

# Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 15. September 1906.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ Nr. 74.)

Nr. 31. 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).

## 2. Physikalische Chemie. Physik. Radiologie.

### Die Kolorimetrie

#### und ein Verfahren zur Bestimmung der Dissoziationskonstante von Säuren.

F. H. Eijdmann jun.

Der Satz, nach welchem die Konzentration von zwei Lösungen desselben Farbstoffes bei der Beobachtung im durchfallenden Lichte umgekehrt proportional den Höhen der gleich stark gefärbten Schichten sein soll, hat nur für Farbstoffe, die Nicht-elektrolyte sind, unbeschränkte Gültigkeit; denn bei sauren Farbstoffen, wie z. B. Methylorange, sind die Anionen anders gefärbt wie die nicht dissoziierte Säure, und die Färbung der Lösung wird sich umso mehr der Farbe der Anionen nähern, je stärker die Verdünnung ist. Analoge Erscheinungen sind auch bei basischen Farbstoffen und deren Salzen möglich. Die Veränderung der Farbe von Salzen sehr schwach saurer Farbstoffe beim Verdünnen mit Wasser ist, wie man bei dem Carmin- und Alizarin-Natrium beobachten kann, bei der kolorimetrischen Prüfung sehr störend, und es muß daher der Satz, auf welchen sich die Kolorimetrie gründet, lauten: »Lösungen eines Farbstoffes zeigen bei der kolorimetrischen Prüfung in gleich dicken Schichten dieselbe Intensität an Farbe, wenn die Konzentration der Lösungen die gleiche ist.« Verf. verwendet für seine Versuche eine Modifikation des C. Wolffschen Kolorimeters. Zur Beleuchtung der beiden Flüssigkeitsschichten ist ein Auerbrenner zu empfehlen. Um das Gesichtsfeld in zwei Hälften von ganz gleicher Form zu teilen, wird ein poliertes Metallprisma mit Winkeln von  $45^\circ$  verwendet, welches durch zwei kleine Spiegel beleuchtet wird. Die Ermittlung der Dissoziationskonstante kann mittels saurer Farbstoffe, deren Anionen eine andere Farbe als der Farbstoff selbst haben, erfolgen, wenn man eine ungefärbte Säure mit bekannter Konstante zur Verfügung hat. Das Prinzip der Methode ist folgendes: Beim Verdünnen eines sauren Indikators mit Wasser verändert derselbe seine Farbe so, daß diese mehr oder weniger mit der Farbe der Anionen übereinstimmt; verwendet man zum Verdünnen eine Lösung einer ungefärbten Säure von der gleichen Wasserstoffionenkonzentration, so wird der Dissoziationsgrad keine Veränderung erleiden und infolgedessen auch die Farbe der Lösung dieselbe bleiben. Hat man einen sauren Indikator mit Wasser verdünnt, so kann man die ursprüngliche Farbe der Lösung durch Zusatz einer ungefärbten Säure, deren Konzentration an Wasserstoffionen eine größere als diejenige der Lösung des Indikators ist, wieder herstellen. Bei der Ausführung der Bestimmung werden beide Zylinder des Kolorimeters mit der Lösung des sauren Indikators und, nachdem man sorgfältig auf Gleichheit der Färbung eingestellt hat, Zylinder II mit einer bekannten Menge Wasser und soviel der ungefärbten Säure von bekanntem Gehalt versetzt, bis Gleichheit der Färbung eingetreten ist. Ist  $K_A$  die Dissoziationskonstante der ungefärbten Säure von der Verdünnung  $v_A$  und man hatte dem zweiten Zylinderinhalt  $a$  ccm Wasser und  $b$  ccm der Säure hinzugefügt, um eine Flüssigkeit zu erhalten, deren Wasserstoffionenkonzentration derjenigen der gegebenen sauren Indikatorlösung gleich ist, so beträgt die Verdünnung  $= \frac{a+b}{b} \times v_A = v_A$ .

Bedeutet  $v_B$  den Verdünnungsgrad der zu prüfenden Indikatorlösung,  $K_B$  die unbekannte Dissoziationskonstante, und  $\alpha$  den dissoziierten Teil in der Lösung der ungefärbten Säure, so hat man für die Konzentration der Wasserstoffionen  $C_H = \frac{\alpha}{v_A}$ ; demnach

$$C_H = \frac{K_A}{2} \left[ -1 + \sqrt{\left(\frac{4}{K_A v_A} + 1\right)} \right] \text{ und } K_B \text{ berechnet sich aus der Gleichung}$$

$$C_H = \frac{K_B}{2} \left[ -1 + \sqrt{\left(\frac{4}{K_B v_B} + 1\right)} \right]. \text{ Um die Dissoziationskonstante einer un-}$$

gefärbten Säure zu bestimmen, bereitet man Lösungen der ungefärbten Säuren mit bekannter und unbekannter Konstante, deren Wasserstoffionenkonzentration mit derjenigen des sauren Indikators übereinstimmt. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique 1906, Bd. 25, S. 83.)

## 3. Anorganische Chemie. Mineralogie.

### Über Antimon-Kadmiumlegierungen.

W. Treitschke.

Antimon und Cadmium bilden zwei Verbindungen miteinander, von denen die eine, die absolut stabile, die Formel  $SbCd$  besitzt, während der anderen, nicht stabilen, wahrscheinlich die Formel  $Sb_2Cd_3$  zukommt. Die Verbindung  $Sb_2Cd_3$  und die ihr zugehörige Reihe von Mischkristallen scheidet sich spontan aus allen Schmelzen von 30–100 Proz. Sb aus. Bei 30–8 Proz. Antimon wurde nie die spontane Kristallisation der Verbindung  $Sb_2Cd_3$  beobachtet, sondern es kristallisierte immer aus diesen Schmelzen die absolut stabile Verbindung  $SbCd$  in ihren charakteristischen langen Säulen. (Ztschr. anorg. Chemie 1906, Bd. 50, S. 217.)

### Die Chromate von Quecksilber, Wismut und Blei.

A. J. Cox.

Die zwei chromreichsten Chromate von Quecksilber, Blei und Wismut sind  $HgCr_2O_7$ ,  $HgCrO_4$ ;  $PbCr_2O_7$ ,  $PbCrO_4$ ;  $Bi_2O_3 \cdot 4CrO_3$  und  $Bi_2O_3 \cdot 2CrO_3$ . In Übereinstimmung mit der Phasenregel besitzt jedes dieser Salze einen bestimmten hydro-

lytischen Dissoziationsdruck, d. h. eine geringste Säurekonzentration, unterhalb der es nicht bestehen kann. Ohne Kenntnis dieser Konzentration ist es im allgemeinen nicht möglich, die reinen Salze darzustellen. Die Existenz des reinen zweithöchsten Chromates ist begrenzt durch die maximale Säurekonzentration, die gleich ist der Minimalkonzentration des nächst chromsäurereichereren Bichromats, während die Existenz des höchsten Chromats nur durch seine eigene Löslichkeit und die der Chromsäure begrenzt ist. (Ztschr. angew. Chem. 1906, Bd. 50, S. 226.)

### Über die Einwirkung von höherwertigen Alkoholen auf Wismutsalze und die Darstellung von Wismutsalzen mittels Wismutnitrat-Mannitlösung.

L. Vanino und F. Hartl.

Vor einigen Jahren veröffentlichte der eine der Verf. ein Verfahren, um Wismutnitrat wasserlöslich zu machen. Es geschieht dies, indem man kristallisiertes Wismutnitrat mit Mannit im einfachen Verhältnis der Molekulargewichte so lange zusammenreibt, bis die ganze Masse klebrig und leicht knetbar wird. Übergießt man sie dann mit Wasser, so geht Wismutnitrat-Mannit leicht und vollständig klar in Lösung. Aus diesen Lösungen konnten Vanino und Hauser durch Zusatz von Alkohol Verbindungen des Wismuts mit Mannit — salpetersäurehaltig und salpetersäurefrei — abscheiden. Diese Untersuchung wurde nun weiter ausgedehnt, einerseits auf die Wirkung von Dulcitol und Sorbit, andererseits wurden auch andere Fällungsmittel, wie Aceton, Äther usw., versucht. Kalium- oder Natriumnitrit geben in dieser Mannitlösung sowohl in ganz verdünnter als auch in konzentrierter Form einen stark gelblich weißen bis gelben Niederschlag von basischem Wismutnitrit. Ferrocyankalium liefert in verdünnter, wie in konzentrierter Lösung einen stark grüngelben Niederschlag, Ferricyanalkalium setzt sich nur in konzentrierter Lösung um. Eine wässrige Lösung von Natriumsilikat bewirkt sofort eine dicke weiße Fällung, Kieselfluorwasserstoffsäure und ihre Salze jedoch scheiden kein Wismutsalz aus. Die Halogene reagieren sämtlich, Cyanalkalium fällt dicke schmutzgelbe Flocken. Ferner reagieren Natriumsulfid, -thiosulfat u. a. m., ebenso Kaliumrhodanid und Ammoniummolybdat. Von den Wismutsalzen organischer Säuren sei nur das normale salicylsäure Wismut hervorgehoben. (Journ. prakt. Chem. 1906, Bd. 74, S. 142.)

### Über das Zirkonsilicid $ZrSi_2$ und Titansilicid $TiSi_2$ .

O. Hönigschmid.

Durch Reduktion von Zirkonium mit Doppelfluoriden des Kaliums und Zirkoniums bzw. Titans auf aluminothermischem Wege erhält man bei großem Überschuß von Silicium die Silicide  $ZrSi_2$  und  $TiSi_2$ . Ersteres kristallisiert in kleinen eisengrauen, lebhaft glänzenden Kristallen, von der Härte des Feldspats. Seine Dichte beträgt bei  $22^\circ C. = 4,88$ . An der Luft bleibt es unverändert. Die ebenso aussehenden tetragonalen Pyramiden des Titansilicids haben bei einer Härte von 4–5 eine Dichte von 4,02 bei  $22^\circ C.$  Es oxydiert sich sehr schwer und ist außer in Fluorwasserstoffsäure in Säuren unlöslich, löst sich aber in 10-proz. Kalilauge. (Compt. rend. 1906, Bd. 143, S. 224.)

## 4. Organische Chemie.

### Spaltung der Leucinester durch Pankreasferment.

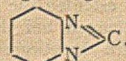
O. Warburg.

Nachdem Verf. früher festgestellt, daß der Leucinäthylester durch Pankreasferment asymmetrisch verseift wird, hat er jetzt gefunden, daß die Reaktion auch nach Entfernung der Lipase stattfindet, und daß sie zur Darstellung des natürlichen (l)-Leucins sich gut eignet. Nach den Versuchen des Verf. kann als festgestellt beobachtet werden, daß der Leucinester verseift wird, wenn aus dem Gemisch der Pankreasfermente die Lipase entfernt wird. Gekochte Fermentflüssigkeit wirkt nicht anders als Wasser. Weiter hat sich gezeigt, daß lipasereiche Fermentflüssigkeiten zur Darstellung optisch einheitlichen Leucins nicht brauchbar sind, da stets auch einige Prozente des Antipoden verseift werden. Die Lipase reagiert weniger fein auf sterische Unterschiede als das proteolytische Ferment. (Ztschr. physiol. Chem. 1906, Bd. 48, S. 205.)

### Über Benzimidazole und deren Aufspaltung.

O. Fischer und F. Limmer.

Durch O. Fischer und W. Heß wurde festgestellt, daß durch Einführung einer Nitrogruppe in den Benzolkern die Aufspaltung der dialkylierten Benzimidazole durch Alkalien bedeutend erleichtert wird, jedoch gelang es auch in diesem Falle nicht, Aufspaltung durch Kochen mit alkoholischem Kali zu bewirken, wenn mehr als eine Methylgruppe in den Benzolkern getreten ist. Es war von Interesse festzustellen, wie es sich mit der Spaltbarkeit verhält, wenn außer der Nitrogruppe noch andere saure Gruppen, z. B. Halogen, in den Benzolkern eintreten. Es zeigte sich, daß hierdurch die Spaltbarkeit weiter begünstigt wird. Untersucht wurde ferner, ob der Eintritt von Nitrogruppen in den  $\mu$ -Phenylkern der Benzimidazole eine Erleichterung bezüglich der Aufspaltung

erwirkt. Es wurde gefunden, daß Substanzen wie  durch

Methylieren und Behandeln mit Alkalien nicht leichter gespalten werden als die nicht-nitrierten  $\mu$ -Phenylbenzimidazole. (Journ. prakt. Chem. 1906, Bd. 74, S. 57.)

### Die Benzalderivate der Zuckerarten und der Glykoside.

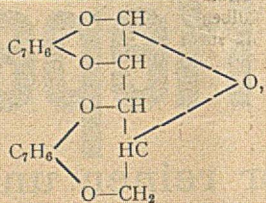
A. van Ekenstein und J. Blanksma.

Mit Benzaldehyd verbindet sich Arabinose bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd



zu Dibenzalarabinose:

einem gut kristallisierten, bei 154° schmelzenden Körper, welcher keine Hydroxylgruppe mehr enthält. Analoge Produkte liefern auch Xylose und Rhamnose. Verdünnte Schwefelsäure spaltet diese Benzalderivate in Zucker und Aldehyd. Auch die Hexosen reagieren mit Benzaldehyd unter Einwirkung von Phosphorpentoxyd, jedoch konnten hierbei die Kondensationsprodukte nur als Sirupe erhalten werden, die zum Unterschiede von den Benzalpentosen eine Acetylgruppe aufnehmen. Noch viel leichter als die Zuckerarten treten die Glykoside mit Benzaldehyd in Verbindung. Schon bei mehrstündigem Erhitzen eines Glykosides mit Benzaldehyd unter Zusatz von wasserfreiem Natriumsulfat erhält man gut kristallisierte Körper, welche *Fehlingsche* Lösung nicht reduzieren und durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt werden. Vom  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylglykosid wurden Monobenzalderivate, vom  $\alpha$ -Methylmannosid ein Mono- und ein Dibenzalmethylmannosid erhalten. Salicin und Arbutin liefern Monobenzalverbindungen. Auch die Aldehyde der Toluyl- und Cuminsäure geben mit Pentosen und Glykosiden Kondensationsprodukte, dagegen tritt Salicylaldehyd mit Zuckerarten nicht in Reaktion. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique 1906, Bd. 25, S. 153.)



### Über Umwandlungen des Hydrocyanarbidiphenylamids.

G. Schultz, G. Rohde und G. Herzog.

Im Anschluß an eine Darstellung von Indigo nach der bekannten vom Diphenylsulfonharnstoff ausgehenden Synthese von *Sandmeyer* haben die Verf. eine Anzahl von Versuchen angestellt, die Bildung des  $\alpha$ -Isatinanilids statt vom Thioamid des Hydrocyanarbidiphenylimids aus direkt vom Hydrocyanarbidiphenylimid bzw. dessen Sauerstoffamid aus zu bewerkstelligen. Die betreffenden Versuche haben nicht zu dem gewünschten Ziele geführt, ebenso waren Bemühungen erfolglos, die dem Hydrocyanarbidiphenylimid entsprechende Carbonsäure darzustellen und diese zum  $\alpha$ -Isatinanilid zu kondensieren. (Journ. prakt. Chem. 1906, Bd. 74, S. 74.)

**Zur Kenntnis der Nitrophenolsulfosäuren.** R. Gnehm und O. Knecht. (Journ. prakt. Chem. 1906, Bd. 74, S. 92.)

**Über die Erklärung der Substitution bei aromatischen Verbindungen.** A. E. Holleman. (Journ. prakt. Chem. 1906, Bd. 74, S. 157.)

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

### Anaerobe Atmung, Alkoholgärung und Acetonbildung bei den Samenpflanzen.

W. Palladin und S. Kostytschew.

Bei der anaeroben Atmung lebender Lupinensamen und Lupinenkeimlinge wird eine beträchtliche Menge Alkohol gebildet. Diese anaerobe Atmung ist also im wesentlichen mit der Alkoholgärung identisch. Bei der anaeroben Atmung erfrorener Lupinensamen und Lupinenkeimlinge findet keine Alkoholbildung statt; auch bei der anaeroben Atmung erfrorener Stengel von *Vicia Faba* werden keine nennenswerten Mengen Alkohol gebildet. Bei der anaeroben Atmung lebender und erfrorener Erbsensamen, Rizinusamen und Weizenkeime findet eine beträchtliche Alkoholbildung statt. Die anaerobe Atmung dieser Objekte ist also zum größten Teil Alkoholgärung. Bei lebenden Erbsensamen wird eine Anhäufung des Alkohols nur bei Sauerstoffabschluß beobachtet. Erfrorene Erbsensamen häufen dagegen beträchtliche Mengen Alkohol bei vollem Sauerstoffzutritt an. Dies erklärt sich dadurch, daß die Oxydationsvorgänge in Pflanzenzellen infolge der Abtötung bedeutend abgeschwächt werden. Die Meinung von *Mase*, *Godlewski* und *Stoklasa* bezüglich der Anwesenheit der Zymase bei Samenpflanzen wird durch diese Versuche bestätigt. Es bleibt noch freilich dahingestellt, ob die Zymase der Samenpflanzen mit der Hefezymase identisch ist. Bei der normalen und anaeroben Atmung lebender und erfrorener Pflanzen werden unter Umständen Aceton und andere mit fuchsinschweflicher Säure reagierende Substanzen gebildet. (Ztschr. physiol. Chem. 1906, Bd. 48, S. 214.)

### Einfluß neutraler Salze auf die peptische Spaltung des Eiweißes.

S. Levites.

Sämtliche Salze, mit wenigen Ausnahmen (KCl bei Blutfibrin) wirken hemmend auf die peptische Eiweißspaltung. Die beobachtete Hemmung steigt mit der Konzentration des Salzes. Die hemmende Wirkung eines Salzes wird hauptsächlich durch den Säureanteil des Salzes bedingt. Die Wirkung des metallischen Anteils ist im Verhältnis zum Säureanteil sehr gering. Vergleicht man die Wirkung der Salze mit gemeinschaftlichen Kationen und verschiedenen Anionen, so sieht man, daß die Wirkung der Salze umgekehrt den Affinitätskonstanten der Säuren ist, aus denen die Salze gebildet sind, d. h. Salze schwächerer Säuren üben eine größere hemmende Wirkung aus als Salze stärkerer Säuren. Die beobachtete Hemmung kann nicht einzig den Salzen allein zugeschrieben werden, sondern auch der Wirkung der Säuren, und letzterer vielleicht zum größten Teile. Denn wenn wir zu dem säurehaltigen Magensaft Salz hinzusetzen, so wird durch Wechselwirkung Säure frei. Über die Quantität der gebildeten freien Säuren geben uns die Affinitätskoeffizienten Kunde. (Ztschr. physiol. Chem. 1906, Bd. 48, S. 187.)

### Über die Einwirkung verdünnter Salzsäure auf Eiweißstoffe.

E. Swirlowsky.

Bei einer langandauernden Einwirkung von 0,5-proz. HCl bei 36–38° C. in Gegenwart von Chloroform und Ausschließung von irgend welchem proteolytischen Fermente, welches seine spezifische Wirkung in Gegenwart von Salzsäure auf die Eiweißkörper ausüben könnte, erleiden die Eiweißkörper eine ebensolche hydrolytische Spaltung, wie sie in den Hauptzügen bei der Hydrolyse mit Pepsin zu beobachten ist. Die durch 0,5-proz. Salzsäure hervorgerufene hydrolytische Spaltung der Eiweißkörper verläuft unvergleichlich rascher in dem Falle, wenn die Spaltung in Gegenwart von Pepsin vor sich geht. Auffallend ist, daß bei der genannten Hydrolyse Verbindungen bzw. Kombinationen der Monoaminosäuren entstehen, welche durch Phosphorwolframsäure nicht, bzw. sehr schwer gefällt und sehr leicht durch siedende 20-proz. Salz- oder Schwefelsäure in freie Monoaminosäuren gespalten werden. Die hydrolytische Wirkung der 0,5-proz. Salzsäure ist ihrer Intensität nach auf verschiedene Eiweißkörper verschieden. Das Austrocknen von Eiweißkörpern führt zur schnelleren Lösung derselben in 5-proz. Salzsäure; ihre weitere Hydrolyse verläuft quantitativ scheinbar nicht rascher als bei

den ungetrockneten koagulierten Eiweißstoffen. Bei der peptischen Verdauung der Eiweißkörper in Gegenwart von Salzsäure erscheint letztere als selbständiges hydrolytisches Agens, wobei die hydrolytische Wirkung derselben in dem genannten fermentativen Prozeß durch den Katalysator — Ferment — beschleunigt wird. (Ztschr. physiol. Chem. 1906, Bd. 48, S. 252.)

### Über die Fettsäuren des Cephalins.

H. Cousin.

Durch Verseifung des Cephalins fand Verf. neben Glycerinphosphorsäure und stickstoffhaltigen Basen zwei Sorten von Fettsäuren, deren einer Teil zu den flüssigen Säuren der Linoleingruppe gehört, während der andere aus gesättigten Säuren besteht, die wesentlich aus Stearinsäure gebildet sind. (Journ. Pharm. Chim. 1906, 6. Ser., Bd. 24, S. 101.)

### Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln.

#### Über das Vorkommen des Karnosins, Karnitins und Methylguanidins im Fleisch

R. Krimberg.

Die im Fleischextrakte gefundenen Körper, das Karnosin, das Karnitin und das Methylguanidin, sind im tierischen Muskel schon *intra vitam* vorhanden. Die beiden letzten neuentdeckten Bestandteile des lebenden Muskels sind darin in einer solchen Quantität enthalten, daß sie aus dem Fleisch jedenfalls ohne größere Mühe isoliert und identifiziert werden können. Höchst überraschend ist aber die Menge des im Muskel enthaltenen Karnosins. Aus 4,5 kg Fleisch wurden 5,8 g reines Karnosin gewonnen, was auf frische und feuchte Muskel berechnet 1,3 Prom. reines Karnosin beträgt. Das von *Kutscher* in *Liebigs* Fleischextrakt neuerdings entdeckte Novain ist nach Ansicht des Verf. höchst wahrscheinlich mit dem Karnitin identisch. (Ztschr. physiol. Chem. 1906, Bd. 48, S. 412.)

### Die Spaltung des Oblitins durch Bakterien.

F. Kutscher.

Oblitin spaltet mit Bakterien reichlich Novain ab, woraus sich die nahe Verwandtschaft dieser beiden vom Verf. in *Liebigs* Fleischextrakt aufgefundenen Basen ergibt. Es ist fraglich, ob dort nicht ähnliche Ursachen zur Bildung des Novains geführt haben. (Ztschr. physiol. Chem. 1906, Bd. 48, S. 331.)

### Studie über die dem Tryptophan zugeschriebenen Eiweißreaktionen.

Fr. Bardachzi.

Führt man diese Reaktionen mit reinem Tryptophan einerseits und mit Eiweiß andererseits aus, so bemerkt man, daß die Färbungen in den beiden Fällen verschieden sind. Am auffallendsten tritt dies bei den mit Glyoxylsäure und Salzsäure angestellten Proben hervor. Während sie bei Verwendung von Tryptophan rein blaue Töne liefern, geben sie mit Eiweiß nur violette Lösungen. Die Bindungsform des Tryptophans hat einen Einfluß auf den Farbenton, und bei den genuinen Eiweißkörpern bzw. ihren höheren Spaltungsprodukten ist eine verschiedene Bindung des Tryptophankomplexes anzunehmen. Auffallend sind die großen Unterschiede zwischen der Reaktion, welche Tryptophan mit Furfurol und Salzsäure zeigt, und der Reaktion mit Rohrzucker und Salzsäure. Diese Unterschiede führten den Verf. darauf, die *Pettenkofer*sche Gallensäurereaktion photometrisch zu untersuchen. Es ergab sich, daß die Spektralbilder wesentlich verschiedene sind, wenn die Reaktion mit Furfurol und wenn sie mit einer Spur Rohrzucker ausgeführt wird. (Ztschr. physiol. Chem. 1906, Bd. 43, S. 145.)

### Zur Ammoniakbestimmung in tierischen Geweben.

E. Gräfe.

Das Verfahren beruht auf der Anwendbarkeit des Vakuumverfahrens unter Benutzung von Soda und Kochsalz. Am zweckmäßigsten ist der Zusatz von 50 cem kaltgesättigter Sodalösung, 100 cem kaltgesättigter Kochsalzlösung und 100 cem aqua destill. zu etwa 50 g Organsubstanz und die Anwendung einer Temperatur von höchstens 37–38° C. Die Organe werden unmittelbar nach dem Tode des Tieres, das man möglichst ausbluten läßt, entnommen und sofort verarbeitet. Bei der Leber ist dies unbedingt notwendig, andere weniger leicht zersetzliche Gewebe kann man nach dem Vorgange von *Nencki* und *Zaleski* mit Salicylsäure bestreuen und 24 Std. ohne nachweisbaren Fehler auf Eis aufheben. Nachdem die Organe von Häuten und größeren Gefäßen befreit sind, werden sie durch eine sehr feine Fleischhackmaschine oder, wie bei der Leber, am besten durch ein Sieb zerrieben und zerkleinert. (Ztschr. physiol. Chem. 1906, Bd. 48, S. 300.)

### Zur Kenntnis der Darmgärung.

C. Oppenheimer.

Bei den folgenden Versuchen kam es dem Verf. vor allem auf die Frage an, ob sich bei Darmgärung Stickstoff neu bildet, da diese Frage einen Teil des größeren Problems bildet, ob sich überhaupt Stickstoff aus komplizierten Verbindungen im tierischen Körper abspaltet. Aus den mitgeteilten Analysen geht hervor, daß auch der Darm der Pflanzenfresser bei gewöhnlicher Kost ein Gas liefert, das frei von Stickstoff ist. Versuche an Fleischfressern anzustellen, erschien überflüssig, da eine in Betracht kommende Darmgärung bei ihnen nicht vorhanden ist. Die Befunde des Verf. geben eine Bestätigung und Ergänzung der bekannten Tatsache, daß im Darm der Pflanzenfresser denitrifizierende Bakterien vorkommen, die aus den etwa vorhandenen Nitriten der Nahrung Stickstoff in nicht unbedeutlichen Mengen abzuspalten imstande sind. (Ztschr. physiol. Chem. 1906, Bd. 48, S. 240.)

### Über die Purinkörper des Harns beim Schwein, Rind und Pferd.

A. Schittenhelm und G. Bendix.

Die Menge der Purinbasen im Schweineharn ist größer als die der Harnsäure; die Basenmenge steigt beim Hungertier erheblich an. Beim Rinde ist das Verhältnis ungefähr wie beim Menschen, viel Harnsäure und wenig Basen. Beim Pferde dagegen haben die Verf. höchst auffallende Resultate erzielt, indem die Menge der Purinbasen 7–8 mal so groß ist wie die der Harnsäure. Nach allem scheint der Purinstoffwechsel der verschiedenen Tierarten wesentliche Unterschiede aufzuweisen. (Ztschr. physiol. Chem. 1906, Bd. 43, S. 140.)

### Über die Isolierung reinen Harnstoffs aus menschlichem Harn.

Fr. Lippich.

Eine vom Harnstoff äußerst schwer trennbare Substanz von der Natur des *Moor*schen Ureins ist dem Harnstoff im menschlichen Harn nicht beigemischt. Die Hauptmenge des nach *Pflüger-Schöndorff* und nach *Mörner-Sjöquist* bestimmten Harnstoffs ist zweifellos Karbamid. Der Harnstoffgehalt des menschlichen Harns ist keineswegs wesentlich überschätzt worden. (Ztschr. physiol. Chem. 1906, Bd. 48, S. 160.)



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

### Sterilisieren von Nahrungsmitteln mittels Wasserstoffsperoxyds. Eichholz.

Verf. macht auf die Bedeutung von  $H_2O_2$  für das Konservieren von solchen Substanzen, die gegen eine nachträgliche Einwanderung von Bakterien geschützt sind (Dosenkonserven usw.), aufmerksam, indem er die allmähliche Zersetzung für sehr erwünscht ansieht und auf die nachherige Unschädlichkeit hinweist. (Konservenztg. 1906, S. 117.)  $\gamma$

### Sterilisierung von Flüssigkeiten mittels Wasserstoffsperoxyds.

Wasserstoffsperoxyd wird mit der zu sterilisierenden Flüssigkeit (besonders Vollmilch) in einer Zentrifuge derart vermischt, daß das Wasserstoffsperoxyd mittels eines ringförmigen, durchlochten Rohres gleichzeitig mit der Milch hineingeleitet wird. Dadurch wird erreicht, daß die zwei Flüssigkeiten in sehr innige Berührung miteinander kommen, wodurch die Sterilisierung viel schneller zu Ende gebracht wird. Ferner wird die Milch durch das Zentrifugieren von vielen Unreinigkeiten befreit, und schließlich hat man nicht nötig, die Milch bis  $40-50^\circ$  zu erwärmen. (Norw. Pat. 15461 vom 22. Juni 1905. *J. E. A. Silferling*, Stockholm.)  $h$

### Über die Konservierung der Milch durch Wasserstoffsperoxyd. E. Baumann.

Die Bedeutung des  $H_2O_2$  zur Konservierung liegt darin, daß es bei geringen Mengen schon nach kurzer Zeit, vollständig aber beim Erhitzen auf  $60^\circ$  in Berührung mit organischer Substanz zersetzt wird, ohne dem Geschmack der Milch nachteilig zu sein. Bei dieser Temperatur ist die desinfizierende Kraft von  $H_2O_2$  größer; allerdings war auch bei Zusatz von 2 Prom. die Milch nicht steril, wenn auch bei Zusatz von 0,48 Prom. alle hinzugefügten Typhus-, Cholera-, Tuberkulosebakterien getötet wurden. Größere Mengen von  $H_2O_2$  von 0,5 Prom. an sind noch nach mehreren Tagen nachweisbar. Die künstliche Verdauung mit Pepsin + HCl zeigte raschere Einwirkung auf mit  $H_2O_2$  behandelte Milch, mit Trypsin dagegen langsamere als bei gewöhnlicher Milch. (Münch. med. Wochenschr. 1906, Bd. 70, S. 1083.)  $\gamma$

### Konservieren von Nahrungsmitteln, insbesondere von Eiern.

Man stellt eine Mischung von etwa 200 g Natriumsilikat, 2 g Natriumphosphat, 2 g Zucker und 600 g Wasser her und setzt dieser Mischung etwa 200 g Chlorwasserstoffsäure (13-proz.) zu. Die Eier werden mit dieser Mischung so übergossen, daß sie vollkommen bedeckt sind. Nach wenigen Minuten erstarrt die Masse und bildet einen gelatinösen Körper, wobei sie einen Überzug bildet, der gegen die Einwirkung der Atmosphäre vollkommen schützt und die Verdunstung des in den Nahrungsmitteln enthaltenen Wassers hindert. Ebenso wie Eier können auch Früchte, Gemüse, Butter, Käse und Geflügel behandelt werden. (D. R. P. 174266 vom 8. November 1904, *G. E. Grenard*, Paris.)  $i$

### Über die Verwendung von Salicylsäure als Konservierungsmittel. H. Matthes.

Verf. tritt der Ansicht entgegen, daß Salicylsäure ein erlaubtes Konservierungsmittel sei, indem er gleichzeitig auf die Literatur hinweist, die dartun soll, daß Salicylsäure für den menschlichen Organismus nicht unschädlich sei, daß vielmehr ihre Unschädlichkeit erst nachzuweisen sei. (Konservenztg. 1906, S. 411.)

Bei dem großen Interesse, welches die Fruchtsaftindustrie an der Frage hat, wäre allerdings die Klärung der letzteren Frage sehr erwünscht.  $\gamma$

### Vorbereitung

### von Schokoladenteig für das Formen der Tafeln und das Umhüllen von Bonbons.

Die auf  $40-60^\circ$  erwärmte Masse wird in dünnen Schichten schnell auf eine unter  $28^\circ$  liegende Temperatur abgekühlt und dann wieder nahezu auf  $35^\circ$  erwärmt, um trotz rascher Abkühlung eine Masse von normaler Erstarrungsfähigkeit zu erhalten. Es wird dadurch erheblich an Arbeit gespart und auch in hygienischer Beziehung Vorteile erreicht. (D. R. P. 173967 vom 21. Juni 1905, *P. F. E. Magniez*, Amiens.)  $i$

### Nährmittel aus Papaya-Melonen.

Zur Herstellung dieses Nährmittels erwärmt man kleine Fleischteilchen mit kleinen Stückchen reifer Früchte von *Carica papaya* bei einer Temperatur unter  $70^\circ$  C. mit angesäuertem Wasser, entfernt das sich auf der vergorenen Masse bildende Fett, siedet diese dann tüchtig und dampft die Flüssigkeit soweit ein, bis nur noch ein teigiger Rückstand verbleibt. Dieser wird getrocknet und in neutralem Glycerin gelöst. (V. St. Amer.-Pat. 829 254 vom 21. August 1906, angemeldet 4. April 1904. *A. Ribeiro da Silva Braga*, San Paulo, Brasilien.)

## 7. Pharmazie. Pharmazeutische Präparate.

### Quantitative Bestimmung des Colchicins. A. Panchaud.

Zur quantitativen Bestimmung des Colchicins im Colchicumssamen gibt man 15 g grob gepulverte Samen in ein Erlenmeyer-Kölbchen von 200 ccm mit 150 g Chloroform, schüttelt wiederholt um, gibt nach  $\frac{1}{2}$  Stunde 6 ccm Ammoniakflüssigkeit (10 Proz.) hinzu und filtriert nach wiederholtem Umschütteln nach  $\frac{1}{2}$  Stunde 100 g durch ein glattes Filter in ein Erlenmeyer-Kölbchen. Man destilliert die Lösung völlig trocken, nimmt mit 1 g trockenem Chloroform und 2 g trockenem Äther auf und versetzt dann mit 30 g trockenem Petroläther. Man filtriert den Niederschlag durch ein glattes Filterchen von 8 cm Durchmesser, spült das Filter mit Petroläther nach, läßt völlig abtropfen, setzt den Trichter auf das leere Kölbchen und übergießt den Niederschlag mit warmem Chloroform. Nachdem alles in Lösung gegangen, spült man die Ränder des Filterchens einigemal mit Chloroform nach, destilliert dasselbe ab, nimmt den Rückstand mit 15 Tropfen Chloroform auf, gibt 2 g absoluten Äther hinzu, schwenkt um und versetzt mit 30 g trockenem Petroläther. Man filtriert nun den Inhalt des Kölbchens durch ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser. Haften noch Alkaloidflocken an den Wandungen des Kölbchens, so bringt man diese, nachdem der Kolbeninhalt filtriert wurde, durch 5 Tropfen Chloroform in Lösung, gibt 1 g Äther und 10 g trockenem

Petroläther hinzu unter Umschwenken, filtriert durch dasselbe Filter, wäscht einmal Kolben und Filter mit wenig Petroläther nach und trocknet das Filter mit Inhalt bis zur Konstanz und wägt. Das Gewicht des Inhaltes + 0,0022 g (nach genauen Versuchen des Verf. diejenige Menge Colchicin, die in Lösung ist) multipliziert mit 10 gibt den Prozentgehalt der Samen an Colchicin an. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1906, Bd. 44, S. 563.)  $s$

### Gewinnung von Suprarenalin.

Zur Gewinnung des wirksamen Bestandteils der Suprarenaldrüsen weicht man diese zu wiederholten Malen in leicht angesäuertem Wasser ein, bei einer Temperatur, die das Eiweiß nicht zum Gerinnen bringt. Durch Erhöhung der Temperatur für kurze Zeit läßt man in der Flüssigkeit das Eiweiß dann gerinnen, scheidet dieses ab und dickt die Flüssigkeit im Vakuum zu einer sirupösen Masse ein. Nun werden durch Zusatz von Alkohol und Filtrieren die unwirksamen organischen Substanzen entfernt, wieder konzentriert und durch Zugabe eines Methylamins der wirksame Bestandteil zur Abscheidung gebracht. Er wird abfiltriert, mit Wasser und dann mit einer leicht flüchtigen Flüssigkeit gut gewaschen und das entstandene Pulver getrocknet. (V. St. Amer. Pat. 829 220 vom 21. August 1906, angemeldet 23. Dezember 1904. *A. G. Manns, F. C. Koch* und *Armour & Company*, Chicago, Ill.)

### Dr. Lavallesche Pillen.

J. Kochs.

Die viel gerühmten *Lavalleschen* Pillen, welche nach Angabe des Fabrikanten Alkékengine enthalten sollen, dürften nach den Ergebnissen der Untersuchung dargestellt sein aus dem Extrakt von *Physalis Alkekengi* (Judenkirsche), Guajakharz, Eibischwurzel- und Eibischblattpulver und Natronwasserglas. (Apoth.-Ztg. 1906, Bd. 21, S. 761.)  $s$

### Ayers Cathartic Pills.

J. Kochs.

Diese, mit großer Reklame angepriesenen Abführpillen, bestehen aus: Aloe, Koloquintenextrakt, Jalapenharz, Podophyllin, Capsicumpulver, Ingwerpulver sowie Pfefferminzöl und anscheinend auch Krauseminzöl. Die des Zuckerüberzuges beraubten Pillen wiegen je 0,085 g. (Apoth.-Ztg. 1906, Bd. 21, S. 749.)  $s$

### Hairs Asthma Cure.

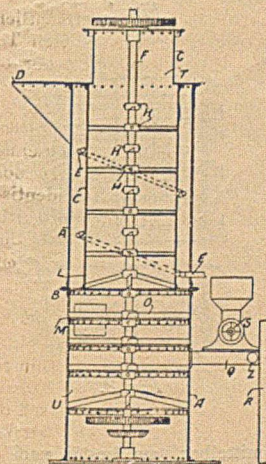
J. Kochs.

Diese in sechseckigen Flaschen von 175 ccm Inhalt zum Preise von 5 M im Handel befindliche gelbbraune, etwas trübe Flüssigkeit von scharf salzigem und bitterem Geschmack und einem alkoholischen Geruch, stellt eine Lösung von etwa 5,6 Proz. Jodkalium in einer Mischung von Wein, Wasser und Alkohol (13,23 Proz.) dar. Außerdem waren in Spuren dem Holzteer entstammende Stoffe und ein indifferenten Bitterstoff nachweisbar. — *Lobelia*, *Digitalis*, *Strophantus* u. a. gegen Asthma Verwendung findende Pflanzenstoffe waren nicht vorhanden. (Apoth.-Ztg. 1906, Bd. 21, S. 749.)  $s$

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

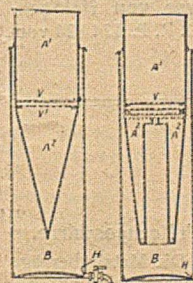
### Trocken- und Mischapparat.

Dieser Misch- und Heizapparat besteht aus dem Behälter, der auf der Platte *B* ein Gefäß *C* von etwas geringerer Durchmesser trägt. Durch *B* geht die Welle *F*, die oben in *C* mit den Rührarmen *H*, im unteren Teil mit ebensolchen, *O*, die über die durchlochten Einsätze *M* streichen, versehen ist. Der Raum zwischen den Wänden von *A* und *C* wird durch die Platte *D* abgeschlossen, die mit einem Ventilator versehen ist, wodurch Luft aus einer warmen oder kalten Luftkammer *R* durch die Leitung *Q* gesaugt wird. Diese Leitung mit der Klappe *Z* ist mit der rotierenden Meßvorrichtung *S* für Chemikalien versehen. Die Welle *A* wird von oben und unten durch Getriebe in Bewegung gesetzt. Das Gut wird bei *T* eingefüllt und verläßt durch *L* bei *U* den Apparat. In dem unteren Behälter wird die Masse durch die eingeleitete Luft erhitzt, während sie oben in *C* mit überhitztem Dampf, Wassergas usw., die durch die Leitung *E* eingelassen werden, behandelt wird. (Engl. Pat. 8855 vom 27. April 1905. *W. B. Westlake*, Swansea, Glamorganshire.)



### Vorrichtung zum Filtrieren von Flüssigkeiten.

Das Filter für schwimmende Filtermassen besteht aus einem zusammengesetzten Gefäß, dessen oberer Teil *A*<sup>1</sup> als Einlaßgefäß dient, während der untere Teil *A*<sup>2</sup> aus einem oder mehreren Körpern aus Drahtgaze besteht, die in den unteren Behälter *B* hineinreichen. Die Drahtgazekörper *A*<sup>2</sup> können eine einfache Gestalt, wie in Fig. 1, besitzen oder konzentrische Zylinder oder dergl. darstellen, wie in Fig. 2. In dem letzteren Falle ist zum Entweichen der Luft das Abblrohr *E* vorgesehen. Die zu filtrierende Flüssigkeit wird in *A*<sup>1</sup> eingegossen, bis das Gefäß *B*, das über die Filterkörper hinausragt, angefüllt ist. Dann wird etwas abgelassen, mit Asbestfasern oder dergl. gemischt und wieder aufs Filter gebracht. Darauf wird die Flüssigkeit durch das am Boden bei *H* angebrachte Ventil abgelassen, wodurch sich das Medium auf der Gaze anlagert. Zwei oder noch mehr durchlochte Verteilungsplatten *V* und *V*<sup>1</sup> sind beträchtlich unterhalb des Randes von *B* angebracht zur leichten Erzielung der Schichtenbildung des Filtermaterials und zur Verhinderung des Fortwaschens desselben. (Engl. Pat. 8406 vom 19. April 1905, *T. Seitz*, Kreuznach.)





12. Wasser. Verdichtete Gase.

Beschickung von Wasserreinigungsapparaten mit gelösten Fällmitteln in abgemessenen Mengen unter Benutzung der Heberwirkung.

Der zum Abmessen des Fällmittels dienende Maßbehälter wird zunächst mit Rohwasser gefüllt, welches bei seinem darauffolgenden Ablassen die Lösung des Fällmittels in den Meßbehälter einsaugt. Die so eingesaugte Lösung wird schließlich durch unter Druck stehendes Rohwasser aus dem Meßbehälter in den Klärbehälter gedrückt, in welchem die Reinigung des Rohwassers stattfindet. (D. R. P. 174060 v. 28. Febr. 1905. J. Overhoff, Wien.)

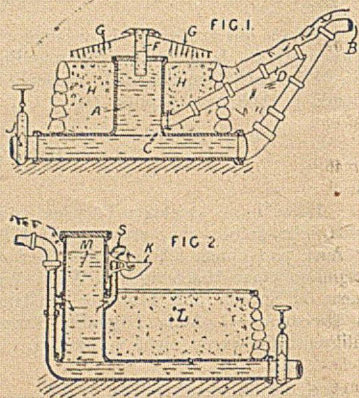
Biologische Reinigung

von Abwässern unter getrennter Behandlung ihrer festen und flüssigen Stoffe.

Die Abwässer durchfließen einen oder mehrere offene oder geschlossene Absetzräume von solcher Geschwindigkeit, daß die leichteren festen Bestandteile zur Oberfläche emporsteigen, die schwereren festen Bestandteile niedersinken und durch Öffnungen im Boden der Absetzräume mit einem Teil der Flüssigkeit in einen unter den Absetzräumen liegenden Verflüssigungsraum gelangen. In diesem werden sie zum Teil durch biologische Vorgänge zersetzt und verflüssigt. Die den Verflüssigungsraum verlassende Flüssigkeit fließt mit der aus den Absetzräumen austretenden Flüssigkeit über Wehre oder dergl. hinweg, zweckmäßig einem oder mehreren Filtern zu, welche sie von unten nach oben durchströmt. Wesentlich für das Verfahren ist, daß die Bakterientätigkeit, die Schaumbildung und die damit verbundene Aufwühlung auf eine besondere Kammer beschränkt ist, wobei die Gase ungehindert entweichen können. (D. R. P. 173766 vom 15. Mai 1904, W. O. Travis, Hampton in Middlesex, und E. Ault, Westminster in England.)

Kläranlage für Sielwasser.

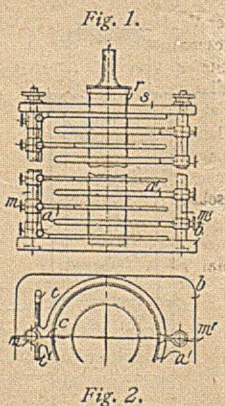
Die Kläranlage für Sielwasser wird entweder in der Mitte oder an einer Seite des Filterbettes eingerichtet. Die Flüssigkeit aus dem Abzugskanal B geht durch die Leitungen C und D zu dem Behälter A (Fig. 1). Die festen Stoffe setzen sich in dem Rohre C ab und werden durch das Ventil J entfernt, während die Flüssigkeit in A steigt und durch das Ausströmrohr entweicht; vermittels der durchlocherten Platten G wird sie dann möglichst weit über die Einbettung H verteilt. Die in Fig. 2 wiedergegebene Einrichtung ist eine ähnliche, jedoch liegt der Behälter M seitwärts in der Einbettung L und die Flüssigkeit fließt durch die Leitung S in den Kippbottich K. Zu diesen Anlagen nimmt man am besten Tonröhren. (Engl. Pat. 8944 vom 28. April 1905. M. J. Adams, Stockfields-on-Tyne.)



13. Anorganisch-chemische Industrie. Düngemittel.

Vorrichtung zur Erzeugung von Ozon.

Zur Gewinnung von Ozon mittels stiller elektrischer Entladung bedient man sich nebenstehend abgebildeter Apparate, bei denen die Luft durch jedes Paar Elektroden gesaugt wird und nur eine dünne Entladungsschicht durchstreicht. In den Fig. 1 und 2 sind die Elektroden a weite, runde, flache Rohre von leicht konvexer Form, während die Elektroden a' feine Metallringe bilden; beide Arten sind an Stützen, m m', die auf der Isolierplatte b angebracht sind, befestigt. Die Elektroden sind durch die Scheidewände c geteilt und mit Rohransätzen t und t' versehen zum Einlassen von kalter Luft oder Flüssigkeit; die Rohransätze sind reihenweise oder sonstwie miteinander verbunden. Das Mittelsaugrohr r mit Durchlochungen in geeigneten Abständen saugt Luft zwischen die in gleichen Abständen angebrachten Elektroden, die oben mit einer Glasplatte bedeckt sind. (Engl. Pat. 8836 vom 26. April 1905. H. J. W. de Frise, Paris.)



Herstellung von Nitriten.

Die auf elektrischem Wege nitrifizierte Luft wird unmittelbar, am besten nach schneller Abkühlung (also ohne Anwendung von Sammelräumen), in Alkalien eingeleitet und so eine Absorption der nitrosen Gase erzielt, bevor dieselben in höhere Oxyde übergeführt worden sind. Dadurch wird eine Bildung von Nitraten vermieden. (Schwed. Pat. 21089 vom 28. Dezember 1904. Norske Kvælstofkompagnie, Christiania.)

Darstellung von Halogensauerstoffsäuren durch Elektrolyse von Halogenverbindungen. Bereits gebracht durch das franz. Pat. 362 737<sup>1</sup>). (D. R. P. 174 128 vom 11. Januar 1905. Deutsche Solvay-Werke A.-G., Bernburg.)

14. Glas. Keramik. Baustoffe.

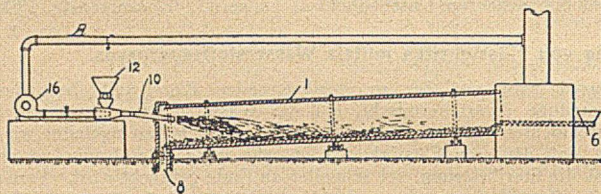
Herstellung unzerbrechlicher keramischer Geschirre, namentlich Kochgeschirre.

Keramische Geschirre mit Metallüberzug sind bereits bekannt. Die Metallüberzüge haften jedoch bisher nicht genügend fest. Nach vorliegender Erfindung wird auf das außen unglasierte Geschirr das Leitungsmittel, und zwar fein zerkleinerter Emailgoldtombak mit einer Mischung von Email und kalziniertem Borax, verschmolzen. Emailgoldtombak besteht aus etwa 3 T. Kupfer, 2 T. Messing und 1/8 T. Gold und besitzt Feuerfestigkeit bis zu 1200°. 2 T. Email werden mit 1 T. kalziniertem Borax und 1 T. fein zerkleinertem Emailtombak versetzt, die Mischung wird auf das Geschirr auf-

gebracht und in einer Muffel bei 800° eingebrannt. Nach dem Abkühlen wird der Überzug geschliffen, so daß die metallische Fläche zum Vorschein kommt, und der Gegenstand dann in bekannter Weise in ein galvanisches Bad gebracht, wodurch die äußere Hülle verstärkt wird. Der so hergestellte Metallüberzug haftet sehr fest. (D. R. P. 173 963 vom 25. Oktober 1904. S. Heller und C. Baumgartel, Teplitz in Böhmen.)

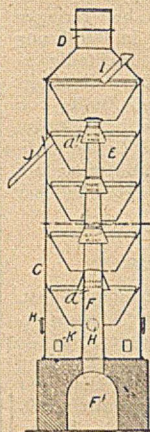
Brennen von Zementklinkern und Vorrichtung dazu.

Der etwas geneigte Drehrohrofen 1 wird an seinem oberen Ende mittels des Fülltrichters 6 mit dem Rohmaterial beschickt, das nach dem Durchstreichen des Ofens diesen am unteren Ende durch die Öffnung 8 verläßt. Oberhalb des Austrittes der Zementklinker ist das Einleitrohr 10 für die Brennstoffe vorgesehen. Diese werden in fein gepulvertem Zustande durch den Fülltrichter 12 eingeschüttet und mittels eines Gasgemisches (Luft und Schornsteingase), das durch die Pumpe 16 angesaugt wird, in den Drehrohrofen auf das Material geschleudert. Die Flammgase durchstreichen dann den Ofen, wobei durch Regelung der Luftzufuhr eine bestimmte Temperatur eingehalten werden muß. (V. St. Amer. Pat. 827 517 vom 31. Juli 1906, angem. 28. Dezember 1905. C. Ellis, White Plains, N. Y.)



Kühlvorrichtung für Zement usw.

Mit diesem Apparat, bei dem das zu kühlende Material, z. B. Zement, durch eine in einem Gehäuse angebrachte Reihe Deflektoren von abgestumpfter Kegelform hindurchfallen muß, wobei es durch einen von unten nach oben streichenden Luftstrom abgekühlt wird, ist gleichzeitig eine besondere Luftzuführungsanlage verbunden. Das Gut fällt durch die mit Ventil versehene Leitung I in das zylindrische Gehäuse C, in dem die Deflektoren E, die einen etwas kleineren Durchmesser als C haben, angebracht sind; durch die Öffnungen K erfolgt der Austritt des abgekühlten Gutes; bei zu starker Füllung fällt ein Teil desselben bereits bei J aus dem Gehäuse heraus. Die von F' herkommende Kühlluft steigt in der oben geschlossenen Leitung F empor und strömt durch die Öffnungen a, die von den Hüllen a' umgeben sind, in das Gehäuse, das sie durch den Schornstein D wieder verläßt. Weitere Luftzuführungsrohre zu F können bei H vorgesehen sein. Die bei D den Apparat verlassenden angewärmten Gase können vorteilhaft zur Vorwärmung von Kalzinieröfen oder dergl. verwendet werden. (Engl. Pat. 8814 v. 26. April 1905. G. W. Johnson, London.)



Schnellhärten von Zement.

Um dieses zu erzielen, bettet man in die Endmassen des gebrauchsfertigen Materials die Pole einer elektrischen Leitung und leitet während oder nach dem Formen durch die Masse einen Strom, der stark genug ist, um sie vor dem Erstarren zu erhitzen. (V. St. Amer. Pat. 828 976 vom 21. August 1906, angem. 27. April 1906. H. Schneider, Cincinnati, Ohio.)

Herstellung von künstlichem Marmor.

Mehrere verschieden gefärbte Zementmassen werden aus nebeneinander angeordneten Kästen durch im Boden angebrachte Schlitze auf eine Glasplatte gebracht. Neu ist dabei, daß man die Massen zunächst auf eine durchlocherte Musterplatte und erst durch diese hindurch auf die Glasplatte fließen läßt, wodurch man eine sehr getreue Nachahmung von Marmor erzielen kann. (D. R. P. 174 122 vom 22. März 1905, Dortmunder Kunstmarmorfabrik Max Brabänder, Dortmund.)

Herstellung von künstlichen Steinen.

Statt wie bisher die Kalkblöcke unter Druck mit Kohlendioxyd zu behandeln, wird in einem luftverdünntem Raum gearbeitet. Man bringt zu diesem Zweck die Blöcke in eine Vakuumkammer, verdünnt bis auf etwa 27 Zoll und läßt in Unterbrechungen das Gas Zutreten, so daß das Vakuum ungefähr 5 Zoll beträgt. (Engl. Pat. 8804 vom 26. April 1906. T. M. Thom, Cheshunt, Hertfordshire.)

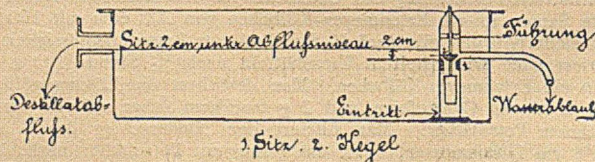
Nasse Aufschließung von schwer aufschließbaren Silicaten. Bereits gebracht durch das engl. Pat. 23 473 (1904<sup>1</sup>). (D. R. P. 173 902 vom 1. November 1904, W. T. Gibbs, Buckingham, V. St. A.)

16. Erdöl. Spreng- und Zündwaren.

Erfahrungen aus der Praxis der Mineralöldestillation.

K. Fuchs.

Um zu verhindern, daß bei der Mineralöldestillation auch Destillate durch die Siphons ablaufen, wenn das Wasserniveau in der Receiving-Box stark sinkt, hat Verf.



eine mechanisch sich schließende Absperrvorrichtung nach dem archimedischen Gesetz konstruiert. Nachstehende Skizze veranschaulicht den Apparat. Ein Schwimmer, dessen Gewicht nur etwa 2 Proz. leichter als das von ihm verdrängte Wasser ist, sinkt in jeder Flüssigkeit von geringerem spezifischen Gewicht und sperrt den Abfluß ab, bis sich wieder Wasser ansammelt, wodurch der Schwimmer wieder gehoben wird. (Chem. Rev. 1906, Bd. 13, S. 187.)

<sup>1</sup>) Chem.-Ztg. Repert. 1906, S. 281.

<sup>1</sup>) Chem.-Ztg. 1906, S. 201.



**Abscheidung der in Mineralölen und Mineralölrückständen enthaltenen asphalt- und harzartigen Stoffe.**

Die bisherigen Verfahren der Asphalt- und Harzabscheidung, beispielsweise mittels Schwefelsäure und Lauge, sowie mittels Benzin, sind teuer und umständlich. Vorliegendes Verfahren beruht auf der Anwendung eines Gemisches von Fuselöl und leichten Erdölkohlenwasserstoffen, wie Benzin. Dabei genügt eine erheblich geringere Menge des Gemisches, als wenn beide Bestandteile einzeln verwendet würden. Man vermischt das zu behandelnde Öl oder den Ölrückstand mit der genannten Mischung und läßt absetzen. Aus der klaren Lösung wird das Fällungsmittel durch Destillation, Behandeln mit Wasserdampf oder in anderer Weise entfernt. Die erforderliche Menge der Mischung wird durch einen Vorversuch festgestellt. (D. R. P. 173616 vom 26. Juli 1904. Dr. B. Diamond, Idawiche, O.-S.)

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

**Gewinnung von Bornyl- und Isobornylestern.**

Wie gefunden wurde, reagiert Zinkacetat sehr leicht mit Pinenchlorhydrat unter Bildung von Bornyl- und Isobornylacetat; beide Körper werden auch durch 3-stündiges Kochen von Essigsäure mit Pinenchlorhydrat und Zinkacetat erhalten. Statt Zinkacetat können auch andere Zinksalze organischer Säuren Verwendung finden; ebenso kann die Essigsäure ganz oder teilweise durch Ameisensäure ersetzt werden. Es werden folgende Beispiele gegeben: 100 kg festes Pinenchlorhydrat, 54 kg Zinkacetat, 150 kg krist. Eisessig werden 3 Std. am Rückflußkühler gekocht. Der Eisessig wird im Vakuum abgetrieben und der Rückstand rektifiziert; das Acetatgemisch geht unter 12 mm bei 102–105° über und gibt nach Verseifung die entsprechenden Alkohole. In analoger Weise verfährt man unter Berücksichtigung folgender Mengenverhältnisse: 100 kg Pinenchlorhydrat, 55 kg Zinkformiat und 300 kg 90-proz. Essigsäure oder 100 kg Pinenchlorhydrat, 100 kg Zinkbenzoat und 400 T. Eisessig oder auch 100 kg Chlorhydrat, 55 kg Zinkformiat und 300 kg Ameisensäure von 80 Proz. Gehalt. Natürlich entstehen in diesen Fällen Gemische von Acetyl- bzw. Formylestern usw. (Franz. Pat. 364444 vom 20. März 1906. Badische Anilin- und Soda-Fabrik.)

**Herstellung von Vanillin.**

Man oxydiert eine Kohlenstoffverbindung, die einen Benzolkern mit der Seitenkette  $C_8H_5$  enthält zu dem entsprechenden Aldehyd (Isoeugenol), mischt diesen mit einer Lösung von Natriumbisulfid (etwa 36° B $\acute{e}$ .) und behandelt das Gemisch mit Ozon oder ozonisierter Luft. (V. St. Amer.-Pat. 829300 vom 21. August 1906, angem. 21. Nov. 1905. E. C. Spurge, Niagara Falls, und Ozone Vanillin Comp., New York.)

**Darstellung von Jonon, Pseudohydrojonon und deren Homologen.**

Bekanntlich werden die Kondensationsprodukte des Citrals mit Cyanessig- bzw. Malonsäure und deren Estern, sowie mit primären Aminen unter dem Einflusse von Mineralsäuren in Zyklocitral und Hydrocitral umgewandelt. Läßt man nun diese auf Aceton in Gegenwart alkalischer Mittel einwirken, so entsteht Jonon oder Pseudohydrojonon oder auch ein Gemisch beider Körper. Durch Ersatz des Acetons durch Homologe werden die entsprechenden homologen Jonone erhalten. Nach vorliegendem vorteilhafteren Verfahren hat man nicht nötig, das Zyklocitral zu isolieren. Das Verfahren wird an folgenden Beispielen erläutert: Das aus 142 T. Citrylidencyanessigsäure auf 700 T. 80-proz. Schwefelsäure erhaltene Gemisch von Zyklocitrylidencyanessigsäure und wenig Hydrocitrylidencyanessigsäure wird in 125 T. Kalilauge (30-proz.) gelöst, mit 250 T. während 48 Std. gekocht und das nach dem Abdampfen von überschüssigem Aceton erhaltene Öl mit einem Lösungsmittel aufgenommen. Bläst man dann in die Masse Wasserdampf, so geht Jonon über, während Pseudohydrojonon zurückbleibt und für sich aufgearbeitet wird. Oder 140 T. Citrylidencyanessigestern wurden mit einer Lösung von 70 T. Ätzkali in 200 T. Wasser und überschüssigem Aceton gemischt und 12 Std. lang gekocht. Man extrahiert mit einem Lösungsmittel und destilliert im Vakuum ab. Die bei 150–210° unter 10 mm übergehende Fraktion enthält das Pseudohydrojonon, welches dann, wie bekannt, in Jonon umgewandelt wird. Endlich fügt man nach Beisp. III zu einer Mischung aus 100 T. Hydrocitral und 200 T. Aceton 2 T. Natriumperoxyd. Die allmählich braun werdende Reaktionsmasse wird nach dem Verdünnen mit Wasser mittels Lösungsmittels extrahiert und schließlich im Vakuum fraktioniert. Das so gewonnene Pseudohydrojononhydrat kann direkt oder nach vorausgegangener Reinigung in Jonon umgewandelt werden. (Franz. Pat. 364480 vom 26. Februar 1906. Soc. Chim. Neuf & Co.)

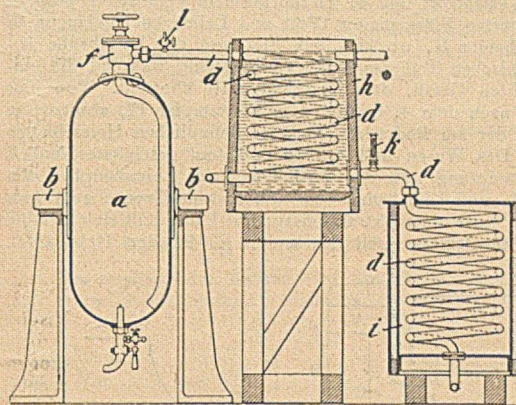
**Ein neues ätherisches Öl.**

Power und Tutin haben das ätherische Öl von Pittosporum indulatum, einer in Südwest-Australien vorkommenden Pflanze untersucht. Die getrockneten Früchte lieferten 0,44 Proz. ätherische Öle vom spez. Gew. 0,9165 (bei 15°) und 74° 4' optischer Drehung. Die fraktionierte Destillation ergab: 4 Proz. Pinen vom Siedepunkt 165°, 75-proz. Limonen vom Siedepunkt 173–180° und einen zwischen 200–225° siedenden Körper, der wahrscheinlich ein ungesättigter Alkohol war; ferner ein Sesquiterpen  $C_{15}H_{24}$ , welches optisch inaktiv war und ein spez. Gew. von 0,910 sowie einen Brechungsindex von 1,500 hatte. (Oil and Colourm. Journ. 1906, Bd. 30, S. 167.)

**19. Gärungsgewerbe.**

**Pasteurisieren von Bier unter Luftabschluß.**

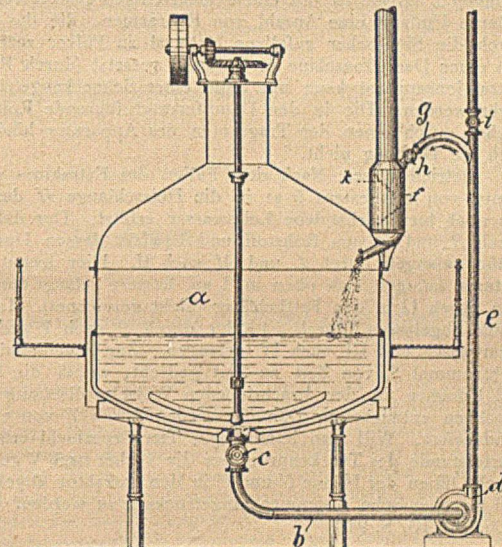
Das Bier wird aus den Lagerfässern durch eine Heiz- und eine Kühlvorrichtung hindurch in einen zuvor evakuierten, sterilen Behälter gesaugt und in diesem durch Drehen des Behälters mit der während des Erhitzens ausgetretenen Kohlensäure wieder verbunden. Der zum Pasteurisieren dienende Bottich i ist mit heißem Wasser gefüllt, das durch in den hohlen Wänden zirkulierenden Dampf stets auf etwa 70° erhalten wird. Dem zum Kühlen des Bieres dienenden Bottich h wird unten beständig kaltes Wasser zugeführt, während das warm gewordene Wasser oben abfließt. Die mit Rück-



schlagsventil versehene Rohrleitung d wird von unten her mittels einer gewöhnlichen Pumpe voll Bier gefüllt, das in dem Maße, wie es in die Heizschlange tritt, pasteurisiert wird, wobei man den Hahn l auf kurze Zeit öffnet, um die Luft abzulassen. Nach beendeter Füllung der Rohrleitung d schaltet man die Pumpe aus und öffnet das Absperrventil f, worauf das Bier samt seiner Kohlensäure in den luftleer gemachten Behälter a strömt, der vorher keimfrei gemacht worden ist. Je mehr man das Ventil f öffnet, um so schneller fließt das Bier durch die Heizschlange d und um so weniger wird es erwärmt, so daß man mittels des Ventils f die Temperatur des Bieres, die an dem Thermometer k abgelesen wird, regeln kann. Nachdem der Behälter a sich vollgesaugt hat, pumpt man mittels der erwärmten Pumpe noch etwas Bier hinein, um Überdruck zu erzeugen, schließt das Absperrventil und schraubt das Rohr d ab. Hierauf wird der Behälter a mehrmals um die Zapfen b herumgedreht und dann entfernt, um durch einen anderen ersetzt zu werden, worauf der Vorgang sich wiederholt. Aus dem abgenommenen Behälter a zieht man das Bier in Fässer oder Flaschen ab, die vorher sterilisiert sind. (D. R. P. 173770 v. 13. Mai 1905. Th. Zschack, Berlin.)

**Einmischen des zur Bereitung von Brennereimaische dienenden Malzschrotes oder Malzmehles.**

Die für die Gesamtmaische erforderliche Wassermenge wird abgemessen in den Maischbottich eingebracht und hierauf durch einen mit dem Maischbottich in Verbindung stehenden Vormaischer, in welchen man gleichzeitig das Malzschrot oder Malzmehl allmählich einführt, so lange im Kreislauf hindurchgeschickt, bis das für die Gesamtmaische erforderliche Malz in dem Maischbottich eingeteigt ist. Die Abbildung zeigt eine zur Ausführung des Verfahrens geeignete Einrichtung. An den Boden des Maischbottichs a ist das übliche Abzugsrohr b mit Ventil c angeschlossen, durch welches die Maisch- und Bierpumpe d die Maische oder die Bierwürze nach beendeter Maischen aus dem Bottich absaugt und durch das Rohr e in die Braupfanne drückt. Zwischen dem Vormaischer f und dem Rohre e ist eine Verbindung g mit Ventil h hergestellt, und ein Ventil i hinter dieser Verbindung in das Rohr e eingeschaltet. Öffnet man die Ventile c und h, schließt man das Ventil i und setzt die Pumpe d in Betrieb, so beginnt sofort der Kreislauf des Wassers oder der Maische durch den Vormaischer f hindurch. Damit das Malzschrot vom Wasser gleichmäßig durchweicht wird, werden Widerstände k eingebaut, die das Malzschrot aufhalten und in dünnen Schichten staffelförmig herabrieseln lassen. (D. R. P. 173769 vom 11. Mai 1905. Fr. Rutschmann, Bad Kösen b. Naumburg a. S.)



**20. Tierische Stoffe. Gerberei. Leimsiederei.**

**Schnelltrocknung von unlöslichem, gefälltem Caseinhydrat.**

Gegenstand des Patentes ist ein Verfahren, um gefälltes Casein zu trocknen, welches trotz starken Pressens noch immer 50 Proz. Wasser und mehr enthält. Bisher geschah dies in auf 50–55° erhitzten Kästen, wobei zur Vergrößerung der Oberfläche für gutes Umrühren Sorge getragen wurde. Die Trockenzeit war hierbei nie unter 24 Std. Höhere Temperaturen, z. B. 60°, beeinträchtigten die Farbe des Produktes, das einen gelben Stich erhielt. Außerdem wurde aber der Übelstand beobachtet, daß vorhandene Mikroben gerade bei 50–55° sich ausgezeichnet entwickelten. Nach vorliegendem Verfahren kann hingegen bei Temperaturen zwischen 100–110° gearbeitet werden, wobei alle Keime abgetötet werden; das Casein behält zudem seine schöne, weiße Farbe. Der Erfinder hat beobachtet, daß unlösliches Casein nahe bei 100° eine pastige, geschmeidige Form annimmt, demnach leicht in dünne Schichten gebracht werden kann, welche, auf erhitzten Körpern ausgebreitet, fast augenblicklich trocknen und deswegen auch nicht gefärbt erscheinen. Man läßt die Caseinmasse in einfacher Weise auf stark erhitzten in Umdrehung befindlichen Zylindern eintrocknen. (Franz. Pat. 364635 vom 27. März 1906. J. Richard und E. Riche, Frankreich.)

Das Verfahren wird praktisch ausgeübt.

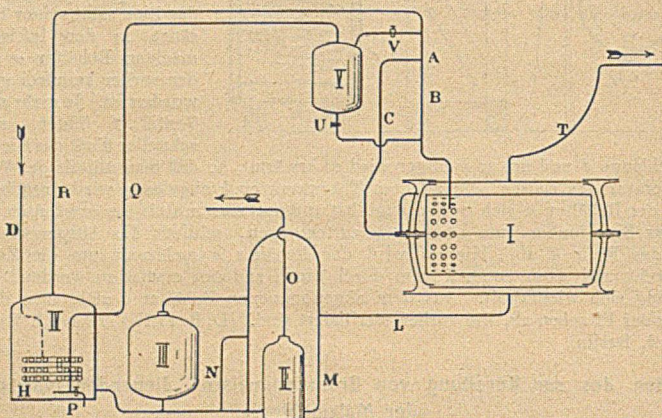
**Die thermische Tierkadaver-Vernichtungsanstalt der Stadt Augsburg.**

M. Geiger.

Im Jahre 1903 beschloß die Stadt Augsburg eine Kadaver-Vernichtungsanstalt zu errichten. Von den verschiedenen Systemen kamen nur zwei in Frage: das Hartmannsche der Firma Rud. A. Hartmann in Berlin und das System Podewils der Firma Podewils in Augsburg. Die erstere Einrichtung besteht aus 5 durch Rohrleitungen untereinander verbundenen Gefäßen; aus dem eigentlichen Extraktions- und Trockenapparat I, worin



die Rohmaterialien durchdämpft, extrahiert und zu Tierkörpermehl verarbeitet werden. Die aus dem Rohmaterial extrahierten Flüssigkeiten (Fett und Leimbrühe) gelangen in ein zweites Gefäß, den Fettabseider II, wo sich das Fett von der Leimbrühe abseidet und sich am oberen konischen Teil des Gefäßes ansammelt, während die entfettete Leimbrühe nach dem dritten Gefäß, dem Rezipienten III übertritt. Von hier aus wird die Leimbrühe weiter nach dem 4. Gefäß, dem Verdampfer IV, absatzweise übergeführt, um hier mit Hilfe der am Boden des Gefäßes befindlichen Heizschlange zu Leim eingedickt zu werden. Das Wesen und die durch Patent geschützte Neuheit liegt in der mittelbaren Durchdämpfung und der Ausnutzung des Leimdampfes zum Trocknen der extrahierten Fleisch- und Knochenmassen. Zu diesem Zwecke geht vom Verdampfer IV eine Rohrleitung *R* nach dem Extraktionsapparat I und teilt sich hier bei *A*; ein Strang *B* führt in den Apparat und der andere *C* in den Heizmantel.



Das fünfte Gefäß *V* dient zur vorübergehenden Aufnahme der eingedickten Leimbrühe, um sie von hier aus nötigenfalls dem Extraktor wieder zuzuführen. Zur Aufnahme des Rohstoffes dient die im Innern des Extraktionsapparates drehbar gelagerte Siebtrommel *S*. Diese ist mit einem mehrteiligen Deckel verschlossen und besitzt auf dem äußeren Umfang eine Anzahl von Rührarmen, die das während der Drehung von *S* durch die Sieblöcher gefallene Material zu Pulver zerreiben. Die Siebtrommel wird von einer Dampfmaschine in Rotation versetzt (durch Riemen und Rädergetriebe). Der Extraktionsapparat kann mit Hilfe eines Schneckengetriebes um seine Hauptachse gedreht werden. Die in den Dampfmantel führende Rohrleitung *C* ist in einer Stopfbüchse durch einen der Tragzapfen des Apparates hindurchgeführt und hindert demnach die Drehung nicht.

Betriebsweise. Nach dem Füllen des Extraktors wird durch *D* frischer Kessel dampf von mindestens 5 at in die Heizschlange *H* des Verdampfers eingelassen und das noch hier vorhandene Leimwasser erhitzt. Der dabei entstehende Dampf gelangt durch *R* und *B* zum Rohstoff und bewirkt dessen Durchdämpfung. Fett und Leimbrühe gelangen durch *L* und *M* nach II. Hier trennt sich das Fett von der Brühe; ersteres sammelt sich oben in II an, letztere gelangt durch *N* nach III. Das Fett drückt man durch *O* in den Fettbehälter (nicht gezeichnet). Die Leimbrühe aus IV wird entweder abgelassen (durch *F*) oder durch *Q* nach V gedrückt. Nun läßt man frisches Leimwasser von III nach IV gelangen. Zur Beschleunigung der Extraktion wird die Siebtrommel *S* von Zeit zu Zeit gedreht, wobei die Masse getrocknet und Fleisch und Knochen in der beschriebenen Weise vollständig zerrieben werden. Die beim Trocknen entwickelten Dämpfe werden durch *T* von einer Luftpumpe abgesaugt und kondensiert. Will man leimhaltiges Tierkörpermehl erhalten, so wird nach der ersten Viertelstunde des Trockenprozesses die vorher nach V gedrückte, eingedickte Leimbrühe durch Öffnen der Hähne *U* und *V* in den Extraktor abgelassen, um hier mit der Fleisch- und Knochenmasse zusammen eingetrocknet zu werden. (Ztschr. d. Bayer. Revisions-Ver. 1906, Bd. 10, S. 94.)

#### Verfahren zur Entfärbung von Tanninextrakten.

Die Extrakte der Lohe sind oft so stark gefärbt, daß man Gefahr läuft, in der Ledergerberei die Felle anzufärben. Bisher verwendete man zur Beseitigung dieses Übeldes, indessen nicht immer mit dem gewünschten Erfolge, schweflige Säure. Viel besser eignen sich zu gleichem Zwecke Formaldehydsulfoxylate in reinem Zustande oder in Verbindung mit Formaldehydbisulfit. Während Hydrosulfit und Bisulfit die Farbkörper zum Teil nicht zerstören, sondern nur in die Leukoverbindungen überführen, aus denen im Verlaufe einiger Zeit die Farbstoffe wieder erzeugt werden, findet nach vorliegendem eine dauernde Entfärbung statt. Man fügt z. B. zu 1 l wässrigem Kastanienextrakt (4° Bé.) etwa 5 g Rongalit C und dampft im Vakuum zur Trockne. (Franz. Pat. 362780 vom 27. Januar 1906. *Badische Anilin- und Soda-Fabrik.*)

Über die direkte Bestimmung von Gerbsäuren. *H. Franke.* (Pharm. Zentralh. 1906, Bd. 47, S. 599.)

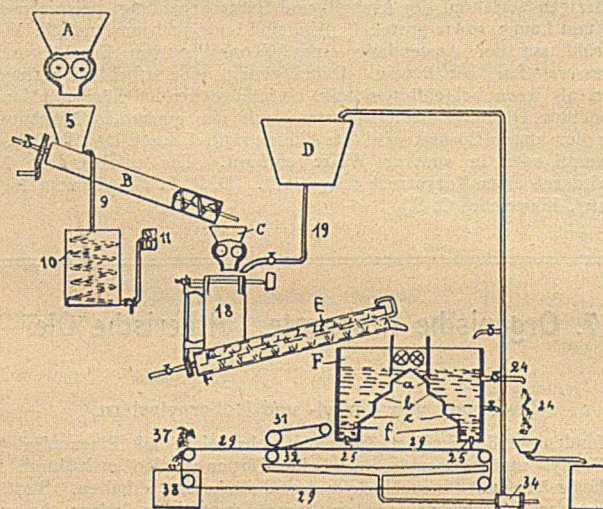
## 21. Öle. Fette. Seifen. Firnisse. Harze. Kautschuk.

### Verfahren und Apparat zur Extraktion der Öle.

Gesner und Brandy.

Die Erfindung bezieht sich auf die Extraktion der Öle und besonders der vegetabilischen, wie z. B. Kokosnuß-, Baumwollsaat-, Sesam-, Sonnenblumensaad- und Olivenöl. Man setzt die das Öl enthaltende Saat der Einwirkung einer passenden Lösung aus, die das Öl frei macht, jedoch nicht löst. Das Verfahren gestattet eine vollkommene Extraktion ohne kostspielige Maschinen und ist von jedem Arbeiter auszuführen. Außerdem reinigt das Extraktionsmittel gleichzeitig das Öl, so daß man ein reines Handelsprodukt erhält. — Verf. beschreibt das Verfahren wie folgt: Die das Öl enthaltende Saat wird in dem Mahlgang *A* gemahlen und gelangt durch den Trichter *5* in den mit Dampf heizbaren Trockenapparat *B*. Das Wasser und die flüchtigen Anteile entweichen und werden durch *9* in den Kondensator *10* mittels des Aspirators *11* geleitet. Die ganz oder teilweise getrocknete Saat wird dann in der Ölmühle *C* vollständig zerquetscht. Durch den Mühltrichter *18* gelangt das feine Mahlgut in den Kochapparat *E*. Gleichzeitig leitet man eine Natron- oder Kalisilikatlösung — das Natronsalz ist vorzuziehen — durch Rohr *19* in den Apparat. Die Silikatlösung soll je nach Art der Saat 3 bis 20° Bé. — 5° Bé. liefert meistens die besten Resultate — stark sein. Die Lösung steht in dem Behälter *D*

zur Verfügung. Je nach Art der Saat bleibt die Mischung 15 Min. bis 2 Std. in dem Kochapparat. Die besten Resultate erhält man, wenn man während 1 Std. auf 105° C. erhitzt. Nach dem Erhitzen gelangt die Mischung in den Separator *F*, wo Flügelräder



eine Klümpehenbildung verhindern. Um das Öl klar zu erhalten und eine leichtere Trennung herbeizuführen, sorgt man dafür, daß der Apparat die Temperatur von etwa 45° C. hat. Durch die im Separator angebrachten geneigten Flächen *a*, *b*, *c* usw. wird eine schnellere Trennung von den festen Bestandteilen hervorgerufen. Sobald das Öl auf der übrigen Flüssigkeit schwimmt, wird es durch das Rohr *24* abgelassen; es passiert dann nochmals einen Trockenapparat *26*, wird dann filtriert und stellt ein reines Handelsöl dar. Der Bodensatz *f* des Separators *F* wird durch die Hähne *25* auf den Transporteur *29* gelassen. Das Ablassen des Öls und des Bodensatzes kann kontinuierlich geregelt werden. Der Bodensatz wird dann zwischen den Walzen *31* und *32* vom größten Teil der Flüssigkeit abgepreßt und fällt durch die Bürste *37* abgestreift in den Behälter *38*. Die vom Bodensatz abgepreßte Flüssigkeit gelangt mittels der Pumpe *34* in das Reservoir *D* und somit in den Betrieb zurück. Das ganze Verfahren bedarf also nur einer geringen Menge Wassers, und wird alles Öl wiedergewonnen. (Les corps gras 1906, Bd. 33, S. 2.)

### Über Behandlung der Unterlaugen.

A. B.

Verf. betont zunächst die Notwendigkeit, die Unterlage gründlich auszusteichen und auszusieden. Nicht gut austeuchte Laugen enthalten noch sehr viel Alkali, welches dem Absender der Laugen verloren geht und für den Empfänger nur höchst unangenehme Verunreinigungen bildet. Bei sorgfältigem Aussteichen der Laugen vermeidet man nicht nur Verluste an Alkali, sondern man spart auch an Salz und erhält durch größere Wasserentziehung konzentriertere Produkte. Laugen, welche unter 3 Proz. Glycerin enthalten, sind zur Glyceringewinnung ungeeignet. Hat man keine Einrichtungen zum Eindampfen, so ist es gut, die abfallenden Laugen in größere Behälter zum Abkühlen zu leiten; hierbei scheiden sich vorhandene Seifenreste, besonders wenn die Laugen vielleicht noch etwas leimig waren, aus, und Schlamm und Schmutz setzen sich zu Boden. Bei billigem Feuerungsmaterial ist ein Eindampfen der Laugen zur Erzielung höherer Preise zu empfehlen. Vor dem Eindampfen sind die Laugen mit Salzsäure ganz schwach sauer zu machen; die sich ausscheidenden Fettsäuren bilden eine klebrige, teerige Schicht an der Oberfläche, die abgeschöpft wird. Die beim Eindampfen sich ausscheidenden Salze werden entfernt und am besten mit Zentrifuge ausgeschleudert. Verf. erhielt auf diese Weise Rohglycerin mit 70 Proz. Glycerin Gehalt, doch soll es möglich sein, auf ähnliche Weise solche von 80 Proz. zu erhalten. Die Farbe solcher Unterlaugenglycerine ist so dunkel wie die der Melasse. Am rationellsten ist die Eindampfung in einer Vakuumverdampfanlage. (Seifenfabrikant 1906, Bd. 33, S. 302.)

### Kalk enthaltende Seifen.

Eine derartige Seife wird, sofern sie für Wäschereizwecke dienen soll, durch Mischen von 60 T. Seifenpulver mit 50 T. gemahlenem kohlen saurem Kalk hergestellt. Durch Zusatz von etwas Anilinblau kann die Seife einen weißen Schein erhalten. Bei besseren Sorten »Toiletteseifen« kann das Kalksalz durch das entsprechende Magnesiumsalz ersetzt werden. Man verfährt in der Wäscherei folgendermaßen: Die Wäsche wird zunächst in kaltem Wasser gerieben und gut durchgeschlagen um Eiweißpartikelchen, die beim Erwärmen koagulieren würden, zu lösen. Die Wäsche wird dann in heißes, etwas Soda enthaltendes Wasser getan, um die Kalksalze niederzuschlagen, welche sonst als unlösliche Kalkseife sich auf der Wäsche absetzen würden. Nach 1—2 Std. wird die Wäsche mit der neuen Seife gewaschen, zwischen den Händen gerieben, ausgerungen und in etwas gewöhnliche Seife enthaltendes klares Wasser getan; auf diese Weise werden die letzten Spuren des Kalkpuders entfernt. Für wollene Artikel wendet man am besten heißes Wasser an, dem etwas Ammoniakwasser zugegeben ist. (Soap Gazette and Perfumer 1906, Bd. 8, S. 270.)

### Waschpulver.

Dieses Pulver besteht aus einem Gemisch eines Harzes oder einer festen Säure, z. B. Stearinsäure, und eines Alkalikarbonats (Soda oder Pottasche). In trockenem Zustande werden die einzelnen Stoffe nicht aufeinander einwirken, während die Masse beim Zusatz von siedendem Wasser sich auflösen wird unter Bildung von Talg oder Seife und Entwicklung der Kohlensäure des Alkalis. (Schwed. Pat. 21077 vom 14. März 1905. *O. M. L. Almström, Trelleborg.*)

Über Grundseifen der pillierten Seifen. *B. J.* (Seifenfabrikant 1906, Bd. 33, S. 327.)

Über Kalkulation und rationelle Herstellung von Mottledseifen. (Seifenfabrikant 1906, Bd. 33, S. 328.)

Neues Verfahren zur Herstellung von Schwimmseife. (Soap Gazette and Perfumer 1906, Bd. 8, S. 273.)

Die mechanische Prüfung der Firnisse. (Oil and Colourm. Journ. 1906, Bd. 30, S. 171.)

### Bemerkung zur Herstellung schnell trocknender Firnisse.

A. P. Lidow.

Als Oxydationsmittel zur Beschaffung eines schnell trocknenden Firnis kann salpetersaures Ammonium benutzt werden, welches sich bei einer Temperatur von 285° in Wasser und Stickoxyd zersetzt, welches letzteres ebenso wie der Sauerstoff als energischer Sauer-



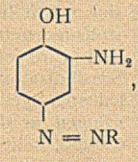
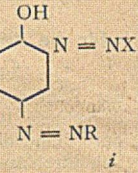
stoffüberträger auf das Öl wirkt. Zu dem auf 270—280° C. erwärmten Öl setzt man in kleinen Mengen von etwa 1/2 g das salpetersaure Ammonium unter ständigem Rühren hinzu. Hierbei tritt noch eine geringe Temperaturerhöhung durch die stattgefundenen Reaktion ein. Das Öl wird dunkler und nimmt einen eigentümlichen Geruch an. 100 g salpetersaures Ammonium geben 20 g oder 14 l Sauerstoff, welche hinreichend genügend sind, um 6 Pfd. Leinöl in einen schnelltrocknenden Firnis zu verwandeln. Der Firnis ist freilich dunkel gefärbt, gibt aber bei 30° C. in 8—10 Std., bei gewöhnlicher Temperatur in 10—12 Std. ein festes, nicht klebendes Häutchen. (Westnik shrow. promysch. 1906, Bd. 7, S. 92.)

### 23. Farbstoffe und Körperfarben.

#### Darstellung alkylierter Aryl-*p*-diaminoanthrachinonsulfosäuren.

Nach D. R. P. 159129<sup>1)</sup> erhält man blaue bis grüne Farbstoffe, indem man in *p*-Stellung halogensubstituierte sekundäre  $\alpha$ -Alkylaminanthrachinone mit primären aromatischen Aminen kondensiert und die so erhältlichen Kondensationsprodukte sulfoniert. Diese Farbstoffe sind demnach als Derivate von *p*-Arylido- $\alpha$ -alkylidoanthrachinonen zu betrachten. Es hat sich nun gezeigt, daß ähnliche Farbstoffe in einer Operation erhalten werden, wenn man die im D. R. P. 125 578 beschriebenen *p*-Arylido- $\alpha$ -aminoanthrachinone derart mit Dialkylsulfaten behandelt, daß gleichzeitig Alkylierung und Sulfonierung stattfindet. Beispielsweise wird I T. *p*-Tolyl-1,4-diaminoanthrachinon mit 5 T. Dimethylsulfat solange auf 120—130° erhitzt, bis keine Zunahme an wasserlöslichem Produkt mehr stattfindet. Die Masse wird dann unter Zusatz von etwas Natronlauge mit Wasser ausgekocht und der Farbstoff aus der wässrigeren Lösung durch Kochsalz gefällt. Er bildet in trockenem Zustande ein dunkelblaues Pulver, das sich leicht in Wasser mit grünlich blauer Farbe löst. Die sauren Färbungen auf Wolle sind grünlich blau. (D. R. P. 174 131 v. 21. Mai 1905. *Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning*, Höchst a. M.)

#### Darstellung von *m*-Amino-*p*-oxyzofarbstoffen.

Farbstoffe vom Typus:  
  
 worin R den Rest eines aromatischen Kohlenwasserstoffes oder dessen Substitutionsprodukt bezeichnet, sind bisher nicht bekannt geworden. Diese Farbstoffe, die die Gruppen NH<sub>2</sub> und OH in demselben Benzolkern, und zwar in der Ortho-Stellung zueinander enthalten, können auf zweierlei Weise dargestellt werden, indem man entweder in den durch Kupplung von Diazoverbindungen mit *o*-Nitrophenol erhältlichen Azofarbstoffen die Nitrogruppe zur Aminogruppe reduziert, oder indem man die Diazoverbindung und *o*-Acetaminophenol dargestellten Azofarbstoffe entacetyliert. Die gewonnenen Farbstoffe können nicht nur als solche in der Färberei und Druckerei Verwendung finden, sondern auch als Ausgangsprodukte für die Herstellung wertvoller Disazofarbstoffe vom Typus:  
  
 dienen, wobei X den Rest eines kupplungsfähigen Amins, Phenols oder dergl. bedeutet. (D. R. P. 174 106 vom 21. Juni 1905. *Wülfig, Dahl & Co., Akt.-Ges., Barmen*)

#### Darstellung von Monoalkyläthern

#### des 1,4-Dioxynaphthalins und sich davon ableitender Mono- und Disazofarbstoffen.

Zwecks Darstellung der Farbstoffe wurden beispielsweise 1,7,3-Metanilsäure wie üblich diazotiert und mit einer sodaalkalischen Lösung von 1,7,4-Monomethyläther des 1,4-Dioxynaphthalins unter Zusatz von überschüssiger Lauge bei 0° gekuppelt. Der Farbstoff scheidet sich zum größten Teil in bronzeglänzenden Blättchen ab. Wolle wird gleichmäßig blaurot gefärbt. Eine größere Anzahl neuer Kombinationen findet man in einer Tabelle zusammengestellt. (Franz. Pat. 364 585 vom 26. März 1906. *Badische Anilin- und Soda-Fabrik*.)

Die Darstellung der Äther ist bereits durch D. R. P. 173 730<sup>2)</sup> beschrieben worden.

#### Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe.

Farbstoffe der Anthracenreihe, welche als Küpenfarbstoffe dienen und Baumwolle in echten Tönen anfärben, werden durch Erhitzen von  $\alpha$ -Aminoanthrachinonen, z. B.  $\sigma$ -Monoamino-, 1,4-1,5- und 1,8-Diaminoanthrachinonen mit Phenolaten, z. B. Natriumphenolat oder mit Gemischen kaustischer Alkalien und Phenolen wie z. B. Phenol, Kresol,  $\alpha$ -Naphthol,  $\beta$ -Naphthol usw. erhalten. Vorteilhaft setzt man der Schmelze ein Oxydationsmittel wie Salpeter, Kaliumchlorat usw. hinzu. Zur Reinigung der Rohprodukte zieht man dieselben mit organischen Lösungsmitteln bei Kochtemperatur aus; besonders eignet sich hierzu Pyridin sowie Nitrobenzol; oder man kristallisiert aus Schwefelsäure von bestimmten Wassergehalt um. Die Schmelzen, namentlich diejenigen ohne Zusatz eines Oxydationsmittels, enthalten den Farbstoff z. T. als Leukoverbindung, welche an der Luft rasch den Farbstoff infolge Oxydation abscheidet. Beispielsweise löst man 10 kg  $\alpha$ -Aminoanthrachinon in 100 kg Phenol bei 150°, fügt 2,5 kg Kaliumchlorat und dann allmählich 50 kg Ätzkali in kleinen Portionen hinzu. Die homogene Masse wird 1/2 Std. auf 250° erhitzt und dann in 1500—3000 l Wasser eingetragen. Nach dem Aufkochen wird filtriert und der Farbstoff wie oben angegeben gereinigt. Er ist wahrscheinlich zum größten Teil mit dem im Beispiel I des franz. Pat. 343 608 vom 29. März 1904 beschriebenen blauen Farbstoff identisch. Der Prozeß verläuft in ganz analoger Weise bei Verwendung der oben genannten Diaminoanthrachinone und von Kresol, Resorcin oder Naphthol. Das Ätzkali kann durch Ätznatron oder Gemische beider Alkalien ersetzt werden. (Franz. Pat. 364 219 vom 13. März 1906. *Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.*)

#### Darstellung neuer Azofarbstoffe.

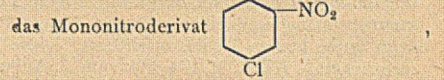
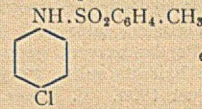
Neue Azofarbstoffe, welche sich durch große Affinität zur Baumwollfaser, lebhaft rote Nuancen und hervorragende Säureechtheit auszeichnen, werden durch Tetrazotierung von *p*-Diamino-*p*-diphenyläthylenäther: NH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub> und Vereinigung der Tetrazoverbindung mit 2 Mol. der 2,5,7-Amidonaphtolsulfosäure, bzw. 2,5-Amidonaphtol-1,7-disulfosäure oder je 1 Mol. dieser Säuren und einer anderen geeigneten Azokomponente erhalten. An Stelle der genannten Amidonaphtolsulfosäuren können auch Derivate derselben wie die Acetyl-, Phenylaminosäuren Verwendung finden. Nach Beisp. I wird die aus 24,4 kg des genannten Äthers in bekannter Weise erhaltene Tetrazoverbindung mit einer Auflösung von 47,8 kg 2,5,7-Amidonaphtolsulfosäure in überschüssiger Sodalösung vereinigt. Man erwärmt nach einiger Zeit auf dem Wasserbade, filtriert und trocknet. Baumwolle wird direkt in roten Nuancen angefärbt; beim Diazotieren und Entwickeln mit  $\beta$ -Naphthol wurden violette Töne erhalten. Kuppel

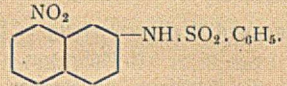
man die obige Tetrazoverbindung nach Beisp. II mit 23,9 kg 2,5,7-Amidonaphtolsulfosäure in sodaalkalischer Lösung zu einem Zwischenprodukt, gibt hierauf 39,2 kg des Natriumsalzes der 1-Äthoxy-8-naphthol-3-6-disulfosäure hinzu, wärmt nach einiger Zeit auf 60° auf, so erhält man einen Farbstoff, der auf ungebeizter Baumwolle scharlachrote Töne erzeugt. (Franz. Pat. 364 406 v. 19. März 1906. *Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.*)

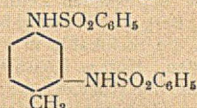
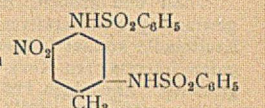
Die Affinität zur Baumwollfaser ist bei den vorliegenden Farbstoffen durch die Verwendung von mindestens einer Mol. 2,5,7-Amidonaphtolsulfosäure bzw. einer Mol. 2,3-Amidonaphtol-1,7-disulfosäure bedingt. Die der Diazotierung unterworfenen Base Diaminodiphenyläthylenäther liefert an sich mit anderen Azokomponenten nur schlecht ziehende Baumwollfarbstoffe.

#### Darstellung von Nitroderivaten aromatischer Arylsulfamide.

Im vorliegenden Zusatz wird das Verfahren des Hauptpatentes dahin erweitert, daß auch *p*-substituierte, primäre oder sekundäre Basen der Nitrierung unterworfen werden. So erhält man z. B. aus



aus  $\beta$ -Naphthylsulfamid den Körper  Analog verhalten sich

auch Diarylsulfamide, z. B.  welches in 

übergeht. Das Verfahren wird an folgenden Beispielen erläutert: 282 T. *p*-Tolylsulfamid-*p*-chloranilin werden mit 1000 T. Wasser und 422 T. verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1,18) vermischt und allmählich auf 90—95° erwärmt. Das aus Alkohol kristallisierende Nitroderivat schmilzt bei 110° C., das entsprechende Phenetidinderivat bei 94°. Nach Beispiel 5 werden 43 T. Di-*p*-tolylsulfamid-*m*-toluylendiamin mit 160 T. Wasser vermischt und mittels 40 T. verdünnter Salpetersäure unter gutem Umrühren 10 Std. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird filtriert und der Niederschlag kristallisiert aus Eisessig in gelben Prismen, Schmelzp. 210°. (I. Zusatz vom 5. Mai 1905 zum franz. Pat. 349 566. *Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation*.)

Zur Kenntnis der Methinammoniumverbindungen. H. Rupe und A. Porai-Koschitz. (Ztschr. Farbenind. 1906, Bd. 5, S. 317.)

### 25. Eisen.

#### Zur Frage der Darstellung von Roheisen aus Erzen auf elektrischem Wege.

E. Munker.

Verf. berichtet über die in Sault St. Marie (Ontario) von Héroult für die kanadische Regierung ausgeführten Versuche, im elektrischen Ofen kanadische (meist hoch schwefelhaltige) Eisenerze zu verschmelzen. Früher waren in Livet mit 1000 elektrischen Tagespferdekraften 5,769 t Roheisen erzeugt worden, in einem anderen Falle 12,12 t. Der Unterschied war so groß, daß man durch neue Versuche genauere Zahlen zu ermitteln versuchte. Der Ofen bestand aus einem zylindrischen eisernen Behälter, der auf einer Gußeisenplatte stand. Der Boden des tiegförmigen Ofens war mit Kohlenmasse ausgestampft, das andere Futter bestand aus gewöhnlichen Ziegeln. Der Durchmesser am oberen Rande betrug 75 cm. Die Kohlenelektrode war 1,80 m lang und hatte 40 cm Querschnitt. Es wurden aus 200 Pfd. Hämatit, 60 Pfd. Koksbricketts und 50 Pfd. Kalk 2665 Pfd. Roheisen mit 4,35 und 4,85 Proz. C erzeugt, wobei der Stromaufwand 171812 Watt betrug, so daß 1000 elektrische PS. 11,57 t Roheisen erzeugt hätten. Bei einer andern Schmelze mit 400 Pfd. Magnetisenstein, 125 Pfd. Holzkohle, 27 Pfd. Sand wurden 12858 Pfd. Roheisen ausgebracht. Der Stromaufwand war fast derselbe. 1000 PS.-Tage erzeugten 11,41 t, in einem anderen Falle nur 9,92 t, wobei allerdings ein Graueisen mit ziemlich hohem Siliciumgehalt (3,52 Proz.) erzeugt wurde. Beim Verschmelzen von abgeröstetem nickelhaltigem Magnetkies wurde ein Ferronickel erhalten, der Stromaufwand war größer als vorher, 1000 elektrische PS.-Tage erzeugten 7,038 t. Héroult stellte im Durchschnitt einen Elektrodenverbrauch von 17—17,98 Pfd. für 1 t Roheisen fest. Sein Kostenanschlag für eine Anlage zur Erzeugung von 120 t Roheisen am Tage beträgt 700000 Doll. Es würden danach für elektrische Energie, Zinsen usw. auf 1 t Roheisen 2,43 Doll. entfallen und die ganzen Unkosten würden dort für 1 t Roheisen 10,69 Doll. betragen. (Berg- u. hüttenmänn. Rundsch. 1906, Bd. 3, S. 301.)

#### Modifikation der Manganbestimmung im Eisen.

R. Mecks.

Nach der Ford-Williamschen Methode der Manganbestimmung filtriert man durch einen Asbestpfropfen und gibt diesen in das Becherglas zurück, in welchem die Titration mit Permanganat stattfindet. Bei der Analyse von Roheisen verdirbt der abgeschiedene Graphit sehr bald den Asbest und erschwert die Titration. Um diesen Übelstand zu vermeiden, löst der Verf. 2 g Bohrspäne in 25 ccm Salzsäure (1,2 spez. Gew.), dampft zur Trockne, nimmt mit 20 ccm Salpetersäure (1,2 spez. Gew.) auf und kocht. Nun filtriert man durch Watte, wäscht mit möglichst wenig Wasser nach, kocht auf 100 ccm ein, setzt 20 ccm konzentrierte Salpetersäure zu und kocht, bis keine roten Dämpfe mehr auftreten; weiter gibt man 5 g Kaliumchlorat hinzu und kocht, bis keine roten Dämpfe durch Asbest. Man gießt 20 ccm Salpetersäure auf das Filter und bringt dann den Manganniederschlag darauf. Durch 5 Waschungen mit Wasser entfernt man alle Säure, bringt den Pfropfen mit dem Niederschlag in das Becherglas zurück, setzt Ferrosulfat im Überschuß zu und titriert in bekannter Weise. Bei dieser Art der Ausführung bleibt der Asbestpfropfen weiß; man kann mit der Saugpumpe arbeiten und die ganze Bestimmung dauert 1—1 1/2 Std. (Eng. and Min. Journ. 1906, Bd. 82, S. 266.)

#### Herstellung von Stahl aus gewöhnlichem schmiedbarem Eisen und geringen Stahlorten.

Die umzuwandelnden Eisenmassen werden in ein Pulver gepackt, das aus 300 g gelbem Blutlaugensalz, 200 g Lederleim, 200 g Holzkohlenstaub, 180 g Kolophonium, 20 g kohlensaurem Natrium, 40 g feingesiebter Erde, 25 g Kalisalpeter und 35 g

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1905, S. 622.

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1906, S. 291.



Graphit besteht, und bis zur hellen Rotglut erhitzt. Die Hitze wird aufrecht erhalten, bis die Umwandlung völlig vor sich gegangen, wozu etwa 5 Std. erforderlich sind. Auf  $3\frac{1}{2}$  kg Metall rechnet man etwa 1 kg der Mischung. Der erhaltene Stahl soll dem Tiegelgußstahl an Güte und Aussehen gleichkommen. (D. R. P. 175 026 v. 26. Jan. 1906. *Fr. André, Haardt bei Neustadt a. d. Haardt.*)

## 26. Metalle.

### Brikettieren von mulmigen Erzen und dergl.

Durch dieses Verfahren sollen mulmige Erze und Kiesabbrände, von welchen große Vorräte vorhanden sind, unter Zusatz entsprechender Mittel in Brikettform gebracht und für den Schmelzprozeß brauchbar gemacht werden. Zu dem Zwecke werden die mulmigen Erze und dergl. mit sogen. Pechstein oder auch Kalkstein ähnlicher Zusammensetzung und einer geringen Menge Portlandzement gemischt und die Mischung dann unter hohem Druck brikettiert. Diese Briketts sollen Rotglut aushalten, ohne zu zerbröckeln. (D. R. P. 174 884 vom 3. August 1904. *C. Reinke, Bredelar i. W.*)

### Kraftgewinnung und Kraftverwertung in Berg- und Hüttenwerken.

H. Hoffmann.

Zu den großen, die Ingenieure bewegenden Zeitfragen gehört auch die Kraftgewinnung und Kraftverwertung in Berg- und Hüttenbetrieben. Als ursprüngliche Kraftquelle kommt fast ausschließlich die Steinkohle in Frage. Als Erzeuger von Abgasen interessieren Koks- und Hochöfen. Unsere Koksöfen sind heute noch sehr vielgestaltig. Zur einen Hälfte liefern sie nur Abhitze, zur anderen Abhitze und Abgase oder — aber nur in geringer Zahl — lediglich Abgase. Nur bei größeren Anlagen lohnt es sich, Gasmaschinen aufzustellen, weshalb sich die Koksofengasmaschine so sehr viel langsamer einführt als die Gichtgasmaschine. Gelingt es, den Regenerativöfen noch mehr überschüssiges Gas zu entziehen, als wir bis jetzt unseren Rechnungen zugrunde legen durften (ein Viertel des Gases), so wird die Koksofengasmaschine ihren Weg schon machen. In der Zusammensetzung sind Koksöfen- und Gichtgas sehr verschieden. Koksofengas, mit einem Heizwert von 4000 W.E. für 1 cbm, enthält hauptsächlich Methan und Wasserstoff; Gichtgas (vergaster Koks!) ist ein armes Gas, mit nur  $\frac{1}{3}$  an brennbaren Bestandteilen (CO) und 800—900 W.E. für 1 cbm Heizwert. Ein wunder Punkt bleibt stets die Reinigung der Abgase, die sehr gründlich sein muß, wenn mit ihnen Motoren betrieben werden sollen. Beim Koksofengas handelt es sich darum, die Teerreste sowie Cyan und Schwefel abzuscheiden. Der Teer wird durch Kokskrubber entfernt, zuletzt passiert er einen trocknenden Reiniger. Schwefel und Cyan sucht man durch einen Rasenerzreiner abzuscheiden, hat aber auch verschiedentlich darauf verzichtet. Aus dem Gichtgas muß vor allem der Staub entfernt werden. Nachdem der grobe Staub durch trockene oder nasse Vorreinigung entfernt ist, sucht man den feinen Staub abzuscheiden, indem man ihn an Wasser bindet und mit ihm abführt (System *Theisen*). Als Schlußreiniger hat man insbesondere da, wo Minette verhüttet wird, trocknende Schlackenwollfilter. (*Ztschr. d. Vereins deutscher Ingenieure* 1906, Bd. 50, S. 1393.)

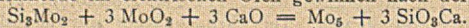
### Herstellung von Molybdän und Ferromolybdän mit geringem Kohlegehalt.

G. Gin.

1. Gewinnung auf elektrolytischem Wege. Molybdändichlorid und geschmolzenes Natrium werden der Elektrolyse ausgesetzt. Man erhält kohlefreies Molybdän. Um den Elektrolyten herzustellen, bringt man in eine geneigt aufgestellte Muffel aus feuerfestem Stoff von der einen Seite Stücke von Kochsalz, von der andern Molybdänearbid oder so weit gekohltes Molybdän, daß es leicht granuliert werden kann. Man erhitzt nun zur Rotglut und läßt einen Strom von Chlorgas durch die Muffel gehen, wobei sich Molybdändichlorid bildet, welches auf das Kochsalz einwirkt. Das so erhaltene Dichlorid wird dann in ein emailliertes geschlossenes Gefäß von Gußeisen gelassen, wo es durch fließendes Wasser abgekühlt wird.

2. Die Elektrolyse des Dichlorids erfolgt im elektrischen Ofen, in dem die Anoden kohlehaltiges Molybdän, die Kathode geschmolzenes Blei bilden, welches letzteres sich in einem Gefäß aus Molybdänsulfid und Teer befindet. Das durch einen Strom von 7—8 V. und 0,8 A. freigewordene Molybdän löst sich im Blei, von dem es durch Verflüchtigen des Bleis im elektrischen Ofen getrennt werden kann.

3. Man kann das Molybdän auch durch Einwirkung des Silicids auf das Oxyd unter Zusatz von Kalkerde im elektrischen Ofen gewinnen nach der Formel:



Das Silicid erhält man, indem man im elektrischen Ofen Molybdändioxyd in Gegenwart eines Überschusses von Kieselsäure und einer entsprechenden Menge Kohle erhitzt:  $2 \text{MoO}_3 + 3 \text{SiO}_2 + 10 \text{C} = \text{Si}_2\text{Mo}_3 + 10 \text{CO}$ , wobei sich der Widerstand während der Operation bedeutend ändert.

4. Die Herstellung von Ferromolybdän bedarf nur einer Beschickung des Ofens mit 50 Proz. Ferrosilicium und Molybdändioxyd unter Zusatz von Kalk oder Calciummolybdat. Im ersten Falle ist die Reaktion  $\text{Si}_2\text{Fe} + 2 \text{MoO}_3 + 2 \text{CaO} = \text{Mo}_2\text{Fe} + 2 \text{SiO}_2\text{Ca}$ , im zweiten  $3 \text{Si}_2\text{Fe} + 4 \text{MoO}_3\text{Ca} = \text{Mo}_4\text{Fe}_3 + 4 \text{SiO}_2\text{Ca} + 2 \text{SiO}_2$ . Im ersten Fall erhält man Ferromolybdän mit 75—80 Proz. Molybdän, im zweiten eine Legierung mit 65 bis 70 Proz. Ebenso kann man Chrommolybdän und Chrommolybdänwolfram, die zur Stahlbereitung benutzbar sind, herstellen. (*L'Électricien* 1906, Bd. 32, S. 107.)

### Studien zur elektrolytischen Fällung des Goldes aus Cyanidlösungen.

B. Neumann.

Bei der Elektrolyse verdünnter Cyanidlösungen sind die von *Andréoli* vorgeschlagenen Bleisuperoxydanoden unbrauchbar; die Stromausbeuten bei der Elektrolyse solcher Goldlösungen sind außerordentlich gering und im Durchschnitt weit unter 1 Proz. Kohlenelektroden bestimmter Qualität halten in verdünnten Cyanidlösungen ganz gut und sind unter Umständen an Stelle der Bleikathoden verwendbar. Kohlenelektroden werden dann erforderlich, wenn man beabsichtigt, das darauf ausgeschiedene Rohgold direkt durch weitere Elektrolyse zu raffinieren, was in sauren Chlorgoldlösungen möglich ist. In Goldlösungen, die mit »Leitsalz« versetzt sind, sind dabei mit niederen Stromdichten außerordentlich günstige Stromausbeuten zu erzielen. Ein solches Verfahren würde die ganze Verarbeitung der Bleielektroden, die nur 2—12 Proz. Gold aufnehmen können, überflüssig machen, man würde statt eines Rohgoldes mit  $\frac{800}{1000}$  bis  $\frac{900}{1000}$  direkt ein Feingold von etwa  $\frac{988}{1000}$  erzielen. (*Ztschr. Elektrochem.* 1906, S. 569.)

### Entfernung von Hammerschlag.

Um von Metalloberflächen den Hammerschlag zu entfernen, bringt man das Metall in Schwefelsäure von einem spezifischen Gewicht von etwa 1,20 und leitet durch dieses, als Kathode, unter Verwendung einer Bleianode einen elektrischen Strom von etwa 40 A. auf 1 Quadratfuß, wodurch die Schicht sich schnell ablöst. (V. St. Amer. Pat. 827 179 vom 31. Juli 1906, angem. 26. Juni 1906. *Ch. J. Reed, Philadelphia, Pa.*)

## 27. Photochemie und Photographie.

### Farberscheinungen im Licht der Quecksilberdampflampe.

D. Patterson.

Die Cooper-Hewitt-Quecksilberdampflampe läßt manche Farben infolge ihres Mangels an roten Strahlen stark verändert erscheinen. Schwarz, Grau und Weiß zeigen keine Unterschiede gegenüber dem Sonnenlicht. Rot und Scharlach erscheinen aber je nach Abtönung schwarz bis braun. Blau und Violett werden im allgemeinen wenig verändert, Violett allerdings wird stärker und lebhafter, da das Quecksilberdampfspektrum reich an violetten Strahlen ist. Die menschliche Gesichtsfarbe erscheint um so blauer, je frischer die Farbe im natürlichen Licht ist, jedoch wenig angenehm. Auffallend ist es, daß die Eosine und Rhodamine ihre Schönheit und Brillanz unvermindert behalten, während Ponceau von gleicher Nuance braun bis dunkel-pflaumenblau erscheinen; die roten Strahlen, welche ein lebhaftes Ponceau reflektiert, fehlen im Quecksilberdampflicht, während die von Eosin und dergl. reflektierten Strahlen darin reichlich enthalten sind. (*The Dyer and Calico-Printer* 1906, Bd. 26, S. 148.)

### Das Utopapier.

Die Firma *J. H. Smith* in Zürich bringt ein Papier in den Handel, welches nach dem von *Worel* und *Neuhaus* begründeten Ausbleichverfahren durch Kopieren mit farbigen transparenten Bildern, farbige Bilder auf Papier liefert. Das Verfahren beruht bekanntlich darauf, daß ein roter Ausbleichfarbstoff in rotem Lichte haltbar ist, aber im grünen, gelben und blauen Lichte ausbleicht; dagegen ist ein blauer Farbstoff im blauen Licht haltbar, bleicht aber im roten Licht aus usw. Je nach ihrer Beschaffenheit haben die Farbstoffe die Neigung, in gewissen Schichten in eine Ruhelage zu kommen, aus der sie nicht mehr herauswandern. Bringt man z. B. auf eine klare Kollodiumschicht eine Farbstoffgelatine-Emulsion, so findet man nach dem Trocknen, daß die Farbstoffe sich quantitativ getrennt haben, indem z. B. die Kollodiumschicht rein rot, die Gelatineschicht rein grün ist. In diesem Zustande haben die Farbstoffe keine Neigung mehr, die Papierfaser anzufärben, sondern sie befinden sich in tatsächlicher Ruhelage. Die im Papier befindlichen blauen und gelben Farbstoffe sind an und für sich schon lichtempfindlich, während das Rot noch durch Baden in einer 3-proz. Wasserstoffsäurelösung sensibilisiert werden muß. Unter einem farbigen transparenten Bild wird so lange kopiert, bis das farbige Bild vollständig auskopiert ist. Die Sensibilisatoren müssen entweder durch mehrstündiges Baden in Benzol oder durch halbstündiges Baden in einem besonderen Uto-Fixierbad ausgewaschen werden. Aufnahmen in der Kamera gelangen nur unter den denkbar günstigsten Bedingungen bei 6-stünd. Belichtung. (*Phot. Ind.* 1906, Bd. II, S. 766.)

### Photographisches Verfahren

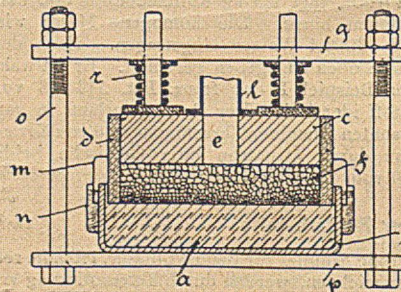
#### für die Reproduktion von nach dem Zweifarbenprozeß erzeugten Aufnahmen.

Die Gelbfärbung der nach dem betreffenden Negativ erzeugten Kopie erfolgt von der Rückseite des Bildes aus. Hierauf folgt die Lichtempfindlichmachung einer auf die untere Bildschicht aufgetragenen Gelatineschicht für die Blaukopie. Dabei wird durch eine die Gelatineschicht von der Gelbschicht trennende Schicht, welche aus einer lichtdurchlässigen, der chemischen Einwirkung der im Prozeß zur Verwendung gelangenden Substanzen widerstehenden Masse besteht, eine Zerstörung des Gelbbildes durch die für die Herstellung des Blaubildes aufzutragenden Substanzen verhindert. Das zur Herstellung von Reproduktionen nach diesem Verfahren dienende Papier ist dadurch gekennzeichnet, daß die lichtempfindliche Schicht eines beliebigen Brom- oder Chlor-silberpapiers durch eine sie bedeckende dünne Schicht, welche aus einer lichtdurchlässigen, der chemischen Einwirkung der im Prozeß verwendeten Substanzen widerstehenden Masse besteht, von einer Gelatineschicht getrennt ist. Die trennende Schicht kann aus Kautschuk bestehen. (D. R. P. 174 144 vom 14. Februar 1905. *J. K. Heuberger, Ins in der Schweiz.*)

## 28. Elektrotechnik.

### Elektrolyse zähflüssiger Körper, insbesondere teigartiger Massen.

Bei der Elektrolyse zähflüssiger Körper, insbesondere solcher von teigartiger Beschaffenheit, macht sich der Übelstand bemerkbar, daß die bei der Elektrolyse sich entwickelnden Gase bei Anwendung der bekannten Methoden nicht entweichen können, da der Auftrieb nicht imstande ist, die Gasblasen emporsteigen zu lassen. Diese bleiben daher teilweise im Elektrolyten und erhöhen dessen elektrischen Widerstand außerordentlich. Zur Vermeidung dieses Mangels wird nach vorliegender Erfindung der zu elektrolysierende Körper zwischen zwei den Elektrolyten nur einseitig berührende Elektroden eingebracht und das an diesen sich ansammelnde, gegebenenfalls durch Gegeneinanderpressen der Elektroden aus dem Elektrolyten verdrängte Gas durch natürliche oder künstlich erzeugte Kanäle der Elektroden abgeführt. Bei der benutzten, in der Abbildung wiedergegebenen Vorrichtung ist in ein, die zu elektrolysierende Masse *a* aufnehmendes, zugleich die eine Elektrode bildendes oder sie enthaltendes Gefäß *b* ein leitender, plattenförmiger Körper *c* eingepaßt und von der Elektrode *b* durch eine isolierende Zwischenschicht *d* getrennt. Die Platte *c* besitzt eine zentrale Bohrung *e* und stützt sich



mit der Unterseite auf eine die Gegenelektrode bildende Schicht *f* aus porösem, leitenden Material, das auf dem Elektrolyten *a* liegt. Die poröse Schicht kann aus mehreren Lagen Kohlenruß von verschiedenem großem Korn bestehen, so daß dem Abzug der Gase kein Hindernis entsteht. Der Abzug der an der Elektrode haftenden Gase kann durch Absaugen mittels des Rohres *l* oder durch Abdichtung des Elektrolyten mittels ineinander greifender Stulpen *m* *n* bewirkt werden, in welchem letzterem Falle die Gase durch ihren eigenen Druck nur durch das Rohr *l* entweichen können. Um die Elektroden gegeneinander zu pressen, sind sie zwischen zwei durch Zugschrauben *o* verbundenen Brücken *p* *q* gelagert und Druckfedern *r* eingeschaltet. (D. R. P. 173 520 vom 22. November 1904. *W. Wunder, Nürnberg.*)