Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 10. Oktober 1906. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" Nr. 81.) Nr. 35. Jahrgang XXX.

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

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

1. Laboratorium. Allgemeine Analyse.

Notiz über die Titration der Kieselfluorwasserstoffsäure.

N. Sahlbom und F. W. Hinrichsen.

Nach der Methode von *Casares*[1]) konnten die Verf. geringe Mengen Fluor in von ihnen untersuchten Wässern bezw. den daraus zu therapeutischen Zwecken hergestellten Salzen nachweisen. Um das Fluor quantitativ zu bestimmen, titrierten sie die bei der Berührung des Fluorsiliciums mit dem Wasser erhaltene Kieselfluorwasserstoffsäure. Hierüber liegen widersprechende Literaturangaben von *Offermann, Weise, Treadwell* und *Pennfield* vor. Die Verf. fanden nun, daß die Kieselfluorwasserstoffsäure außerordentlich leicht bei Gegenwart alkalischer Lösungen d. h. von Hydroxylionen) hydrolytisch unter Bildung von Kieselsäure und Flußsäure gespalten wird. Sorgt man dafür, daß sie z. B. durch Ausfällen des in Alkohol unlöslichen Kalium- oder Baryumsalzes der weiteren Einwirkung der Hydroxylionen entzogen wird, so kann man sie nach der Gleichung:

$$H_2SiF_6 + 2KOH = K_2SiF_6 + 2H_2O \quad (Weise)$$

als zweibasische Säure titrieren. Erwärmt man die Lösung, so läßt sie sich auch mit Natronlauge ohne Alkoholzusatz direkt titrieren nach der Gleichung:

$$H_2SiF_6 + 6KOH = 6KF + Si(OH)_4 + 2H_2O \quad (Offermann).$$

Auf 1 Atom Fluor verbraucht man 1 Mol. Natronlauge. Im Thermalwasser von Aachen wurde im Mittel 0,00080 g Fluor in 1 l gefunden. (D. chem. Ges. Ber. 1906, Bd. 39, S. 2609.) 9

Über den spektralanalytischen Nachweis von Erdalkalien im Gange der qualitativen Analyse.

E. H. Riesenfeld und H. E. Wohlers.

Zur Untersuchung der Erdalkalien löst man 0,1—0,5 g des Erdalkaliniederschlages in 0,5—1 ccm 10-proz. Salzsäure und füllt die Lösung mit Wasser auf 2 ccm auf. Die Lösung wird dann mit einem geeigneten Spektralbrenner[2]) elektrolytisch zerstäubt bei 0,2 Amp. (bei äußerst verdünnten Lösungen 1 Amp.). Zur Charakterisierung der drei Erdalkalimetalle benutzt man die Linien Ca 622 $\mu\mu$, 553,5 $\mu\mu$; Sr 604,5 $\mu\mu$, 460,8 $\mu\mu$; Ba 524,2 $\mu\mu$, 513,7 $\mu\mu$. Für den Nachweis von Ca und Sr kommt die spektralanalytische Methode der chemischen mindestens an Empfindlichkeit gleich, für Baryum ist die chemische überlegen. Im Gang der Analyse wird am besten die Lösung des Erdalkalicarbonatniederschlages zuerst spektralanalytisch untersucht; findet man auch Baryum, so ist die Untersuchung beendet. Ist Ba spektralanalytisch nicht nachweisbar, so muß auf chemischem Wege darauf geprüft werden. (D. chem. Ges. Ber. 1906, Bd. 39, S. 2628.) 9

Die Bestimmung der Ameisensäure mit Kaliumpermanganat.

J. Klein.

Infolge einer Arbeit von *Großmann* und *Aufrecht* verweist Verf. auf seine bereits vor fast 20 Jahren[3]) veröffentlichte Methode. Nach dieser wird die Oxydation der Ameisensäure und ihrer Salze mit Permanganat in kochender, schwach alkalischer Lösung ausgeführt, dann das überschüssige Permanganat mit einem Überschuß von Oxalsäure und verdünnter Schwefelsäure versetzt und die überschüssige Oxalsäure zurücktitriert. (D. chem. Ges. Ber. 1906, Bd. 39, S. 2640.) 9

2. Physikalische Chemie. Physik. Radiologie.

Spektrum eines neuen in der Atmosphäre enthaltenen Gases.

R. Schmidt.

E. C. C. Baly[4]) weist darauf hin, daß die zweiten Krypton- und Xenonspektren eine Reihe Linien von gleicher Intensität gemeinsam haben und vermutet, daß diese vielleicht einem schweren Gase derselben Gruppe, das in den beiden als »Verunreinigung« enthalten ist, angehören. Verf. konnte *Balys* Vermutung nicht bestätigen, fand aber, daß das Xenon kein elementares Gas, sondern ein Gemisch mehrerer Gase ist; eine dieser Komponenten schied er ab und bestimmte einen Teil ihres ultravioletten Spektrums; es ist ein Gas von wahrscheinlich hohem Atomgewicht. Beim Durchgang der Entladung leuchtete es in prachtvollem Grün, zeigte jedoch bei längeren Funken eine rötlichblaue Farbe. Die Untersuchungen werden fortgesetzt. (D. phys. Ges. Ber. 1906, Bd. 4, S. 277.) *t*

[1]) Ztschr. anal. Chem. 1905, Bd. 44, S. 729.
[2]) Chem.-Ztg. 1906, S. 704. [3]) Arch. Pharm. 1887, Bd. 225, S. 522.
[4]) Phil. Trans. 1903, Bd. 202, S. 183.)

Über die Gefriertemperatur des Wassers in geschlossenen Röhren.

H. A. Miers und F. Isaac.

Das in kleinen Röhren aus Jenaerglas befindliche Wasser (Leitfähigkeit $1{,}1 + 10^{-6}$), welches das Rohr zur Hälfte anfüllte, erstarrte stets zwischen —2° C. und —1,6° C. (die Abkühlung erfogte in Salzbädern bei Temperaturen von +9° bis —2° C.), im Mittel also bei 1,86° C.; reines Wasser bei —1,9° C. Die Eisbildung beginnt am Boden des Gefäßes, die sternchenförmigen Kristalle wachsen schnell am Glasrande empor und bilden wolkenartige Gebilde, die sich bald über den gesamten Inhalt erstrecken. Die Erstarrungstemperatur von 1,9° C. bei 1 at für reines Wasser entspricht derjenigen, bei der überkühltes Wasser für den Brechungsindex ein Maximum aufweist. Wenn Fremdkörper, wie Glasstückchen oder dergl., in das Wasser gebracht wurden, gefror es stets erst bei —4° C. (Chem. News 1906, Bd. 94, S. 89.) *t*

Über radioaktives Blei aus der Pechblende.

J. Danysz fils.

Durch wiederholte Behandlung des radioaktiven Bleies mit Chlorwasserstoffsäure läßt sich schließlich ein Salz darstellen, das vollkommen inaktiv ist, also weder durchdringende, noch absorbierbare Strahlen aussendet. Jedoch mit der Zeit treten beide Strahlenarten wieder auf und nehmen an Intensität zu. Dies stimmt genau überein mit der Annahme, daß bei dieser Behandlung des radioaktiven Bleies Radium E und Polonium in Lösung gehen, während Radium D zurückbleibt; aus diesem entstehen dann wieder E und Polonium. Bei den Messungen der durchdringenden Aktivität zeigte es sich, daß sich die für Radium E in 4,72 Tagen auf die Hälfte vermindert hatte. (Compt. rend. 1906, Bd. 143, S. 232.) *t*

Über die Entwickelung der Elemente. *F. Soddy.* (Chem. News 1906, Bd. 94, S. 85.)

Über den Durchgang von Elektrizität durch Flüssigkeiten. *W. C. Dampier Wetham.* (Chem. News 1906, Bd. 94, S. 91.)

3. Anorganische Chemie. Mineralogie.

Über Organosole und Gele des Bromnatriums. I und II.

C. Paal und G. Kühn.

In einer früheren Mitteilung[1]) war gezeigt worden, daß die Einwirkung von organischen Halogenverbindungen auf die in Benzollösung erzeugten Natriumverbindungen des Malonsäureesters usw. nicht zu Additionsprodukten (nach *Michael*) führt, sondern daß hierbei die Synthese in normaler Weise unter Bildung von Chlornatrium und dem betreffenden organischen Kondensationsprodukt verläuft. Diese Versuche sind wiederholt und ausgedehnt worden und zwar unter Beobachtung der gleichen Erscheinungen. Die von *Michael* angenommenen Additionsprodukte konnten nicht isoliert werden, wohl aber wird die Ansicht über den normalen Verlauf der Reaktion zwischen organischen Halogenverbindungen und den in indifferenten Lösungsmitteln dargestellten Natriumverbindungen des Malonsäureesters und analoger Substanzen vollauf bestätigt. Bromsubstituierte organische Verbindungen verhalten sich gegen in indifferenten Medien dargestellten Natriummalonsäureester ganz ähnlich wie die analogen Chlorsubstitutionsprodukte. Die Verf. gelangten zu kolloidalen Flüssigkeiten, aus denen die Adsorptionsverbindungen des kolloidalen Bromnatriums mit organischer Substanz abgeschieden werden konnten; auch das Auftreten von Bromnatrium-Gelen konnte festgestellt werden. Die Organosole des Bromnatriums sind noch labiler als jene des Chlornatriums. Die *Michael*schen Additionsprodukte konnten nicht erhalten werden. Da die Organosole des Bromnatriums schon weniger beständig sind als die des Kochsalzes, so mußte sich Jodnatrium noch schwieriger in kolloidalem Zustande erhalten lassen; bei entsprechenden Versuchen konnte überhaupt nie ein Organosol oder Organogel des Jodnatriums erhalten werden — stets schied sich dieses kristallinisch aus. (D. chem. Ges. Ber. 1906, Bd. 39, S. 2859 u. 2863.) 9

Über die Legierungen von Blei und Calcium.

L. Hackspill.

Durch Destillation eines Bleiüberschusses im Vakuum aus einer Legierung von Blei und Calcium konnte Verf. die wohldefinierte, kristallisierende Verbindung der Zusammensetzung Pb_3Ca_2 erhalten. Der Schmelzpunkt derselben wurde bei 775° gefunden, ihre Dichte in absolutem Alkohol von 19° C. zu 7,6. (Compt. rend. 1906, Bd. 143, S. 227.) *t*

[1]) D. chem. Ges. Ber. 1906, Bd. 39, S. 1436.

4. Organische Chemie.

Reaktionen des Acetylens mit sauren Lösungen von Quecksilber- und Silbersalzen.

J. A. Nieuwland und J. A. Maguire.

Während der Arbeiten der Verf. veröffentlichte *Hoffmann*[3]) bereits seine Untersuchungen über die Bildung von Acetylenderivaten des Quecksilbernitrits, -chlorats und -perchlorats. Die Verf. beschreiben nun weitere Verbindungen des Acetylens mit Quecksilberchromat, -fluorsilikat und -fluorborat, -cyanid, -nitrit, -acetamid und -bromat, die in sauren Lösungen dargestellt wurden. Diese alle sind, entgegen den Verbindungen in alkalischer Lösung, nur dann explosiv, wenn schon eine Säuregruppe oder ein Radikal der Verbindung an sich diese Eigenschaft besitzt. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, auch schon mit Wasser, geben alle Aldehyd ab, durch kaustisches Alkali werden sie in einen unlöslichen und einen löslichen Teil zerlegt; dieser wird durch Säuren wieder gefällt und gibt die Jodoformreaktion; der unlösliche Teil gibt mit Jod Tetra- und Dijodacetylen. Die Verf. betrachten diese Derivate als Verbindungen des Vinylalkohols und nicht als solche des Aldehyds. Die dargestellten Acetylensilberverbindungen sind alle sehr explosiv und schwärzen sich schnell am Licht. Sehr beständig zeigte sich eine aus saurer Silberphosphatlösung gefällte Verbindung, die auch nicht explosive Eigenschaften aufwies. Mit Silbercyanid und -chromat wurden keine Verbindungen erhalten. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1906, Bd. 28, S. 1025.) *t*

Über den Verlauf der Zersetzung von gemischten Fettäthern durch Jodwasserstoffsäure.

A. Michael und F. D. Wilson.

Enthält der Äther neben dem an Sauerstoff gebundenen Methyl ein anderes primäres oder ein sekundäres Alkyl, so bildet sich hauptsächlich Methylhalogen und Alkylcarbinol. Ist aber neben Methyl ein tertiäres Alkyl vorhanden, so entstehen, und zwar wahrscheinlich vorwiegend, Methylalkohol und tertiäres Alkylhalogen. Kommen im Äther zwei primäre, zwei sekundäre oder zwei derartige Alkyle gemischt vor, und sind die betreffenden Radikale größer als Methyl, so entsteht ein Gemisch der Haloide und Carbinole der beiden Alkylreihen, und zwar in einem Verhältnis, das dem Verteilungsprinzip entspricht. (D. chem. Ges. Ber, 1906, Bd. 39, S. 2569.) *t*

Bemerkung zur Bestimmung von Ahornprodukten. Der Bleiwert.

A. P. Sy.

Die gewöhnliche Methode zur quantitativen Bestimmung der Malonsäure, die bei der Untersuchung von Ahornprodukten von Interesse ist, ist die Calciumchloridfällung; das Calciummalat wird in Calciumcarbonat übergeführt und dieses durch Titration bestimmt. Nach der *Hill*- und *Mosher*-Methode fällt man mit neutralem Bleiacetat, filtriert, zersetzt mit Schwefelwasserstoff und titriert im Filtrat die Malonsäure mit $\frac{n}{10}$-Alkali. Da aber oftmals, besonders bei verfälschten Produkten, das ausgefällte Bleisulfid sich schlecht filtrieren läßt und das Filtrat dunkel und trübe ist, so verfährt Verf. folgendermaßen: Der mit Bleiacetat erhaltene Niederschlag wird nach dem Auswaschen mitsamt dem Filter in eine Schale gebracht und nach Zusatz von etwas Salpeter- und Salzsäure erhitzt. Dann wird mit Schwefel- und Salpetersäure abgeraucht, abkühlen gelassen, verdünnt, nach Zusatz von Alkohol einige Stunden stehen gelassen, filtriert und das Blei wie gewöhnlich als $PbSO_4$ bestimmt. (Journ. Franklin Inst. 1906, Bd. 162, S. 71.) *t*

Über eine neue Darstellungsweise der quaternären Hydrazine und deren Eigenschaften.

H. Franzen und F. Zimmermann.

Erhitzt man Tetrazone längere Zeit in einem indifferenten Lösungsmittel auf eine ihren Schmelzpunkt übersteigende Temperatur, so geht die Hälfte ihres Stickstoffes als solcher fort, und es bilden sich quaternäre Hydrazine:

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}>N.N:N.N<\begin{matrix}R\\R\end{matrix} = \begin{matrix}R\\R\end{matrix}>N.N<\begin{matrix}R\\R\end{matrix} + N_2.$$

So entsteht z. B. aus dem Benzylphenylhydrazin das Dibenzyldiphenylhydrazin:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5.CH_2\end{matrix}>N.<\begin{matrix}C_6H_5\\CH_2.C_6H_5\end{matrix},$$

ein schwach gelbes Öl, das bei niederer Temperatur erstarrt. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren liefert es Benzylanilin, Anilin und Benzaldehyd. Erhitzt man dagegen Dimethyldiphenyltetrazon über seinen Schmelzpunkt, so entsteht in guter Ausbeute Phenylisonitril:

$$\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}>N.N:N.N<\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix} = 2\,C_6H_5.N:C + 2\,NH_3$$

neben Ammoniak. (D. chem. Ges. Ber. 1906, Bd. 39, S. 2566.) *t*

Über die Alkaloide des Mutterkorns.

G. Barger und F. H. Carr.

Das von *Tanret* aus dem Mutterkorn gewonnene Ergotinin haben die Verf. eingehend untersucht; sie glauben ihm die Zusammensetzung $C_{28}H_{32}O_4N_4$ zuschreiben zu müssen (*Tanret* $C_{35}H_{40}O_6N_4$). Kristallisierte Salze oder Derivate konnten die Verf. nicht erhalten. Aus den Mutterlaugen des kristallinischen Ergotinins erhielt *Tanret* ein zweites, nicht kristallinisches Alkaloid, das von ihm als »amorphes Ergotinin« bezeichnet wurde, und *Kobert* ein ähnliches Produkt, das Kornutin. Die Verf. konnten auch ein zweites Alkaloid in chemisch reinem Zustande daraus gewinnen, das Ergotoxin, und einige seiner Salze in schönen Kristallen darstellen. Seine Zusammensetzung ist der des Ergotinins sehr ähnlich; es enthält wahrscheinlich Phenolhydroxyl. Beide Alkaloide geben stark fluoreszierende Lösungen. Ergotoxin ruft übrigens schon in Dosen von wenigen Milligrammen alle typischen physiologischen Erscheinungen des Mutterkorns hervor und scheint demnach dessen wirksames Prinzip darzustellen, denn Ergotinin hat sich physiologisch nahezu unwirksam erwiesen. (Chem. News 1906, Bd. 94, S. 89.) *t*

[3]) D. chem. Ges. Ber. 1899, Bd. 32, S. 38.

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

Über Diastase. I. Versuche zur Herstellung von Reindiastase.

S. Fränkel und M. Hamburg.

5 kg Malzschrot aus sehr diastasereichem Malz wurden mit 15 l Wasser von 25° eingemaischt, 1 Std. gerührt, ½ Std. stehen gelassen, dann koliert und nach Sedimentierung des mitgegangenen Malzmehles in der Kälte vorsichtig abgepreßt. Die Lösung wurde so lange mit Bleiessig versetzt, als die diastatische Kraft in Bezug auf Verflüssigung und Verzuckerung dadurch keine merkliche Abnahme erfährt; die hierzu erforderliche Menge wurde in Vorversuchen mit abgemessenen Mengen der Flüssigkeit ermittelt. Die vom Bleiniederschlag abfiltrierte Lösung wurde dann durch große sterile *Pukall*filter rasch in sterile Flaschen gezogen und hier nach Impfung mit einer Reinkultur von an zuckerarme, diastasereiche Nährböden gewöhnter *Frohberg*hefe bei 28° vergoren, dann wieder durch *Pukall*-filter in einen sterilen Vakuumapparat gebracht und unter 10 mm Druck auf 500 ccm eingeengt. Die nötigenfalls mit sterilem Calciumcarbonat neutralisierte, Lösung wird nun mit einer geringen Menge wie oben gewöhnter Mischkultur von *Frohberg*- und *Logos*hefe möglichst zu Ende vergoren, nach nochmaliger Filtration durch *Pukall*filter im Vakuum zum Sirup eingeengt, der unter günstigen Umständen im Vakuum über Schwefelsäure in ein Pulver verwandelt werden kann. Dieses enthält das ursprüngliche diastatische Vermögen des Malzauszuges fast ungeschwächt, dabei keine vergärbaren und reduzierenden Kohlenhydrate und kein Eiweiß. Im chemischen und physikalischen Verhalten zeigt es wesentliche Unterschiede gegenüber den an unreinen Lösungen beobachteten. Vor allem ist es weit empfindlicher gegen Alkohol und Aceton. Durch Niederschläge von Calciumphosphat oder Baryumsulfat wird von der gereinigten Diastase nur ein sehr geringer Teil niedergerissen, ebenso durch voluminöse anorganische Substanzen wie Tonerdehydrat. Kolloidales Eisenoxydhydrat wird, der Diastaselösung zugesetzt, sofort gefällt und beseitigt dabei die diastatische Kraft der Lösung fast gänzlich; aber in dem Niederschlage ist solche auch nicht nachzuweisen, das Enzym scheint also hierbei zerstört zu werden. Die Bindung an andere saure oder basische Kolloide gelang nicht, ebensowenig eine Ueberführung durch den elektrischen Strom. Alle diese Erscheinungen, wie auch schon das Durchdringen der *Pukall*filter, sprechen gegen die Auffassung der Diastase als Kolloid. Nur das Ultramikroskop läßt sie als solches, aber von sehr kleinen Dimensionen, erscheinen. Bei Dialyse der Lösung gegen gekochtes Brunnenwasser (destilliertes Wasser wirkt zerstörend) scheint eine Trennung der verschiedenartigen in der Diastase vorhandenen Enzyme vor sich zu gehen, indem wesentlich die verzuckernden in das Wasser gehen und die verflüssigenden zurückbleiben. (Beitr. chem. Physiol. Pathol. 1906, Bd. 8, S. 389.) *sp*

Über den Bakteriengehalt menschlicher und tierischer Fäces.

M. Lissauer.

Die Versuche wurden nach einer Methode von *Straßburger* angestellt, indem der Kot zunächst mit 1/2-proz. Salzsäure ausgeschleudert wurde, wobei die Bakterien in der Flüssigkeit bleiben, dann diese durch Zusatz von reichlichen Mengen Alkohol zur Erniedrigung ihres spez. Gew. abgeschieden und mit Äther ausgeschüttelt. Versuche an erwachsenen Menschen ergaben 2,53—13,54 Proz. der Trockensubstanz an trockener Bakterienmasse, im Mittel etwa 9 Proz. Erfolgte die Ernährung statt mit gemischter Kost mit rein animalischer bezw. rein vegetabilischer, so blieben die Mittelzahlen innerhalb der Grenzen der vorerwähnten Einzelwerte; die Werte bei vegetabilischer Nahrung sind aber bedeutend höher als bei animalischer (*möglicherweise ist bei jener die Verunreinigung durch andere Kotbestandteile größer*). Aus Versuchen an Tieren ergab sich, soweit deren geringe Zahl einen Schluß zuläßt, daß beim Hunde die Bakterienmenge bei Fütterung mit Fleisch oder mit Kartoffeln und Brot annähernd gleich ist, und daß von Herbivoren die Kuh hohen Bakteriengehalt, im Mittel etwa 17 Proz., das Kaninchen dagegen, wahrscheinlich infolge der außerordentlichen Trockenheit des Kotes, einen sehr niedrigen, im Mittel etwa 1 Proz., hat. (Arch. Hyg. 1906, Bd. 58, S. 136.) *sp*

Über ein Stickstoff assimilierendes Clostridium.

H. Pringsheim.

Das früher vom Verf. als Alkohol bildende Bakterienform beschriebene Clostridium[1]), wegen seines Fundes auf amerikanischen Kartoffeln jetzt als Cl. americanum bezeichnet, entwickelte sich zunächst in *Winogradsky*scher Nährlösung im Stickstoffstrome nicht. Wurde es aber in einer solchen Lösung mit Zusatz von Calciumcarbonat und einer Menge Ammoniumsulfat, die weniger als die zur Vergärung des vorhandenen Zuckers notwendige Menge Stickstoff enthielt, gezüchtet, so dauerte die Gärung noch zu einer Zeit an, wo aller Erwartung nach diese geringe Stickstoffmenge schon verbraucht sein mußte, und die aus solcher Kultur in stickstofffreie Nährlösung übertragenen Keime bewirkten in dieser nach einigen Tagen Buttersäuregärung unter Abgabe eines Gemisches von Wasserstoff und Kohlensäure, wobei eine durch die Analyse nachgewiesene Stickstoffassimilation aus der Luft stattfand. Zu beachten ist, daß dieses Clostridium, im Gegensatze

[1]) Chem.-Ztg. Repert. 1905, S. 357.

zu Cl. pasteurianum, in Reinkultur die Gärung und Stickstoffassimilation im offenen Kolben bewirken kann, also höhere Sauerstoffspannung verträgt. Außer Traubenzucker vergärt es auch Mannit, Glyzerin und Milchzucker, den letzten allerdings bisher nur bei Anwesenheit gebundenen Stickstoffs. Die von *Winogradsky* für Cl. pasteurianum beschriebene Sporenkapsel findet sich bei Cl. americanum nicht. (Zentralbl. Bakteriol. 1906, [II], Bd. 16, S. 795.) *sp*

Die Vergärung des Traubenzuckers unter Entwickelung von Gasen durch Bacterium coli commune ist an die lebende Zelle gebunden, da Bacterium coli im Gegensatz zu Hefe zur Gärung unbedingt Stickstoffnahrung nötig hat. *E. Kuhtz.* (Arch. Hyg. 1906, Bd. 58, S. 125.)

Beobachtungen über Bildung von Säure und Alkali in künstlichen Nährsubstraten von Schimmelpilzen. *E. Kohn* und *Fr. Czapek.* (Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1906, Bd. 8, S. 302.)

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

Die Menge des in Nahrungsmitteln nachweisbaren Natriumsulfits als Grundlage für die Bestimmung der ursprünglich vorhandenen Menge.

Cl. D. Holley.

Die Menge des den Nahrungsmitteln zwecks Konservierung zugesetzten Natriumsulfits ist bedeutend größer als gewöhnlich angenommen wird; nur etwa der vierte Teil des Konservierungsmittels läßt sich nachweisen. Auch die Menge unoxydierter Sulfite in geräuchertem Fleisch (Würste) ist viel höher als meistens geglaubt wird. Bei mit schwefliger Säure (frei oder gebunden) gebleichten Früchten war der unoxydiert gebliebene Teil sehr hoch, im Durchschnitt 0,124; in einem Falle betrug er, als Natriumsulfit berechnet, sogar 0,226. Derartige Trockenfrüchte sind natürlich der Gesundheit höchst schädlich. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1906, Bd. 28, S. 993.) *t*

Annähernde Bestimmung von Handelsglykose in Fruchtprodukten.

W. Lyon.

Da die löslichen festen Bestandteile der Früchte meistens aus Rohrzucker und Invertzucker bestehen, so kann die Glykosemenge aus den löslichen festen Teilen und der Inversionspolarisation bei Zimmertemperatur berechnet werden. Die Menge der ersteren läßt sich aus dem spezifischen Gewicht der Lösung berechnen, die einer Tabelle mit dem entsprechenden Prozentgehalt entnommen wird. Das Normalgewicht (26,048 für das *Schmidt-* und *Hänsch*-Polarimeter) wird dann geklärt, invertiert, bei 20° auf 100 ccm aufgefüllt und im 200 mm-Rohr polarisiert. Ist a der Prozentgehalt der festen Substanz, b die Polarisation in Graden, x die Glykosemenge in Prozenten, y diejenige des Rohr- und Invertzuckers, die Drehung von 1 Proz. Glykose = 1,75, von 1 Proz. Invertzucker gleich 0,34 (bei 20°), so ist $x + y = a$ und $1{,}75\,x - 0{,}34\,y = b$, demnach $x = \frac{0{,}34\,a + b}{2{,}09}$; bei 22° wird die Formel $x = \frac{0{,}22\,a + b}{2{,}08}$. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1906, Bd. 28, S. 998.) *t*

Die Bestimmung von Mineralsäuren im Weinessig.

F. W. Richardson und J. L. Bowen.

Die Verf. zeigen, daß in der »Asche« von Kornbranntweinessig, deren Gesamtmenge 0,20 Proz. Mineralstoffe betrug, 0,16 Proz. aus Kaliumphosphat (mit Spuren von Natriumphosphat) und 0,025 Proz. aus Calciumphosphat bestanden. Diese Phosphatmengen haben nun einen großen Einfluß bei der Bestimmung von Mineralsäuren, z. B. von Schwefelsäure im Weinessig, so daß die *Hehner*sche Methode nach den Untersuchungen der Verf. vollkommen falsche Resultate in diesem Falle ergibt. Aus den Berechnungen der Verf. ergibt sich, daß bei obigem Verhältnis der Phosphate in der Asche 0,0738 g Schwefelsäure durch Kaliumphosphat und 0,0158 g durch Calciumphosphat verdeckt werden, was 1 T. freier Schwefelsäure in 1116 T. Essig entspricht. Bei Annahme der Gesamtphosphorsäure als Kaliumphosphat entstand kein merklicher Fehler. Es wurde nun folgendermaßen gearbeitet: 25 ccm Weinessig wurden mit 25 ccm $\frac{n}{10}$-Natronlauge gemischt, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand über dem Bunsenbrenner bis zur Verkohlung erhitzt, jedoch ohne daß ein Schmelzen der Masse eintritt. Nach dem Abkühlen wird die schwarze Asche mit 5 ccm neutralisiertem Wasserstoffsuperoxyd zur Verhinderung einer Schwefelwasserstoffentwickelung, die das Resultat beeinträchtigen würde, versetzt. Dann werden 50 ccm $\frac{n}{10}$-Schwefelsäure zugegeben und das Ganze zum Sieden erhitzt. Nach dem Filtrieren und Waschen wird Methylorange oder Lackmus zugesetzt und mit $\frac{n}{10}$-Natronlauge neutral gemacht, darauf mit $\frac{n}{10}$-Schwefelsäure angesäuert, zum Sieden erhitzt und alle CO_2 ausgetrieben. Nach abermaligem Neutralisieren mit $\frac{n}{10}$-NaOH und Zugabe von Phenolphtalein wird die Azidität gegen $\frac{n}{10}$-NaOH bestimmt. Diese von der *Hehner*schen Methode abweichende Bestimmung ergab im Vergleich zu dieser:

	Wirklicher H_2SO_4-Gehalt	Mit Methylorange nach Hehner	Mit Methylorange nach Verf	Mit Lackmus nach Hehner	Mit Lackmus nach Verf.
1.	0,098	+ 0,033	+ 0,099	+ 0,0216	+ 0,0999
2.	0,049	— 0,033	+ 0,064	— 0,0450	+ 0,0450
3.	0,000	— 0,080	+ 0,023	— 0,0980	+ 0,0040.

Die Verf. halten Lackmus für besser bei diesen empfindlichen Bestimmungen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1906, Bd. 25, S. 837.) *t*

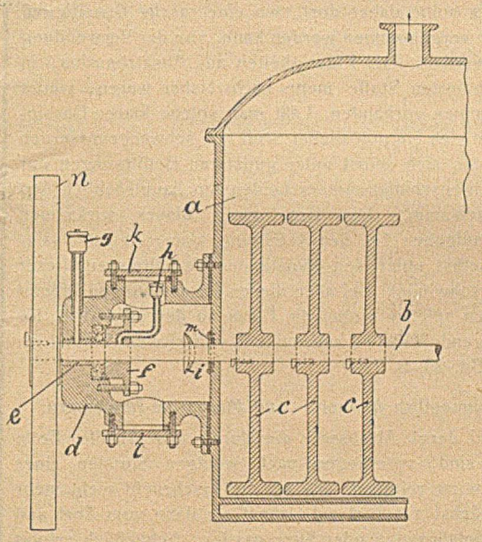
Herstellung eines haltbaren Trockenfutters aus Hefe.

Das Verfahren gründet sich auf die bisher unbekannte Eigenschaft abgepreßter Hefe, nach etwa 15 Min. dauernder Einwirkung von etwa 1 Proz. Kochsalz durch Erhitzen auf etwa 75° eine gallertartige Masse von großem Bindevermögen zu bilden, welche sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur verdickt, bei der angegebenen Temperatur aber leicht mit anderen Stoffen und Abfallstoffen der Brauerei, Brennerei, Stärke- und Zuckerfabrikation usw., z. B. mit ausgebrautem Hopfen, Malzkeimen, Trebern, Rübenschnitzeln und dergl., gemischt werden kann. Dieses Gemisch hat dann die Eigenschaft, sich leicht trocknen zu lassen. Beispielsweise wird Abfallhefe zur Entfernung des Hopfenharzes gesiebt und von anhaftendem Wasser durch Abpressen befreit. Die abgepreßte Hefe wird mit etwa 1 Proz. Kochsalz gemischt und alsbald unter Umrühren etwa 5 Min. auf 75° erhitzt. Bei dieser Temperatur wird die stark klebende Masse mit den genannten Abfallstoffen gemischt, sodann unter gelindem Druck zu schwachen Kuchen geformt und diese an der Luft oder bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur in einem Trockenraum getrocknet. Es hat sich als zweckmäßig herausgestellt, bei Verwendung von nassen Abfallstoffen (Trebern, Hopfen und dergl.) einen geringen Zusatz von trockenen Stoffen, besonders von Malzkeimen, zu machen. Auch befördert der Zusatz von kurz geschnittenem Stroh das Trocknen sehr. (D. R. P. 174 864 vom 23. April 1905. *Wissenschaftliche Station für Brauerei*, München.) *i*

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

Verhinderung des Eindringens von Schmieröl in das Innere von Vakuum-Rührapparaten.

Innerhalb des Vakuumbehälters *a* ist die Rührwelle *b* angeordnet, auf der die Rührarme *ccc* sitzen. Zum Antrieb der Welle dient die Riemscheibe *n*. Seitlich am Behälter ist ein Gehäuse *d* befestigt, welches an seinem dem Behälter abgekehrten Ende ein Lager *e* für die Welle trägt. Das Lager ist durch die Stopfbüchse *f* gegen das Innere des Gehäuses *d* luftdicht abgeschlossen. Die Schmiergefäße *g* und *h* dienen zur Schmierung des Lagers und der Stopfbüchse. Auf der Welle ist ein halbkugelig gestalteter Ring *i* befestigt, welcher etwa an der Welle entlang laufendes Schmieröl abfangen und fortschleudern soll. Die Öffnungen *k* und *l* erlauben das Nachziehen der Stopfbüchsenschrauben und das Entfernen des abtropfenden Schmieröls. Damit der Inhalt des Vakuumbehälters nicht etwa in das Gehäuse *d* eindringt, ist eine Dichtung *m* vorgesehen. Das von der Stopfbüchse unmittelbar ablaufende Schmiermittel sammelt sich über der Luke *l*. (D. R. P. 174 697 vom 19. Februar 1905. *Fr. Kempter*, Stuttgart.) *i*



Niederschlagen von absorptionsfähigen Gasen und Dämpfen durch mittels Zerstäubers fein verteilte Flüssigkeiten.

Das Verfahren beruht auf der Anwendung von Expansionszerstäubung. Die Niederschlagsflüssigkeit wird vor dem Zerstäuben unter erhöhtem Drucke bis zu einer Temperatur erhitzt, die oberhalb ihrer Verdampfungstemperatur bei dem Drucke liegt, welcher in dem Raume herrscht, in dem die Zerstäubung stattfinden soll. Hierdurch läßt es sich erreichen, daß annähernd die ganze ausströmende Flüssigkeit in nebelförmigen Flüssigkeitsstaub verwandelt wird, so daß mit einem verhältnismäßig geringen Flüssigkeitsüberschuß gearbeitet werden kann. (D. R. P. 175095 vom 13. September 1904. *Gebr. Körting, Akt.-Ges.*, Körtingsdorf b. Hann.) *i*

11. Beleuchtung. Heizung. Kühlung.

Füllmasse für Behälter zur Aufnahme von gelöstem Acetylen.

Wenn man größere Mengen Acetylen in Behältern für bewegliche Beleuchtungsanlagen aufspeichern will, benutzt man die leichte Löslichkeit des Acetylens in Aceton, Essigäther und dergl., indem man diese Lösungsflüssigkeiten unter Druck mit Acetylen füllt. Zur Vermeidung von Explosionen füllt man den Aufnahmebehälter mit einem passenden porösen Stoff, der zur Erleichterung der Gasbewegung mit feinen Kanälen versehen ist. Nach vorliegender Erfindung werden in den

einseitig geschlossenen röhrenförmigen Behältern ein oder mehrere lange, poröse Körper, deren Poren feine Kanäle in der Längsrichtung bilden, oder ein oder mehrere Röhren von verschiedener Länge eingesetzt, worauf der Behälter mit Kieselgur vollgestampft wird. Das ganze wird hierauf mit Aceton durchtränkt. Das eingepreßte Gas folgt nun leicht den durch die Poren gebildeten Kanälen der Einsatzkörper und verteilt sich von hier aus schnell und gleichmäßig über die ganze Füllmasse. Für den angegebenen Zweck eignen sich besonders Stücke von spanischem Rohr, die in verschiedener Höhe mit Quereinschnitten versehen sind. (D. R. P. 174639 vom 9. Dezember 1905. *A. E. Friedrich*, Berlin.) *i*

Das Zünden und Löschen der Brenner aus Entfernung.

Aublant.

Verf. benutzt eine vorübergehende Druckwelle, um mittels eines Gasbehälters unter geeignetem Wasserabschluß den Gasstrom austreten zu lassen bezw. ihn zu unterbrechen. In Verbindung mit einem Sperrrad, welches bei jedem Fallen der Glocke um einen Zahn gedreht wird und damit abwechselnd einmal eine Führungsstange derselben mittels einer Nase festhält, das nächste Mal sie wieder freigibt, kann die Glocke durch momentane Druckverminderung den Austritt des Gases gestatten bezw. ihn verschließen. (Journ. Gaslighting 1906, Bd. 58, S. 40.) *w*

12. Wasser. Verdichtete Gase.

Das Verhalten von Kolloiden in Abwässern.

F. R. O'Shaughnessy und H. W. Kinnersley.

Die Menge von Kolloidstoffen in Abwässern schwankt sehr; die Hauptquellen organischer Kolloide sind Harn und Fäkalien. Überhaupt enthalten Hausabwässer mehr Kolloidstoffe als solche industriellen Ursprungs. Die Wirkung von Absatzbehältern zur Fäulnishemmung wurde zuerst bei weitem überschätzt; die höchsten Mengen zeigten eine Wirkung von 25 Proz. (Verf. selbst erhielt nur 10 Proz.); die Menge der gelösten Kolloidstoffe nimmt sogar bei Verwendung von Absatzbassins noch zu. Es sollte daher dort, wo eine rasche Beseitigung der Schlammmassen ohne Gefahr vorgenommen werden kann, von der Verwendung von Absatzbassins abgesehen werden. Bei Flüssigkeiten aus Absatzbassins, in denen keine sichtbaren suspendierten Stoffe mehr nachweisbar waren, waren noch Mengen wirksamen Schlammes vorhanden. Läßt man solche klaren Bassinflüssigkeiten stehen, so scheidet sich ein unlöslicher Stoff von schwachem Geruch und großer Beständigkeit ab, der sich selbst unter günstigen Bedingungen nur sehr schwer zersetzt. Diese Eigenschaften unterscheiden ihn hauptsächlich von dem gewöhnlichen Abwässerschlamm. Die Beseitigung dieses wirksamen Schlammes ist eine der Hauptaufgaben bei der Reinigung klarer Absatzflüssigkeiten. Es zeigte sich, daß selbst unter den günstigsten Verhältnissen dieser Schlamm nur sehr langsam verschwindet. Bei allen diesen Erscheinungen scheint das Eisen eine wichtige Rolle zu spielen, wobei die Form, in der es auftritt, für die hemmende oder beschleunigende Wirkung anscheinend von großem Einfluß ist. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1906, Bd. 25, S. 719.) *t*

Reinigung von Abwässern, namentlich Molkerei- und Margarine-Abwässern.

Molkerei-, Margarine- und dergl. Abwässer, die durch Eiweißstoffe, Fette oder Fettsäuren verunreinigt sind, unterliegen nach wenigen Stunden einer stinkenden Fäulnis. Um sie so zu reinigen, daß sie die Fischzucht nicht mehr schädigen, kocht man sie zunächst mit Torf auf, trennt sie dann vom Torf und behandelt sie mit unlöslichen Metalloxyden oder Superoxyden. Schließlich erfolgt eine Ausfällung etwa gelöster Metallverbindungen nach bekannten analytischen Methoden. Das abfließende Wasser ist klar, geruchlos und fäulnisfrei und kann in stagnierendem Zustand Fischen tagelang zum Aufenthalt dienen. (D. R. P. 174419 vom 23. Juli 1904. *Dyckerhoff & Widmann*, Dresden-N.) *i*

Gewinnung von Kohlensäure.

Bei der Gewinnung der Kohlensäure nach dem Koksverfahren werden bekanntlich die gewaschenen Verbrennungsgase in einen mit alkalischer Flüssigkeit berieselten Absorptionsturm geleitet und aus der gesättigten Lösung unter Zuhilfenahme eines zweiten, geheizten Kessels die kohlensauren Gase in Freiheit gesetzt. Diese heißen Gase sowie der erzeugte Wasserdampf werden zur Erzeugung von Maschinenkraft benutzt, wobei aber Schmieröle die Kohlensäure stark verunreinigen; außerdem werden beim Erhitzen der alkalischen Lösungen unter Druck die Gefäßwände stark angegriffen. Demgemäß hat man auf Ausnutzung der heißen Gase und des Wasserdampfes für den Maschinenbetrieb ganz verzichtet und vorgezogen, einen besonderen Dampfkessel hierfür aufzustellen, wodurch natürlich die Unkosten erheblich gesteigert werden, zumal zu dessen Speisung mangels genügenden Kondensationswassers noch Brunnenwasser verwendet werden muß. Der Zweck vorliegender Erfindung ist nun, die Aufstellung dieses zweiten Kessels ganz zu umgehen und automatisch mit wenig Kosten reines Speisewasser und Verdünnungswasser für die alkalische Lösung zu gewinnen. Der erste Zweck wird durch Einmauerung eines Kessels in den Herd und Verwendung der Verbrennungsgase für die Absorption erreicht, während der die alkalische Lösung enthaltende Wasserkessel durch Maschinenabdampf geheizt wird; der zweite dadurch, daß die gereinigten und abgekühlten Verbrennungsgase zunächst in einem Sättigungsturme erhitzt werden und zwar derart, daß sie in Bezug auf Temperatur und Feuchtigkeit die alkalische Lösung im Augenblick des Eintritts in den Absorptionsturm überragen, wo diese Gase sich dann abkühlen und einen Teil des Wassers an die alkalische Flüssigkeit abgeben, so daß deren Verdampfung ausgeglichen wird. Eine weitere Menge Kondenswasser erhält man ferner durch Verflüssigung des Maschinenabdampfes des in den Gasrückständen und in der gereinigten Kohlensäure enthaltenen Wasserdampfes. (Franz. Pat. 365606 vom 3. März 1906. *G. A. Schütz.*) *ö*

13. Anorganisch-chemische Industrie. Düngemittel.

Anwendung der Sprengarbeit im Salzbergbau.

A. Hoffmann.

Verf. beschreibt zuerst die Sprengarbeit beim Abteufen der Schächte, die als die schwerste beim Bergwerksbetriebe anzusehen ist. Eingehend berichtet er über die Anlage der Bohrlöcher der einzelnen Sätze, über die Bohrer, über die Zündung und über das Besetzen der Schüsse. Für diese Art der Sprengarbeit hält er die besten Sprengstoffe für nötig, z. B. Gelatinedynamit 1, in hartem Gestein sind gute Ammoniaksalpeterstoffe diesem ebenbürtig. Bei dem Streckenbetrieb, wo die Bohrlöcher fast alle in horizontaler Richtung angebracht werden, ist die Arbeit eine leichtere. Hier kommt nun der komprimierte Salpeter fast ausschließlich zur Verwendung, wenn nicht explosible Gasgemenge in der Salzlagerstätte die Verwendung von Sicherheitssprengstoffen erfordern. In festeren Salzen (älteres Steinsalz, Hartsalz, Anhydrit) benutzt man auch Gelatinedynamit. Bei Carnallit- und Steinsalzstrecken hat sich nach Verf. der Sprengstoff »Glück auf!« vorteilhaft bewährt. (Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoffw. 1906, Bd. 1, S. 334.) *t*

Herstellung von Alkalinitriten aus den entsprechenden Nitraten.

Man setzt Alkalinitratlösung, die sich nahe ihrem Siedepunkte befindet, der Einwirkung kathodisch entwickelten Wasserstoffes oder kathodisch erhaltenen Alkalimetallamalgams aus. Beispielsweise wird auf dem Boden eines zylindrischen elektrolytischen Apparates, in dessen Deckel eine als Diaphragma dienende Zementzelle eingehängt ist, eine etwa 2 cm hohe Quecksilberschicht gegossen, in die eine zugleich als Verdrängungskörper dienende Heizschlange aus unangreifbarem Material (z. B. Eisen) und die in ein Platinstück endigende Stromzuführungsvorrichtung verlegt wird. Schlange und Stromführungskabel werden seitlich durch Rohrstutzen eingeführt oder bei senkrechter Einführung innerhalb des Elektrolyten isoliert. Der Kathodenraum der so geschaffenen Zelle wird an ein oder zwei Stellen mit einem mäßig schnell laufenden Rührer versehen und zu etwa $^3/_4$ mit einer siedend heißen, mindestens 6 n-Salpeterlösung gefüllt. In den Anodenraum gibt man mehrfach normale Natronlauge oder, wenn auf die Gewinnung von Aetznatron und Chlor neben Nitrit abgezielt wird, eine kaltgesättigte Kochsalzlösung, die etwas alkalisch gemacht ist. Als unangreifbare, zweckmäßig horizontal angeordnete Anode verwendet man Platin, Kohle oder Eisen. Man elektrolysiert bei einer Stromdichte von 100 Amp. und darüber auf 1 qm und erhält den Elektrolyten dauernd auf 110—120°. Die erforderliche Spannung beträgt 3—4 V. und die anfänglich 100-proz. Stromausbeute sinkt nur langsam. Wenn der Elektrolyt eine genügende Konzentration an Natriumnitrit erlangt hat, wird die Elektrolyse unterbrochen und das Nitrit nach bekannten Methoden isoliert. (D. R. P. 174737 vom 27. November 1903. *C. F. Boehringer & Söhne*, Waldhof bei Mannheim.) *i*

Darstellung von Alkalinitrit.

Die Erfindung bezweckt die Darstellung von Alkalinitrit aus Alkalinitrat durch Reduktion mit fein verteiltem, elektrolytisch niedergeschlagenem Kupfer unter gleichzeitiger Anwendung von Aetzalkalien. Die Reaktion verläuft einerseits glatt und ohne Feuererscheinung, anderseits wird nur soviel Kupfer gebraucht, als etwa theoretisch für die Reaktion nötig ist, denn die Gegenwart des Aetzalkalis bedingt die glatte Ueberführung des Kupfers in Oxyd, während bei Abwesenheit von Aetzalkalien hauptsächlich Kupferoxydul gebildet wird. Beispielsweise werden 210 kg Rohsalpeter und 100 kg technisches Aetznatron in einem eisernen Kessel geschmolzen und 150 kg elektrolytisch gefälltes, von Kupferoxyd und -oxydul freies Kupfer unter beständigem Rühren eingetragen, worauf die Schmelze noch kurze Zeit erhitzt wird. Die fertige Schmelze wird gelöst, vom Kupferoxyd befreit und aus der Lauge das Nitrit gewonnen. Das bei der Extraktion zurückbleibende Kupferoxyd wird mit Hilfe des elektrischen Stromes reduziert, um von neuem der Nitritschmelze zu dienen. (D. R. P. 175096 vom 1. Mai 1904. *Kunheim & Co.*, Rheinau bei Mannheim.) *i*

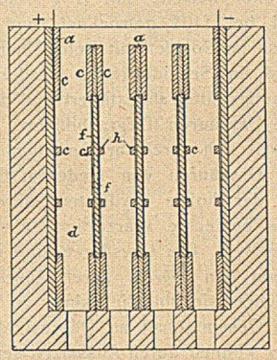
Gewinnung von Pottaschelösung aus roher Wolle.

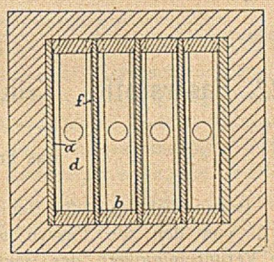
Die auf einer gelochten Platte vorwärts bewegte Wolle wird kontinuierlich mit Pottaschelaugen von abnehmender Konzentration und zuletzt mit Wasser überschüttet. Der Zufluß des Wassers wird mit Hilfe eines von dem spez. Gewichte der den Apparat verlassenden Pottaschenlauge abhängigen Schwimmers geregelt. Wesentlich für die Erfindung ist, daß die unterhalb der gelochten Platte hintereinander angeordneten Entnahmebehälter stufenförmig niedriger werdende Trennungswände besitzen, so daß bei Eröffnung des Abflusses für grädige Lauge und Zufluß reinen Wassers die Laugen direkt in den jeweilig vorhergehenden Behälter von oben überströmen und ein tarierter Schwimmer den Wasserzufluß direkt beeinflußt. (D. R. P. 175421 vom 30. April 1902. *F. Bernhardt*, Leisnig.) *i*

Elektrolytischer Apparat zur Erzeugung von Bleichlauge.

Der Apparat besteht aus einem viereckigen, oben offenen Kasten aus nicht leitendem Material, in welchem die Elektrodenträger *a* eingebaut sind. Diese

bilden die einzelnen Elektrodenzellen *d*, die oben offen sind und deren Anzahl sich lediglich nach der Spannung der zur Elektrolyse verwendeten Dynamomaschine richtet. Diese Zellen werden mittels eines Stabes von oben aus vom Schmutz befreit, indem man damit den an den Flächen *b* und *c* haftenden Schmutz abstößt. Diese Reinigung ist in erster Linie nötig, um Stromverluste zu vermeiden, und außerdem um Kurzschluß in der zur Verwendung gelangenden Dynamomaschine zu verhüten. Setzen sich nämlich an den Flächen *b* größere Ausscheidungen von Sehmutz und Salz und Kalk an, so werden diese bei einer bestimmten Menge leistungsfähiger als der betreffende Elektrolyt selbst und der elektrische Strom geht für die Herstellung von Bleichlauge verloren. Dies gilt auch für große Ausscheidungen an den Flächen *c*, die derart stromleitend werden können, daß Kurzschluß in der Maschine eintritt. Um nun bei der Reinigung der Elektrodenzellen die dünnen Platinfolien nicht zu zerreißen, sind horizontal verlaufende Stäbe oder Leisten *h* aus nicht leitendem Material auf den Platinfolien angeordnet, welche die Folien *f* überragen, so daß diese durch den Reinigungsstab nicht berührt und zerrissen werden. (D. R. P. 174555 vom 22. Mai 1904. *A. Vogelsang*, Dresden-A.) *i*





Herstellung von Aluminiumoxyd aus Bauxit.

Zur Gewinnung von Aluminiumoxyd aus Bauxit erfolgte bisher entweder die Aufschließung des Bauxits durch Zusammenschmelzen mit Soda oder direkt durch Erhitzen mit Natronlauge unter Druck. Es hat sich nun ergeben, daß die Aufschließung des Bauxits ohne Anwendung von Überdruck und ohne Zusammenschmelzen mit Soda gelingt, wenn das richtige Verhältnis zwischen dem aus dem Bauxit auszuscheidenden Oxyd und der Natronlauge eingehalten wird. Wenn man auf 1 Mol. Aluminiumoxyd 1,7 Mol. Natriumoxyd verwendet, so werden bei nur zweistündigem Kochen in einem offenen Kessel 97 Proz. der vorhandenen Tonerde aus dem Bauxit gelöst. Die durch Kochen erhaltene Lösung wird vom Rückstande getrennt und die Tonerde in bekannter Weise durch Bewegung der Lösung zum größten Teil zur Abscheidung gebracht. Der noch in der Lauge verbliebene Anteil des Aluminiumoxyds wird durch Zusatz einer entsprechenden Menge von Kalkmilch als Calciumaluminat gefällt und von der Lauge getrennt. Diese letztere kann dann sofort wieder zum Auslaugen neuer Mengen von Bauxit Verwendung finden. Beispielsweise werden 10 kg Bauxit mit etwa 16 kg 27-proz. Natronlauge in einem offenen Kessel 2 Std. erhitzt, die erhaltene Lauge wird gerührt, und die nach dem Ausscheiden der Hauptmenge des Aluminiumoxyds verbleibende Lösung mit Kalkmilch versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und in bekannter Weise auf Tonerde verarbeitet. (D. R. P. 175416 vom 22. Mai 1904. *Fr. Curtius & Co.*, Duisburg.) *i*

15. Trockene Destillation. Teerprodukte. Gas.

Verflüssigung oder Flüssighaltung von Steinkohlenteerdestillaten.

Es hat sich gezeigt, daß die hochsiedenden Fraktionen des Steinkohlenteers, welche bei 220—350° sieden, wertvolle dermatotherapeutische Eigenschaften haben; die Destillate erstarren aber beim Abkühlen zum Teil breiartig. Nach vorliegender Erfindung behandelt man eine Partie Steinkohlenteeröl vom Siedepunkt 220—350° wiederholt mit einigen Prozenten konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz eines Oxydationsmittels, und unterwirft sie darauf einer Alkaliwäsche, bis das Produkt nach der Destillation hellgefärbt ist und nicht mehr nachdunkelt. Zu diesem Destillat, welches beim Erkalten breiartig erstarrt, gibt man die gleiche Menge Wachholderteerdestillat, welches ebenfalls zuvor gereinigt ist. Durch diese Beimischung gehen die Ausscheidungen des Steinkohlenteers unter Bildung eines dünnflüssigen Öls in Lösung und selbst bei Temperaturen über 0° entstehen keine neuen Kristallausscheidungen. Statt Wachholderteerdestillat können auch Destillate anderer Holzarten, z. B. Fichten-, Birken- und Buchenteer sowie Ichthyolöl, verwendet werden. (D.R.P. 175384 v. 13. Dez. 1902. *Knoll & Co.*, Ludwigshafen a. Rh.) *i*

Über eine verbesserte Arbeitsmethode mit Vertikalretorten.

Bell.

Verf. sieht in seinem Patent die Möglichkeit vor, die Retorten auch als Generatoren zu benutzen, indem sich jede Retorte entweder an das Betriebsrohr oder an die Heizkanäle der nächsten Retorte, oder an den Boden der nächsten Retorte anschließen läßt. Er kann somit nach Abtreiben des Gases durch Einführung von Dampf in jeder Retorte Wassergas erzeugen, anderseits das Generatorgas der einen zum Heizen der nächsten Retorte benutzen. (Journ. Gaslight. 1906, Bd. 58, S. 374.)

Wenn sich diese eigenartige Idee mit Erfolg in die Praxis umsetzen ließe, würden die heutigen Gaswerke eine gewaltige Umwälzung erfahren. *w*

Über die Beeinflussung der Vergasungsergebnisse.

Hartmann.

Verf. hat verschiedene Versuche gemacht, um festzustellen, welchen Einfluß die Größe der Beschickung und Länge der Retorten, die Dicke der Wände auf die Beschaffenheit des erzeugten Gases ausüben. Zu seinen Versuchen benutzte er 6er Öfen mit Retorten von 600—700 mm Querschnitt und 2,74 m Länge bei 4-stündigem Einsatz. Gasproben wurden ½ Std., 2 Std. nach der Charge und ½ Std. vor dem Ziehen aus dem Steigrohr entnommen. Aus den in einer Tabelle enthaltenen Resultaten geht hervor, daß die Länge der Retorten einen ungünstigen Einfluß ausübt, welcher durch einen vermehrten Einsatz nur wenig vermindert wird. Hingegen erzielte Verf. durch Verstärkung und innere Isolation der Retortendecke eine erhebliche Verbesserung der Beschaffenheit des Gases. (Journ. Gaslighting 1906, Bd. 58, S. 170.) *w*

17. Organische Präparate. Ätherische Öle.

Elektrolytische Darstellung von Aminen.

Nach D. R. P. 141346[1]) und 143197[2]) kann man auf dem Wege der elektrolytischen Reduktion Amine aus den betreffenden Oximen und aus den Aldehydammoniakkondensationsprodukten herstellen. Es wurde nun gefunden, daß Reduktionen dieser Verbindungen sich auch in salzsaurer Lösung ausführen lassen. Die Abscheidung der Amine wird dadurch sehr erleichtert. Die sauren Endlaugen werden einfach im Vakuum eingedampft, und man erhält die reinen salzsauren Salze im Rückstande unter Wiedergewinnung der noch vorhandenen Salzsäure. Um beispielsweise Benzaldoxim zu Benzylamin zu reduzieren, werden 30 Gew.-T. Benzaldoxim in 250 Vol.-T. 37-proz. Salzsäure gelöst oder suspendiert und im Kathodenraum eines Elektrolysators bei etwa 10° der Einwirkung des elektrischen Stromes von etwa 5 Amp. auf 1 qdcm unterworfen. Als Kathode wird Blei verwendet. Nachdem die theoretisch erforderliche Strommenge durch den Apparat gegangen, wird unterbrochen. Das in guter Ausbeute entstandene salzsaure Benzylamin bleibt als kristallinische Masse beim Abdampfen der Salzsäure zurück. (D. R. P. 175071 vom 14. November 1905. *C. F. Boehringer & Söhne*, Waldhof b. Mannheim.) *i*

Darstellung von Acidylderivaten der mono-, tri- und mehrhalogenisierten Alkylaniline.

Unter den halogenisierten aromatischen Aminen zeichnen sich diejenigen, welche 2 zum Amidorest orthoständige Halogene enthalten, durch ihren Widerstand gegen Einführung sowohl eines Alkohol- als auch Säureradikals aus. Ganz anders verhalten sich halogenisierte Monoalkylaniline, welche sich mittels Säurechloriden und Säureanhydriden leicht acidylieren lassen, und ferner die halogenisierten Acidylaniline, welche sich ebenso leicht alkylieren lassen. Zur Darstellung dieser neuen, bisher unbekannten Polyhalogenacidylalkylaniline verfährt man folgendermaßen: 100 kg Monomethyltrichloranilin (Schmp. 28—29°), 100 kg Eisessig und 20 kg Acetylchlorid werden unter Druck auf dem Wasserbade erwärmt. Die Salzsäure wird durch Einblasen von Luft entfernt, der Eisessig abdestilliert und durch Umlösen das Methylacetyltrichloranilin vom Schmelzp. 89—90° erhalten. Das entsprechende Aethylderivat siedet bei 148—153° (25 mm), das Benzylderivat bei 225—227° (21 mm). Oder man kocht unter Rückfluß 100 kg Monoäthyltrichloranilin (sym.), 35 kg Eisessig und 65 kg Essigsäureanhydrid 6—8 Std. Die als Ausgangsmaterialien dienenden Halogenkörper wurden durch Chlorieren der Chlorhydrate von niedriger gechlorten Monoalkylanilinen gewonnen, z. B. die symmetrischen Trichloraniline mit Hilfe der entsprechenden Alkylaniline, die Tetrachloraniline mit Hilfe der entsprechenden Alkylaniline, welche ein Chloratom in *m*-Stellung zur Amidogruppe, die Pentachlorderivate aus Dichloralkylanilinen, welche 2 Atome Chlor in *m*-Stellung zur Amidogruppe enthalten. Beispielsweise werden im Autoklaven 100 kg asym. Acetyltetrachloranilin (NH_2:Cl:Cl:Cl:Cl = 1:2:3:4:6), 250 kg Alkohol, in welchem vorher 7,5 kg Natrium gelöst waren, mit 25 kg Chloräthyl auf dem Wasserbade erhitzt. Dauer 24 Std. Schmelzpunkt des asym. Aethylacetyltetrachloranilids 73—74°. In ganz analoger Weise verfährt man bei der Darstellung des Benzylacetyltetrachloranilids (Schmp. 97°) und des Benzoylbenzyltetrachloranilids (Schmp. 134°). (Franz. Pat. 365297 vom 14. April 1906. *Badische Anilin- und Soda-Fabrik.*) *ö*

Darstellung von Anetholoxyd und Isosafroloxyd.

Die Dibromide des Isosafrols und des Anethols tauschen bei ein- bis zweistündigem Erwärmen mit wässeriger Acetonlösung auf dem Wasserbade, unter Zusatz von gekörntem Marmor zur Bindung des entstehenden Bromwasserstoffs, das α-Bromaton leicht gegen die OH-Gruppe aus. Das Oxybromid des Anethols, das α-Oxy-β-bromhydroanethol, bildet ein schwach gelbliches Öl, das Oxybromid des Isosafrols ein ähnliches Öl. Durch 1—2-stündiges Erwärmen von Isosafroldichlorid mit wässeriger Acetonlösung auf dem Wasserbade bei Gegenwart von gekörntem Marmor wird das Isosafroloxychlorid erhalten. Das Isosafroldichlorid wird dargestellt, indem in eine gut gekühlte Lösung von Isosafrol in Äther oder Tetrachlorkohlenstoff etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Chlor eingeleitet wird. Zur Darstellung des Oxychlorids werden 100 T. Dichlorid mit 280 T. Aceton, 50 T. Wasser und 50 T. gekörntem Marmor 2 Std. auf dem Wasserbade erhitzt. Es wurde nun gefunden, daß diese Oxyhalogenverbindungen durch Alkalieinwirkung sehr leicht Bromwasserstoff abspalten und hierbei in die zu-

[1]) Chem.-Ztg. 1903, S. 458. [2]) Chem.-Ztg. 1903, S. 758.

gehörigen Oxyde, das Anetholoxyd und das Isosafroloxyd, übergeführt werden. Die Reaktion kann mit wässerig alkoholischem Alkali wie mit Alkoholat ausgeführt werden. An Stelle der Oxyhalogenverbindungen können auch deren Acidylderivate der Einwirkung von Alkali unterworfen werden. Die neuen Körper haben einen eigenartig duftigen Geruch und sollen als Riechstoffe, als therapeutische Mittel sowie als Ausgangsmaterial für andere chemische Präparate verwendet werden. (D. R. P. 174496 vom 9. Juni 1905. *Dr. P. Höring*, Berlin.) *i*

20. Tierische Stoffe. Gerberei. Leimsiederei.

Bestimmung einiger westaustralischer Rinden.

E. A. Mann und R. E. Cowles.

Die Verf. haben eine Reihe von Rinden aus Westaustralien auf ihren Wert für die Verwendung in der Lederindustrie untersucht. Die Analysen wurden nach der Vorschrift des internationalen Vereins der Lederindustrie-Chemiker ausgeführt, wobei davon abweichend nur die Nichtgerbstoffe mit chromiertem Hautpulver bestimmt wurden. Getrocknet wurde 8 Std. bei 100° C. Von den ausführlichen Resultaten seien nur folgende erwähnt:

Name		Feuchtigkeit	Nichtgerbstoffe	Gerbstoffe
1. Gewöhnl. Malettorinde	Eucalyptus occidentalis	10,45	16,23	44,5
2. Salmon-Gummi	„ salmonophloia	9,43	7,08	16,9
3. Mannah	Accacia decurrens	7,05	6,84	15,1
4. York-Gummi	Eucalyptus loxiphleba	7,11	6,75	10,6
5. Morral	„ longicornis	5,56	6,74	8,73
6. Weißer Gummi	„ redunca	10,59	7,46	12,5
7. Silbermaletto	„ occidentalis	10,76	12,86	34,57
8. Schwarze Maletto	„ „	11,77	9,92	39,3
9. Yate	„ cornula	3,89	5,80	10,1
10. Salmon-Gummi (groß)	„ salmonophloia	10,15	6,63	19,8
11. „ (klein)	„ „	4,56	11,21	12,25.

1, 4, 8, 10 und 11 geben gutes Leder von lichter Färbung, 2, 5, 7, 9 färben rötlich, sind aber nicht so gut wie die ersten. 3 färbte rot, 6 hochrot. Jedenfalls stehen alle hinter den Malettorinden an Gerbstoffgehalt zurück. (Journ. Chem. Soc. Ind. 1906, Bd. 25, S. 831.) *t*

Handelsanalyse von Eigelb.

Vorschläge der auf der Turiner Konferenz[1]) ernannten Kommission.

Wasser: 10—20 g sind in einer flachen Schale mit Sand gemischt zunächst bei niedriger Temperatur und schließlich bei 100—105° bis zur Gewichtskonstanz zu trocknen. *Fett:* Der Trockenrückstand wird im Soxhlet mit Petroläther vom Siedep. 70—75° C. extrahiert, der Petroläther größtenteils abdestilliert, die rückständige Lösung in ein tariertes Becherglas übergeführt und 1 Std. bei 100—105° getrocknet. Wenn das Eigelb Borsäure enthält, ist die mit dem Lösungsmittel übergegangene Borsäure durch Lösen von 2 g des Fettes in Petroläther, 2- oder 3-maliges Ausschütteln dieser Lösung mit destilliertem Wasser von 30° C., Hinzufügen von 20 ccm neutralen Glyzerins und einiger Tropfen Phenolphtalein zur wässerigen Lösung und Titrieren mit Normallauge zu ermitteln (1 ccm Normallauge = 0,0613 g H_3BO_3) und in Abzug zu bringen. *Chlornatrium:* Die extrahierte Masse wird vom Petroläther befreit, in einen Trichter gebracht, welcher sich auf einem 250 ccm-Kolben befindet, und mit heißem Wasser erschöpft. Einen Teil der auf 250 ccm aufgefüllten Lösung titriert man mit $\frac{n}{10}$-Silbernitratlösung in Gegenwart von Kaliumchromat. *Asche:* 10 g Eigelb werden in einer Platinschale getrocknet und unter Ausziehen mit Wasser vorsichtig verascht. Wenn der Gehalt an Asche den des Kochsalzes um mehr als 1,5 Proz. übersteigt, so ist auf Borax oder andere anorganische Salze zu prüfen. Zur Unterscheidung des Hühner- von Enteneigelb fehlen bisher sichere Daten. *π*

Analyse von Dégras.

Vorschläge der auf der Turiner Konferenz[1]) ernannten Kommission.

Wasser kann entweder nach *Fahrion* durch vorsichtiges Erhitzen von etwa 1 g mit kleiner Flamme im Platintiegel oder durch Trocknen der mit Sand gemischten Probe bei 120° oder der auf frisch ausgeglühtem Asbest in einer Glasschale ausgebreiteten Probe von etwa 10 g bei 100—105° C. bestimmt werden. *Mineralstoffe* (Asche): 2—3 g werden in einem Tiegel vorsichtig verascht oder etwa 10 g in einer Platinschale auf dem Wasserbade getrocknet, ein aschefreies als Docht dienendes Filter umgekehrt hineingestellt und angezündet, wobei die Verbrennung durch gelindes Erhitzen unterstützt wird. Eine erhebliche Menge wasserlöslicher, alkalisch reagierender Asche deutet auf Seife und kann als Natriumcarbonat titriert werden. *Gesamt-Unreinigkeiten* werden nach dem Entwässern durch Auswaschen mit Petroläther vom Siedep. 70—75° und schließlich mit Äthyläther oder Benzol und dergl. und Trocknen ermittelt. Die in Petroläther unlöslichen Unreinigkeiten werden verascht und ergeben nach Abzug der Asche den Gehalt an Gesamt-Unreinigkeiten. *Freie Fettsäuren* werden durch Titration der alkoholischen Lösung mit $\frac{n}{2}$-Lauge und Phenolphtalein ermittelt und als Ölsäure berechnet. *Unverseifbares:* 15—20 g Dégras werden mit 5 g Ätzkali, gelöst in wenig Wasser, und 50 ccm Alkohol, 2—2½ Std. lang unter Rückfluß verseift, nach Vertreibung des größten Teils des Alkohols auf dem Wasserbade in einer Schale vollständig vom Alkohol befreit, mit 8 g Natriumbicarbonat und 50—60 g Sand gemischt und bei 110° getrocknet, und die zerkleinerte Masse in einer Extraktionshülse im Soxhlet mit Petroläther von 70—75° extrahiert. Der Petrolätherauszug wird im Scheidetrichter wiederholt mit destilliertem Wasser gewaschen, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand bei 110° getrocknet. *Dégrasbildner:* Die Oxysäuren (Dégrasbildner), welche sich als Glyzeride im Gesamtfett finden, lassen sich durch ihr Verhalten gegen Kochsalz in 2 Klassen teilen: Die Seifen der Oxysäuren von niederem Oxydationsgrad sind durch Kochsalz aussalzbar, die der höher oxydierten Säuren jedoch nicht. Diese letzteren bilden die von *Jean* entdeckte »harzartige Substanz« und sind für einen guten Dégras charakteristisch. Die Oxysäuren sind entweder in seither üblicher Weise nach den Angaben von *Fahrion* durch Ausziehen der freien Fettsäuren mit Petroläther, in welchem sie unlöslich sind, zu bestimmen und ergeben mit 1,0526 multipliziert, den Gesamtgehalt an Dégrasbildnern (harzartiger Substanz) und oxydiertem Öl, oder können durch Aussalzen der Seifen getrennt bestimmt werden. (Ledermarkt, Collegium 1906, S. 304.) *π*

[1]) Chem.-Ztg. 1904, S. 1047.

22. Faserstoffe. Zellulose. Papier. Plastische Massen.

Das Entfetten der Baumwolle.

J. M. Matthews.

Bekanntlich muß die Baumwolle vor dem Färben oder Bleichen entfettet d. h. von den die Fasern umgebenden Wachsstoffen usw. befreit werden. Die Verunreinigungen der Baumwollfasern bestehen nach den Untersuchungen *Schuncks* aus Baumwollwachs, das eine dem Carnaubawachs ähnliche Masse darstellt, aus einer Fettsäure vom Schmelzp. 55° C. (Gemisch aus Palmitin- und Stearinsäure oder Buttersäure), aus zwei braunen Farbstoffen mit Stickstoffcharakter, aus Eiweißstoffen bisher unbekannter Art und endlich aus Pektinsäure, einer lichtgelben, amorphen Masse von Gelatine oder Gummicharakter; diese Säure macht den größten Teil der Verunreinigungen aus. Die Entfettung kann einmal mit Alkalien (Soda, Kalk, Aetznatron usw.) geschehen, wobei die Wachsstoffe in Form einer Emulsion von den Fasern entfernt und die Pektinsäure usw. löslich gemacht werden, oder aber man entfettet mit Oelen, z. B. Türkischrotöl, Baumwollsamenöl usw., wodurch die Wachsmassen sehr schnell von der Faser entfernt werden. Auch eine Verbindung beider Methoden wird angewendet. Bei dem Entfetten mit Alkalien wird die Baumwolle 1—2 Std. mit schwacher Lösung von kalzinierter Soda gekocht und mit reinem Wasser gewaschen; dann ist sie zum Färben fertig. Aetznatron wird wegen des schweren Auswaschens weniger gern verwendet. Beim Entfetten mit Oel wird die Baumwolle weißer und weicher, es geht schneller und erfordert nur niedrige Temperaturen. Es wird etwa 1—2 Proz. Oel vom Gewicht der Baumwolle zu dem Bade gegeben, in den meisten Fällen sogar direkt zum Farbbad. Das Auswaschen nach dem Entfetten ist nicht nötig, denn eine kleine Menge Oel, die mit in das Farbbad gelangt, schadet diesem nichts. Bei basischen Farbstoffen darf das Oel natürlich nicht zum Farbbad gesetzt werden, da dann mit dem Farbstoff unlösliche Verbindungen entstehen. Auch beim Beizen mit Tannin muß im gesonderten Bade entfettet werden. Wird Türkischrotöl zum Auskochen verwendet, so wird die Baumwolle dadurch stark gebleicht. (Journ. Franklin Inst. 1906, Bd. 162, S. 25.) *t*

Herstellung künstlicher glänzender Fäden.

Man stellte bisher aus in Kupferoxydammoniak gelöster Zellulose künstliche Fäden in der Weise her, daß man die Lösungen durch feine Oeffnungen in eine Ausfällflüssigkeit drückte, als welche gewöhnlich hochprozentige Schwefelsäure benutzt wurde. Der Verwendung konz. Säuren als Ausfallflüssigkeiten haften wesentliche Mängel an. Nach vorliegender Erfindung sollen die flüssigen Säuren vermieden und zum Ausfällen saure Gase oder Dämpfe verwendet werden. Voraussetzung ist dabei, daß der Kupferoxydammoniak-Zelluloselösung vor ihrer Verarbeitung zu Fäden der größte Teil des Ammoniaks entzogen wird, was man z. B. dadurch erreicht, daß man die Lösung im Vakuum bewegt und knetet, wobei eine große Menge Ammoniak entweicht, ohne daß sich Zellulose ausscheidet. Es bleibt eine verhältnismäßig homogene Lösung, welche durch feine Düsen gepreßt und hier von sauren Gasen oder Dämpfen, z. B. erwärmten Salzsäuredämpfen, umspült wird. Der gewonnene Faden wird von den anhaftenden Kupfersalzen befreit, gewaschen und getrocknet, wobei die Fäden einer großen Spannung unterworfen werden müssen. Zur Entfernung der Salze aus den Fäden genügt eine ganz verdünnte Säure. Die erhaltenen Fäden weisen erhöhte Festigkeit auf; auch wird an Ammoniak bedeutend gespart. (D. R. P. 175296 vom 7. April 1904. *La Société Générale de la Soie artificielle Linkmeyer*, Brüssel.) *i*

23. Farbstoffe und Körperfarben.

Darstellung neuer Azofarbstoffe.

Die neuen Azofarbstoffe leiten sich von der Tetrazoverbindung des *pp*-Diamidodiphenylhydrochinonäthers ab, welcher mit mindestens 1 Mol. der 2,5-Amidonaphtol-7-monosulfosäure oder Substitutionsprodukten derselben einerseits und einer weiteren beliebigen Azokomponente anderseits vereinigt wird. Die Farbstoffe

zeichnen sich durch besondere Affinität zur Baumwollfaser aus und färben dieselbe in lebhaften roten säureechten Tönen an. Die Darstellung des Aethers erfolgt durch Kondensation von *p*-Nitrochlorbenzol mit Hydrochinonkalium und darauffolgende Reduktion des so erhaltenen Dinitrokörpers. Der neue Diamidoäther schmilzt bei 170° und bildet aus Alkohol farblose, in Aether und Benzol leicht lösliche Nadeln; das Chlorhydrat stellt farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln dar und wird daraus auf Salzsäurezusatz gefällt. Nach Beispiel I wird die aus 294 kg des obigen Aethers erhaltene Tetrazoverbindung mit einer Lösung von 480 kg 2,5,7-Amidonaphtolsulfosäure in Gegenwart überschüssiger Soda vereinigt. Nach einigen Stunden wird filtriert. Der Farbstoff erzeugt auf Baumwolle scharlachrote Töne; das Farbbad wird nahezu vollständig erschöpft. Analog verfährt man bei Verwendung von Acetyl- bezw. Phenylamidonaphtolsulfosäure. Gleichfalls einen wertvollen roten Farbstoff erhält man bei der Kombination der Tetrazoverbindung mit 1 Mol. Naphtolsulfosäure-2,7 an erster und 1 Mol. 2,5,7-Amidonaphtolsulfosäure an zweiter Stelle. Zur Erläuterung der Eigenschaften der neuen Farbstoffe dient eine größere Tabelle, welche 13 weitere Kombinationen enthält. (Franz. Pat. 365582 vom 25. April 1906, *Farbenfabriken vormals Friedrich Bayer & Co.*) ö

Darstellung von auf der Faser nachchromierbaren Azofarbstoffen.

Die aus den D. R. P. 153293, 156440 und ferner 157325, 155083[1]) ersichtliche geringe Kupplungsfähigkeit der *o*-Diazonaphtolsulfosäuren wird nach vorliegendem 2. Zusatz zum franz. Pat. 351125 dadurch erhöht, daß die Kupplung in Gegenwart gewisser organischer, neutraler oder basischer Mittel, wie Alkohol, Pyridin, Anilin usw., vorgenommen wird. Auf diese Weise gelingt es, diese Diazoverbindungen in vorzüglicher Ausbeute mit sonst schwer kuppelnden Azokomponenten, wie 1,5-Dioxynaphtalin oder Amidonaphtol, 1,8-Dioxynaphtalin, zu verbinden. Gegenüber bekannten Kupplungsmethoden verläuft die Reaktion einheitlicher und schneller. Die Diazoverbindungen können sowohl in fester Form als auch in konzentrierten wässerigen Lösungen zur Verwendung gelangen. Sofern die Kombination in alkoholischer Lösung vorgenommen wird, kann Diazotierung und Kupplung in demselben Medium geschehen. Beispiel I und II beschreiben die Kombination des nach dem Verfahren des Hauptpatentes auf dem Acetylwege (Acetylieren der 1,2,4-Amidonaphtolsulfosäure, Diazotieren und Verseifen der Diazoverbindung) erhaltenen bezw. in alkoholischer Lösung dargestellten Diazokörpers mit 1,5-Dioxynaphtalin. Der Farbstoff erzeugt auf Wolle in saurem Bade violette Töne und geht beim Nachchromieren in ein hervorragend echtes Grünschwarz über. Nach Beisp. III wird 1,8-Dioxynaphtalin in Anilinlösung gekuppelt; auch dieser Farbstoff, dessen direkte Färbung blau ist, liefert mit Chrom ein Grünschwarz. Mit 1,5-Naphtolsulfosäure (Beisp. IV) wird ein blauer Chromfarbstoff erhalten. Nach Beisp. VII endlich läßt sich aus der genannten Diazonaphtolsulfosäure und α-Naphtol ein schöner blauschwarzer Chromfarbstoff gewinnen. Die Kupplung erfolgt ohne Überschuß von Alkali, wie solcher für derartige Kupplungen seither für notwendig erachtet wurde, in sozusagen neutraler Lösung, indem die Natronsalze der Diazonaphtolsulfosäure und des α-Naphtols in Reaktion gebracht werden. (2. Zusatz vom 19. Juni 1905 zum franz. Pat. 351125. *Gesellschaft für chemische Industrie*, Basel.) ö

Darstellung neuer beizenziehender Monoazofarbstoffe.

Das Verfahren besteht in der Kombination der Diazoverbindung des 5-Nitro-4-chlor-2-amidophenols mit den Sulfosäuren der Naphtole, Amidonaphtole und Dioxynaphtaline. Das genannte Nitroderivat entsteht neben 6-Nitro-4-chlor-2-amidophenol bei der Nitrierung des entsprechenden 4-Chlor-2-amidophenols und bildet gelbe, in Alkohol lösliche, bei 225° schmelzende Nadeln; es wird ohne Bildung der isomeren Verbindung durch Nitrierung des Aethenyl-4-chlor-2-amidophenols und Verseifung des Nitrokörpers durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren erhalten. Die aus 18,9 T. dieses Nitrokörpers in üblicher Weise erhaltene, zum größten Teil in gelbroten Kristallen abgeschiedene Diazoverbindung wird mit 24,6 T. 1,4-Naphtolsulfosäure in Gegenwart überschüssiger Soda mehrere Stunden kombiniert. Wolle wird sauer rot angefärbt, mit Chromsalzen entsteht ein tiefes Marineblau. Die Kombination mit 2-Phenylamido-5-naphtol-7-sulfosäure führt zu einem Bordeaux- bezw. echten Indigoblau, mit Chromotropsäure, nachchromiert zu einem Grünblau. Weitere Kombinationen sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Franz. Pat. 365415 vom 19. April 1906. *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.*) ö

Darstellung neuer Monoazofarbstoffe.

Das 1,4-Dichlor-2,6-phenylendiamin[2]) eignet sich vorzüglich zur Darstellung von gelben bis orangen, licht- und säureechten, gut egalisierenden Wollfarbstoffen. Beispielsweise wird die Diazoverbindung aus 23,1 T. sulfanilsaurem Natron mit der salzsauren Lösung von 17,8 T. Dichlorphenylendiamin vereinigt. Die entstehenden braunen Flocken (Farbstoffsäure) werden abfiltriert und in bekannter Weise in das Natronsalz übergeführt. Der Farbstoff gibt auf Wolle satte, klare gelbe Töne. In analoger Weise verfährt man bei Verwendung anderer Diazokomponenten der Benzol- und Naphtalinreihe, wie solche in größerer Anzahl in einer Tabelle aufgeführt sind. (Franz. Pat. 365040 vom 9. April 1906. *Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation.*) ö

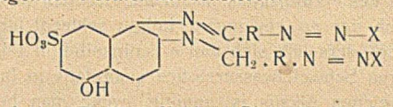
Darstellung eines beizenfärbenden *o*-Oxymonoazofarbstoffs.

Nach dem Hauptpatent Nr. 167333 erhält man aus diazotiertem *o*-Aminophenol und Chromotropsäure in stark ätzalkalischer Lösung einen wertvollen Farbstoff, der als Chromlack auf Wolle ein schönes, echtes Blau liefert. Es wurde nun gefunden, daß ein Farbstoff von gleicher Schönheit und Echtheit erhalten wird, wenn das *o*-Aminophenol durch das *o*-Amino-*p*-kresol (OH . NH_2 . CH_3 = 1 . 2 . 4) ersetzt wird. (D. R. P. 174789 vom 7. Juli 1905; Zus. zum Pat. 167333[1]). *Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning*, Höchst a. M.) i

[1]) Chem.-Ztg. 1904, S. 1158; 1905, S. 11; 1904, S. 1054.
[2]) Journ. Chem. Soc. Bd. 81, S. 176.

Darstellung von Polyazofarbstoffen.

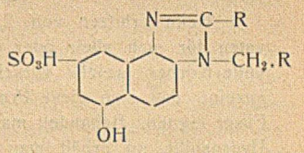
Nach Beobachtungen der Erf. läßt sich 1,2-Diamino-5-oxy-7-sulfosäure in saurer Lösung mit 2 Mol. eines eine Aldehydgruppe enthaltenden Monoazofarbstoffes im Sinne folgender Formel kondensieren:



worin R ein aromatisches Radikal, X einen Phenol- oder Aminrest vorstellt. Die so erhaltenen Disazofarbstoffe können dann mit einer weiteren Molekel einer Diazoverbindung vereinigt werden, wodurch je nach Wahl der Komponenten, gelb- bis blaurote, direkt ziehende, hervorragend wasch- und lichtechte, sowie gut säureechte Farbstoffe entstehen. Die Kondensation der Aldehydazofarbstoffe mit der genannten Diamidosäure erfolgt schon beim Kochen der Komponenten in wässriger, essigsaurer Lösung, vollkommener in Gegenwart von Mineralsäure. Beispielsweise wird der aus 12,1 kg *m*-Amidobenzaldehyd und Schäffersalz in üblicher Weise erhaltene abgeschiedene Farbstoff in 2000 l heißem Wasser gelöst und mit 12,7 kg Diamidosäure zunächst in Gegenwart von Essigsäure und Natriumacetat ½ Std., dann noch ½ Std. in Gegenwart überschüssiger Salzsäure gekocht. Der sandige Niederschlag wird filtriert, gut mit Salzwasser gewaschen, dann mit 20 kg Soda in 1200 l Wasser gelöst und mit der aus 4,65 kg Anilin erhaltenen Diazolösung bei 0° versetzt. Nach dem Verschwinden des Diazobenzols wird aufgewärmt und ausgesalzen. Der Farbstoff erzeugt auf Baumwolle ein schönes, gelbstichiges Scharlach. Die Homologen des Anilins liefern Farbstoffe von etwas blaustichigerer Nüance. (Franz. Pat. 361590 vom 28. Juni 1905. *L. Cassella & Co.*) ö

Darstellung der 5-Oxynaphtomonoaminobenzaldehydin-7-sulfosäure.

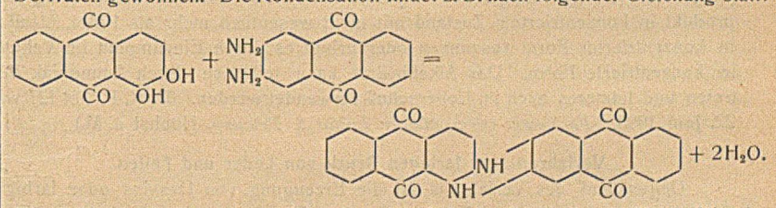
Durch das D. R. P. 172981[2]) ist ein Verfahren zur Herstellung von Oxynaphtobenzaldehydinsulfosäuren der allgemeinen Formel:



geschützt, wobei R Phenyl oder Aminophenyl bedeutet. Es wurde nun gefunden, daß sich Körper von analoger Konstitution erhalten lassen, in denen die beiden mit R bezeichneten Radikale nicht gleich, sondern voneinander verschieden sind. Wenn man nämlich zunächst eine Molekel eines Aldehyds in Form seiner Bisulfitverbindung auf 1 Molekel der 1,2-Diamino-5-naphtol-7-sulfosäure einwirken läßt, so erhält man ein Zwischenprodukt (Monobenzylidenverbindung), das imstande ist, sich mit einer weiteren Molekel eines anderen Aldehyds zu der entsprechenden Benzaldehydinverbindung zu kondensieren. (D. R. P. 175023 vom 24. Oktober 1905; Zus. zum Pat. 172981 vom 7. April 1905. *Leopold Cassella & Co., G. m. b. H.*, Frankfurt a. M.)

Darstellung von Derivaten der Anthracenreihe.

Neue, Baumwolle in der Küpe färbende Anthracenderivate werden durch Kondensation der *o*-Diamidoanthrachinone (1—2, 2—3) mit Alizarin und dessen Derivaten gewonnen. Die Kondensation findet z. B. nach folgender Gleichung statt:



Man erhitzt beispielsweise während 16—20 Std. ein Gemisch aus 20 kg Alizarin, 20 kg 1,2-Diaminoanthrachinon, 20 kg Borsäure und 200 kg Phenol zum Kochen, läßt in Wasser einfließen, filtriert und extrahiert den Niederschlag mittels Pyridins. Oder man verfährt in analoger Weise mit Purpurin statt Alizarin und wählt als Verdünnungsmittel Rohkresol. Das so erhaltene Oxyindanthren löst sich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe. Aus der mittels alkalischer Reduktionsmittel gewonnenen blauen Küpe wird ungebeizte Baumwolle blau angefärbt. Beim Erhitzen von Alizarinblau mit 2,3-Diaminoanthrachinon in der obigen Weise erhält man ein in Schwefelsäure mit grüner Farbe lösliches Reaktionsprodukt, welches Baumwolle in der Küpe grün anfärbt. Nach Beispiel IV wird Purpurinsulfosäure (17 T.) mit 2,3-Diaminoanthrachinon (10 T.) in Gegenwart von 10 T. Borsäure und 200 T. Phenol bei 160—180° kondensiert, bis die Schmelze eine intensiv blaue Farbe angenommen hat, und so eine Oxyindanthrensulfosäure erhalten, welche Baumwolle blaugrün anfärbt. In Beispiel V und VI wird der Prozeß unter Verwendung von β-Nitroalizarin bezw. Leucoalizarinbordeaux und 2,3-Diaminoanthrachinon erläutert. Die Eigenschaften der neuen Körper finden sich in einer Tabelle zusammengestellt. (Franz. Pat. 365305 vom 14. April 1906. *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.*) ö

Darstellung von Anthracenderivaten. Bereits gebracht durch das franz. Pat. 357239[3]). (D. R. P. 175067 vom 6. April 1906. *Badische Anilin- und Soda-Fabrik*, Ludwigshafen a. Rh.)

[1]) Chem.-Ztg. 1906, S. 115.
[2]) Chem.-Ztg. 1906, S. 235.
[3]) Chem.-Ztg. 1906, S. 44.

Darstellung von Indigo.

Den in D. R. P. 119280[1]) und 131934[2]) beschriebenen Indigoverfahren haften mehrere Uebelstände an. Nach dem ersten Patente müssen sehr große Mengen des teuren Schwefelammoniums zur Reduktion des α-Isatinanilids verwendet werden; nach dem 2. Patente wird zwar billiges fixes Alkalisulfid verwendet, aber hier ist auch die Ausbeute schlecht, denn die gesamte Säuremenge muß zwecks Wiedergewinnung von etwa 70 Proz. Anilin neutralisiert werden, und die äußerst voluminöse Form des α-Thioisatins macht das Arbeiten im Großen schwierig, und zudem eignet sich der so gewonnene Indigo schlecht für die Küpe. Nach Beobachtung des Erfinders läßt sich nun α-Isatinanilid in Lösung oder Suspension mittels gasförmigen Schwefelwasserstoffes quantitativ in Indigo überführen. Der Zusatz irgend welchen Alkalis ist unnötig, wenn man bei höherer Temperatur arbeitet. Das Resultat ist überraschend, da nach *Baeyer* die Aether des α-Isatins mit Schwefelammonium Indigo liefern, nicht aber mit Schwefelwasserstoff, wie der Erfinder festgestellt hat. Zur Erläuterung dienen folgende Beispiele: 10 T. α-Isatinanilid werden in 30—40 T. Alkohol mit H_2S behandelt. Sobald Entfärbung eingetreten ist, verdünnt man mit Wasser und bläst den Indigo mittels Luft aus. Die Abscheidung kann auch durch Zusatz von Schwefelsäure, Salpetersäure oder anderer Säuren erfolgen. Nach Beispiel V erhält man äußerst fein verteilten Indigo, wenn man H_2S in eine wässerige Suspension von α-Isatinanilid, der man etwas Alkali zusetzen kann, bei gewöhnlicher Temperatur oder besser bei 25—27° einleitet. Unter Abspaltung von Anilin erfolgt quantitative Umwandlung in Indigo. (Franz. Pat. 365109 vom 17. Februar 1906. *A. Rathgen.*) ö

Gewinnung von fein verteiltem Indigo. Bereits gebracht durch D. R. P. 170978[3]) vom 25. Mai 1905. (Franz. Pat. 361589 vom 28. Juni 1905. *Badische Anilin- und Soda-Fabrik.*)

24. Färberei. Anstriche. Imprägnierung. Klebemittel.

Erzeugung ächter Färbungen.

Beim Erhitzen von 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl oder dessen Derivaten für sich allein oder mit wasserentziehenden Mitteln entstehen neue wertvolle Körper, welche verschiedenartiger Verwendung fähig sind. So hat sich gezeigt, daß sich diese Produkte zum Färben und Drucken der vegetabilischen Faser eignen. Behandelt man sie nämlich mit alkalischen Reduktionsmitteln, wie Hydrosulfit, so erhält man eine lebhaft rote, rhodaminähnlich gefärbte, küpenartige Lösung, aus welcher Baumwolle mit roter Farbe angefärbt wird. Diese Färbung setzt beim Waschen in ein leuchtendes Orange bis Gelb von großer Echtheit über. Man druckt die Produkte mit oder ohne Reduktionsmittel unter Zusatz von Alkalien und dämpft sie hierauf, oder man druckt sie mit einem Reduktionsmittel ohne Zusatz von Alkalien und passiert sie hierauf durch Alkali. (D. R. P. 174494 vom 8. April 1905. *Badische Anilin- und Soda-Fabrik*, Ludwigshafen a. Rh.) i

Herstellung von konzentrierten flüssigen oder pastenförmigen Indigweiß-Präparaten.

Zur Herstellung konzentrierter, flüssiger oder pastenförmiger Indigweiß-(Tolyl- oder Halogenindigweiß-) Präparate bringt man das betreffende Indigweißprodukt in konzentriertem Zustand mit nicht wesentlich mehr als 1 Mol. Ätzalkali in konzentrierter Form zusammen oder bringt es durch Eindampfen im Vakuum in konzentrierte Form. Das Alkalihydrat kann teilweise durch Ammoniak vertreten und letzteres auch im Ueberschuß verwendet werden. (D. R. P. 174127 vom 22. Juni 1905. *Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning*, Höchst a. M.) i

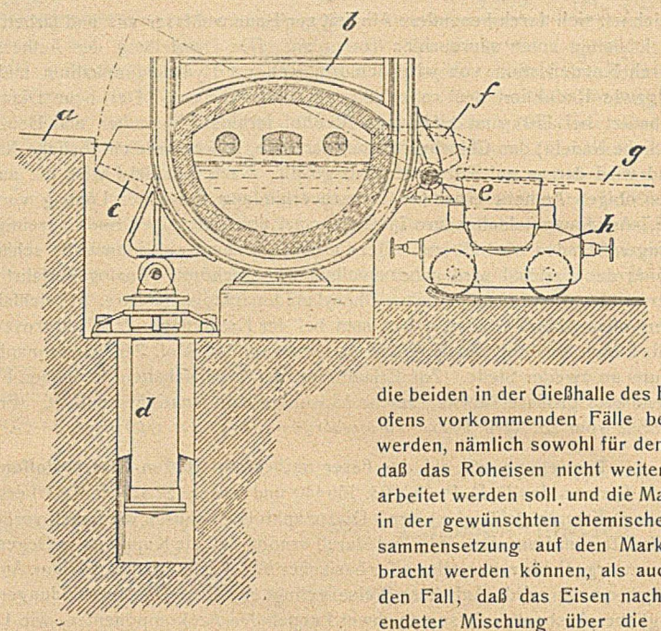
Verfahren zum farbigen Druck von Leder und Fellen.

Gegenstand des Verfahrens ist die Erzeugung von Dessins oder farbigen Ornamenten auf Leder und Fellen. Zu dem Zwecke werden alkoholische Farblösungen in üblicher Weise verwendet; man löst z. B. 50 g Fuchsin in 1 l Alkohol und läßt sie vorteilhaft mehrere Monate stehen. Die mittels Schwammes usw. aufgetragene Lösung durchdringt das Leder, ohne die Blume zu stören, welche auf den verzierten wie nicht verzierten Teilen sichtbar ist: nach dem Druck wird das Leder auf der bedruckten Seite mit Firnis überzogen. Farbe und Ton der Zeichnungen vergehen nicht und sind luft-, wasser- und lichtecht, laufen außerdem nicht aus. Natürlich kann das Druckverfahren auch auf bereits in irgend einer Weise gefärbte Leder usw. Anwendung finden, so lange dieselben noch nicht appretiert sind. (Franz. Pat. 365361 vom 18. April 1906. *A. Dubois.*) ö

25. Eisen.

Roheisenmischer mit seitlicher Hebevorrichtung.

Das flüssige Roheisen gelangt durch die Rinne *a* aus dem Hochofen in den Mischer *b*, welcher in der Gießhalle unter dem Flur derart aufgestellt ist, daß der Einguß *c* unterhalb der Rinne *a* liegt. Die Hebevorrichtung *d* greift an der einen Seite des Mischers an; an der entgegengesetzten Seite, und zwar möglichst nahe dem Ausfluß *f*, liegt die Drehachse *e*. Die Drehachse wird zweckmäßig so gelegt, daß die Neigungslinie der Rinne *a* sie schneidet. Der Mischer kann für



die beiden in der Gießhalle des Hochofens vorkommenden Fälle benutzt werden, nämlich sowohl für den Fall, daß das Roheisen nicht weiter verarbeitet werden soll, und die Masseln in der gewünschten chemischen Zusammensetzung auf den Markt gebracht werden können, als auch für den Fall, daß das Eisen nach vollendeter Mischung über die Gießmaschine oder in Formen laufen soll. Im ersteren Falle fließt das vom Hochofen abgestochene Eisen durch die Rinne *a* in den Mischer *b*; nach vollendeter Mischung läßt man Druckwasser in den Zylinder der Hebevorrichtung *d* eintreten, worauf sich der Mischer um die Achse *e* dreht und der Inhalt durch die punktiert gezeichnete Rinne *g* in die Gießhalle entleert wird. Im letzteren Falle wird die Rinne *g* beseitigt und der Roheisenwagen *h* unter den Ausguß *f* des Mischers gefahren. (D. R. P. 174778 vom 24. Februar 1905. *Kölnische Maschinenbau-Akt.-Ges.*, Köln-Bayenthal.) i

27. Photochemie und Photographie.

Über das Unlöslichmachen von Gelatine durch an der Luft entstandene Oxydationsprodukte von Substanzen mit Phenolwirkung.

A. und L. Lumière und A. Seyewetz.

Aus den Untersuchungen der Verf. geht hervor, daß man Gelatine unlöslich machen kann nicht allein durch Phenolverbindungen, die entwickelnde Eigenschaften besitzen, sondern auch durch eine Reihe von Phenolen, die Nicht-Entwickler und in alkalischer Lösung leicht oxydierbar sind; die wirksamsten unter diesen sind Gallussäure und Gerbsäure. Diese Körper scheinen ihre unlöslich machende Wirkung nur in alkalischer Lösung und in Gegenwart von Luftsauerstoff ausüben zu können, und zwar ist ihre Wirkung eine um so kräftigere, je schneller die Oxydation in alkalischer Lösung vor sich geht. (Bull. Soc. Chim. 1906, 3. Ser., Bd. 35, S. 600.) t

Herstellung einer für die Entwickelung des photographischen Bildes verwendbaren Verbindung des Hydrochinons.

Durch Einwirkung von Monomethyl-*p*-aminophenol (Metol) und Hydrochinon wird eine kristallisierte Verbindung erhalten, welche gute Entwicklereigenschaften besitzt. Man stellt sie her, indem man entweder gesättigte wässerige Lösungen von Metol und Hydrochinon miteinander vermischt, oder die wässerige Lösung eines Metolsalzes mit einer Hydrochinon enthaltenden wässerigen Lösung von schwefligsaurem Alkali vermengt, oder zu den vereinigten wässerigen Lösungen von Metol oder Metolsalz und Hydrochinon festes schwefligsaures Alkali hinzufügt. Die wässerige Lösung zersetzt sich nur sehr langsam und färbt die Finger nicht. Um die Entwicklung zu beschleunigen, kann man größere Mengen von kohlensaurem Alkali oder Ätzkali zusetzen. Auch ein Acetonzusatz wirkt günstig, während Bromkali die Entwickelung verzögert. (D. R. P. 174689 vom 17. Oktober 1902. *Société Anonyme des Plaques et Papiers Photographiques A. Lumière et ses fils*, Lyon-Monplaisir.) i

Ein neues Druckverfahren.

H. S. Starnes.

Verf. bestreicht ein Papier mit einer Mischung von bestimmten Gummiarabicumsorten, Farbe und Kaliumbichromat und belichtet es nach dem Trocknen unter einem Negativ. Hierauf wird der Druck 2—3 Min. in Wasser eingeweicht; das Wasser erweicht das lösliche Gummi an den Stellen, an welchen das Licht nicht gewirkt hat, und lockert die Farbe. Hierauf bewirkt das Umdrucken eines trocknen, absorbierenden Materials, wie Löschpapier, auf die Oberfläche der Gummifarbstoffschicht, daß das anhaftende Harz und die gelockerte Farbe zusammenlaufen und an der Fläche des Löschpapiers haften. Dieses wird sofort entfernt und enthält nun das unlösliche, auf Papier gedruckte Bild. Ueber den Druck wird dann eine Alaunlösung gegossen, um das zurückgebliebene Bichromat zu entfernen und das Bild zu klären und zu härten; zuletzt wird mit Wasser gespült und getrocknet. (D. Phot.-Ztg. 1906, Bd. 30, S. 587.)

Das Verfahren ist jedenfalls hochinteressant und aussichtsreich, doch sind nähere Angaben über die Art der Gummiharze nötig. f

[1]) Chem.-Ztg. 1901, S. 299. [2]) Chem.-Ztg. 1902, S. 535.
[3]) Chem.-Ztg. 1906, S. 626.

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