen abgerieben worden und mit einer Vaselin-Bienenwachsmischung bestrichen, womit auch die Haftflächen des Deckels eingefettet werden.) Ferner befindet sich darin ein U-förmig gebogenes Manometer und unten eine Petrischale von 10 cm Durchmesser mit 200 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Bei der Verbindung mit dem Rezipienten schaltet man praktisch 2 Flaschen ein, eine als Sicherheitsflasche für mögliches Zurücksaugen und die andere, mit Wasser gefüllte, zur Beobachtung des Gasausströmens. Nach Zusatz von 20 bis 25 ccm Äther zur Petrischale wird die Luftpumpe angestellt. Nach dem ersten heftigen Gasstrom folgt ein schneller, gleichmäßiger Gasstrom bis zur Verdampfung alles Äthers, worauf der Hahn geschlossen wird. Entweder bleibt der Apparat ruhig stehen, bis das Quecksilber ein Minimum von etwa 1 mm erreicht hat, oder der Apparat wird geschwenkt, so daß immer eine neue Schwefelsäurefläche mit den Ätherdämpfen in Berührung kommt; hierbei wird in kürzester Zeit ein besonders hohes Vakuum erzielt. Dies ist jedoch bei stark wasserhaltigen Substanzen, z. B. bei Kartoffelstärke, wegen des Umherspritzens derselben nicht zu empfehlen; in einem solchen Falle — die Stärke enthielt 11 Proz. H₂O — spritzte dieselbe im ganzen Exsikkator mit großer Kraft umher. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1906, Bd. 28, S. 834.)



Anwendung des Platinthermometers bei kalorimetrischen Messungen.

W. Jaeger und H. von Steinwehr.

Die Verf. hatten schon früher ein für kalorimetrische Messungen bestimmtes Platinthermometer beschrieben, welches die Genauigkeit der Wärmemessungen, der durch die Eigenschaften des Quecksilberthermometers eine Grenze gezogen war, wesentlich erhöhen sollte. Sie haben seitdem einige technische Mängel, die dem Apparate noch anhafteten, beseitigt und beschreiben ihn unter Zufügung einer Abbildung in seiner ihm nunmehr gegebenen Gestalt. Mit dem Platinthermometer sollen nur die Temperaturänderungen der Vor- und Nachperiode gemessen werden, zur Bestimmung der Temperaturen während der Hauptperiode reicht das Quecksilberthermometer aus. Die beigegebenen graphischen Darstellungen lassen erkennen, daß das angestrebte Ziel, eine Temperaturdifferenz von 1° auf 0,0001° zu bestimmen, wohl erreicht war. Die Beobachtungsfehler bleiben weit unter 0,001°. (Ztschr. Instrumentenk. 1906, Bd. 26, S. 237.)

3. Anorganische Chemie. Mineralogie.

Zink und Arsen.

K. Friedrich und A. Leroux.

Die Verf. stellten aus Zink und Arsen, ausgehend von einer arsenreichen Legierung, eine Menge Legierungen her, welche für die Schmelzpunktbestimmungen benutzt wurden. Im allgemeinen zeigen die Zinkarsenlegierungen große Neigung zum Segern. Das Schmelzdiagramm besteht aus einer Geraden und einer Kurve. Die bei 419° liegende Gerade entspricht der Ausscheidung von reinem Zink, die Kurve entspricht aber wahrscheinlich nicht der Ausscheidung von Arsen, sondern einer Zinkverbindung, oder von Mischkristallen von Zink und Arsen. Die Kurve besitzt nirgends ein Maximum, die Horizontale nirgends eine Unterbrechung. Die bei den unteren Haltepunkten beobachteten Zeiten der Kristallisation nehmen mit steigendem Arsengehalt gleichmäßig ab; es können also in dem untersuchten Konzentrationsintervall (0–16 Proz. As) Verbindungen von Zink und Arsen nicht abgeschieden werden. Der Siedepunkt des Zinkes wurde dabei zu 902° gefunden. (Metallurgie 1906, Bd. 3, S. 477.)

Das ultraviolette Spektrum des Ytterbiums.

W. Crookes.

Das Ytterbium stellte Verf. aus gemischten Yttererden durch teilweise Zersetzung der Nitrate in der Hitze her. Es wurden dann unter Verwendung von Quarzapparaten photographische Aufnahmen des Funkenspektrums gemacht. Der Funke wurde vermittle einer starken Nitratlösung zwischen Platinpolen erzeugt. Es wurden Linien mit Wellenlängen von 3289,5 und 3694,4 beobachtet. Ganz frei von Verunreinigungen war das Spektrum nicht; es traten Thulium, Kupfer und Calcium auf; auch die Platinlinien waren deutlich sichtbar; jedoch erschienen diese letzteren nicht auf dem photographischen Bilde. (Chem. News 1906, Bd. 94, S. 37.)

Herstellung der wasserfreien Chloride der seltenen Metalle.

C. Matignon.

Nachdem Verf. die verschiedenen Bestrebungen zur Lösung der in der Überschrift angegebenen Aufgabe geschildert hat, wendet er sich zu seinen eigenen Arbeiten, die nach vier verschiedenen Methoden dies Ziel zu erreichen suchten. Verf. hat vielfach als erster wasserfreie Chloride des Thors, des Lanthans, des Praseodyms und Neodyms, des Samariums, Yttriums und Ytterbiums erhalten, die Formel für das wasserhaltige Ytterbiumchlorid entsprechend der des Yttriums, nämlich als $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aufgestellt, und die Existenz der 1 Molekel Wasser enthaltenden Chloride $\text{PrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{SmCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{YbCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{YbCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ angegeben. (Ann. Chim. Phys., 8. Ser., Bd. 8, S. 364.)

Das Praseodymchlorid, Samariumchlorid, Lanthanchlorid.

C. Matignon.

Die Untersuchungen ergaben die in folgender Zusammenstellung enthaltenen Eigenschaften der in der Überschrift genannten Körper und des Neodyms.

	Lanthan	Praseodym	Neodym	Samarium
Schmelztemperatur	907°	818°	785°	686°
Dichtigkeit bei 18°	3,947	4,017	4,195	4,465
Lösungswärme in Wasser	+ 31,3 Kal.	33,5 Kal.	35,4 Kal.	37,4 Kal.
Lösungswärme des Oxyds in verd. Salzsäure	114,6 Kal.	106,2 Kal.	105,5 Kal.	94,6 Kal.
Bildungswärme der Chloride mit dem Ausgangspunkt des Oxydes und des Chlors unter Bildung von Wasser im festen Zustande (bezogen auf Cl ₂)	53,6 Kal.	49,3 Kal.	47,7 Kal.	42,8 Kal.
Bildungswärme mit dem Ausgangspunkt der Elemente (bezogen auf Cl ₂)	175,3 Kal.	?	166,3 Kal.	?

Während nun die Chloride des Praseodyms und des Neodyms in Wasserstoff von einer Temperatur von 1000° unreduzierbar sind, verliert das Samariumchlorid unter gleichen Umständen langsam ein Atom Chlor und geht in das Samariumchlorid (SmCl_2) über. Die Bedingungen, unter denen dieses entsteht, unterscheiden das Samarium scharf von den andern Ceriummetallen und gestatten somit die Trennung des Samariums von den ihm nahestehenden Metallen. (Ann. Chim. Phys. 1906, 8. Ser., Bd. 8, S. 364, 386, 402, 417, 426.)

4. Organische Chemie.

Bestimmung des

Molekulargewichtes von Alkoholen und Phenolen mittels Benzoesäureanhydrids.

A. Gascard.

Zur Molekulargewichtsbestimmung dieser Körper stellt man gewöhnlich einen ihrer Ester her und bestimmt die Säuremenge in einer abgemessenen möglichst reinen Menge Ester; die Säurebestimmung geschieht bei den Mineralsäuren gewichtsanalytisch, bei den organischen Säuren volumetrisch (Verseifung). Das Verfahren des Verf. ist eine Abänderung dieser Methode; sie beruht auf folgendem: 1. Die mit einem Überschuß von Benzoesäureanhydrid erhitzten Alkohole und Äther gehen in Benzoesäureäther über, und zwar vollständig, wenn Temperatur und Zeit richtig eingehalten werden. 2. Für eine Molekel entstandenen Äthers wird eine Molekel Benzoesäure in Freiheit gesetzt gemäß der Gleichung $\text{R-OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-O-C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{R-O-C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$. 3. Das Gemisch aus Äther + Anhydrid + Säure gibt seine Säure an eine wässrige Kalilösung ab, ohne daß der Äther und das Benzoesäureanhydrid merklich zersetzt werden. Die Ausführung gestaltet sich folgendermaßen: In einen langhalsigen Kolben gibt man eine bekannte Menge Alkohol oder getrocknetes Phenol mit einem Überschuß Benzoesäureanhydrid (die zwei- bis dreifache erforderliche Menge), schmilzt den Kolben zu und bringt ihn mit einem Bleikranz als Ballast in Wasser, CaCl_2 -Lösung oder auch in Öl, je nach der einzuhaltenden Temperatur. Diese richtet sich nach der verwendeten Substanz, jedoch wird die siedende CaCl_2 -Lösung (120° C.) in den überaus meisten Fällen genügen. Als Erhitzungszeit kommen im allgemeinen etwa einige Stunden in Betracht, ein längeres Erhitzen schadet nicht. Zu beachten ist, daß der Kolben ganz eintaucht, da sich sonst in seinem oberen Teil Benzoesäure kondensiert. Nach dem Herausnehmen und Abtrocknen des Kolbens öffnet man ihn oben, gießt 10–20 ccm Äther an der Innenwandung entlang hinein und setzt nach vollständigem Lösen des Inhaltes 5 ccm Wasser hinzu. Darauf läßt man 2 Tropfen Phenolphthalein hincinfallen und titriert mit normaler Kalilauge bis zur dauernden Rotfärbung. Ist p die Gewichtsmenge Alkohol oder Phenol, N die Anzahl ccm der Kalilauge und P das Molekulargewicht, so hat man: $P = p \times \frac{1.000}{N}$. Dieses Verfahren gestattet die Veresterung und Titration in demselben Behälter auszuführen, ohne den Benzoesäureester zu reinigen und abscheiden zu müssen, ist also schneller ausführbarer als die allgemein verwendete Verseifungsmethode. (Journ. Pharm. Chim. 1906, 6. Ser., Bd. 24, S. 97.)

Über den Verlauf

der Zersetzung von gemischten Fettäthern durch Jodwasserstoffsäure.

A. Michael und F. D. Wilson.

Der Verlauf der Einwirkung von Halogenwasserstoff auf gemischte Äther läßt sich durch folgende Gesetze darstellen. 1. Enthält der Äther neben dem an Sauerstoff gebundenen Methyl ein anderes primäres oder ein sekundäres Alkyl, so bildet sich

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 1902, Bd. 27, S. 340.

vorwiegend Halogenmethyl und Alkylcarbinol. Ist aber neben Methyl ein tertiäres Alkyl vorhanden, so entstehen, und zwar wahrscheinlich vorwiegend, Methylalkohol und tertiäres Halogenalkyl. 2. Kommen im Äther zwei primäre, zwei sekundäre oder zwei derartige Alkyle gemischt vor, und sind die betreffenden Radikale größer als Methyl, so entsteht ein Gemisch der Haloide und Carbinole der beiden Alkylreihen, und zwar in einem Verhältnis, das dem Verteilungsprinzip entspricht. (D. chem. Ges. 1906, Bd. 39, S. 2569.)

Einwirkung von schwefliger Säure auf Diazo-*m*-toluolchlorid bezw. -sulfat.

J. Tröger und F. Schaub.

Durch Einleiten von SO₂-Gas in die Diazolösung wird eine blutrote Sulfonsäure der Zusammensetzung C₁₄H₁₆N₄SO₃ bezw. C₇H₇N:N.C₇H₆NH.NH.SO₃H erhalten. Es ist eine voluminöse Masse, die durch Auskochen mit Wasser und Trocknen im Vakuum-exsikkator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz rein erhalten wird. Das Kaliumsalz wird erhalten durch Versetzen einer konz. Kaliumacetatlösung mit der festen Sulfonsäure; es entspricht der Formel C₁₄H₁₅N₄(SO₃K). Das entsprechende Natriumsalz wird analog erhalten, ebenso das Ammoniumsalz. (Arch. Pharm. 1906, Bd. 244, S. 302.)

Einwirkung von schwefliger Säure auf Diazobenzolsulfat.

J. Tröger und M. Franke.

Durch Einleiten von SO₂ in eine gut gekühlte Lösung von Diazobenzolsulfat fällt eine blutrote Sulfonsäure der Formel C₁₂H₁₂N₄SO₃ oder C₆H₅N:N.C₆H₄.NH.NH.SO₃H als voluminöse Masse aus, sie wird abgesaugt, abgepreßt und mit kaltem Wasser nachgewaschen. Das Ammoniumsalz C₁₂H₁₁N₄SO₃NH₄ bildet bräunliche Kristallblättchen. Das Anilinsalz, mittels Anilinetats und fester Sulfonsäure dargestellt, bildet große, goldglänzende Blätter, die bei etwa 165° unter Zersetzung schmelzen. (Arch. Pharm. 1906, Bd. 244, S. 307.)

Über die Synthese von Menthenen.

O. Wallach.

Durch Kondensation von 1,4-Methylzyklohexanon mit Bromisobuttersäureester und Zink wurde ein unter 16 mm bei 148—150° siedender Oxyester dargestellt und dieser durch Wasserabspaltung in den 1,4-Methylzyklohexenisobuttersäureester übergeführt, der unter 13 mm bei 123—126° siedete. Bei seiner Verseifung erhält man eine gut kristallisierte, bei 95—96° schmelzende Säure C₁₁H₁₈O₂, welche bei langsamem Destillieren unter CO₂-Abspaltung das Menthen C₁₀H₁₈ liefert. Gegen Erwärmen erwies sich der Kohlenwasserstoff aber nicht als das gewöhnliche *i*- Δ^8 -Menthen, sondern als das noch unbekanntere *i*- Δ^8 -Menthen. Sein Siedepunkt ist in der Hauptmenge 172—174°, spez. Gew. 0,831, $n_D^{20} = 1,4647$ bei 21°, $M = 45,88$ (ber. 45,64). (D. chem. Ges. Ber. 1906, Bd. 39, S. 2504.)

Alkaloide der Columbowurzel.

J. Gadamer.

Nach Verf. enthält die Columbowurzel¹⁾ mindestens 2 berberinartige, aber mit Berberin nicht identische Basen. Ferner ist Berberin entgegen anderen Angaben in der Columbowurzel nicht vorhanden. Die Columboalkaloide sind wie das Berberin quartäre Basen. — Auf Veranlassung von Verf. hat jetzt *E. Günzel* zunächst eine Base, das Columbamin, rein dargestellt. Es ist ein goldgelber, in wohl ausgebildeten, nadelförmigen Kristallen vom Schmelzpt. 224° kristallisierten Körper von der Formel C₂₁H₂₁NO₅. (Arch. Pharm. 1906, Bd. 244, S. 255.)

Einfluß der Halogensalze auf die Fluoreszenz des Chinins.

Denigès.

Die Fluoreszenz der Chininsalze in schwefelsauren Lösungen verschwindet unter dem Einfluß von Chlorionen durch Zusatz von Salzsäure oder gelösten Chloriden; ebenso bei Brom-, Jod- und Fluorsalzen. Es sind erforderlich, um in einer 1-proz. Chininsulfatlösung nach Zugabe von 5 cem Salpetersäure die Fluoreszenzwirkung zum Verschwinden zu bringen:

Normales Chlorid (Kalium- oder Natrium-)	3,2 cem
„ Bromid „	1,4 „
„ Jodid „	0,9 „
„ Fluorid „	95 „

Es zeigte sich, daß diese Mengen gleichen Gewichten der Salze entsprechen. Dagegen fand Verf., daß die zur Aufhebung der Fluoreszenz nötigen Halogensalzmengen nicht der in der Lösung enthaltenen Chininmenge proportional sind, sondern daß beträchtlich größere Mengen nötig sind, und zwar verschieden für die einzelnen Halogene. (Bull. Soc. pharm. Bordeaux 1906, Heft 5.)

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

Über die quantitative Bestimmung

von Cholin und Betain in pflanzlichen Stoffen und einige Bemerkungen über Lecithine.

V. Staněk.

Da die bisherigen Methoden erhebliche Mängel aufweisen, hat Verf. die folgende ausgearbeitet: Die lufttrockene Substanz wird gemahlen und mit 90 Proz. Alkohol solange extrahiert, bis fast alle löslichen Stoffe ausgelaugt sind. Dann wird der Alkohol abdestilliert und die wässrige Lösung mit Barytwasser gekocht, um die Lecithine zu ersetzen. Nach Fällung des überschüssigen Baryums mittels Kohlendioxyds wird filtriert, das Filtrat konzentriert, mit Tannin gefällt, der Überschuß des Reagens im Filtrat mit Baryhydrat entfernt, nach der Filtration die Lösung schwach mit Schwefelsäure angesäuert und zum dünnen Syrup eingedampft. Derselbe wird dann auf 20° Bx. verdünnt, schwach mit Schwefelsäure angesäuert und so lange Kaliumjodidlösung hinzugefügt, bis keine weitere Fällung mehr eintritt. Nach sechsstündigem Stehen wird die Flüssigkeit abgeseigt, der Niederschlag mit Wasser abgespült oder auf dem *Wittschen* Filter abgesaugt, das Filtrat mit Kochsalz gesättigt und soviel Schwefelsäure zugesetzt, daß die Flüssigkeit etwa 10 Proz. derselben enthält, und mit Kaliumtrijodid gefällt. Das Perjodid wird dann abgesaugt und zuerst mit einer gesättigten Kochsalzlösung, dann mit der geringsten Menge Wasser gewaschen. Beide Fraktionen des Perjodides werden vereinigt und in Chlorhydrate übergeführt, indem in einer Porzellanschale zu der erwärmten Lösung der Jodverbindungen molekulares Kupfer so lange zugesetzt wird, bis der Jodgeruch verschwunden und die Perjodide in lösliche Jodhydrate umgewandelt sind. Nach dem Abkühlen wird das Kupferjodür abgesaugt, gewaschen und aus dem Filtrat das Wasser

¹⁾ Arch. Pharm. 1902, Bd. 240, S. 450.

mit Schwefelwasserstoff gefällt und dann die Lösung nach dem Entfärben mittels Blutkohle auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Ist wenig Betain vorhanden, so löst man die Chlorhydrate in der 30—40fachen Menge Wasser, neutralisiert mit Soda, setzt 2 Proz. NaHCO₃ zu und fällt das Cholin mit Kaliumtrijodid; nach 6 Stunden wird filtriert und in Chlorhydrat übergeführt. Das Filtrat wird eingengt, mit Kochsalz gesättigt, stark mit H₂SO₄ versetzt und durch Kaliumtrijodid das Betainperjodid gefällt. Sind neben Cholin große Mengen von Betain zu erwarten, so ist es vorteilhafter, den Hauptanteil desselben mit Alkohol zu scheiden. (Ztschr. physiol. Chem. 1906, Bd. 48, S. 334.)

Anaerobe Atmung der Zuckerrüben.

Stoklasa.

Verf. gibt eine kurze Zusammenfassung seiner einschlägigen Arbeiten, aus der hervorzuheben ist, daß 1000 g Rübetrockensubstanz, 100 Std. bei 20° anaerob atmend, ergaben: 10,32 g Alkohol, 9,56 g Kohlensäure und 3,23 g Milchsäure, die anscheinend überhaupt primär entsteht. Bei Luftzutritt geben die Gärungen mittels der isolierten Enzyme (mit Alkohol und Äther aus dem Preßsaft gefällt) stets nach 24 Std. auch Wasserstoff, der in den grünen Pflanzenblättern CO₂ zu H₂COOH zu reduzieren scheint. (Techn. Rund. Zucker. 1906, Bd. I, S. I.)

Früh- und spätreifende Zuckerrüben.

Kiehl.

Verf. führt neuerdings günstige Ergebnisse einschlägiger Versuche an, ohne indessen die Frage für endgültig gelöst erklären zu wollen. (Blätt. f. Rübenbau 1906, Bd. 13, S. 225.)

Wurzelbrand der Rüben.

Brzezinski.

Wurzelbrand, Herz- und Trockenfäule, vielleicht auch Rübenmüdigkeit, sollen durch *Myxomonas Betae* verursacht werden, einen sehr verbreiteten, in Boden, Samen, Samenumhüllung usw. ganz allgemein und jederzeit vorkommenden Parasiten, der aber erst schädlich wird, wenn er massenhaft auftritt, wozu ungünstige Wachstums- und Witterungsverhältnisse, fehlerhafte Bodenbeschaffenheit (chemische und mechanische) usw. beitragen können. Die üblichen praktischen Maßnahmen gegen Wurzelbrand und Trockenfäule sind zwar »unbewußt ganz richtig«, beseitigen aber die Ursache nicht, sondern verhindern nur die gefährliche Anhäufung des Parasiten. (Blätt. f. Rübenbau 1906, Bd. 13, S. 209.)

Obwohl ein Fachmann wie Briem voll für diese Angaben eintritt, wird man, allen bisherigen Erfahrungen nach, doch gut tun, vorerst Skepsis walten zu lassen, umso mehr, als es Mittel, einen alverbreiteten Parasiten zu vernichten, kaum geben dürfte, man also darauf angewiesen bleibt, ihn zu bekämpfen, wie das nach den Vorschriften Holtrungs und Anderer schon bisher mit Erfolg geschehen ist.

Über Rübenschädiger.

Uzel.

Als solche werden Schnacken der Gattungen *Pachyrhina* und *Tipula* erwiesen, speziell im Larvenzustande, und es wird Anleitung zu deren Bekämpfung gegeben, die allerdings nicht ganz leicht und erfolgssicher ist. (Böhm. Ztschr. Zuckerrind. 1906, Bd. 30, S. 521.)

Düngung mit Gründungspflanzen. *Vibrans*. (Blätt. f. Rübenbau 1906, Bd. 13, S. 232.)

Der „Allestrockner“ *Büttner*. (Blätt. f. Rübenbau 1906, Bd. 13, S. 237.)

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

Über einige Fragen aus der Praxis der Milchuntersuchung.

H. Höft.

1. *Veränderungen im Trockensubstanzgehalt der Buttermilch bei längerer Aufbewahrung.* Wie aus den mitgeteilten Zahlen ersichtlich, ist die Abnahme der Trockensubstanz in den ersten Tagen nicht sehr beträchtlich, sie betrug während einer vier-tägigen Aufbewahrung im höchsten Falle 0,28 Proz., im niedrigsten Falle 0,07 Proz., im Mittel aus 4 Versuchen 0,16 Proz. Bei sechs- resp. sieben-tägiger Aufbewahrung war die Verringerung des Trockensubstanzgehaltes im höchsten Falle 0,48 Proz., im niedrigsten 0,12 Proz., im Mittel aus 4 Versuchen 0,33 Proz.

2. *Hat Ammoniakzusatz zur Milch einen Einfluß auf die Trockensubstanzbestimmung?* Zur Prüfung dieser Frage wurden einige Proben saurer Buttermilch in mehrere Portionen geteilt, von denen einige mit bestimmten überschüssigen Mengen Ammoniak versetzt wurden, während andere keinen Zusatz erhielten. Nur in zwei Fällen traten Unterschiede von mehr als 0,1 Proz. zwischen der unbehandelten und der ammoniakalisch gemachten Probe auf, in allen übrigen Fällen sind die etwa vorkommenden Unterschiede so gering, daß sie innerhalb der unvermeidlichen Versuchsfehler liegen.

3. *Über Trockensubstanzveränderung in ammoniakalischer Milch bei längerer Aufbewahrung.* Aus den mitgeteilten Zahlen ergibt sich, daß bei Magermilch in allen Fällen eine Verringerung der Trockensubstanz um 0,3—0,4 Proz. eingetreten ist; doch sind diese Unterschiede wohl auf Fehler bei der Probenahme zurückzuführen. Bei Versuchen mit Buttermilch war während der Dauer von etwa 3 Wochen nur eine äußerst geringe Trockensubstanzverringerung eingetreten, ebenso bei ammoniakalisch gemachten sauren Molken, während bei ammoniakalisch gemachten Vollmilchproben bei längerer Aufbewahrung in den meisten Fällen größere Veränderungen in der Trockensubstanzmenge auftraten. (Milchwirtsch. Zentralbl. 1906, Bd. 2, S. 355.)

Über Yoghourt, eine fermentierte Milch.

K. Teichert.

Nach *Metschnikoff* sind die Darmbakterien und die von ihnen durch Zersetzung des Darminhaltes ausgeschiedenen Gifte die Hauptursache unserer kurzen Lebensdauer, da allmählich eine Selbstvergiftung des menschlichen Körpers eintritt. Pflanzenkost soll diese Selbstvergiftung auf ein Minimalmaß herabdrücken. In neuester Zeit wird die Aufmerksamkeit der Ärzte auf eine Sauermilch gelenkt, die in Bulgarien unter dem Namen Yoghourt in den Handel kommt. Der Yoghourt wird dadurch bereitet, daß Kuh-, Büffel-, Ziegen- oder Schafmilch auf schwachem Feuer zunächst bis zur Hälfte eingedampft, dann in Flaschen gefüllt, auf 50° C. abgekühlt und mit einem Ferment namens *Maya* versetzt wird. Darauf umwickelt man die Flaschen mit einem dicken wollenen Tucho, damit der Inhalt 7 Std. lang seine Temperatur von ungefähr 50° C. behält. Nach dieser Zeit ist die Milch geronnen, die Tücher werden entfernt und die Flasche wird

3—4 Std. lang an einem kühlen Ort zur Abkühlung hingesezt. Nunmehr ist der Yoghurt reif zum Genuß. *Metschnikoff* hat gefunden, daß der Erreger der Yoghurt-Gärung ganz energisch die Darmflora und dadurch die chronische Intoxikation des Menschen verhindert. Durch den längeren Genuß des Yoghurt soll die gewöhnliche, einen vorzeitigen Tod verursachende Darmflora durch die völlig unschädlichen Mikroorganismen des *Mayafermentes* verdrängt werden. (Milch-Ztg. 1906, Bd. 35, S. 362.)

Das Verhältnis

zwischen Innen- und Außentemperatur beim Sterilisieren von Konserven.

K. Huber.

In der Konservenindustrie hat man häufig keinen genauen Überblick über die wichtige Frage, wie lange Zeit die völlige Durchheizung der Dosen in Anspruch nimmt. Verf. sucht diese Frage an Hand von Versuchen zu klären und vermutet, daß die Durchheizung von verschiedenen Umständen abhängt und zwar 1. von der Höhe der zur Anwendung kommenden Temperatur, 2. der Zeit der Einwirkung der Hitze, 3. dem Material, aus dem die Gefäße gefertigt sind, 4. der Größe der Gefäße, 5. der Art der Füllung. Den Einfluß aller dieser Faktoren prüft er durch Versuche, die er in größeren Tabellen wiedergibt. Von den erhaltenen Resultaten sei mitgeteilt: Ein Glasgefäß von 1 l Inhalt im kochenden Wasser zeigte nach 15 Min. 61° Innentemperatur, nach 30 Min. 82°, nach 45 Min. 89°, nach 60 Min. 96°, nach 90 Min. 98,5°; die entsprechende Steigerung der Temperatur bei einem Steingutkrug war 62°, 72,5°, 74°, 93°, 98°. Beim Sterilisieren im Autoklaven ist es sehr wesentlich, ob derselbe mit Wasser gefüllt ist oder nicht. Bei der Füllung mit Krauskohl, vorblanchiert, und 15 Min. auf 125° erhitzt, zeigte die 2 1/2 kg-Blechdose im Autoklaven nur mit Dampf geheizt ohne Wasserfüllung 80° Innentemperatur, mit 3/4 Wasserfüllung 101°. Einen ebensolchen Einfluß hatte die Füllung der Dosen selbst mit Wasser. 2 kg-Blechdosen mit Kohl ohne Wasser eingefüllt, 15 Min. im Autoklaven mit Wasserfüllung auf 125° erhitzt, zeigten eine Maximaltemperatur von 88°, mit Wasser eingefüllt dagegen 97°. Für die Praxis ist besonders wertvoll die Feststellung des Einflusses der Art der Packung. 1/2 kg-Blechdosen mit vorgekochtem Kohl in ganzen Blättern gefüllt, 15 Min. auf 125° erhitzt, hatten bei lockerer Packung (Inhalt 300 g) 116° Maximaltemperatur; bei fester Packung (425 g) 103°. Über den Einfluß der zur Anwendung kommenden Außentemperatur auf die Steigerung der Innentemperatur geben 4 Tabellen Aufschluß, die leider nur wenig Gesetzmäßigkeit zeigen. (Konservenztg. 1906, S. 228.)

Diese für die Konservenindustrie so außerordentlich wichtigen Fragen bedürfen wohl in manchen Punkten einer Nachprüfung. Ref. konnte den Einfluß der festen und lockeren Packung auf die Innentemperatur ebenfalls feststellen, jedoch widersprechen seine Versuche bezüglich der Füllung des Autoklaven mit Wasser den in vorstehender Arbeit mitgeteilten Ergebnissen und weichen auch sonst noch ab.

Die Verwertung frischer Erbsenschalen.

A. Müller.

Die Konservenindustrie muß allmählich ihr Augenmerk auf die Verwertung ihrer ungeheuren Abfallstoffe richten; nun gibt es bis jetzt keine analytischen Anhaltspunkte, nach denen man dieselben bewerten könnte. Verf. analysierte deshalb die Abfälle von Erbsen und Spargel, so wie sie im Betriebe entstehen; er fand im Spargelabfall (lufttrockne Masse): Wasser 5,99 Proz., Protein 20,97 Proz., Fett 2,00 Proz., N-freie Substanz 37,13 Proz., Rohfaser 25,84 Proz., Asche 7,99 Proz. In Erbsenschoten (lufttrockne Substanz): Wasser 7,88 Proz., Protein 16 Proz., Fett 1,25 Proz., N-freie Substanz 50,69 Proz., Rohfaser 18,85 Proz., Asche 5,33 Proz. (Konservenztg. 1906, S. 40.)

Über Melassenfüttermittel.

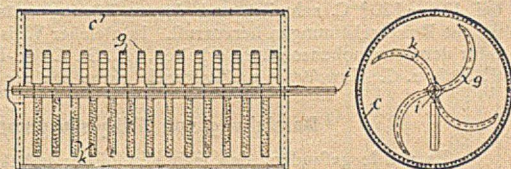
Fallada.

Redner bespricht eine Anzahl Unzukömmlichkeiten, die der Handel mit diesen Produkten in Österreich-Ungarn gezeitigt hat, und erörtert Mittel und Wege zu ihrer Beseitigung. (Österr.-ungar. Ztschr. Zuckerind. 1906, Bd. 35, S. 424.)

10. Feuerungen. Brennstoffe. Dampfessel. Öfen.

Ununterbrochene Entwässerung von Torf unter stetiger Bewegung der Torfmasse.

Nach dieser Erfindung wird mittels Wärme, Vakuum und Elektrizität Torf erwärmt, entwässert und gemischt unter stetiger Bewegung der Torfmasse, und zwar wird während der Durchführung des elektrischen Stromes bei gleichzeitiger Bildung eines Vakuums erwärmte Luft vom positiven Pole aus durch die Torfmasse getrieben. Bei der in Längsschnitt und Querschnitt wiedergegebenen Vorrichtung ist ein Rührwerk vorgesehen, und durch die hohle Achse *i* und die Rührarme *k g* wird warme Luft zugeführt. Dabei ist das Rührwerk als positive Elektrode innerhalb des als negative Elektrode dienenden Siebzylinders *c* ausgebildet. (D. R. P. 173 630 vom 24. Juni 1902. *Schwarzler Diamant Adler & Kittler*, Memel.)



Fortschritte im Bau von Gasöfen.

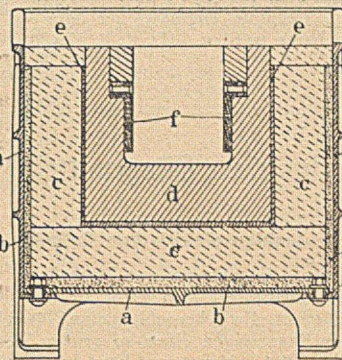
Eckwald.

Verf. beschreibt der Hauptsache nach die sogen. *Weardale-Öfen*. Bei den üblichen Gasöfen wurde auf die innige Mischung von Gas und Luft bisher nicht genügend Wert gelegt, so daß ein nicht unbeträchtlicher Teil des Gases den Ofen unverbrannt verläßt. Das *Weardale-Prinzip* löst die Frage dieser innigen Mischung von Gas und Luft in der Weise, daß die Verbrennungsluft unter Druck zugeführt und das Gas wie bei dem Bunsenbrenner gleichfalls unter Druck in die Verbrennungsluft eingepreßt wird. Da sowohl Gas wie Luftzufuhr leicht regulierbar sind, ist die vollkommene Verbrennung gewährleistet; es entsteht eine milde, ruhige Flamme, und Explosionsgefahr ist ganz ausgeschlossen. Die Verbrennungsluft wird dem Ofen vorgewärmt zugeführt; die *Weardale-Öfen* sind zu diesem Zweck mit doppelten Gewölben versehen, in deren Zwischenraum die Verbrennungsluft zirkuliert und so die sonst durch Ausstrahlung verloren gehende Wärmemenge dem Ofen wieder zuführt. Aus diesen Gründen ist der Kohlenverbrauch wesentlich geringer, während die Innenmauerung durch die beständige äußere Kühlung sehr geschont wird; Reparaturen sollen so gut wie ausgeschlossen sein. Jeder Ofen ist zur Erzielung einer gleichmäßigen Verbrennung mit einer Anzahl von Brennern versehen. Nach Ansicht des Verf. dürfte sich dieses Prinzip auch zur Dampfesselbeheizung gut eignen. (Österr.-ungar. Montan- u. Metallind.-Ztg. 1906, Bd. 40, S. 7.)

Glüh- und Härteöfen mit elektrisch geheiztem Schmelzbad.

L. M. Cohn.

Um Ungleichmäßigkeiten beim Härten zu vermeiden und genügend hohe Temperaturen erhalten zu können, hat die Firma *Gebrüder Körting, Elektrizitätsgesellschaft m. b. H.*, Berlin den in der Figur im Durchschnitt dargestellten Ofen konstruiert, der sich nach den von der *Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft* in Berlin erhaltenen Versuchsergebnissen bis zu Temperaturen von 1300° und den schwierigsten Formen der Werkzeuge durchaus bewährt hat. Der Ofen besteht aus einem gußeisernen Kasten *aaa*, in den eine Schicht Chamottmörtel *bbb* eingebracht ist. Diese umgibt eine Chamottemauerung *ccc*, die innen mit Asbestfütter *eee* versehen ist und den aus feuerfestem Material in einem Stück hergestellten Tiegel *ddd* von rechteckigem Querschnitt umschließt. Der Tiegel ist zur Aufnahme des als Schmelzbad dienenden Metallsalzes bestimmt, welches für höhere Temperaturen aus Chlorbaryum mit dem Schmelzpunkt von etwa 950°, für niedrigere Temperaturen aus einer Mischung von Chlorbaryum und Chlorkalium im Verhältnis von 2:1 mit dem Schmelzpunkt 670° besteht. Die Elektroden werden durch die beiden Schienen aus weichem Eisen *ff* gebildet, zur Vermeidung störender elektrolytischer Wirkungen wird Wechselstrom angewendet. Um das Schmelz-



bad zu verflüssigen, wird an eine Elektrode ein Eisenstab als Hilfelektrode angeschlossen, und mittels eines eingelegten Stückes Lampenkohle Kurzschluß hergestellt. Dadurch wird ein Teil des Salzes geschmolzen und so leitend. Indem man die Hilfelektrode immer weiter zurückbewegt, gelingt es, die Schmelze zu verflüssigen. Die Temperatur des Bades kann durch die Stärke des es durchfließenden Stromes geregelt werden, was mit Hilfe eines besondern Transformators geschieht. Die zu härtenden oder zu glühenden Gegenstände werden so lange in das Bad gehängt, bis sie dessen Farbe angenommen haben. Bei einem Schmelzbad von 250 x 250 mm Querschnitt war die Seite des quadratischen Eisenkastens 700 mm, seine Höhe 705 mm, die Seite der inneren Öffnung des Tiegels betrug 250 mm, seine Höhe 300 mm. Das Schmelzbad gab nur wenig Wärme nach außen ab und zeigte bis auf die alleroberste Schicht eine völlig gleichmäßige Temperatur. (Elektrotechn. Ztschr. 1906, Bd. 27, S. 721.)

11. Beleuchtung. Heizung. Kühlung.

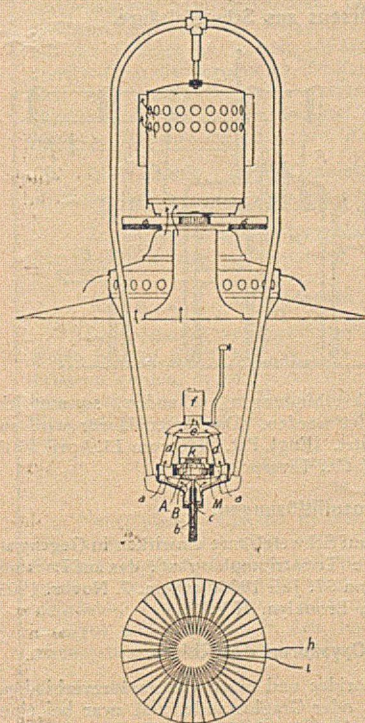
Über die Beweglichkeit der durch die Nernstlampe hervorgerufenen Ionen.

L. Bloch.

Aus den Versuchen ergab sich, daß die Beweglichkeit der Ionen in der Nähe der Nernstlampe eine verschiedene ist, und zwar deshalb, weil die Temperatur nicht überall gleichmäßig auftritt. Die mittleren Geschwindigkeiten, sowohl bei den negativen als auch den positiven Ionen, liegen etwa bei 0,30 mm; sie steigen für die am meisten beweglichen auf 0,35 mm und können bis auf 0,15 mm bei den langsamsten zurückgehen. Diese sind aber in der Minderheit vorhanden. (Compt. rend. 1906, Bd. 143, S. 213.)

Eine neue Starklichtlampe System Lukas.

Wedding.



Die in beigefügter Figur wiedergegebene Lampe hat sich das Prinzip der *Scott-Snell-Lampe*, wenn auch in anderer Form, zunutze gemacht. Die Wärme der Abgase erregt eine im oberen Teile eingebaute Thermosäule *gg*, welche im wagerechten Schnitt durch die untere Abbildung wiedergegeben ist und deren Pole mit dem zwischen *dd* liegenden Anker *A* eines kleinen Elektromotors mit dem Stahlmagneten *M* verbunden sind. Auf der Welle *b* des Ankers sitzt der Ventilator *B*, der die Luft von unten in der Pfeilrichtung ansaugt und sie mit dem durch die seitlichen Zuführungsröhren aus den Düsen *aa* hinzuströmenden Gase in die Mischkammer *def* und von da aus zum Brenner stößt. Verf. hat die Lampe eingehend geprüft. Bei einem Verbrauch von 1160 l Gas lieferte sie 1011 H.K. für die horizontale und 1036 für die mittlere untere hemisphärische Helligkeit = 0,98 l für 1 H.K. hemisphärisch. Versuche über den Einfluß von Druckschwankungen in der Gasleitung auf die Lichtentwicklung sowie von Druckunterschieden für die Installation der Lampe führten zu durchaus günstigen Ergebnissen. Die Lebensdauer der Strümpfe betrug im Durchschnitt 68,5, bezw. 66,75 Std. für zwei verschiedene Gewebe. Die Lebensdauer der Thermosäule erreichte im höchsten Falle 867 Std., die des Motors 1460, während das erste Bürstenpaar nach 883 Std. ersetzt werden mußte. Verf. kommt zu dem Schluß, daß die neue Lampe trotz ihrer größeren Kosten an Anschaffung sowie Bedienung, wie auch Ersatz einzelner Teile, wohl imstande ist, den Preßgasanlagen im kleineren Stile mit Erfolg Konkurrenz zu machen. (Journ. Gasbeleucht. 1906, Bd. 49, S. 682.)

Zweifellos ist diese Erfindung ein entschiedener Fortschritt, und würde wenige Jahre früher großen Erfolg gehabt haben. Ob jetzt, wo das Hängeglühlucht vorherrscht, dies noch der Fall sein wird, ist zweifelhaft. Verf. ist der Ansicht, daß nur bei einem größeren Betriebe die Kosten und die Unterhaltung einer Preßgasanlage gegen die Kosten und die Unterhaltung einer Anlage mit den neuen Lukaslampen aufgewogen werden können. Dazu müßte man über die Preise der Lampe, sowie der am meisten der Abnutzung ausgesetzten Ersatzteile unterrichtet sein. Nach den Ermittlungen des

Verf. würde sich die Lampe für Außenbeleuchtung recht schlecht eignen; denn bei einer durchschnittlichen Brennzeit von 10 Std. täglich würde nach 3 Monaten etwa eine Thermosäule, nach 55 Monaten der Motor und nach 3 Monaten ein Bürstenpaar zu ersetzen sein. Und so haben auch tatsächlich von anderer Seite angestellte Versuche ergeben, daß die Lampe für jenen Zweck nicht verwendbar ist.

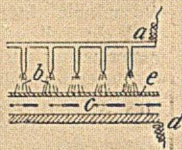
Behandlung der zur Herstellung von Gasglühlichtstrümpfen bestimmten Schläuche oder Garne.

Man unterwirft die Schläuche oder Garne ganz oder teilweise derart der Einwirkung von Laugen, Säuren oder Salzlösungen, daß die Strümpfe enghmaschiger oder stellenweise in ihrem Durchmesser verengt sowie dehnbarer werden. (D. R. P. 173 288 vom 20. Juni 1905. *B. Drerup*, Münster i. W.)

13. Anorganisch-chemische Industrie. Düngemittel.

Behandeln von Gasen oder Gasgemischen mit dunklen elektrischen Entladungen.

Bei den bisherigen Gasdurchladungsapparaten, die meistens zur Darstellung von Ozon benutzt werden, zeigten sich mancherlei Übelstände. Man kann sie nach vorliegender Erfindung vermeiden, wenn man als dielektrische Zwischenschicht eine Flüssigkeit anwendet, welche selbst bei den benutzten hohen Spannungen einen so großen Widerstand besitzt, daß sie praktisch so gut wie nicht leitet. Man kann durch eine solche Flüssigkeit die festen Dielektrika ersetzen, so daß z. B. durch zeitweiligen oder dauernden Wechsel oder Umlauf der Flüssigkeit eine besondere Kühlung entbehrt wird. Bei Mitbenutzung von festen Dielektrika werden diese selbst durch jene Flüssigkeit abgekühlt. Solche Flüssigkeiten von hohem elektrischen Widerstand sind beispielsweise Öl, teilweise verseifte Öle, Benzol, Schwefelkohlenstoff usw. In der Abbildung sind *a* und *d* die Zuleitungspole, *b* stellt die Entladungen dar, während *c* die in Bewegung befindliche Flüssigkeitsschicht von höchstem Leitungswiderstand bedeutet. Der Durchgang durch die Gasschicht *b* erfolgt in Form von dunklen Entladungen, welche die gewöhnliche chemische oder molekulare Veränderung bewirken. Die Fortsetzungen dieser Entladungen gehen durch die Flüssigkeitsschicht *c*, welche sich als Widerstand erwärmt und auch noch Wärme aus der Gasschicht *b* aufnimmt. Da sich die Flüssigkeitsschicht in Bewegung befindet, so werden fortwährend neue kühle Teilchen in den Bereich der Entladung gebracht. Man kann dabei noch eine weitere dielektrische Schicht *e* aus fester Substanz einschalten, welche dann nur eine sehr geringe Dicke zu besitzen braucht. (D. R. P. 173 519 vom 28. Oktober 1903. *A. Schneller*, Ginneken bei Breda, und *D. Koemann*, S'Gravenhage.)

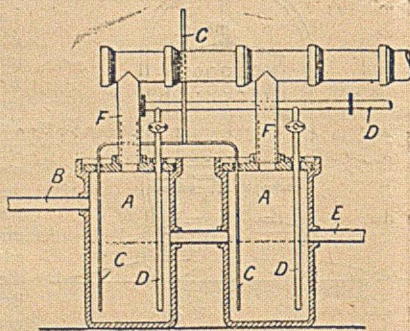


Gewinnung von Ammoniak.

Ammoniak läßt sich aus Luftstickstoff gewinnen, wenn man Luft und Wasserdampf durch kohlenstoffhaltige Substanzen leitet, die in Vertikalretorten bei einer Temperatur von etwa 350–450° C. gehalten werden. Es entsteht dabei wenig oder gar kein brennbares Gas. Die für die Reaktion nötige Wärme wird durch die langsame Oxydation des kohlenstoffhaltigen Materials gewonnen und durch die Stärke des Luft- und Dampfstroms geregelt. Ist die Reaktion im vollen Gange, so kann statt des Dampfes Wasser in feinsten Strahlen eingesprüht werden. Im Zeitraum von 3–6 Std. wird die zur völligen Verbrennung nötige Luft eingelassen, und die Charge, wenn nötig, wieder aufgefüllt. Um die Reaktion in Gang zu bringen, wird die unterste Schicht der Charge ins Glühen gebracht. Das erzeugte Gas wird dann durch Skrubber und einen Alkaliurm in Schwefelsäure geleitet. (Engl. Pat. 8358 vom 19. April 1906. *H. C. Wolterek*, Westminster.)

Vorrichtung zum Entfernen des Arsens aus Schwefelsäure.

Zur Entfernung des Arsens aus Schwefelsäure behandelt man sie mit Luft und Salzsäure oder einem Chlorid (z. B. Kochsalz). Salzsäure kann in flüssiger oder Gasform verwendet werden, während die Behandlung mit Luft gleichzeitig oder nach der Säurebehandlung erfolgt. Die Ausführung geschieht im nebenstehenden Apparate. Die Schwefelsäure wird durch die Leitung *B* in den Behälter *A* gebracht, die flüssige Salzsäure tritt durch die Leitungen *C* ein und die Luft durch *D*. Bei *E* wird die gereinigte Säure abgelassen, während die zurückbleibende Salzsäure mittels der Leitung *F* entweicht. Sind die Verunreinigungen als Arsenikverbindungen vorhanden, so muß ein Reduktionsmittel, z. B. Schwefeldioxyd, verwendet werden. Das Arsenchlorür wird zur Weiterverarbeitung auf Arsenverbindungen benutzt. (Engl. Pat. 7916 vom 13. April 1905. *V. C. Driffield*, *F. W. Wright* und *United Alkali Co.*, Liverpool.)



Herstellung von Hydrosulfidlösungen.

Man läßt ein Reduktionsmittel, z. B. Zink, auf Schwefelsäure einwirken in Gegenwart eines Alkalimetallsalzes einer dreibasischen Säure (Trinatriumphosphat), das auf Lackmus alkalisch reagiert. (V. St. Amer. Pat. 827 420 vom 31. Juli 1906, angem. 7. Novbr. 1905. *Ph. S. Clarkson*, Beverly, N. J., und *H. A. Metz*, Brooklyn, N. Y.)

Herstellung von Salzen der Oxy Säuren des Chlors.

Man elektrolysiert die Lösung eines Chlorides und einer Chromsäureverbindung in einer Diaphragmazelle mit einer Kohlenstoff- oder Graphitanode, und zwar bei einer unter 40° C. liegenden Temperatur, wodurch einer Auflösung der Anode vorgebeugt wird; dann wird die Lösung zur Überführung in Chlorat nach vorheriger Entfernung der Anode erwärmt. (V. St. Amer. Pat. 827 721 vom 7. August 1906 [25. März 1904]. *A. E. Gibbs*, und *The National Electrolytic Company*, Niagara Falls, N. Y.)

Gewinnung von Ätzkali durch Umsetzung von Alkalisulfat mit Monocalciumphosphat.

Man löst 4 Äquiv.-Gew. Alkalibisulfat und 1 Äquiv.-Gew. Schwefelsäure mit soviel Wasser, als zur Bildung einer gesättigten Lösung eben hinreicht. Hierauf übergießt man mit dieser Lösung eine solche Menge von Dicalciumphosphat, daß eine bedeutende Temperaturerhöhung (über 100°) eintritt. Die Reaktion geht etwa wie folgt vor sich:

$5\text{CaHPO}_4 + 4\text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{CaSO}_4 + 4\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$. Durch die Gegenwart der frei gewordenen Phosphorsäure, sowie durch die hohe Temperatur und Konzentration der Masse wird der Bildung von Doppelsulfaten, sowie von Calciumkalisulfaten vorgebeugt. Die erhaltene Masse ist bei hoher Temperatur halbflüssig und erstarrt in der Kälte. Die freie Phosphorsäure wird jetzt mit Tricalciumphosphat gesättigt nach der Gleichung $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 3\text{CaHPO}_4$. Das ohne weitere Unkosten erhaltene Dicalciumphosphat steht zur Weiterverarbeitung mittels Bisulfats zur Verfügung. Ist die freie Säure gesättigt, so wird die übrige Lösung abfiltriert und wie folgt behandelt. Zunächst rührt man 1 Äquiv.-Gew. Kalk ein, zur Umwandlung des Mononatriumphosphats in Dinatriumphosphat nach der Formel $2\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{CaO} = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{CaHPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Hierbei entsteht zugleich Dicalciumphosphat, das dem Kreisprozeß wieder zugeführt wird, während man die filtrierte Flüssigkeit mit einer neuen Menge Kalk behandelt: $2\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 3\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{NaOH}$. Die so erhaltene Ätznatronlauge wird abgezogen, während das Tricalciumphosphat zur Sättigung der freien Phosphorsäure für die zweite Stufe des Verfahrens aufbewahrt wird. (D. R. P. 173 901 vom 18. Dezember 1904. *E. Crudo*, Rom.)

Herstellung wasserhaltiger Erdalkalialuminatsilikate.

Man läßt die entsprechenden Gewichtsmengen Kalk- oder Alkali-aluminat und Kieselsäurehydrat aufeinander einwirken, wobei man von letzterer einen geringen Überschuß zusetzt, um freies Alkali zu vermeiden. Beispielsweise läßt man eine Lösung von 12 bis 15 g Natriumaluminat auf 20–30 g Kieselsäurehydrat einwirken, erwärmt 1–2 Std., bis der geringe Überschuß von Natron an das Kieselsäurehydrat gebunden ist, läßt abkühlen und setzt Chlorcalciumlösung hinzu, um das gebildete Natriumaluminatsilikat in Kalkaluminatsilikat überzuführen. Da kein freies Natron mehr vorhanden ist, bildet sich auch kein freier Kalk, welcher den Zeolith zerstören würde. Das Produkt läßt sich leicht filtrieren und wird zur vollständigen Verdrängung des Natrons mit Chlorcalciumlösung und zuletzt mit destilliertem Wasser gewaschen. Man kann auch 12–15 g unlösliches Kalkaluminat auf 20–30 g Kieselsäurehydrat einwirken lassen, welches durch Erwärmen mit 3–6 g Natron in Lösung gebracht wurde und verfährt im übrigen wie oben. Das erhaltene Kalkaluminatsilikat entspricht der Formel $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$. (D. R. P. 174 097 vom 12. Januar 1905. *Dr. R. Gans*, Pankow bei Berlin.)

Lösen von Hammerschlag und Gewinnung von Eisensulfat.

Man leitet durch das Metall als Kathode in einem Elektrolyten, der aus starker, wasserhaltiger Schwefelsäure besteht, einen genügend starken Strom zur Lösung des Hammerschlags. In den Elektrolyten wird dann unter Erhitzen desselben Schwefeldioxyd eingeleitet; nach dem Abkühlen der Lösung wird das Eisensulfat ausgefällt und diese wiederum als Elektrolyt benutzt. (V. St. Amer. Pat. 827 180 vom 31. Juli 1906, angemeldet 2. Januar 1906. *Ch. J. Reed*, Philadelphia, Pa.)

17. Organische Präparate. Ätherische Öle.

Darstellung von Alkaminen.

Läßt man auf Halogenhydrine der Zusammensetzung: $\text{R}_1-\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{Hal} \\ \text{OH} \\ \text{R}_2 \end{matrix}$ primäre aliphatische Amine einwirken, so entstehen Aminalkohole der Formel:

$$\text{R}_1-\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{N} < \begin{matrix} \text{R}_3 \\ \text{R}_4 \end{matrix} \\ \text{OH} \\ \text{R}_2 \end{matrix} \text{ bzw. } \text{R}_1-\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{N} < \begin{matrix} \text{H} \\ \text{R}_3 \end{matrix} \\ \text{OH} \\ \text{R}_2 \end{matrix}$$

(V. St. Amer. Pat. 828 846 v. 14. August 1906, angem. 3. Juni 1905. *E. Fourneau*, Paris.)

Darstellung eines Alkaminesters.

Der Alkaminester der *m*-Aminobenzoesäure entsteht beim Erhitzen von *m*-Aminobenzoesäure und einem Alkaminderivat eines Aminoalkohols mit offener Kohlenstoffkette mittels Säuren oder Alkalien. Es ist eine farblose, wenig in Wasser lösliche Verbindung, die sich in Alkohol, Äther und Benzol leicht löst, in der Kälte erstarrt und bei 45 bis 47° C. schmilzt; gegen Lackmus reagiert sie alkalisch. Beim Erhitzen mit Salzsäure und Natronlauge zersetzt sich die Substanz in *m*-Aminobenzoesäure und Diäthylaminoäthanol; mit einem Äquivalent HCl entsteht ein Salz, das aus Alkohol in Prismen auskristallisiert, bei 118–120° C. schmilzt und dessen Lösung anästhetische Wirkungen ohne irgend welche Reizerscheinungen hervorruft. In gleicher Weise wird der entsprechende Alkaminester der *o*-Aminobenzoesäure erhalten. (V. St. Amer. Pat. 828 070/071 vom 7. Aug. 1906. *F. Stolz* u. *G. Korndörfer* u. *Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning*, Höchst a. M.)

Darstellung von Salicylsäuremonoglykolester.

Es wurde gefunden, daß man den bisher unbekanntenen Salicylsäuremonoester des Glykols von der Formel $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$ leicht erhalten kann, wenn man salicylsäure Salze auf Äthylenhalogenhydrine einwirken läßt. Der Körper stellt in reinem Zustande eine kristallinische, niedrig schmelzende Substanz dar und soll zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden. Er weist den wichtigen Vorteil auf, bereits bei Körpertemperatur in einen öligen Zustand überzugehen, so daß er zur Behandlung rheumatischer Erkrankungen sich sehr gut eignet. Er ist ferner geruchlos, frei von Reizwirkung und ziemlich wasserlöslich. Beispielsweise wird ein Gemisch von 75 T. salicylsäuren Natrons und 45 T. Äthylenmonochlorhydrin am Rückflußkühler im Ölbad einige Stunden auf 140–150° erhitzt. Hierauf wird die Schmelze in Wasser eingetragen, die Flüssigkeit mit Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibt ein öliges Produkt, aus welchem durch Destillation im Vakuum der Salicylmonoglykolester rein erhalten wird. Er siedet unter 12 mm Druck bei 169–170° und schmilzt bei 37°. Eisenchlorid färbt seine alkoholische Lösung violett. (D. R. P. 173 776 vom 21. April 1905. *Badische Anilin- und Soda-Fabrik*, Ludwigshafen a. Rh.)

Darstellung von Anthrachinonverbindungen.

Durch Erhitzen einer Halogenanthrachinonverbindung mit einem halogenbindenden Metall entstehen Anthrachinonverbindungen von grünlich-gelber bis gelbbrauner Farbe, die aus Xylol auskristallisieren, in Nitrobenzol und Anilin löslich sind und mit konzentrierter Schwefelsäure braungelbe bis gelbe Lösungen ergeben. So wurde aus 1-Halogen-2-methylanthrachinon durch Erhitzen mit Kupfer das 2,2'-Dimethyl-1,1'-Di-anthrachinonyl erhalten, das aus Xylol in gelblich-braunen Prismen abgeschieden wird. (V. St. Amer. Pat. 828 778 vom 14. August 1906, angem. 6. Februar 1906. *R. H. Scholl*, Karlsruhe und *Badische Anilin- und Soda-Fabrik*, Ludwigshafen a. Rh.)

Darstellung von Anthrachinonaldehyden.

Durch Erhitzen der ω -Dihalogenide des 2-Methylantrachinons mit konz. Schwefelsäure entstehen Anthrachinonaldehyde, die in konz. Schwefelsäure unter gelber bis gelbroter Färbung in Lösung gehen, auch mit Anilin rotgelbe Lösungen darstellen. In Alkohol und Eisessig sind diese Aldehyde löslich, nicht dagegen in Natronlauge; durch Oxydationsmittel werden sie in Anthrachinoncarboxysäuren übergeführt. (V. St. Amer. Pat. 828741 vom 14. August 1906, angem. 16. Februar 1906. M. H. Isler, München, und Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.)

Darstellung einer Base $C_{10}H_{17}NO$ aus Pulegon.

Versuche haben ergeben, daß sich aus dem Pulegonhydroxylamin $C_{10}H_{19}NO_2$, dem Anlagerungsprodukt von Pulegon und Hydroxylamin, durch Salzsäure Wasser abspalten läßt unter Verknüpfung der NH-Gruppe mit einem Kohlenstoffatom. Beispielsweise werden 7 g Pulegonhydroxylamin mit etwa 14 g konz. Salzsäure auf 100° erwärmt und kurze Zeit bei dieser Temperatur gelassen. Darauf wird mit Wasser verdünnt, aus der salzsauren Lösung die Base $C_{10}H_{17}NO$, das Anhydropulegonhydroxylamin, in Freiheit gesetzt und durch das Pikrat gereinigt. Bei 8 mm Druck liegt der Siedepunkt bei 91° . Das α -Anhydropulegonhydroxylamin lagert leicht 4 Wasserstoffatome an. Die hierbei entstehende Tetrahydrobase $C_{10}H_{21}NO$ gibt in Benzollösung mit äquimol. Mengen Phenylsulfid einen charakteristischen Thioharnstoff $C_{17}H_{29}ON_2S$, der eine kristallinische Masse bildet. Äquimol. Mengen der α -Anhydrobase $C_{10}H_{17}ON$ und Benzaldehyd ergeben in ätherischer Lösung, wenn sie unter guter Kühlung in eine Natriumalkoholatlösung gegossen werden, unter Wasseraustritt Monobenzyliden- α -anhydropulegonhydroxylamin $C_6H_5CH:C_{10}H_{15}ON$, welches aus Äther Nadeln vom Festpunkt $105-106^\circ$ bildet. Die neue Base soll als Ausgangsmaterial zur Darstellung medizinischer Präparate verwendet werden. (D. R. P. 173775 vom 20. Februar 1904. Dr. F. W. Semmler, Greifswald.)

Über das Kadöl, seine Gewinnung und seine Eigenschaften.

C. Pépin.

Das Kad- oder Pechöl wird im Süden Frankreichs (Var und Gard) während des ganzen Jahres aus den wild wachsenden Bäumen von Juniperus Oxycedrus gewonnen, indem das zerkleinerte Holz in geeigneten Schmelzkesseln, die über einen konkaven, unten mit Ablauf versehenen Herd gestülpt werden, der Destillation per descensum unterworfen wird. Unter Entwicklung großer Rauch- und Dampfmengen läuft nach etwa $\frac{1}{2}$ Std., je nach der Menge des Rohmaterials, eine dickflüssige, schwärzliche Masse ab. Je intensiver die Verbrennung ist, desto dicker und schwärzer fällt das Öl aus. Nach Stehenlassen von etwa 14 Tagen sind in der Masse drei Schichten zu unterscheiden: ganz unten im Behälter ein teeriger Schlamm (»bourbe«), darüber eine wässrige Schicht und auf dieser das Kadöl. Dieses ist also leichter als Wasser, klar, durchscheinend braunrot und deutlich nach Rauch riechend. Weitere Arbeiten des Verf. über die Eigenschaften usw. dieses Öles sind in Aussicht genommen. (Journ. Pharm. Chim. 1906, 6. Ser., Bd. 24, S. 49.)

Über Rautenessenz.

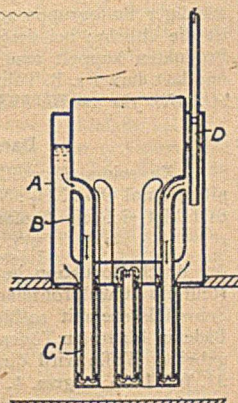
H. Carette.

Die Rautenessenz des Handels sollte nach den bisherigen Annahmen nur aus Ruta graveolens hergestellt sein und etwa 90 Proz. Methylonylketon enthalten; in ihr hatte Thoms 1901 Methylheptylketon nachgewiesen, das aber Verf. bei Produkten aus in Frankreich geernteten Pflanzen von Ruta graveolens nicht auffinden konnte. Er hat dann eingehende Untersuchungen mit aus Algier bezogenen Rautenessenzen angestellt. Dort unterscheidet man zwei verschiedene Essenzen aus verschiedenen Pflanzen: »Essence de rue d'été«, die Rautensommeressenz, und die »Essence de rue d'hiver«, die Winteressenz. Letztere, aus Ruta bracteosa gewonnen, enthält eine beträchtliche Menge Methylheptylketon; der Erstarrungspunkt liegt zwischen -15° bis $-18^\circ C$. Die Sommeressenz, aus Ruta montana gewonnen, besteht zu 90 Proz. aus Methylonylketon, enthält nur Spuren von Methylheptylketon und erstarrt bei $+6$ bis $+10^\circ C$. Gleiche Eigenschaften hat die Essenz aus Ruta graveolens. (Journ. Pharm. Chim. 1906, 6. Ser., Bd. 24, S. 58.)

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

Vorrichtung zum Erhitzen von Leinöl.

Zur Erhitzung rohen Leinöls oder Leinölfirnisses mit Trockenmitteln dient nebenstehender Apparat. Das Gemisch kommt in das innere Gefäß B, das durch den mit einer siedenden Lösung (am besten kaustisches Alkali) angefüllten Mantel A erhitzt wird. Von diesem führen konzentrische Rohre nach unten, deren innere C¹ durch den Ölbehälter führen. Zur Erzielung einer gleichmäßigen Temperatur unter Vermeidung der Konzentration der Lösung ist das durchlochte Rohr D, das mit einem Kondensator verbunden ist, vorgesehen; es reicht ein Stückchen unter die Oberfläche der Flüssigkeit. Dieses Rohr D ist außer mit dem Kondensator noch mit einem geschlossenen Gefäß verbunden, so daß die Lösung durch die dauernde Einwirkung der Luft sich nicht verschlechtern kann. (Engl. Pat. 7646 v. II. April 1905. J. Buchanan, Aberdeen.)



Festmachen von Ölen usw.

Zum Verfestigen ölartiger ungesättigter esterhaltiger Substanzen (z. B. Leinöl), bei denen dies nicht durch Hitze zu erreichen ist, vermischt man sie mit flüssigen Stoffen gleicher Beschaffenheit, die aber leicht durch Hitze in den festen Zustand übergeführt werden können (z. B. Holzöl) und erhitzt nun das Gemisch unter Vermeidung von Oxydation auf $170-250^\circ C$. Es bildet sich dann ein fester Körper, der stärker erhitzt wird, so daß er wieder zerschmilzt und ein hochviskoses Öl darstellt, das an der Luft wieder fest wird. (V. St. Amer. Pat. 826 860 vom 27. Juli 1906. [30. August 1900.] A. Kronstein, Karlsruhe.)

Verfahren, Fischöl geruchlos zu machen. Bereits gebracht durch das D. R. P. 169410¹). (Franz. Pat. 363078 vom 8. Februar 1906. A. de Hemptinne.)

Große Erträge von Kautschukbäumen in Ceylon.

I. Etherington.

Teils nach altem Zapfverfahren, mehr aber noch nach dem neueren Spiralzapfverfahren wurden unter Kontrolle der Richtigkeit große Erträge erzielt, bis zu 25 engl.

¹) Chem.-Ztg. 1906, S. 406.

Pfund in 12 Monaten. Die ältesten der angezapften Bäume waren 30 Jahre alt. Nur Hevea scheint derartig günstige Ausbeuten zu geben. (India Rubber World 1906, Bd. 17, S. 323.)

Plantagenkautschuk.

W. Schellmann.

Der außerordentlich sachlich verfahrenende Verf. teilt unter wiederholtem Hinweis auf die vielleicht nur beschränkte Gültigkeit seiner Versuchsergebnisse mit, daß Manihotkautschukproben von der Pflanzung Lewa vom vierten Jahre an ein mit dem Alter der Bäume ansteigendes Harz- und Schleimquantum zeigten. Verf. hat eigenhändig fünf Exemplare von Ficus elastica angezapft und deren Kautschuk untersucht. Drei Resultate waren sehr ungünstig, zwei waren leidlich. Von vier Proben Castilloa elastica-Kautschuk war eine noch leidlich gut, die anderen aber sehr schlecht. 22 Versuche mit eigenhändig gewonnenem Heveakautschuk lassen erkennen, daß von allen in Deutsch-Ostafrika angebaute Kautschukpflanzen noch am ehesten von Hevea brasiliensis künftig brauchbare Ergebnisse erhalten werden können. Unter den angezapften 8-jährigen Bäumchen waren genügend Exemplare, deren Weiterzucht aussichtsvoll wäre, obwohl die Bodenverhältnisse auf der betreffenden Pflanzung nicht besonders für Heveen geeignet erscheinen. (Der Pflanzler 1906, Bd. 2, S. 129.)

Die Kultur und Kautschukgewinnung von Castilloarten. A. Zimmermann. Eine Sammlung von Literaturangaben über dieses Thema nebst Literaturnachweis. (Der Pflanzler 1906, Bd. 2, S. 113.)

Vergleichende Studie über den Einfluß der Bleiglätte auf die Heißluft- und Wasserdampfdruckvulkanisation.

R. Ditmar.

Der Verf. folgert, daß Bleiglätte bis zu einer Grenze von etwa 40 Proz. Zusatz bei beiden Vulkanisationsarten eine steigende Qualitätsverbesserung hervorruft und daß man bei der Heißluftvulkanisation leichter verdorbene Produkte erhalte als bei der Heißdampfdruckvulkanisation. (Gummi-Ztg. 1906, Bd. 20, S. 1077.)

Der Einfluß des Schwefelzuschlages auf die Reißfestigkeit heißvulkanisierter Parakautschuks.

P. Breuil.

Der Verf., eine Autorität in mechanischen Materialprüfungen, erweist an Proben, welche er von *Boutaric* herstellen und von *de Fleury* »probieren« ließ, daß die analogen Versuche von *Rudolf Ditmar*¹⁾ nicht allgemein gültig sind, daß man aus ihnen keine Schlüsse ziehen dürfe, daß man schon gegen die Reißkraftbestimmungen an dicken Zylindern erhebliche Einwände machen müsse, daß schon *Bouasse* dargetan hätte, daß solche Versuche wie die *Ditmarschen* ungenaue Resultate ergäben, daß sie außerdem durch Anwendung anderer Vulkanisationszeiten oder -Temperaturen vollkommen umgestoßen würden. Während *Ditmar* die günstigste Reißfestigkeit bei 20 Proz. Schwefelzusatz fand, folgert Verf. aus den Versuchsreihen von *de Fleury*, daß das Maximum bei 5 Proz. Schwefelzusatz erreicht werde. Ist der Schwefelzusatz klein, so ist der Einfluß der Vulkanisationszeit bzw. zu langer Vulkanisationsdauer relativ gering. Erhöhte Temperaturen sind in diesem Sinne viel gefährlicher. Als Temperaturoptimum geht aus *de Fleury's* Versuchen 140° hervor. (Le Caoutchouc et la Gutta-Percha 1906, Bd. 3, S. 556.)

Die Reiß- und Dehnungsergebnisse *de Fleury's* werden z. B. von erstklassigen Pneumatikschläuchen englischer oder deutscher Provenienz noch bei weitem übertroffen. Eine Reißfestigkeit von etwa 25 kg für 1 qcm ursprünglichen Querschnitts der Bänder und eine Dehnung auf etwa das Siebenfache der ursprünglichen Länge ist für Paramischungen noch lange nicht das Höchst erreichbare.

Die Kreide im vulkanisierten Kautschuk — eine kolloidale Verbindung.

R. Ditmar.

Verfasser versucht an Mikrophotographien von trockenem Kreidepulver und von kreidehaltigen Kautschukproben, in denen Kreide bekanntlich wie in Öl eingebettet erscheint, die von ihm behauptete »kolloidale Verbindung vulkanisierten Kautschuks mit der Kreide« zu stützen. Wäre Kreide nicht kolloidisiert im Kautschuk enthalten, dann müßten die Pneumatiks bei Kreidezusatz sehr bald im Gebrauche ruiniert werden, weil die Straßen bei Regenwetter stets freie Säuren verschiedener Natur aufgelöst enthalten, die die Pneumatikmäntel durch das Auflösen der Kreide sehr bald vernichten würden. (Gummi-Ztg. 1906, Bd. 20, S. 1054.)

Die Kreide im vulkanisierten Kautschuk eine kolloidale Verbindung.

R. Ditmar. Abermalige Polemik gegen E. Herbst. (Gummi-Ztg. 1906, Bd. 20, S. 1076.)

Zur Rohkautschukuntersuchung. R. Ditmar. Polemik gegen W. Esch bezüglich der Kautschukharze. (Gummi-Ztg. 1906, Bd. 20, S. 1077.)

Grundregeln für kautschukisolierte Kabel.

In Anlehnung an Ausführungen von *John Langan* aus der 206. Versammlung des Amer. Inst. of Elect. Eng. in New York wird erörtert, daß stellenweise Vorschriften erlassen werden, die selbst mit dem höchsten Prozentsatz reinen Parakautschuks ebenso wenig wie mit anderen Materialien zu erfüllen sein würden. Mischungen mit 30 Proz. Para pflegen zu genügen. (India Rubber World 1906, Bd. 17, S. 326.)

Über den neuen rosa Gummilack von Madagaskar.

H. Jacob de Cordemoy.

Neben dem bekannten weißen Gummilack der *Gascardia Madagascariensis* Tozzetti produziert die Insel einen roten Gummilack von *Gascardia Perrieri*, der in unreinem Zustande etwa 50 Proz. in kaltem Alkohol lösliches Harz enthält, ferner große Mengen eines in heißem Alkohol löslichen Wachses und einer benzinlöslichen Substanz. Verf. empfiehlt, das Produkt an Ort und Stelle nach dem bekannten Alkaliverfahren zu reinigen und erst dann in den Handel zu bringen. Angaben über die üblichen physikochemischen Vergleichszahlen fehlen. (Le Caoutchouc et la Gutta-Percha 1906, Bd. 3, S. 545.)

22. Faserstoffe. Zellulose. Papier. Plastische Massen.

Erzeugung künstlicher Fäden aus Zelluloselösungen.

Bei dem Verfahren des Hauptpatents 154 507²⁾ und Zusatzpatents 157 157³⁾, bestehend in dem Ausstrecken der aus konz. Kupferoxydammoniakzelluloselösung erhaltenen dickeren Fäden in einer langsam wirkenden Fällflüssigkeit kleben manchmal die sehr feinen Fäden

¹) Gummi-Ztg. 1906, Bd. 20, S. 394; Chem.-Ztg. Repert. 1906, S. 39.

²) Chem.-Ztg. 1904, S. 962.

³) Chem.-Ztg. 1905, S. 11.

aneinander und zeigen nur geringen Glanz. Dieser Mangel läßt sich nach vorliegender Erfindung beseitigen, wenn man als Fällbad eine alkalische Flüssigkeit, z. B. Wasser mit einem geringen Zusatz von Alkalilauge, wählt. (D. R. P. 173 678 vom 14. Juni 1902; Zus. zu Pat. 154 507. *Dr. Ed. Thiele, Brüssel.*)

Herstellung zelluloidartiger Massen.

Die nach dem Hauptpatent 128 120¹⁾ als Kampferersatz bei der Zelluloidfabrikation verwendeten Phosphorsäureester werden hier durch die Einwirkungsprodukte des Phosphoroxchlorids oder Phosphortrichlorids oder Phosphorthiochlorids auf Dichlorhydrin oder durch Gemische dieser Einwirkungsprodukte ersetzt. Die erhaltenen Massen verbrennen erheblich schwerer als die unter Verwendung von Phosphorsäureestern erhaltenen. Man erhält die genannten Einwirkungsprodukte, indem man ein Gemisch von 1 Mol. Phosphoroxy-, Phosphortri- oder Phosphorsulfochlorid mit 3 Mol. Dichlorhydrin unter Zusatz einer geringen Menge Aluminiumchlorid erwärmt. Das Produkt wird mit Wasser und wenig Soda gewaschen, und etwa überschüssiges Dichlorhydrin wird durch Einblasen eines Wasserdampfstromes entfernt. Die so entstandenen Körper sind ölige Massen, in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol leicht und in jedem Verhältnis löslich. (D. R. P. 173 796 vom 22. September 1905; Zus. zum Pat. 128 120. *Dr. Zühl & Eisemann, Schenkendorf bei Königs-Wusterhausen.*)

Untersuchungen über Zelluloid.

W. Will.

Auf Grund seiner eingehenden Untersuchungen kommt Verf. zu folgenden Ergebnissen. Zelluloid guter Beschaffenheit ist eine relativ recht unempfindliche Substanz; außer durch Flamme ist es nur schwer zur Entzündung zu bringen. Stoß, Schlag, Reibung, elektrische Funken, Erwärmung auf 100° und darüber zünden weder, noch können solche Einwirkungen Explosionen hervorrufen. Bedenken sind gerechtfertigt gegenüber Zelluloiden mangelhafter Beschaffenheit. Solche können schon bei Temperaturen, wie sie in geheizten Räumen bei ungünstiger Aufbewahrung in der Nähe der Heizquelle usw. sich finden, zur Zersetzung kommen. Derartige minderwertige Zelluloide erkennt man am relativ niedrig gelegenen Verpuffungspunkt. Die Verbrennung entzündeter Zelluloide vollzieht sich ohne Explosion. Zu beachten ist aber, daß Zelluloidstaub, wie er wohl bei Bearbeitung des Zelluloids auftreten kann, bei der Entzündung Veranlassung zu einer Explosion geben kann, und daß das bei der Verbrennung oder beim Abbrennen von Zelluloid sich bildende Gasgemenge bei Zutritt von Luft eine explosionsfähige Gasmischung liefern kann. Die bei der Zersetzung von Zelluloid oder der Verbrennung bei ungenügendem Luftzutritt sich bildenden Gase können infolge eines Gehaltes an Stickstoffoxyd, Kohlenoxyd oder auch Blausäure giftig wirken, eine Tatsache, die zumal auch bei Löscharbeiten im Auge behalten werden sollte. (*Ztschr. angew. Chem.* 1906, Bd. 19, S. 1377.)

Herstellung eines Zelluloidersatzmittels.

Formalin und Phenol werden etwa 8 Stunden unter Umrühren erhitzt und durch Entfernen des Wassers bei 100° C. konzentriert, so daß eine viskose Masse entsteht, die durch Erniedrigung der Temperatur unter 100° C. und bei weiterem Erhitzen erhärtet. Ist die erhaltene Substanz durchscheinend, so kann sie durch Zusatz von Metallsalzen undurchsichtig gemacht werden. Wird ein helles Produkt gewünscht, so muß unter Luft- und Lichtabschluß gearbeitet werden. Es können der Masse auch Teerfarben, α und β -Naphthol, Gerbsäure oder Pyrogallol zugesetzt werden. Anstatt das Gemisch von Aldehyd und Phenol zu erhitzen, kann man eine der beiden Substanzen erhitzen und die andere nach und nach zugeben, oder man läßt die Formalindämpfe durch die erhitzte Karbolsäure streichen. Das Endprodukt kann als Ersatz für Zelluloid, Ebonit, Horn und als Isoliermasse bei elektrischen Anlagen verwendet werden. Es ist in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich, wird von Säuren und Alkalien in der Kälte nicht angegriffen; nur rauchende Salpetersäure greift seine Oberfläche etwas an. Löst man die Masse in ihrem viskosen Zustande in Alkohol, Benzol, Toluol, Aceton und dergl., so bildet sie eine gute Firnißgrundlage; der damit hergestellte Firniß kann als Träger für Farben, zur Herstellung wasserdichten Papiers usw. verwendet werden. (*Engl. Pat.* 8875 vom 27. April 1905. *W. H. Story, London.*)

Ersatzmittel für Ebonit, Horn, Zelluloid und dergl.

Man mischt etwa 3 Gew.-T. 40-proz. Formaldehyds (Formalin) und 5 Gew.-T. gereinigter Karbolsäure von etwa 95 Proz. miteinander und kocht die Mischung in einem lose verschlossenen oder mit Rückflußkühler versehenen Gefäß so lange, bis sie ein milchiges Aussehen angenommen hat. Sie wird sodann in ein offenes Gefäß übergeführt und so lange konzentriert, bis sie zähe und dickflüssig geworden ist, worauf man sie schließlich bei etwa 80° bis zur vollkommenen Erhärtung trocknet. Die erhaltene Masse ist hart und durchsichtig. Sie kann in zähflüssigem Zustande in Formen jeder Gestalt gegossen werden und löst sich leicht aus der Form. Durch Zusatz kleiner Mengen von Metallsalzen oder durch Verhinderung des Entweichens von Wasserdampf während des Erhitzens oder endlich durch Zusatz verschiedener Öle, wie Rizinus-, Mandel-, Olivenöl u. a. zu der Mischung kann man ein weißes undurchsichtiges, den Knochen ähnliches Erzeugnis erhalten. Durch Zusatz verschiedener Farbstoffe kann man beliebige Färbung erzielen. Man kann den Formaldehyd durch Paraformaldehyd und die Karbolsäure durch α -Naphthol, β -Naphthol, Pyrogallol, Kresol, Kreosot oder Resorcin ersetzen. (D. R. P. 173 990 vom 23. April 1905. *W. H. Story, London.*)

Vergl. vorstehendes engl. Patent.

Behandeln von Asbest.

Die Asbestfasern werden mit Schwefel und Wasser zu einem Brei verarbeitet, das Wasser wieder entfernt und eine papierartige Masse hergestellt. Diese Masse wird gut mit Öl durchtränkt und der Hitze ausgesetzt, bis Vulkanisation erfolgt. (*V. St. Amer. Pat.* 828 114 v. 7. August 1906, angem. 10. November 1905. *A. H. Hipple, Omaha, Nebr.*)

23. Farbstoffe und Körperfarben.

Darstellung von 1-Arylamido-8-naphtholsulfosäuren und sich davon ableitender Azofarbstoffe.

Das Verfahren zur Darstellung vorgenannter Arylamidonaphtholderivate besteht im Erhitzen von 1,8-Amidonaphtholsulfosäuren oder deren Salzen mit aromatischen Aminen in Gegenwart von Wasser und ferner in Gegenwart oder Abwesenheit von Aminsalzen oder sonstigen Kondensationsmitteln. Beispielsweise wurden 341 T. 1,8-amidonaphthol-3,6-disulfosaures Natrium mit 200 T. Anilin und 1000 T. Wasser 48 Std. auf 140° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie üblich für solche Schmelzen.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1902, S. 255.

Die ausgesalzene 1-Phenylamido-8-naphthol-3,6-disulfosäure bildet weiße, in Wasser lösliche Nadeln. In gleicher Weise wird aus 239 T. 1,8-Amidonaphthol-4-sulfosäure, 200 T. p -Toluidin, 150 T. p -Toluidinchlorhydrat und 1000 T. Wasser bei 120° während 48 Std. die 1- p -Tolylamido-8-naphthol-4-sulfosäure in Nadeln gewonnen. Zwecks Darstellung der Farbstoffe wird die in bekannter Weise aus 13,8 T. p -Nitranilin erhaltene Diazoverbindung mit einer Auflösung von 39,6 T. Phenylamidonaphtholdisulfosäure-1,8,3,6 in überschüssiger Sodalösung vereinigt. Nach einiger Zeit wird auf 80° aufgewärmt und der Farbstoff ausgesalzen. Er erzeugt auf Wolle in saurem Bade ein tiefes Schwarz. (*Franz. Pat.* 364 004 vom 9. März 1906. *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.*)

Was den Fachmann wohl noch besonders interessiert, wäre zu wissen, ob durch Einführung des Arylrestes z. B. in die H-Säure die daraus gewonnenen Farbstoffe an Lichtechtheit gewinnen, worüber die Patentschrift keine Angaben macht. Die H-Säurefarbstoffe, welche durch alkalische Kuppelung mit einfachen Diazokomponenten erhalten werden, zeigen bekanntlich eine nur recht mäßige Lichtechtheit.

Spaltung von Azofarbstoffen mit Natriumhydrosulfid.

E. Grandmougin.

Die große Anwendung der Hydrosulfite im Kattundruck zur Spaltung der auf der Faser erzeugten Azofarbstoffe hat Verf. veranlaßt, einige Versuche damit zur Spaltung in Substanz zu tun, die die Brauchbarkeit und Zweckmäßigkeit der Methode ergaben. Zu Reduktionszwecken wurde das feste Natriumhydrosulfid der *Badischen Anilin- und Soda-Fabrik* benutzt. Der zu spaltende Azofarbstoff wird in wässriger oder alkoholischer Lösung bei Siedehitze mit der zur Entfärbung nötigen Menge einer konzentrierten Natriumhydrosulfidlösung versetzt und dann die entstandenen Reaktionsprodukte in entsprechender Weise isoliert. So z. B. geht Azobenzol in alkoholischer Lösung durch Einwirkung von Hydrosulfid fast quantitativ in Hydrazobenzol über. — α -Nitroso- β -Naphthol wird in Alkali gelöst und die siedende Lösung mit Natriumhydrosulfid versetzt. Nach vollendeter Reduktion säuert man mit Essigsäure an, wobei sich die von *Böninger*¹⁾ beschriebene Amido- β -naphtholsulfosäure abscheidet. (*D. chem. Ges. Ber.* 1906, Bd. 39, S. 2494.)

Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe.

Nach dem Hauptpatent Nr. 157 495²⁾ entstehen durch Kombination der Sulfosäuren von heteronuklearen Diazonaphtholen mit m -Oxydiphenylamin Farbstoffe, die beim Nachchromieren wertvolle pottingechte braune Nuancen liefern. Dabei wird die Pottingechtheit durch die eigenartige Wirkung der Hydroxylgruppe im Naphthalinkern der Farbstoffmolekel erzielt. Wie sich ergeben hat, bleibt diese Wirkung erhalten, wenn in dem Verfahren des Hauptpatentes an Stelle von m -Oxydiphenylamin m -Aminophenol angewendet und in saurer Lösung kombiniert wird. Die erhaltenen Farbstoffe liefern beim Nachchromieren ebenfalls vollständig pottingechte braune Färbungen, haben aber einen noch schöneren gelben Überschcin. An Stelle von m -Aminophenol können auch diejenigen seiner Homologen verwendet werden, bei denen die p -Stellung zur Aminogruppe unbesetzt ist. (D. R. P. 173 248 vom 13. Februar 1904; Zus. zum Pat. 157 495. *Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.*)

Nachchromierbarer Monoazofarbstoff.

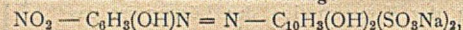
Im Hauptpatent Nr. 172 457³⁾ ist ein Verfahren zur Darstellung des Farbstoffes p -Chlor- o -aminophenol \rightarrow 1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfosäure beschrieben, bei welchem die Kombination in essigsaurer Lösung stattfindet. Es wurde nun gefunden, daß auch das o -Diazophenol selbst mit 1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfosäure in essigsaurer Lösung glatt kuppelt. Dabei ist die Ausbeute an Farbstoff bei essigsaurer Kombination noch etwas besser als bei stark ätzalkalischer Kombination. (D. R. P. 173 249 vom 22. November 1905. Zus. zu Pat. 172 457. *Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.*)

Herstellung von Lacken mit Hilfe von Monoazofarbstoffen.

Gewisse Diazoverbindungen geben mit Dioxynaphthalin-2,7, in welchem der Wasserstoff einer Hydroxylgruppe durch ein Radikal ersetzt ist, Farbstoffe, welche sich vorzüglich zur Lackbereitung eignen, indem dieselben absolut wasserecht, öllunlöslich, alkoholunlöslich sind und daher für Zwecke des Steindruckes dienen können. Die Darstellung der Lacke erfolgt nach bekannten Methoden; die Farben sind sehr klar, lebhaft und sind gelbrot, blaurot bis purpurfarben. Von den Diazoverbindungen kommen hauptsächlich diejenigen der p -Anisidinsulfosäure, p -Nitranilinsulfosäure, 2,1-Naphthylaminsulfosäure in Betracht; allgemein eignen sich von den Naphthylaminsulfosäuren diejenigen mit orthoständiger Sulfogruppe zur Amidogruppe am besten. Die Darstellung der Azofarbstoffe ist die übliche; bei denjenigen mittels 2,7-Dioxynaphthalin- p -tolylsulfamids hergestellten Produkten kuppelt man zunächst die Diazoverbindung mit 2,7-Dioxynaphthalin selbst und läßt darauf z. B. Toluolsulfochlorid einwirken. (*Franz. Pat.* 361 532 vom 2. Juni 1905. *Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation.*)

Darstellung eines o -Oxymonoazofarbstoffes.

Zu seiner Darstellung läßt man Chromotropsäure und diazotiertes o -Amino- m -nitrophenol $\text{OH} : \text{NH}_2 : \text{NO}_2$ (1, 2, 5) in Gegenwart von Kalkhydrat aufeinander einwirken; es bildet sich ein Azofarbstoff der Zusammensetzung:



der durch Reduktion in Oxy- p -phenylendiamin und Amidochromotropsäure zerfällt. Er stellt ein dunkelbronzenfarbenes Pulver dar, das in Wasser mit blauroter, in konzentrierter Schwefelsäure mit rotblauer Farbe löslich ist. Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade in blauroten Tönen, die beim Nachchromieren in grünlichblau übergehen; chromgebeizte Wolle wird direkt schon grünblau angefärbt. (*V. St. Amer. Pat.* 827 468 vom 31. Juli 1906, angem. 4. Januar 1906. *K. Schirmacher, F. Schmidt, C. Pretzell, W. Schumacher und Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.*)

Darstellung eines neuen Farbstoffes der Anthracenreihe.

Ein neuer Anthracenfarbstoff, welcher als Küpenfarbstoff Verwendung finden kann und Baumwolle in gelben Tönen anfärbt, wird durch Erhitzen von β -Methylantrachinon mit Schwefel erhalten. Die Konstitution des neuen Farbstoffes ist noch nicht festgestellt, doch gehört er nicht zur Reihe der eigentlichen Schwefelröten, da er in wässrigen Schwefelalkalilösungen unlöslich ist. Zur Darstellung des Farbstoffes wurden 10 kg β -Methylantrachinon und 40 kg Schwefel auf 250–300° erhitzt. Wenn die Schwefelwasserstoffentwicklung beendet ist, wird die erkaltete Schmelze zerkleinert und überschüssiger Schwefel mittels Schwefelnatriums und unangegriffenes β -Methylantrachinon mittels Pyridin entfernt. Der so erhaltene Farbstoff bildet ein kristallinisches, tief gelbes, in verdünnten Säuren und Alkalien unlösliches, in Nitrobenzol etwas lösliches Pulver. Schwefelsäure nimmt ihn mit violetter Färbung auf. Alkalische Hydrosulfidlösung liefert eine orangebraune Küpe, welche Baumwolle in orangebraunen, an der Luft in reingelbe Töne umschlagenden Nuancen anfärbt. (*Franz. Pat.* 364 005 vom 9. März 1906. *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.*)

¹⁾ D. chem. Ges. Ber. 1894, Bd. 27, S. 23.

²⁾ Chem.-Ztg. 1905, S. 10.

³⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1906, S. 236.

Zur Kenntnis der Methinammoniumfarbstoffe.

H. Rupe und O. Siebel.

Tritt in einer Verbindung von der allgemeinen Formel $R-CH=CH-C_6H_5$ eine Amidogruppe in die Ortho- oder Para-Stellung des Benzolkernes, so werden die entstehenden Basen in Form ihrer mineralischen Salze Farbstoffe, die *m*-Amidoderivate aber nicht. Sehr wahrscheinlich entsteht daher bei der Salzbildung die chinoide Form, weshalb der Name Methinammoniumverbindungen gewählt wurde. Die einfachsten möglichen Verbindungen dieser Reihe müssen das β - und das α -Amidobenzalacetone sein. Die Para-Verbindung, deren salzsaures Salz der Formel $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH : C_6H_4 : NH_2 \cdot Cl$ entspricht, wurde durch Kondensation von Acetyl- β -amidobenzaldehyd mit Aceton oder durch direkte Kondensation von Amidobenzaldehyd in essigsaurer Lösung mit Aceton dargestellt. Von den Derivaten dieses Körpers ist das Hydrazone ein sehr kräftiger Farbstoff; ferner besitzen die Dimethylverbindung und das β -Dimethyl- β -amidobenzalacetone die Eigenschaft, die Textilfasern anzufärben. Die durch Kuppelung der diazotierten Paraamidoverbindung erhaltenen Azofarbstoffe färben Baumwolle gut direkt an. (Ztschr. Farbenind. 1906, Bd. 5, S. 301.)

Sofort lösliches Indigopräparat.

Das Prinzip, sofort löslichen Indigo zu gewinnen, besteht darin, daß gewöhnlicher Indigo irgend welcher Provenienz, ob rein oder unrein, mittels eines Alkalis gelöst und hierauf mittels Mineralsäure gefällt wird. Man verfährt beispielsweise folgendermaßen: 1 kg Indigo in Pulver (95 Proz. Indigotin) wird mit 2 l Wasser und 5 l Natronlauge (38° Bé.) verrührt. Unter ständigem Umrühren wird $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Std. auf 80° aufgewärmt und nach dem Erkalten in eine Mischung von 25 l Wasser und 2 l Schwefelsäure (66° Bé.) einfließen gelassen. Der in üblicher Weise abgeschiedene Indigo besitzt folgende Vorteile: Er ist in ammoniakalischem oder sodaalkalischem Wasser vollkommen löslich, läßt sich momentan zu Indigoweiß reduzieren, auch in eine Farbkufe mittels Zinks und Kalks, während gewöhnlicher Indigo eine Zeitdauer von 4—5 Std. beansprucht, die Farbstärke ist für gleiche Züge und gleiche Dauer gegenüber älteren Produkten etwa um die Hälfte erhöht, endlich kann dieser Indigo bequem in absoluter Reinheit erhalten werden. (Franz. Pat. 364031 vom 10. März 1906. *M. Paux.*)

Über Anilinschwarz. *Ed. Grandmougin.* (Ztschr. Farbenind. 1906, Bd. 5, S. 286.)

Über Anilinschwarz. *A. Kertess.* (Ztschr. Farbenind. 1906, Bd. 5, S. 304.)

Zur Kenntnis des technischen Oxydationsschwarz. *E. Böttiger und G. Petzold* (Textil- u. Färberei-Ztg. 1906, Bd. 4, S. 453.)

Herstellung einer im wesentlichen aus normalem Bleikarbonat bestehenden weißen Farbe.

Versuche haben ergeben, daß aus neutralem Bleiacetat (Bleizucker) eine gute weiße Farbe erzeugt werden kann, wenn die Kohlensäure unter Druck eingeleitet wird. Das entstandene kohlen-saure Blei hat einen Kohlensäuregehalt von etwa 16,1 Proz. (gegenüber 11 Proz. bei gewöhnlichem Bleiweiß) und besteht daher im wesentlichen aus neutralem Bleikarbonat. Der Farbstoff soll größere Deckkraft besitzen als die bisher bekannten Bleiweißsorten und widerstandsfähiger gegen die schwärzenden Eigenschaften der Atmosphärien sein. (D. R. P. 174024 vom 12. Juni 1904. *Gebr. Heyl & Co., G. m. b. H., und Dr. A. Wiltze, Charlottenburg.*)

24. Färberei. Anstriche. Imprägnierung. Klebemittel.

Färben pflanzlicher und tierischer Textilmaterialien mit Schwefelfarbstoffen.

Es wurde gefunden, daß beim Färben mit Schwefelfarbstoffen in Gegenwart von Salzen reduzierend wirkender organischer Säuren, wie Ameisensäure, Milchsäure usw., die Affinität der Farbstoffe zur Faser wesentlich erhöht wird. Zugleich stellte sich heraus, daß die erwähnten Substanzen auch die zerstörende Wirkung des Schwefelnatriums auf die tierische Faser aufheben, so daß es mit Hilfe dieser Salze möglich geworden ist, auch gemischte Gewebe, wie Halbwole und Halbseide gleichmäßig mittels Schwefelfarben anzufärben, ohne daß die Festigkeit des Gewebes leidet. (D. R. P. 173685 vom 31. März 1905. *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.*)

Verfahren zur Konservierung gärfähiger Indigopasten.

Nach vorliegendem Zusatz zum Pat. 348292¹ erhält man eine gleichfalls haltbare Paste, welche wie im Hauptpatente verwendet werden kann, wenn man den dort verwendeten Indigo durch seine Reduktionsprodukte, z. B. Indigoweiß, ersetzt. Der Vorteil liegt darin, daß damit eine direkt zum Färben benutzbare Küpe angesetzt werden kann, ohne auf den Eintritt der Gärung achten zu müssen. Beispielsweise wurden zur Bereitung einer 20-proz. Paste 1600 kg Indigoweißpreßkuchen (50 Proz.), 450 kg Kleie, 200 kg Weizenmehl, 200 kg Kalk mit 1550 l Wasser gemischt. (1. Zusatz vom 29. Januar 1906 zum franz. Pat. 348292; *Badische Anilin- und Soda-Fabrik.*)

Erhöhung der Intensität von Blauholzfärbungen.

Bei Ausfärbungsversuchen mit Blauholz wurde gefunden, daß durch Zusatz von löslichen oder gelösten Magnesiumsalzen zu dem Färbebad oder dem Blauholzextrakt selbst bei Färben nach den üblichen Vorschriften die schwarzen Ausfärbungen bedeutend intensiver ausfallen. Um beispielsweise Schwarz auf Wolle zu färben, beizt man üblicher Weise mit 3 Proz. saurem chromsauren Natrium, 3 Proz. Kupfersulfat, 1 Proz. Schwefelsäure und färbt mit $7\frac{1}{2}$ Proz. trockenem Blauholzextrakt aus. Man erhält hierbei durch Zusatz von 15—20 Proz. Magnesiumsulfat, auf das Gewicht des Blauholzes berechnet, bedeutend dunklere Färbungen. (D. R. P. 173332 vom 16. Februar 1905. *Lepetit, Dollfus & Gansser, Mailand.*)

Herstellung einer Farbmasse.

Diese setzt sich zusammen aus 12,5 Proz. Holzkohle, 12,5 Proz. Bleiweiß, 5 Proz. Leinöl, $9\frac{3}{8}$ Proz. Kerosin und $3\frac{1}{8}$ Proz. Borax. Dazu kommt der Farbstoff in Mengen von 12,5 Proz. (V. St. Amer. Pat. 827 546 vom 31. Juli 1906, angem. 28. Novbr. 1905. *C. A. Lundquist, Moscow, Idaho.*)

Herstellung einer reinen Silbersalze enthaltenden Anreiblösung.

Das auf bekannte Weise gefällte Chlorsilber wird in einer Reduktionslösung aus 10 l Wasser auf 1,1 kg Natriumhyposulfid sofort nach dem Fällen bei vollständigem Lichtabschluß und unter beständigem Umrühren gelöst. In die so erhaltene Lösung wird zunächst 8 Proz. Salmiakgeist (0,18 kg auf die oben angegebene Menge der

Reduktionslösung) und dann 0,8 kg feine Schlemmkreide eingerührt, wobei sich Doppelsalze bilden, beispielsweise $Ag_2S_2O_3$ und $Ag_2S_2O_3 \cdot Na_2S_2O_3 \cdot H_2O$. Die erhaltene Lösung bildet mit diesen Doppelsalzen beim Aufreiben auf die reinen Flächen der zu versilbernden Gegenstände mittels Hirschleder oder Leinwand, bezw. Einreiben bis zum Trockenwerden und nachherigem Abspülen mit Wasser und Trockenreiben mit wollenem Lappen einen glänzenden Niederschlag von reinem Silber. (D. R. P. 173 912 vom 8. April 1905. *W. Bülsterli, Winterthur, Schweiz.*)

Durchtränken poröser Stoffe mittels Durchleitens eines elektrischen Stromes durch die in der Tränkungsflüssigkeit zum Teil eintauchende poröse Masse.

Die Erfindung bezweckt in erster Linie die Tränkung von Holz, Gewebe u. dergl. Die in die Tränkungsflüssigkeit zum Teil eintauchende poröse Masse wird zwischen den Metallelektroden, deren obere aus dünnen, biegsamen, fein durchlochenden gehaltenen Metallplatten besteht, festgehalten, so daß der elektrische Strom den zu behandelnden Körper gleichmäßig durchströmt. Die dünne, biegsame, fein durchlochende obere Elektrode ist als Boden eines oder mehrerer Tröge ausgebildet und trägt auf ihrer oberen Fläche ein entfernbares Kissen aus Filz, mit darüber befindlichem, feucht gehaltenen porösen Stoff aus Kanevas od. dergl. (D. R. P. 173 751 vom 7. Dezbr. 1904. *J. H. West, Chelsea in England.*)

25. Eisen.

Die Eisenerzvorkommen

im südlichen Taunus und dem daran anschließenden Flachlande.

C. B.

Nach einem historischen Rückblick bespricht Verf. die geognostischen Verhältnisse der Taunus-Eisenerze und dann die verschiedenen dortigen Eisenerzvorkommen. Neben Brauneisenerzen von geringem Mangan-gehalt treten auch Manganerze auf. Nachstehend einige Analysen:

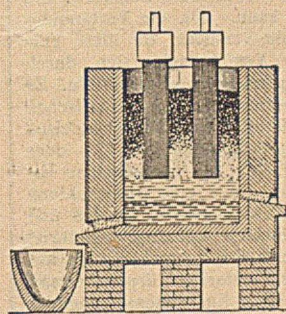
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Eisen . . .	50,18	47,12	49,00	44,77	41,35	48,60	49,05
Mangan . .	0,38	1,38	2,59	2,16	1,78	7,46	6,96
Phosphor .	1,015	1,098	1,00	2,43	1,21	—	—
Rückstand .	15,28	20,28	20,10	20,64	28,13	9,94	10,93

(Erzbergbau 1906, Bd. I, S. 561, 586.)

Eisenerze aus British Zentralafrika.

Magnetit, zum großen Teil in Hämatit umgewandelt, ergab bei der Analyse: Eisenoxyd 87,90 Proz., Eisenoxydul 8,98 Proz., Tonerde 0,38 Proz., Kalk 1,09 Proz., Magnesia 0,55 Proz., Phosphorsäure 0,59 Proz., Feuchtigkeit 0,06 Proz., unlöslicher Rückstand 0,72 Proz. Der Gehalt an metallischem Eisen beträgt 68,52 Proz. und der Phosphorgehalt 0,26 Proz., es ist daher ein Erz von guter Qualität. Ein typischer Magnetit, der viele Apatitkörner eingesprengt enthält, ergab: Eisenoxyd 70,30 Proz., Eisenoxydul 24,16 Proz., Kalk 0,70 Proz., Magnesia 1,13 Proz., Tonerde 1,19 Proz., Kieselsäure 0,24 Proz., Titansäure 1,24 Proz., Phosphorsäure 0,47 Proz., Schwefel 0,08 Proz., gebundenes Wasser 0,67 Proz. Es ist ein reiches Eisenerz, doch ist der Gehalt an Titansäure und Phosphorsäure ziemlich hoch. Nickelhaltiger Pyrrhotit mit Schwefelkies und Kupferkies ergab bei der Analyse: 40,50 Proz. Eisen, 3,90 Proz. Kupfer, 2,75 Proz. Nickel, 0,12 Proz. Kobalt, 0,15 Proz. Blei, 25,36 Proz. Schwefel und 13,87 Proz. Kieselsäure. (Bulletin of the Imperial Institute 1906, Bd. 4, S. 112.)

Eisenlegierungen mit geringem Kohlenstoffgehalt.



Zur Gewinnung von Ferrochrom mit geringem Kohlenstoffgehalt stellt man eine Charge aus Ferro-silicium, einer sauerstoffhaltigen Chromverbindung und einem basischen Flußmittel her. Auf diese läßt man den elektrischen Flammenbogen wirken, wobei zu beachten ist, daß die Reduktionszone und die Elektroden vollständig von der Charge eingehüllt werden, um dem Zutritt der Atmosphäre und folglich einer Oxydation vorzubeugen. Zur Erzielung der Reduktionswirkung muß zwischen den Elektroden die geringste Potentialdifferenz vorgesehen werden, wobei der Verlust von elektrischer Energie verhindert wird. Der Abstieg von Schlacke und der Eisenlegierung geschieht getrennt. (V. St. Amer. Pat. 825 348 vom 10. Juli 1906 [14. November 1905]. *E. F. Price, Niagara Falls, N.Y.*)

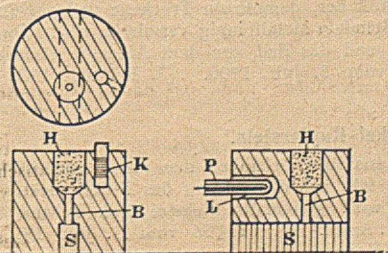
Zusammenballen mulmiger Eisenerze durch eine Gasflamme im Drehofen.

Die mulmigen Eisenerze werden in dem unteren Teil des Ofens in einer kurzen, scharf begrenzten Zone durch eine regelbare, mit Gas und Luft unter erheblichem Druck beschickte, scharf begrenzte Stichtflamme einer Hitze von mindestens 1000° ausgesetzt. Dabei sintern die Erze und ballen infolgedessen zusammen. (D. R. P. 173 688 vom 13. Januar 1905. *J. Eduard Goldschmid, Frankfurt a. M.*)

Ein neuer Apparat zur Schmelzpunktsbestimmung bei Schlacken.

W. Mc. A. Johnson.

Der in beistehender Figur gezeichnete Apparat besteht aus einem Stück künstlichem (Acheson-) Graphit von 100 mm Durchmesser, in welches unten ein Schlitz *S* eingeschnitten ist, der durch die Bohrung *B* mit dem Hohlraum *H* in Verbindung steht. Ein seitliches Loch *L* von 25 mm Durchmesser dient zur Aufnahme des Drahtes eines *Le Chatelier*-Pyrometers *P*. In den Hohlraum *H* kommt die zu untersuchende Schlacke. Den ganzen Apparat bringt man in einen mit Petroleumfeuerung versehenen Versuchsofen mit Sandsohle. Die Schauöffnung befindet sich an der entgegengesetzten Ofenseite. Verf. konstruierte auch einen größeren Apparat, bei dem die Schlacke nach dem Schmelzen durch eine Koks-säule *K* von 75 mm Durchmesser und 100 mm Höhe tropfen konnte; man war dabei imstande, das Verhältnis der reduzierbaren Oxyde FeO und ZnO zu ermitteln. Ein



1) Chem.-Ztg. 1905, S. 458.

dritter Apparat, in Form einer Sand-Uhr gebaut, ermöglichte es, festzustellen, wie viel Schlacke bei verschiedenen hohen Temperaturen durch eine feine Öffnung hindurchfließt. (Electrochemical and Metallurgical Industry 1906, Bd. 4, S. 262.)

Die Eisenerzeugung auf elektrothermischem Wege. *E. Stassano.* (L'Électricien 1906, Bd. 32, S. 65, 82.)

Welche Gesichtspunkte

sind bei dem Bau von Schmelzöfen für Eisen- und Metallgießereien zu beachten?
C. Rein.

An einen Schmelzofen muß man folgende Bedingungen stellen: 1. Der Abbrand muß möglichst gering und stets gleichmäßig sein; 2. das flüssige Eisen darf nicht zu lange mit dem Brennmaterial in Berührung bleiben; 3. die Schlacke muß von flüssigem Eisen abgesondert werden, aber möglichst auf demselben schwimmen, um es vor Abkühlung zu bewahren und noch Gase aufnehmen zu können; 4. die Öfen müssen bequem und einfach zu bedienen sein und 5. dürfen sie die Arbeiter und die Nachbarschaft nicht durch giftige Gase, Rauch und Funken belästigen. (Gießerei-Ztg. 1906, Bd. 3, S. 417, 449.)

26. Metalle.

Herstellung reiner Metalle aus Legierungen.

Metalle wie Chrom, Mangan und Nickel und deren Legierungen, wie Ferrochrom, werden in kohlenstoffreichem Zustand nach einem elektrometallurgischen Verfahren dargestellt. Man schmilzt das Metalloxyd oder, falls eine Legierung hergestellt werden soll, ein Oxydgemenge elektrisch bei Anwesenheit von Kieselerde und Kohlenstoff, wodurch ein einfaches bzw. zusammengesetztes Silicid entsteht. Das Silicium wird dann durch elektrische Schmelzung in Gegenwart eines Bades von kohlenstoffreichem Metallsilicat entfernt, und es bleibt das reine Metall bzw. die reine Legierung zurück. Am besten nimmt man die Silicide zu Elektroden eines gewöhnlichen elektrischen Ofens, wobei sich die Elektroden beim Schmelzen mit dem Bade mischen. Die Reaktion verläuft dann z. B. beim Mangan — entsprechend bei den anderen Metallen — folgendermaßen: $4\text{MnO}_2 + 2\text{SiO}_2 + 12\text{C} = 2\text{SiMn}_2 + 12\text{CO}$. $2\text{SiMn}_2 + 3\text{MnO}_2 = 5\text{Mn} + 2\text{MnSiO}_3$. Die Silicatschlacke wird zur Herstellung weiteren Silicids verwendet. Die Menge des Siliciums im Silicid hält man praktisch unter der durch die Formel angegebenen, wodurch man das Entstehen brüchiger Elektroden verhindert. Die Entfernung des Siliciums läßt sich gut in *Joule*-Ofen erreichen. (Engl. Pat. 8221 vom 18. April 1905. *G. Gin*, Paris.)

Veränderung und Veredelung der Metalllegierungen durch Glühen und Abschrecken. (Gießerei-Ztg. 1906, Bd. 3, S. 461.)

Behandeln des Steins.

Um einen eisenfreien Stein zu erhalten, mischt man ihn mit Flußmitteln und gibt das Gemisch in einen geeigneten Apparat auf einen glühenden Herd und sorgt für gute Durchlüftung der Charge. Nach dem Abkühlen wird das entstandene Produkt gebrochen und dann in einen Schachtofen zum Schmelzen gebracht, wobei alles Eisen in die Schlacke übergeht und sich ein vollkommen eisenfreier Stein bildet. (V. St. Amer. Pat. 825 983 vom 17. Juli 1906 [22. März 1906]. *J. Savelberg*. Papenburg.)

Zur Kenntnis der Natur des Kupfersteins.

P. Röntgen.

Beim Steinschmelzen fällt, so lange der Stein weniger als 51 Proz. Kupfer enthält, eine kupferarme Schlacke, bei Stein mit mehr als 51 Proz. eine Schlacke, die wegen zu hohen Kupfergehaltes nicht abgesetzt werden kann. Da die Verbindung (Cu_2S , FeS) 51 Proz. Kupfer enthält, so wurde zu ermitteln versucht, ob diese Verbindung mit jener Erscheinung im Zusammenhange steht. Verf. bemühte sich, durch Aufnehmen eines Abkühlungsdiagrammes das Wesen des Kupfersteins zu ermitteln. Es wurden Kupfersulfid und Schwefeleisen zusammenschmolzen und im elektrischen Widerstandsofen auf 1200° erhitzt, dann der Abkühlung überlassen. Die Schmelzen wurden unter einer Decke von Kohlenpulver ausgeführt, so daß immer eine CO - oder CO_2 -Atmosphäre herrschte. Bei den Schmelzungen zeigte sich als unangenehme Erscheinung schon bei Material mit 10 Proz. FeS und 90 Proz. Cu_2S eine Ausscheidung von Kupfermetall in Moosform, die mit wachsendem Schwefeleisengehalte zunahm und bei etwa 25 Proz. FeS ihr Maximum erreichte. In hoch schwefeleisenhaltigem Material war gar keine Abscheidung zu sehen. Die Erklärung lieferte ein Schmelzversuch mit einem Gemisch von 20 Proz. FeS und 80 Proz. Cu_2S . Der erstarrte Körper bestand aus 2 getrennten Teilen; die äußere Schale entsprach in ihrer Zusammensetzung der Formel (Cu_2S) + FeS, der Kern Cu_2S + FeS. Die Kupferabscheidung kann herbeigeführt sein durch vorzeitige Dissoziation von FeS bei Herstellung der Mischungen und nachheriger Umsetzung: $\text{Fe} + \text{Cu}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Cu}_2 + \text{FeS}$. Nimmt man an, daß man es nur mit einem System Cu_2S -FeS bei den Schmelzen zu tun hat, so zeigen die Erstarrungspunktbestimmungen folgendes. Der Erstarrungspunkt des reinen Kupfersulfids liegt bei 1085° , er fällt mit der Aufnahme von Schwefeleisen bis zum Minimum 995° , dann steigt die Kurve wieder und verläuft in wiederholten Bogen. Nach dem Verlaufe der Kurve müßten mindestens 3 chemische Verbindungen zwischen Cu_2S und FeS vorhanden sein. Die andern Resultate und Deutungen derselben können hier nicht wieder gegeben werden. Cu_2S -reiche Steine (bis 55 Proz. Cu_2S) scheiden beim Erstarren Mischkristalle ab, FeS-reiche Steine tun das nicht. (Metallurgie 1906, Bd. 3, S. 479.)

Behandeln von Kupfer und anderen Metallen.

Zur Entoxydierung des Kupfers usw. verfährt man folgendermaßen: Man stellt eine Alkalicarbonatlösung mit freiem Kohlenstoff her, dampft zur Trockene und pulvert den Rückstand, der dann mit dem zu behandelnden Metall innig vermischt wird. Das Ganze wird dann zum Schmelzen gebracht und das Bad vor dem Ablassen tüchtig durchgerührt. (V. St. Amer. Pat. 825 100 vom 3. Juli 1906. [3. Februar 1903.] *W. H. Wood*, Petersburg, Süd-Australien.)

Behandeln von Nickel-Kupferstein.

Zur Gewinnung von Nickel und Kupfer aus Stein behandelt man diesen mit heißer verdünnter Salzsäure, entfernt das Eisen und fällt aus der Lösung das Nickel elektrolytisch aus. Der kupferhaltige Rückstand wird gleichfalls elektrolytisch behandelt zwecks Gewinnung dieses Metalles. (V. St. Amer. Pat. 825 056 vom 5. Juli 1906. [30. September 1903.] *W. M. Johnson*, Iola, Kans.)

Die Wershoe-Anlage der Anaconda Copper Mining Company. *L. S. Austin.* (Transact. Amer. Inst. of Min. Eng. 1906, S. 529.)

Die Kobalt- und Nickelerzlagertstätten von Temiskaming, Ontario. *W. G. Miller.* (Mines and Minerals 1906, Bd. 26, S. 540.)

Goldbergbau in Siskiyou County, Kalifornien. *C. G. Gunther.* (Mines and Minerals 1906, Bd. 26, S. 543.)

Elektrischer Niederschlag von Nickel auf Nickel.

R. Snowdon.

Auf einer vernickelten Oberfläche haftet ein neuer Nickelüberzug nicht, wahrscheinlich weil sich das Nickel mit einer dünnen Oxydschicht überzieht. Ein solcher gut haftender Überzug kann aber erhalten werden, wenn man den zu vernickelnden Gegenstand kurze Zeit in eine Lösung von Salzsäure mit etwa 11 Proz. Säure bringt und ihn als Kathode einem Strom von 8 A./qdm vier Minuten hindurch aussetzt, dann rasch mit Wasser abspült und ihn nun in ein Bad bringt, welches 80 g Nickelammoniumsulfat in 1 l enthält. Bei einer Stromdichte von 2 A./qdm, einer Spannung von 3,8 V. und einer Temperatur von 18° erhält man dann einen gut haftenden Niederschlag. (L'Électricien 1906, Bd. 32, S. 96.)

Gewinnung von Silber.

Zur Gewinnung des Silbers aus schwefelhaltigen Erzen behandelt man diese mit einer alkalischen Lösung Quecksilberkaliumcyanid von 0,05—0,50 Proz. Es entsteht in Lösung das Doppelcyanid des Silbers und Kaliums unter Ausfällung des Quecksilbersulfatsalzes; aus der Lösung wird dann das Silber gewonnen. (V. St. Amer. Pat. 828 287 vom 7. August 1906 [20. Dezember 1905.] *F. J. Hobson*, Guanajuato, Mexiko.)

Gewinnung von Silber.

Zur Gewinnung von Silber aus seinen Erzen läßt man auf diese eine Lösung Kaliumcyanid und Ferrokalinumcyanid einwirken in Gegenwart von Quecksilberchlorid und einem Alkali. Aus der Lösung wird das Silber dann abgeschieden. (V. St. Amer. Pat. 828 288 vom 7. August 1906 [20. Dezember 1905.] *F. J. Hobson*, Guanajuato, Mexiko.)

Vorläufiger Bericht über das Golderzvorkommen von Kascjovic.

A. Hofmann.

Bei Kascjovic wurde früher schon Gold gewonnen, zunächst aus Seifen, später auch auf Gängen. Anfang dieses Jahrhunderts wurde der Jacobschacht wieder gewältigt und die aufgeschlossenen Quarzgänge einer Prüfung unterzogen. Nach Urkunden hatten die Alten nur rund 4 g Gold auf 1 t Erz gewonnen, die neueren Proben ergaben viel höhere Gehalte. Bei genauerer Besichtigung der Erzhalde fand Verf. auf Quarzstücken Anflüge von Nagyagit. Es scheinen dort also Goldtellurverbindungen mit einzubrechen. Die Alten haben durch den Sicherprozeß nur das reduzierte Gold aus dem »Hute« gewinnen können. Die geologische Reichsanstalt in Wien fand in den Proben 16,8—70,4 g Gold. Das Vorkommen ist deshalb von Interesse; weil Tellurgolderze bisher nur in tertiären Eruptivgesteinen, besonders in Trachyten, Daciten usw. beobachtet wurden, während die vorliegenden Erzgänge am Kontakte zwischen Gneis und Granit brechen. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1906, Bd. 54, S. 381.)

28. Elektrotechnik.

Der Widerstand von Elektrolyten gegen hochfrequente Ströme.

Broca und Turchini.

Die Verf. haben den Widerstand, den angesäuertes Wasser oder Kupfersulfatlösung hochfrequenten Strömen entgegensetzen, gemessen. Den Elektrolyt füllten sie in eine zylindrische Röhre von 6 cm Durchmesser und 10 cm Länge und ließen durch zwei starke Platinelektroden den Strom eine Zeit lang hindurchgehen. Der Stand der Flüssigkeit in einem seitlich vom Rohre ausgehenden Kapillarrohrchen gestattete dann die Erwärmung zu messen. Ebenso wurde mit gewöhnlichem Wechselstrom und mit Gleichstrom gleicher Stärke verfahren. Der gegen hochfrequente Ströme ausgeübte Widerstand war geringer, wie der dem Wechselstrom oder Gleichstrom entgegengesetzte. Bei einer 10-proz. Säurelösung betrug ersterer nur 77 Proz., wie letzterer, wenn die Frequenz $3 \cdot 10^6$ in 1 Sek. war. Er nahm ab mit Zunahme der Frequenz und der Leitfähigkeit der Elektrolyten. (Österr. Ztschr. Elektrotechn. Maschinenbau 1906, Bd. 24, S. 657 nach L'ind. electr.)

Einige Untersuchungen über Wasserwiderstände.

K. Wallin.

Zur Belastung von Dynamomaschinen und Transformatoren wendet man nicht selten Flüssigkeitswiderstände, Eisenplatten in reinem oder durch Zusatz von Soda usw. besser leitend gemachten Wasser an, aber man war nicht ganz sicher, ob bei Wechselstrommessungen dadurch nicht Ungenauigkeiten hervorgerufen werden können. Verf. hat deshalb solche Widerstände untersucht und gefunden, daß bei Anwendung von Eisenplatten in Sodalösung der Leistungsfaktor sehr viel geringer als 1 werden kann, jedoch nur dann, wenn die Spannung niedrig ist. Bei höheren Spannungen ist dies aber nicht mehr der Fall. Da nun nur solche bei Wechselstromanlagen in Anwendung kommen, so ist es bei Prüfung von Dynamomaschinen und Transformatoren mit Hilfe von Belastungswiderständen, die aus Eisenplatten in Wasser oder Sodalösung bestehen, statthaft, den Leistungsfaktor = 1 zu setzen, ohne daß man ein fehlerhaftes Ergebnis zu befürchten hätte. (Elektrotechn. Ztschr. 1906, Bd. 27, S. 739.)

Selbsttätige Hochspannungs-Ölschalter für Wechselstrom.

K. Kuhlmann.

Bei Hochspannungsanlagen, welche mit Wechselstrom betrieben werden, ist die Abschaltung mittels Luftschaltern nicht ungefährlich. Bei ihnen tritt die Unterbrechung durch Zerreißen des Lichtbogens ein, welcher sich nach Öffnen des Kontaktes gebildet hat. Dies Zerreißen ist aber die Folge der Wärmewirkungen und der elektro-dynamischen Abstößung im und am Bogen, es tritt alsdann ein, wenn beide Wirkungen am größten sind, also im Augenblicke des Strommaximums. Der dabei eintretende hochgespannte Extrastrom kann dann leicht Ursache gefährlicher Überspannungen werden. Der Ölschalter hat dagegen das Bestreben, den Strom zu unterbrechen, wenn er durch Null hindurchgeht und erlaubt deshalb, ohne Gefahr herbeizuführen, Abschalten von Energien bei Wechselstromanlagen, deren Spannungen bis zu 60000 V. gehen können. Da alsdann die Steifigkeit des Lichtbogens ihren geringsten Wert hat, so kann das durch die Schaltbewegung mitbewegte Öl leicht zwischen die Kontakte dringen, diese brauchen deshalb nur geringen Abstand voneinander zu erhalten, namentlich wenn auf künstliche Weise die Öl Bewegung noch verstärkt wird. Im weiteren werden eine Reihe von Ölkontakten der *Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft*, bei denen die angeführten Umstände berücksichtigt sind, beschrieben und abgebildet. (Elektrotechn. Ztschr. 1906, Bd. 27, S. 740.)