

Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 3. November 1906.

[Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ Nr. 88.]

Nr. 41. 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.

Der elektrische Vakuumofen.

W. C. Arsem.

Früher wurden die Arbeiten im Vakuum bei hohen Temperaturen in Quarz- und Porzellanröhren vorgenommen, wobei die Gefäße dem äußeren Atmosphärendruck ausgesetzt waren. Die Temperaturhöhe war hierbei durch die Sinterungstemperatur des Porzellans (1400–1500°) oder des Quarzes (die etwas höher liegt) begrenzt; außerdem konnten Metalle, die diese beiden angriffen, nicht zu den Versuchen herangezogen werden. Dieser neue Vakuumofen ist ein in eine Vakuumkammer eingeschlossener Widerstandsofen, dessen Temperatur bis zur Verflüchtigung des Kohlenstoffes erhöht werden kann, und zu dem ferner Tiegel aus jeglichem Material benutzt werden können. Verf. gibt dann eine eingehende Beschreibung des Ofens. Er konnte in ihm Magnesium, Zink, Kadmium destillieren, Aluminiumoxyd, Platin usw. schmelzen und Magnesiumoxyd, Eisen und Aluminium verdampfen. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1906, Bd. 28, S. 921.)

Pipettenglas für mikroskopische Reagentien.

Schürhoff.

Die bisherigen Pipettengläser sind für manche Reagentien unbrauchbar, weil das Gummi der Pipette durch die Reagentien schnell angegriffen wird. Bei nebenstehender Pipette ist das bisherige Gummi entfernt. Man zieht über den oberen Teil einen etwa 1 cm breiten Gummiring und stülpt darüber ein fest anschließendes Glasrohr. Den Gummiring befeuchtet man zweckmäßig mit etwas Glycerin; durch Heben und Niederdrücken des zugeschmolzenen Glasrohres werden die Reagentien entnommen. (Pharm. Ztg. 1906, Bd. 51, S. 931.)

Zur Schwefelbestimmung im Pyrit.

M. Dennstedt und F. Hassler.

Trotz der Zurückweisung *Lunges*, die er den von den Verf. gemachten Erklärungen über die Ungenauigkeit seiner Methode (beim Aufschließen des Pyrits mit Salpeter-Salzsäure können in beliebiger Menge basische Sulfate entstehen) zuteil werden ließ, bestätigen diese ihre Beobachtungen nochmals, die wohl auch *Lunge*, falls er sie genauer nachprüfen würde, anerkennen müßte. Die Methode der Verf., die Verbrennung nach der vereinfachten Elementaranalyse im Sauerstoffstrom, hat dagegen stets zu absolut genauen Resultaten geführt. Die Verf. betonen, daß durch Verwendung der doppelten Sauerstoffzuleitung statt der früher vorgeschlagenen beiderseits offenen Einsatzröhren und durch ähnliche kleine Verbesserungen die eigentliche Verbrennung in einer halben Stunde beendet ist, so daß bei einiger Übung mindestens die doppelte Analysenzahl als nach *Lunge* fertiggestellt werden kann, wobei die Verbrennungsmethode auch die Belästigung durch die nitrosen Dämpfe vermeidet. (Ztschr. angew. Chem. 1906, Bd. 19, S. 1668.)

Ein neuer Apparat zur Extraktion wässriger Flüssigkeiten mittels Äther, Ligroin usw. *C. Zelmanowitz*. (Biochem. Ztschr. 1906, Bd. 1, S. 253.)

4. Organische Chemie.

Der Verteilungssatz der Auxochrome.

H. Kauffmann und W. Franck.

In der Farbenchemie wird in der Regel angenommen, daß die Auxochrome in *o*-Stellung zum Chromophor ihre stärkste Wirkung entfalten. Entsprechende Untersuchungen zeigten aber, daß diese Meinung nicht genau zutreffend ist, sondern daß die Orthostellung dem Zustandekommen von Farbe hinderlich sein kann. Es wurden nun Stoffe mit zwei Auxochromen in Betracht gezogen, bei denen, falls die bisherige Meinung richtig war, bei Besetzung der beiden Orthostellungen die Farbe am stärksten hervortreten mußte; dies war jedoch nicht der Fall. Es zeigte sich vielmehr, daß für das Zustandekommen der Farbe die Stellung der Auxochrome untereinander wichtiger ist, als ihre Stellung in Bezug auf das Chromophor. Die Auxochrome unterstützen sich in Parastellung zueinander, in Metastellung ist eine Verstärkung nicht wahrzunehmen. Es traten hierbei eigentümlicher Weise dieselben begünstigenden und hindernden Einflüsse zu Tage, wie bei der Fluoreszenz. (D. chem. Ges. Ber. 1906, Bd. 39, S. 2722.)

Eine neue Darstellungsweise für aromatische Amine.

F. Sachs.

In der Naphtalinreihe erhielt Verf. primäre Amine mittels geschmolzenen Natriumamids erstens durch Austausch des Sulfonsäurerestes, zweitens durch Substitution von Wasserstoff in Naphtolen und Naphtylaminen und endlich durch Substitution von Wasserstoff in Naphtalin selbst bei Gegenwart von Sauerstoff abgebenden Substanzen. Es ist damit ein neues Beispiel für die Analogie des Natriumhydroxyds und des Natriumamids gegeben. Dieses wirkt wie ersteres, mit dem man auch Hydroxylgruppen an Stelle von Sulfogruppen einführen kann, und das auch als Hydroxylierungsmittel bei Phenolen in der Alkalischmelze benutzt wird. Somit zeigt die Untersuchung, daß die Parallele zwischen beiden Körpern nicht nur im festen und gelösten Zustande besteht, sondern auch im geschmolzenen, und daß man der »Alkalischmelze« eine »Amidschmelze« zur Seite stellen kann, die der ersteren weit überlegen ist, was sowohl in der Herabsetzung der Reaktionstemperatur als auch in der Tatsache sich zeigt, daß man damit Kohlenwasserstoffe amidieren kann. (D. chem. Ges. Ber. 1906, Bd. 39, S. 3006.)

Zur Kenntnis des amerikanischen Kolophoniums.

P. Levy.

Bei der Destillation des amerikanischen Kolophoniums erhielt Verf. durch Fraktionieren bei 200–220° (20 mm Druck) einen dickflüssigen Körper, der nach dem Reinigen ein farbloses Öl, $C_{19}H_{30}$, (Siedepunkt 210–211° bei 26,5 mm Druck) von schwacher Lichtbrechung darstellt. Seine Bildung erklärt sich nach der Formel $C_{19}H_{29} \cdot COOH = C_{19}H_{30} + CO_2$. Der Kohlenwasserstoff ist in Äther und Benzol leicht löslich, mit Alkohol schwer mischbar; er ist identisch mit dem »Colophen« von *Deville*, *Bischoff* und *Nastvoel* sowie mit dem »Abieten« von *Easterfield* und *Bagley*. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid usw. auf Abietinsäure entsteht das leicht zersetzliche Säurechlorid, aus dem Verf. einen farblosen, blau fluoreszierenden, öligen Körper (Siedep. 200–202° bei 17 mm Druck) der Formel $C_{19}H_{28}$ abscheiden konnte: $C_{19}H_{29}COCl = C_{19}H_{28} + CO + HCl$. Dieses als »Abietin« bezeichnete Produkt verhält sich dem »Abieten« ganz ähnlich. (D. chem. Ges. Ber. 1906, Bd. 39, S. 3043.)

Einige Bestandteile des giftigen Efeus, *Rhus Toxicodendron*.

S. F. Acree und W. A. Syme.

Blätter und Blüten des giftigen Efeus wurden mit Äther extrahiert und dieser abgedampft; im Rückstand wiesen die Verf. Gallussäure, Fisetin, Rhamnose und einen giftigen Gummi- oder Wachsstoff nach. Die Bleiverbindung des letzteren ist in Äther löslich, wodurch sie von den nichtgiftigen Stoffen abgeschieden werden kann. Mit Essigsäure- oder Alkoholdämpfen ist der Giftstoff nicht flüchtig; bei der Zersetzung mit Säuren gab er Gallussäure, Fisetin und Rhamnose, so daß er als Quelle dieser Verbindungen in der Pflanze angesehen werden muß und wodurch er sich als komplexe Substanz von glykosidartiger Beschaffenheit charakterisiert. Zur Gewinnung des Giftes geben die Verf. folgenden Weg an: Die Pflanze wird mit Alkohol extrahiert, der Auszug filtriert und mit Bleiacetat niedergeschlagen, gewaschen, getrocknet und mit Äther im Soxhlet extrahiert. Der so erhaltene Ätherextrakt wird mit Wasser gemischt und H_2S eingeleitet, das Wasser abgeschieden und die Ätherlösung filtriert, gewaschen und der Äther bei niedriger Temperatur verdampft. (Amer. Chem. Journ. 1906, Bd. 35, S. 301.)

Synthese von Oxy- und Diaminosäuren. *C. Neuberg*. (Biochem. Ztschr. 1906, Bd. 1, S. 282.)

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

Biochemische Untersuchungen

über die Wirkung des Chloroforms auf den Organismus.

J. Feigl und H. Meier.

Die physiologische Wirkung des Chloroforms besteht darin, daß die Funktionsfähigkeit des Gehirns, des Rückenmarks und der Medulla oblongata erst vermindert und allmählich ganz aufgehoben wird; eine vorangehende Erregung findet nicht statt. Aus den Versuchen der Verf. geht hervor, daß das absolut reine Chloroform in den narkotisierenden Gaben wenig oder gar nicht auf den Blutdruck, auf das Herz, auf das Gefäßsystem einwirkt; die bekannten Wirkungen sind

nur auf die Zersetzungsprodukte des Chloroforms zurückzuführen; das Chloroform zersetzt sich bei Gegenwart von Licht, Luft und Feuchtigkeit sehr schnell. Es läßt sich nicht mit Bestimmtheit angeben, welches Produkt bzw. welche Produkte diese Wirkung verursachen. Die Verf. sind geneigt, wegen seiner großen Ähnlichkeit in der Blutdruckkurve, die das schlechte Chloroform mit dem Phosgen hat, diesem die größte oder die ganze Schuld aufzubürden. Phosgen wirkt, in geringen Spuren, die chemisch nicht nachweisbar sind, eingeatmet, im ganzen wie schlechtes Chloroform. Die mitgeteilten Versuche zeigen ferner, daß die biologische Prüfung weit empfindlicher als die chemische ist, vor allem ist die biologische Prüfung des Chloroforms zur Beurteilung der Güte für Narkosezwecke weit maßgebender als die chemische Prüfung, welche nur eine Güte in chemischer Hinsicht gewährleistet. (Biochem. Ztschr. 1906, Bd. 1, S. 317.) *w*

Therapeutische Versuche

zur Heilung von Krebsgeschwülsten durch die Methode der Anästhesierung.

G. Spiess.

Verf. hat schon vor längerer Zeit die Bedeutung der Anästhesierung für die Behandlung der Entzündungen erkannt, welche darin liegt, daß durch die Fortschaffung des Reizes auch die übermäßige Ernährung und damit die Vorbedingung des Wachstums der krankhaften Geschwülste wegfällt. Versuche, die sich auf Mäusetumoren erstreckten, hatten gute Erfolge, indem besonders die langsam wachsenden zum größten Teil geheilt wurden. Weniger günstig verlief die Übertragung des Verfahrens auf Menschen, da Heilung nicht beobachtet wurde. Eine Beeinflussung der Geschwülste, und zwar eine ganz bedeutende Verkleinerung, trat aber in den meisten Fällen ein. Als unwirksam erwies sich Nirvanin, etwas wirksamer Novokain, am wirksamsten aber das von den *Höchster Farbwerken* wegen seiner Giftigkeit nicht in den Handel gebrachte Paraamidobenzoylpiperidyläthanol (Münch. med. Wochenschr. 1906, S. 1948.)

Trotz des negativen Ausfalles der Versuche am Menschen muß die Arbeit, deren Ergebnisse vom Verf. durchaus kritisch beurteilt werden, als außerordentlich wichtig bezeichnet werden, da arzneiliche Beeinflussungen bösartiger Geschwülste bisher kaum bekannt sind. Vor allem scheint der Grundsatz der Reizverminderung von hohem Werte für die Behandlung zu sein. *ξ*

Über die Beurteilung des Formaldehyds

als Pflanzenschutzmittel, besonders über den Wert desselben als Beizmittel.

G. Köck.

Nach den Ausführungen des Verf. nimmt der Formaldehyd als Beizmittel sowohl gegen Getreidekrankheiten, als auch gegen Krankheiten anderer Kulturgewächse eine hervorragende Stelle unter den chemischen Pflanzenschutzmitteln ein. Sehr gute Dienste leistet Formaldehyd auch als Desinfektionsmittel zur Reinigung der Gewächshäuser von parasitischen Pilzen. Über die Wirkung des Formaldehyds als Bekämpfungsmittel bodenbewohnender Parasiten liegen noch zu wenige Versuche vor, um ein abschließendes Urteil in dieser Richtung zu fällen. Als Spritzmittel gegen pflanzliche Parasiten (Pilze) ist die Bedeutung des Formaldehyds eine geringe, gegen tierische Schädlinge kommt es kaum in Betracht. (Ztschr. f. d. landw. Versuchsw. in Österr. 1906, Bd. 9, S. 811.) *w*

Mitteilung aus

der Praxis über die Wirkung des (synthetischen) Kalkstickstoffs als Düngemittel.

W. v. Knerim.

Die Versuche von *Wagner, Gerlach* und anderen haben erwiesen, daß der Kalkstickstoff für Hafer, Gerste, Senf, Zuckerrüben usw. ein vorzüglicher Dünger ist. Weniger günstige Resultate sind bei einer Wiesendüngung auf moorigem Sandboden erzielt worden, was darin seinen Grund hat, daß die Humussäuren des Moores in der Weise auf den Kalkstickstoff zersetzend wirken, daß Cyanamid und Dicyanamid, die schädlich auf die Pflanzen wirken, entstehen. Ferner muß das aus dem Kalkstickstoff sich bildende Ammoniak in Salpetersäure übergeführt werden, was durch Bakterien bewirkt wird, die im Moor nicht gut gedeihen. Auch kann bei einer Wiese nur Kopfdüngung angewendet werden und bei der ist die Gefahr der Verflüchtigung des sich bildenden Ammoniaks groß. Andere Versuche haben noch gezeigt, daß es vorteilhaft ist, wenn man zwischen Düngung und Aussaat bei Kalkstickstoff 8—14 Tage vergehen läßt, weil dann die Keimfähigkeit und die Keimungsenergie der Pflanzen nicht herabgesetzt wird. Auf der Versuchsstation des Rigaer Polytechnikums wurden im Jahre 1905 Düngungsversuche angestellt. Das Düngen erfolgte im Mittel 10 Tage vor der Aussaat, das Pulver wurde 3—5 Zoll tief in den Boden gebracht. Die verhältnismäßig gute Ernte ergab folgende Resultate:

	Körner	Stroh
Hafer, ungedüngt	278 Pfd.	952 Pfd.
„ mit Thomasmehl und Kainit	283 „	1255 „
„ „ „ „ Kainit und Chilisalpeter	421 „	2144 „
„ „ „ „ „ Kalkstickstoff	457 „	2311 „

Hieraus geht hervor, daß der Kalkstickstoff ein Düngemittel ist, für dessen Anwendungsmöglichkeit nur der Preis den Ausschlag gibt. Nach der vorliegenden Berechnung erscheint es durchaus möglich, daß der Kalkstickstoff in der Landwirtschaft eine große Rolle spielen wird, wahrscheinlich eine größere, als sie der künstlichen Salpetersäure beschieden sein wird. Bei dieser ist bis jetzt noch immer der Übelstand vorhanden, daß sie salpetrige Säure enthält und Nitrite für die Pflanzen ein Gift sind. (Rigasche Ind.-Ztg. 1906, Bd. 12, S. 204.) *a*

7. Pharmazie. Pharmazeutische Präparate.

Sandow's künstliche Mineralwasser-Salze.

J. Kochs.

Die Untersuchung verschiedener der bekannten Sandow'schen Salze ergab folgendes: a. Emser-Salz. Die Analyse lieferte: Wasser 7,230, CO₂ 35,470, Cl 18,343, P₂O₅ 0,0542, SO₃ 1,1706, Br 0,008, J 0,0006, NH₃ 0,005187, Li 0,0153, K 0,316, Na 29,710 Proz. Aus diesen Befunden läßt sich folgende Zusammensetzung berechnen: Natr. bicarb. 67,122, Natriumchlorid 30,267, Natr. sulfuric. sicc. 1,707, Kal. sulfur. 0,703, Natr. phosphor. 0,090, Lith. carbon. 0,081, Ammon. carbon. 0,013, Bromnatrium 0,010 und Jodnatrium 0,007 Proz. b) Karlsbadersalz. Die Analyse ergab: H₂O 5,210, CO₂ 18,100, Cl 10,409, SO₃ 26,894, H₃BO₃ 0,074, Li 0,046, K 0,439, Na 30,245 Proz. Kieselsäure, Fluor und Eisen in geringen Spuren. Hieraus läßt sich für Sandow's künstliches Karlsbadersalz folgende Zusammensetzung berechnen: Natrium sulfur. (wasserfrei) 47,495, Natr. bicarb. 34,080, Chlor-natrium 17,154, Kal. sulfur. 0,976, Lith. carbon. 0,244, Borax (wasserfrei) 0,061 Proz. (Apoth.-Ztg. 1906, Bd. 21, S. 897.) *s*

Sapene.

Aufrecht.

Als Sapene bezeichnet die Firma *Krewel & Co.* in Köln ein neues Vehike für Arzneistoffe, das ohne jede reizende Wirkung auf die menschliche Haut sein soll. Nach Verf. stellen die Sapene Mischungen aus Amylalkohol, Kaliseife, Ölsäure und den betreffenden Arzneistoffen dar, aromatisiert z. B. beim Formalin-Sapene mit Menthol. (Pharm.-Ztg. 1906, Bd. 51, S. 879.) *s*

Extrahierung der Antikörper in den Immunsolis.

Man extrahiert die aus dem Serum in fester und unlöslicher Form, aber ohne Schädigung der Antikörper abgeschiedenen Proteine mit kolloidalen Lösungen, wie z. B. mit Blutserum oder den Lösungen von anderen Proteinen, von Stärke, Glykogen oder dergl. Beispielsweise wird 1 l Diphtherieheilserum von genau bestimmtem Antitoxingehalt (1 ccm = 200 I. E.) mit 700 ccm Alkohol versetzt. Die klare Lösung wird mit einem geringen Überschuß von Essigsäure angesäuert. Die Mischung bleibt etwa 2 Std. stehen, dann wird filtriert und der voluminöse Niederschlag sorgfältig ausgewaschen. Das Waschwasser wird durch Absaugen und Pressen möglichst entfernt und die fast trockene Eiweißmasse in 1 l Diphtherieserum verteilt. Durch Schütteln, Rühren und längeres Stehenlassen bei 37° wird eine gründliche Extraktion erzielt, welche nach etwa 12 Std. beendet ist. Durch Filtration der Extraktionsmassen werden 800 ccm eines vollkommen klaren Serums erhalten, welches in 1 ccm 325 I. E. enthält. Ein Teil des in seinem Antitoxingehalt so bedeutend gesteigerten Serums wird noch von dem Eiweißniederschlag zurückgehalten. Um auch diesen zu gewinnen, wird der Niederschlag mit 1 l Wasser extrahiert. Das Filtrat wird bei niedriger Temperatur im Vakuum auf 200 ccm eingeengt. Die eingeengte Flüssigkeit enthält bei einem Eiweißgehalt von 8,1 Proz. sehr reichliche Antitoxinmengen (1 ccm = 650 I. E.). Nach der Vereinigung beider Extrakte ergibt sich demnach ein Serum, welches in 1 ccm 390 I. E. enthält. Der Eiweißgehalt des Serums vor der Extraktion betrug 8,6 Proz. und ist durch die Extraktion nicht vermehrt worden. (D. R. P. 176503 vom 3. März 1905. *Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning*, Höchst a. M.) *i*

Jodofan.

Aufrecht.

Dieses neue, von *Horowitz*-Berlin in den Verkehr gebrachte Antiseptikum ist ein Kondensationsprodukt von Formaldehyd und Jodresorcin der Formel C₆H₃[(OH)₂HCOH]; es bildet ein ziegelrotes, amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver, unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform usw. Der therapeutische Wert des Jodofans, welches als Ersatzmittel des Jodoforms dienen soll, beruht wohl auf der leichten 'Abspaltbarkeit der Komponenten, des Jods und des Formaldehyds, wozu noch die Wirkung des Resorcins kommt. (Pharm. Ztg. 1906, Bd. 51, S. 879.) *s*

Thephorin.

F. Zernik.

Unter diesem Namen bringt die Firma *Hoffmann-La Roche & Co.* in Basel ein neues Diuretikum in den Handel in Gestalt eines weißen, geruchlosen, stark hygroskopischen Pulvers. Es ist Theobrominnatrium-Natriumformiat C₇H₅N₄O₂.NaOH.HCOONa, hat einen süßsalzigen, zugleich etwas laugenhaften Geschmack, ist sehr leicht in Wasser löslich und zieht an der Luft nicht nur Feuchtigkeit, sondern auch Kohlensäure an. Es muß deshalb vor Luft und Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden. (Apoth.-Ztg. 1906, Bd. 21, S. 898.) *s*

Polygonum dumetorum als Abführmittel.

Tunmann.

Der bei uns überall heimische Hecken-Knöterich erwies sich als ein gutes, den Sennesblättern in der Wirkung nicht nachstehendes Abführmittel. Nach den Vorversuchen scheint diese Wirkung auf den Gehalt der Pflanze an Tanno- und Anthraglykosiden zurückzuführen zu sein. Eine eingehende Untersuchung ist dringend zu wünschen. (Pharm. Zentralh. 1906, Bd. 47, S. 843.) *s*

10. Feuerungen. Brennstoffe. Dampfkessel. Öfen.

Einige Versuche zur Bestimmung flüchtiger Brennstoffe in Kohlen und Ligniten.
E. E. Somermeier.

Die Versuche zeigen, daß der Wert für die Menge der vorhandenen flüchtigen Brennstoffe ganz beträchtlich, je nach der angewendeten Erhitzungsmethode, schwankt, daß außerdem die Feinheit der Pulverisierung sowie der vorhandene Feuchtigkeitsgehalt großen Einfluß ausüben. Bei bitumenhaltigen Kohlen beträgt die Differenz im Maximum 3—4 Proz., bei den Ligniten aber traten Differenzen über 25 Proz. auf. Während bei den Kohlen die obengenannten drei Faktoren wirken, wird der große Unterschied bei Ligniten hauptsächlich durch mechanische Verluste bei der schnellen Austreibung der flüchtigen Stoffe herbeigeführt. Verf. schlägt vor, die offiziellen Methoden einer genauen Prüfung und womöglichen Verbesserung zu unterziehen. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1906, Bd. 28, S. 1002.)

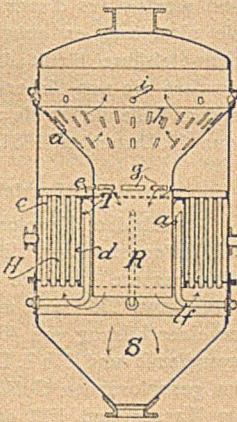
Die rationelle Kesselspeisung mit besonderer Berücksichtigung der Brikettfabrikation. F. W. Foss. (Braunkohle 1906, Bd. 5, S. 309.)

Wasserreinigungsapparat „Reform“.
U. Horel.

Während andere Wasserreinigungsverfahren Barytkalk- oder Sodakalkverfahren sind, benutzt der Apparat »Reform« der Firma Breitfeld, Danek & Cie. in Schlan nur kalzinierte Soda. Die Menge des zu verwendenden Quantum wird auf Grund einer Wasseranalyse festgestellt; diese Menge kommt in eine Chemikalienbüchse, in die das Rohwasser durch einen Hahn eintritt, worauf es die Soda auslaugt. Das mit Sodalösung vermischte Rohwasser tritt dann in einen Behälter und wird durch Dampf auf 70—80° erwärmt. Die Kesselstein bildenden Substanzen fallen dabei als Karbonat aus; man läßt 2—3 Std. absetzen und zieht mit dem Saugschlauch und Schwimmer das Wasser über ein Filter und von da in das Sammelbecken. Die Prüfung der Reinheit des Wassers geschieht mit Phenolphthalein (2 Tropfen auf 1/4 l), das Wasser muß rosa gefärbt sein. Zusammenstellung und Wirkungsweise des Apparates sind sehr einfach; er ist leicht zugänglich in allen seinen Teilen. (Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenw. 1906, Bd. 54, S. 492.)

Verdampfeinrichtung.

Die Heizkörperdecke *e* ist an die Umfassungswand *a* des Mittelraumes *R* angeschlossen, dessen äußerer Durchmesser kleiner ist, als der innere Durchmesser des von der Wand *d* begrenzten Heizkörpers *H*. Hierdurch wird ein dritter, unten offener Raum *T* zwischen Mittelraum und Heizraum gebildet, der zwar mit Flüssigkeit angefüllt ist, in dem aber wegen des oberen Abschlusses kein Flüssigkeitsumlauf stattfindet. Infolgedessen beeinflußt die vom Heizkörper *H* ausgehende Wärme die im Mittelraum *R* herrschende Temperatur in weit geringerem Maße, als wenn die Wand *a* zugleich auch die Begrenzung des Heizkörpers bilden würde. Die Folge davon ist, daß die Verdampfung im Mittelraume einen ruhigen Verlauf nimmt, während sie sich unmittelbar über dem Heizkörper in stürmischer Weise vollzieht. Damit nun die Temperatur in dem Isolierraum *T* stets auf einer Höhe erhalten werden kann, die der Ausscheidung von Kristallen im Mittelraum *R* am günstigsten ist, die also die Verdampfung daselbst weder verzögert noch beschleunigt, wird die frische Flüssigkeit zum Teil mittels der Röhren *f* in den Raum *T* geleitet, jedoch nicht ununterbrochen, sondern nach Maßgabe der im Mittelraum auftretenden Verdampfung. Ist diese zu heftig, so wird frische kalte Flüssigkeit zugeführt, wodurch auch die Überkrustung der verhältnismäßig kühlen Wand verhindert wird. Die noch nicht genügend eingedickten, spez. leichteren Teile der Flüssigkeit werden beim Übergang aus dem Mittelraum *R* in den Raum *S* infolge der Saugwirkung von den Siederöhren *c* ergriffen, mitgerissen und dem Kochraum wiederholt zugeführt, während die eingedickten Teile sich im Raum *S* sammeln. Der Übergang der Flüssigkeit aus dem Kochraum in den Rueraum *R* geschieht durch niedrige schlitzzartige Öffnungen *g* in der Scheidewand *a*. Die Brüden entweichen durch die Schlitze *h* in der Scheidewand *a*. (D. R. P. 175791 v. 22. Aug. 1905. Erich von Seemen, Rheinfelden i. d. Schweiz.)



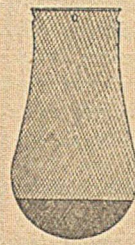
11. Beleuchtung. Heizung. Kühlung.

Photometrisches Verfahren.

Die Erfindung bezieht sich auf ein photometrisches Verfahren, bei dem die Lichtmessung durch Vergleichung von durch Einwirkung von Licht und von Entwicklern auf stark empfindliche Schichten entstehenden Färbungen mit festgelegten Farben geschieht. Das Neue besteht darin, daß die lichtempfindliche Schicht schon während der Lichteinwirkung mit einem photographischen Entwickler benetzt wird. Die Belichtung der mit einem Entwickler benetzten lichtempfindlichen Emulsionen wird dabei durch Lichtfilter oder Dämpfer geschwächt. (D. R. P. 176319 vom 3. November 1903. Dr. Eduard Mertens, Groß-Lichterfelde.)

Flüssigkeit für Leucht- und Kraftzwecke.

Gegenstand der Erfindung ist die Anwendung eines Alkohol-Äthergemisches in Spiritusglühlampen und Spiritusmotoren zu dem Zwecke, dem Spiritus einen höheren Energievorrat zu geben, wobei zugleich erreicht wird, daß die die Dochte verharzenden, die Ventile verschmierenden und die Metalle angreifenden Eigenschaften des Spiritus durch den Ätherzusatz beseitigt werden. Man setzt etwa 10 Proz. Äther dem Spiritus zu. (D. R. P. 174333 vom 16. Februar 1905. Verein der Spiritusfabrikanten in Deutschland, Berlin.)



Glühstrumpf mit sich verengendem Kopfteil.

Die Kopfbildung geschieht hier nicht durch streifiges Zusammenziehen des Endteils, sondern durch allmähliches Mindern oder Verringern der Maschenzahl ohne jede Markierung, sodaß die Ausstrahlungsfläche möglichst glatt ist. Zum Zwecke der Verstärkung ist außerdem der Endteil doppelfädig gestrickt. Die Abbildung zeigt einen solchen Glühstrumpf nach der Imprägnierung, Trocknung und Abbrennung. (D. R. P. 175394 v. 11. Oktober 1901. H. Fischer, Berlin, und Frau A. Henze, Charlottenburg.)

13. Anorganisch-chemische Industrie. Düngemittel.

Darstellung von Bisulfitlauge.

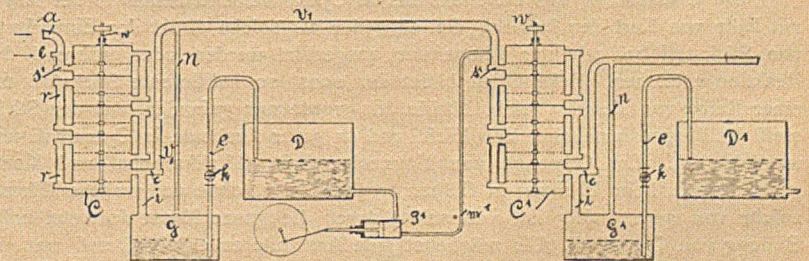
Man läßt Schwefligsäuredämpfe in Leitungen aufsteigen, die oben mit abwärts führenden Rohren in Verbindung stehen, in denen kontinuierlich Kalkwasser herniederströmt. Dieses reißt die Dämpfe mit fort, so daß während des Abstürzens in geeignete Behälter eine Mischung beider Substanzen erzielt wird. (V. S. t. Amer. Pat. 830996 vom 11. September 1906, ang. 19. Oktober 1905. Noble Heath, Antiochia, Cal.)

Eindampfen von Flüssigkeiten, insbesondere von Schwefelsäure.

Das Eindampfen geschieht in Schalen unter Benutzung eines über die Oberfläche der Flüssigkeit geführten Stromes von Luft oder Heizgasen, wobei die Heizung unter Anwendung vorgewärmter Luft erfolgt, die Flüssigkeit den Eindampfgefäßen ununterbrochen zugeführt und in konzentriertem Zustande daraus abgeleitet wird. Dabei besteht die Erfindung darin, daß der Luft- oder Heizgasstrom tangential zur Wandung der Schale in schräger oder wagerechter Richtung eingeführt und in axialer Richtung abgeleitet wird. Die zum Einleiten der Luft oder der Heizgase dienenden Rohre sind am Ende geschlossen und seitlich mit einem feinen Schlitz versehen, sodaß der austretende Luft- oder Gasstrom sich rasch über die Oberfläche der einzudampfenden Flüssigkeit verteilt. (D. R. P. 176370 vom 16. März 1905. C. W. Grosse-Lage, Billancourt a. d. Seine.)

Vorrichtung zum Absorbieren von Kohlensäure durch Pottaschelauge.

Zwischen den Absorbern *C* und *C'* bzw. zwischen dem Ausgangsstutzen *c* des Absorbers *C* und dem Bottich *D* wird ein geschlossenes Gefäß *G* eingeschaltet, dessen oberer Innenraum durch das Rohr *i* mit dem Ausgangsstutzen *c* verbunden ist. Ein Steigrohr *e* reicht mit seinem offenen unteren Ende bis nahe auf den Boden des Gefäßes *G* und mündet mit dem anderen offenen Ende in den Bottich *D*. Es ergießt sich daher das durch den Ausgangsstutzen *c* aus der unteren Abteilung des Absorbers *C* strömende Gemisch von Kohlensäuregas und Laugenschlamm oder kondensierter Lauge zuerst in das geschlossene Gefäß *G* und sammelt sich darin so lange an, als der in das Steigrohr *e* eingebaute Absperrschieber *k* ganz oder fast ganz geschlossen ist. Das Gefäß füllt sich alsbald durch die rasch vor sich gehende Kondensation des Laugenschlammes bis zu einer gewünschten Höhe mit Lauge, auf deren Oberfläche sich die kohlen-säurehaltigen Gase sammeln und einen Druck auf diese ausüben, der dem in



der unteren Abteilung des Absorbers herrschenden Gasdruck entspricht. Öffnet man nun den Schieber *k* im Steigrohr *e*, so ergießt sich die im Gefäß *G* enthaltene Lauge kontinuierlich durch das Steigrohr *e* in den offenen Bottich *D*, ohne daß die kohlen-säurehaltigen Gase ins Freie treten können. Diese Gase müssen vielmehr durch das Rohr *n* in das Verbindungsrohr *v'* treten und durch dieses in den unteren Stutzen *s'* der oberen Abteilung des nächsten Absorbers *C'* gelangen, während die Pumpe *P'* die in dem Bottich *D* sich ansammelnde Lauge durch ihr Druckrohr *m'* ebenfalls in den Rohrstützen *s'* des Absorbers *C'* befördert. Die Lauge passiert also zusammen mit den kohlen-säurehaltigen Gasen den Absorber *C'* und bindet die in den Gasen noch enthaltene Kohlensäure. Wird die Absorption der Kohlensäure noch nicht ganz erreicht, so kann man ein zweites geschlossenes Gefäß *G'* nebst Bottich *D'* anschließen und das Verfahren sich fortsetzen lassen. (D. R. P. 174847 vom 27. Mai 1905. J. Quirin, Berlin.)

15. Trockene Destillation. Teerprodukte. Gas.

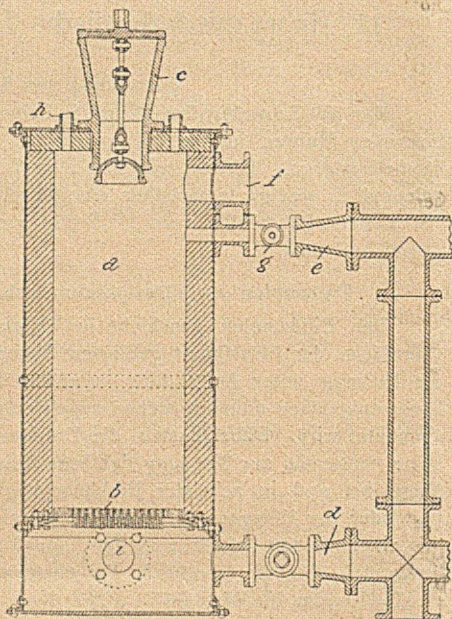
Zusammensetzung und Bewertung von Ölen zu Gasbereitzungszwecken.

R. Ross und J. P. Leather.

Für die Zwecke der Gasbereitung geeignete Öle sind im allgemeinen in den bei 200–400° siedenden Partien des Rohöls enthalten. Bei gewissen Lagen des Ölmarktes werden auch raffinierte Petrolöle für solche Zwecke gebraucht. Nach den Arbeiten früherer Forscher wissen wir, daß die verschiedenen Kohlenwasserstoffklassen in solchen Ölen je nach ihrer Herkunft völlig verschiedene sind. Bei der großen Anzahl möglicher Kohlenwasserstoffe muß man zugeben, daß die Konstanten, auf Grund deren die Verf. ihre Schlüsse ziehen, nur wenige sind. Aber die Verf. glauben doch in diesen höheren Kohlenwasserstoffen einen zuverlässigen Anhalt bei der Bewertung derartiger Gasöle zu haben. (Analyst 1906, S. 284.) *β*

Erzeugung von Gas durch Verdampfen und Durchleiten von Öl durch glühende Kohle in Gegenwart von Luft oder Wasserdampf.

Jeder Generator besteht aus einem zylindrischen, mit Schamotte ausgefütterten Ofen *a*, welcher unten einen Rost *b* und oben einen Einlaßtrichter *c* besitzt. Durch den Trichter *c* wird die Kohle in den Ofen *a* bis zu einer gewissen Höhe eingefüllt, worauf der Trichter geschlossen wird. Alsdann wird die Kohlenmasse in Brand gesetzt unter Zuführung von Luft durch das Rohr *d* und später durch das Rohr *e*. Die Verbrennungsgase entweichen durch das Rohr *f* nach dem Schornstein. Ist die Kohlenmasse bis zu dem gewünschten Grade verbrannt, so werden die Leitungen *d*, *e* und *f* mittels der Hähne *g* abgeschlossen und durch Ölzuführungsrohre *h* in der Decke des Ofens das zu vergasende Öl eingeleitet. Das Ölzuführungsrohr teilt sich in vier Zweigrohre und ist durch einen Hahn abschließbar und drosselbar. Das von oben in die glühende Kohle eingeleitete Öl vergast bei seinem Durchgang durch die Kohlenmasse auf dem Wege nach unten, das entstandene Gas wird schließlich durch das Rohr *i* abgesogen. Letzteres kann mit einem Krubber verbunden sein, um die Gase vor ihrer Verwendung zu reinigen. Das aus Gasöl auf diese Weise erzeugte Gas enthielt nach einer Analyse 0,2 Proz. Kohlensäure, 7,3 Proz. schwere Kohlenwasserstoffe, 1 Proz. Sauerstoff, 2,5 Proz. Kohlenoxyd, 15,6 Proz. Methan, 69,2 Proz. Wasserstoff und 4,2 Proz. Stickstoff. (D. R. P. 174253 vom 28. Juli 1904. *F. G. C. Rincker* und *L. Wolter*, Amsterdam.) *i*



17. Organische Präparate. Ätherische Öle.

Darstellung von Alkalicyaniden.

Die Überführung des Luftstickstoffs in Cyanalkali wird bisher in der Regel mit Hilfe von Karbiden bewirkt, die entweder als solche direkt der Einwirkung von Stickstoff bei erhöhter Temperatur ausgesetzt werden oder während der Reaktion entstehen. Bekanntlich bildet der sonst so indifferente Stickstoff mit einer Reihe von Metallen leicht Nitride. Es wurde nun gefunden, daß der Stickstoff des Magnesiumnitrids sich leicht und in guter Ausbeute in Cyanalkali umwandeln läßt. Ein Gemenge von Magnesiumnitrid, Alkalikarbonat und Kohle gerät nämlich beim Erhitzen in Glühen, welches sich, ohne daß weitere Wärmezufuhr von außen nötig ist, von selbst durch die ganze Masse fortsetzt unter Bildung von Cyanalkali. Um möglichst gute Ausbeute zu erhalten, muß man die Wirkung des Luftsauerstoffs auf das Reaktionsgemisch möglichst ausschließen. Ebenso muß man einen Überschuß von Natriumcarbonat vermeiden. Ein gutes Verhältnis wird durch die Gleichung: $Mg_3N_2 + Na_2CO_3 + C = 2NaCN + 3MgO$ angegeben. Das Magnesiumnitrid läßt sich durch Calciumnitrid ersetzen. Es hat sich noch ergeben, daß man das Magnesium- oder Calciumnitrid nicht vorher zu isolieren braucht. Man erhält vielmehr gleichfalls in guter Ausbeute Cyanalkali, wenn man auf ein Gemisch von Alkalikarbonat und Magnesium sowie Kohle trockenen Stickstoff bei erhöhter Temperatur einwirken läßt. Sobald Rotglut erreicht ist, findet sehr lebhaft Stickstoffabsorption und Cyanalkalibildung statt. (D. R. P. 176080 vom 1. Juni 1905. *Dr. Otto Schmidt*, Bonn a. Rh.) *i*

Darstellung von Chloracetaniliden.

Die bisher bekannt gewordenen Methoden¹⁾ eignen sich zur Darstellung der Chloracetanilide im Großen nur wenig, da außer diesen immer beträchtliche

1) D. chem. Ges. Ber. 1877, S. 1377.

Mengen Nebenprodukte, wie Piperazin und Chlorimide, erhalten werden²⁾. Nach vorliegendem Verfahren gelangt man weit besser zum Ziele, wenn man Monochloressigsäure mit den Salzen, z. B. den Chlorhydraten der primären Anilinbasen, in Gegenwart von Phosphorchloriden oder Thionylchlorid in Reaktion bringt. Auf diese Weise kann die Ausbeute auf 70–80 Proz. an Chloracetaniliden gesteigert werden; außerdem ist z. B. das Chloracetanilid direkt sehr rein (131° C. bis 134° C.). Beispielsweise werden in einem Rührgefäß mit aufsteigendem Kühler bei 100° C. 260 T. Anilinchlorhydrat und 200 T. Monochloressigsäure geschmolzen, indem man hierzu allmählich 100 T. Phosphortrichlorid einfließen läßt. Unter starker Salzsäureentwicklung beginnt die Schmelze nach und nach dick zu werden und man erhitzt nun zweckmäßig während kurzer Zeit auf 140–160° C. Beim Eintragen der Schmelze in Wasser scheidet sich *o*-Chloracetanilid ab, das filtriert und aus Alkohol umkristallisiert wird. Nach Beispiel II läßt man statt des Phosphortrichlorids bei 50–60° C. 250 T. Thionylchlorid zufließen und verfährt sonst wie oben. (Franz. Pat. 366646 vom 28. Mai 1906. *Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning*.) *β*

Verfahren zur Darstellung von Phenylthioglykol-*o*-carbonsäure.

Läßt man bei niedriger Temperatur eine Lösung der *o*-Diazobenzoessäure auf eine Lösung von Natriumpolysulfid Na_2S_2 einwirken, so findet schon bei Temperaturen unter 0°, sehr rasch bei 0–5° Stickstoffentwicklung statt, und nach Beendigung derselben läßt sich aus der anfangs orange-gelb, alsdann fast farblosen Flüssigkeit mittels Mineralsäure eine in Wasser fast unlösliche Schwefelverbindung der Benzoessäure abscheiden. Unter dem Einflusse von Chloressigsäure in der Wärme entsteht hieraus Phenylthioglykol-*o*-carbonsäure. Beispielsweise wird die aus 46 kg Anthranilsäure in üblicher Weise erhaltene Diazoverbindung in der Kälte mit einer Lösung von Natriumpolysulfid, enthaltend 11 kg Schwefel auf 30 kg Schwefelnatrium, vereinigt. Die Stickstoffentwicklung beginnt sofort, und man arbeitet zweckmäßig bei Temperaturen nicht über 10°. Am Schluß der Reaktion wird angesäuert. Das Gemisch der Carbonsäure mit Schwefel wird kalt mittels Soda gelöst und filtriert. Zum Filtrat gibt man 41 kg chloressigsäures Natron und 40 kg Natronlauge, erwärmt auf 80°, filtriert von Unreinigkeiten ab und säuert die Phenylthioglykol-säure aus. (Franz. Pat. 366612 vom 26. Mai 1906. *Kalle & Co.*) *β*

Herstellung von Halogenderivaten der β -Oxyanthrachinone.

Es wurde gefunden, daß β -Oxyanthrachinone, insbesondere 2-Monooxyanthrachinon, Anthraflavinsäure, Flavopurpurin und Isopurpurin sich in wässriger Suspension bromieren lassen, wobei man mit großer Leichtigkeit schon in der Kälte zu Di- und Trisubstitutionsderivaten gelangt. Die Substitution erfolgt hier im Gegensatz zu den nur α -Hydroxylgruppen enthaltenden Oxyanthrachinonen, bei welchen das Halogenatom in die β -Stellung tritt, vorzugsweise in der β -Stellung, und erst nachdem die vorhandenen β -Stellungen besetzt sind, wird die α -Stellung in Angriff genommen. Die entstehenden Bromkörper sind sehr beständig, lassen sich unzersetzt kristallisieren, gehen mit verdünntem Alkali unzersetzt in Lösung und werden aus dieser Lösung mit Säuren gefällt. Beim Sublimieren zersetzen sie sich, und es entweicht freies Halogen. Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure bleibt das Halogen im Kern. Die neuen Bromderivate bilden, insofern sie von färbenden Oxyanthrachinonen abstammen, direkt Farbstoffe, im andern Falle dienen sie als Ausgangsmaterial für neue Farbstoffe. (D. R. P. 175663 vom 10. Dezember 1901. *R. Wedekind & Co., G. m. b. H.*, Ürdingen a. Rh.) *i*

Darstellung von Cyanderivaten des Pyrimidins.

Nach dem Hauptpatent 158591¹⁾ erfolgt die Kondensation von Dicyandiamid mit Malonestern mit Hilfe von alkalischen Mitteln. Es wurde gefunden, daß man eine bessere Ausbeute erhält, wenn man die Kondensation bei höherer Temperatur (etwa 120°) und unter Druck vor sich gehen läßt. Beispielsweise gibt man zu einer Lösung von 46 T. Natrium in 1000 T. Alkohol 85 T. fein gepulvertes Dicyandiamid und 216 T. Diäthylmalonsäureäthylester und erhitzt das Gemisch 8 Std. im geschlossenen Gefäß auf 120°. Nach dem Erkalten löst man den Rückstand im Wasser und fällt das 2-Cyanimino-4,6-dioxy-5-diäthylpyrimidin mit Salzsäure aus. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser schmilzt die Verbindung bei 242°. Sie ist leicht löslich in heißem Wasser, kohlen-sauren und kaustischen Alkalien, schwer löslich in verdünnten Säuren. (D. R. P. 175595 vom 6. Juli 1904; Zus. zum Pat. 158591. *E. Merck*, Darmstadt.) *i*

Darstellung von 5-Dialkyl-2-cyanimino-4,6-diminympyrimidinen.

Es wurde gefunden, daß durch Einwirkung von dialkylierten Malonitrilen auf Dicyandiamid in Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel in glatter Weise bisher unbekannte Pyrimidinderivate entstehen, denen wahrscheinlich die Formel zukommt, worin R ein Alkylradikal bedeutet. Diese neuen Pyrimidinderivate tauschen beim Behandeln mit versetzten Agentien die darin enthaltenen stickstoffhaltigen Substituenten (Imino- oder Cyanamidgruppen) glatt gegen Sauerstoff aus, wobei die bekannten wertvollen dialkylierten Barbitursäuren entstehen. Beispielsweise werden zu einer Lösung von 12 T. Natrium in 500 T. Alkohol 42 T. fein gepulvertes Dicyandiamid und 61 T. Diäthylmalonitril gegeben. Man erhitzt das Gemisch 6 Std. im siedenden Wasserbade. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wird der sirupartige Rückstand in Wasser gelöst und aus der so erhaltenen Lösung das neue Produkt durch Ansäuern mit Salzsäure abgeschieden.

1) Chem.-Ztg. 1905, S. 248.

2) Lieb. Ann. Chem. 1882, S. 222.

Es kristallisiert aus siedendem Wasser in kleinen Nadeln vom Schmp. 270°. Statt auf dem Wasserbade zu erhitzen, kann man auch die Reaktion unter Druck und bei höherer Temperatur ausführen. Die Kondensation vollzieht sich dann glatter und in besserer Ausbeute. (D. R. P. 175588 vom 19. März 1904 und Zus.-Pat. 175589 vom 6. Juli 1904. *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.*) *i*

19. Gärungsgewerbe.

Die chemischen Vorgänge bei der alkoholischen Gärung. III.

E. Buchner und J. Meisenheimer.

Neben dem von den Verf. schon früher nachgewiesenen Auftreten von Milchsäure als Spaltungsprodukt des Zuckers bei der alkoholischen Gärung wurde nun noch das regelmäßige Auftreten geringer Mengen von Essigsäure festgestellt. Zur Klärung der Frage über die Bildung von Glycerin und Bernsteinsäure wurden drei vollständige Versuche mit verschiedenen Unterhefen angestellt; hierbei zeigte sich, daß Bernsteinsäure im Gegensatz zur Gärung mit lebender Hefe bei der zellfreien Gärung nicht entsteht. Glycerin wurde dagegen stets in erheblichen Mengen angetroffen. Von den vielen verschiedenen Annahmen über den Ursprung des Glycerins bei der Zuckergärung ist die am wahrscheinlichsten, daß diese Substanz aus Zucker entsteht, und zwar nicht als direktes Nebenprodukt der Zuckerspaltung in Alkohol und Kohlensäure, sondern durch einen gesonderten Vorgang. Diese Bildung von Glycerin ist von großem Interesse, weil dies ein Schritt auf dem Wege ist, der von den Kohlenhydraten zu den Fetten führt. Die Frage der Zuckerbilanz bei der zellfreien Gärung ist schon von verschiedenen Seiten untersucht worden; die Verf. haben die von *Macfayden, Morris* und *Rowland* angestellten Versuche über das Auftreten von nicht reduzierenden, hochmolekularen Zuckern bei der zellfreien Gärung mit Unterhefe wiederholt. Die Ergebnisse der Versuche mit Hydrolyse zeigten gute Resultate, und zwar wurden Zucker von 2—11 Proz. festgestellt. Die zum Vergleich aufgestellte Zuckerbilanz ohne Hydrolyse ergab wesentlich schlechtere Zahlen. Die Differenz zwischen den gefundenen Zuckerverlusten, d. h. die Menge der durch Salzsäure hydrolysierbaren Polysaccharide, betrug 6—19 Proz. Es ist hierdurch der Nachweis eines aufbauenden Enzymes im Preßsaft aus untergäriger Hefe zahlenmäßig festgelegt. Die schließlich noch angestellten Versuche über das Auftreten höherer Alkohole bei der zellfreien Zuckergärung (Preßsaft untergäriger Bierhefe) ergaben, daß hierbei nur Amylalkohol, und zwar bei weitem weniger als 0,1 Proz. (etwa 0,01 Proz.), gebildet wird. (D. chem. Ges. Ber. 1906, Bd. 39, S. 3201.) *s*

Vergärung von Bierwürze.

Das Verfahren beruht auf der angeblichen Entdeckung, daß bisher die Rolle, welche die Luft bei der Entwicklung der Hefe und die Lüftung bei der Gärung spielt, unrichtig beurteilt worden ist. Der Erfinder will gefunden haben, daß die Luftmenge, welche die Bierwürze beim Erkalten aufnimmt, nicht zu gering, sondern zu groß ist, wenn die gärende Würze durch Rühren in Bewegung gehalten wird. Die Hefenmenge vermehrt sich zu stark und entzieht dem Bier zuviel, so daß es leer schmeckt. Der Erfinder hat ermittelt, daß eine geringere Menge Luft, als von der Würze freiwillig aufgenommen wird, vorteilhafter ist als eine größere Menge, vorausgesetzt, daß die geringere Luftmenge mit der Hefe in solche Berührung gebracht wird, daß der Sauerstoff von der Hefe vollständig verbraucht werden kann, was man durch Rühren der gärenden Würze erreicht. Man läßt zu dem Zwecke die Würze während des ersten Teiles des Erkaltes mit der Luft in Berührung und unterbricht dann die Lüftung. Um dabei ein Vakuum zu vermeiden, wird nach Abschluß der Luft Kohlensäure zugeführt. Man kann auch die Bewegung der Flüssigkeit während der Gärung mittels durchgeleiteter Kohlensäure erzeugen. (D. R. P. 176017 vom 8. Oktober 1903. *L. Nathan, Zürich.*) *i*

Über die Anwendung

von Schwefel und Kaliummetasulfid zur Konservierung des Weines.

W. Kelhofer und P. Huber.

Aus den ausführlichen Arbeiten zur Klärung der Frage, ob in der konservierenden Wirkung zwischen schwefeliger Säure, erhalten durch Verbrennen von Schwefel, und Kaliummetasulfid ein Unterschied obwaltet, ergibt sich, daß in dieser Hinsicht keinerlei Unterschied besteht. Die Umwandlung in aldehydschweflige Säure und die Oxydation zu Schwefelsäure erfolgt in gleicher Weise, ob dem Weine die schweflige Säure in Form von Kaliummetasulfid oder durch Verbrennen von Schwefel beigebracht wird. Der mit Kaliumsulfid behandelte Wein stimmt in seiner Zusammensetzung mit der des eingebrannten Weines insofern überein, als beide den nämlichen Gehalt an freier und gebundener schwefeliger Säure, sowie an Schwefelsäure aufweisen, unterscheiden sich aber natürlich dadurch, daß der erstere infolge der Zufuhr von Kalium einen höheren Aschengehalt zeigt; bei mäßigem Zusatz des Konservierungsmittels beeinflußt derselbe den Aschengehalt jedoch nur sehr unbedeutend. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1906, Bd. 44, S. 625, 642 u. 667.) *s*

Über den Einfluß

der schwefligen Säure auf Entwicklung und Haltbarkeit der Obstweine.

H. Müller.

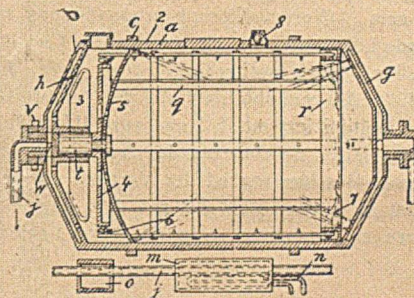
Säurearme Birn- und Apfelsäfte geben wenig haltbare Getränke, verfallen vielmehr leicht schon während der Gärung oder doch bald nachher, selbst bei

richtiger Kellerbehandlung, dem Milchsäurestich. Verf. hat nun bei Flaschen- und auch bei Faßgärungen versucht, diesem Übelstande durch Einbrennen des unvergorenen Mostes mit Schwefel abzuwehren. In der Tat wurden hierdurch gegenüber den Kontrollmosten reinere Gärungen erzielt, um so besser, je früher nach dem Abpressen die Behandlung erfolgte. Mengen von etwa 100 mg schwefeliger Säure auf 1 l zeigten sich dabei fast ebenso wirksam wie größere und beeinträchtigten die Gärung nicht merkbar. In den eingebrannten Obstweinen bleibt, ohne daß die Alkoholmenge vermindert wäre, ein größerer Zuckerrest. Flüchtige Säure bildet sich bedeutend weniger als in den nicht eingebrannten, ebenso Milchsäure; dies stimmt überein mit den Ergebnissen der mikroskopischen Untersuchung, die bei den nicht eingebrannten Weinen große Mengen Milchsäurebakterien ergab, während diese durch das Einbrennen, ebenso wie *Apiculatus*-Hefen, in der Entwicklung beträchtlich gehemmt wurden. Die freie schweflige Säure verschwindet nach dem Einbrennen rasch bis auf wenige Milligramm, die gesamte schweflige Säure bleibt hingegen in ihrer Menge wesentlich unverändert, muß also in gebundener Form, wahrscheinlich als aldehydschweflige Säure, vorhanden sein, die wenigstens in so geringen Mengen nicht als schädlich erachtet werden kann. Immerhin empfiehlt Verf. das Schwefeln der Obstäfte nur da, wo es nach ihrer Beschaffenheit notwendig erscheint. (Zentralbl. Bakteriol. 1906, [II] Bd. 17, S. 11.) *sp*

20. Tierische Stoffe. Gerberei. Leimsiederei.

Gerbmachine mit einer im Gerbfaß umlaufenden Trommel zur Aufnahme der Häute.

Das mit seitlicher Tür und kegelförmigen Stirnwänden *b* versehene Gerbfaß *a* ist in beliebiger Weise drehbar gelagert. Im Innern des Fasses ist eine durchbrochene Trommel *q* angebracht, welche die Form eines aus Reifen und Stangen zusammengesetzten Gitterkorbes besitzt. Die Stangen sind mit Spitzen zum Festhalten der Häute versehen. Die einen Enden der Stangen greifen in eine kreisförmige Rinne *r*, die anderen sind in Ausschnitten einer Platte *s* geführt. In der linken Stirnwand des Gerbfasses ist eine Welle *t* gelagert, welche mittels eines Kettenrades *v* in Umdrehung versetzt wird, wobei die Umdrehungsgeschwindigkeit der Welle *t* erheblich größer als die des Gerbfasses ist. Am Ende der Welle *t* ist eine Scheibe *z* befestigt, welche am Umfang einzelne Rollen *5* trägt. Bei der Drehung der Welle *t* treffen



die Rollen *5* gegen Rollen oder Anschlagstücke *6*, welche mit den Längsstäben des Gitterkorbes *q* verbunden sind, wodurch der Gitterkorb nach rechts verschoben wird. Durch an dem Führungsring *r* befestigte Federn *7* wird der Gitterkorb zurückgedrückt. Infolgedessen erhält der Gitterkorb bei der Umdrehung der Gerbmachine kurze stoßartige Bewegungen in der Längsrichtung. Das Gerbfaß wird im Kreislauf von der Gerbbrühe durchströmt, ist ungefähr zu $\frac{2}{3}$ der Höhe mit Flüssigkeit gefüllt. Die Häute kommen ins Innere des Gitterkorbes und werden durch dessen Bewegung in der Gerbbrühe hin und her bewegt, wobei die Spitzen an den Stangen die Mitnahme der Häute sichern. (D. R. P. 174189 vom 19. August 1903. *Dr. Ch. J. Glasel, Boston.*) *i*

Über die Reindarstellung von Gerbstoffen.

H. Franke.

Verf. bespricht die verschiedenen, zur Verwendung gelangten Verfahren, Fällen der gerbstoffhaltigen Flüssigkeit mit Bleiacetat usw., Extraktion mit alkoholhaltigem Äther, mit Alkohol, mit Wasser, mit Aceton, Reindarstellung der Acetylverbindungen und Verseifen derselben. Vermieden muß werden die Anwendung höherer Temperaturen und die Verwendung alkalisch reagierender Flüssigkeiten. Die Verwendung von Essigäther zum Ausschütteln erwies sich zweckmäßig bei Sumach, Gallen und Quebracho, gab aber bei den übrigen Gerbstoffen wenig befriedigende Resultate. Für die Weiterverarbeitung der Essigäther- und Alkohollösungen hat sich die Ausfällung mit Äther und Petroläther als äußerst zweckmäßig erwiesen. (Pharm. Zentralh. 1906, Bd. 47, S. 795.) *s*

Eine Untersuchung

der Baryum- und Calciumsalze der Gallus-, Protokatechu- und Digallussäure.

H. R. Procter und H. G. Bennett.

Aus dem Verhalten von Baryum- und Calciumhydrat gegen Lösungen der Gallus-, Protokatechu- und Digallussäure sowie des Quebrachogerbstoffs wird gefolgert, daß die Grundlagen der Methode zur Analyse von Gerbstoffen von *Parker* und *Payne*¹⁾ nicht richtig sind, da die durch überschüssiges $\frac{1}{5}$ -Calciumhydroxyd mit Gerbstoffen gebildeten Niederschläge keine bestimmten, sondern je nach der Arbeitsmethode, Konzentration, Temperatur usw. in ihrer Zusammensetzung wechselnde Verbindungen darstellen und durchaus nicht, wie die Methode voraussetzt, unlöslich sind. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1906, Bd. 25, S. 251.) *π*

¹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1904, S. 299.

Extraktion von Gerbmateriale für die Analyse.

F. P. Veitch und H. H. Hurt.

Verf. haben gefunden, daß bei Anwendung eines kontinuierlich wirkenden Extraktionsapparates eine vollständigere Extraktion stattfindet als bei den gewöhnlich benutzten Apparaten von *Weiss, Koch* und *Procter*. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1906, Bd. 28, S. 505.) π

Zur Frage der Gerbmaterialeanalyse.

J. Paeßler.

Verf. spricht sich für die Beibehaltung der Filtermethode mit leicht chromiertem Hautpulver aus. (Ledermarkt-Kollegium 1906, S. 289, 293.) π

Zur Gerbmaterialeanalyse mit gewachsener Tonerde.

H. Wislicenus.

Verf. hat die Vorgänge bei der Gerbmaterialeanalyse mit gewachsener Tonerde weiter erforscht und das Verfahren selbst vervollkommen. (Ledermarkt-Kollegium 1906, S. 316.) π

Über den Gebrauch von chromiertem Hautpulver bei der Analyse der Gerbstoffe.

Ed. Nihoul.

Nach vergleichenden Versuchen mit gewöhnlichem und chromiertem Hautpulver verdient das leicht chromierte *Paeßlersche* Hautpulver bei Verwendung in der Filterlocke den Vorzug vor den übrigen Produkten. (Pourse aux Cuirs de Liège 1906.) π

Chrom und Säure in Einbadbrühen.

F. W. Alden.

Zur schnellen und genügend genauen Bestimmung von Chrom und Säure in Einbadbrühen dient folgende Methode: Eine 2–3 g Chromoxyd enthaltende Menge der Brühe wird abgemessen oder gewogen und auf 500 ccm verdünnt, hiervon 10 ccm in einem Erlenmeyerkolben mit etwa 15 ccm Wasser versetzt und etwa 2 g Natriumperoxyd unter Umschütteln hinzugefügt, zur sicheren Vollendung der Reaktion noch ein- oder zweimal etwas Peroxyd zugegeben, hierauf einige Minuten gekocht, abgekühlt, mit einem Überschuß starker Salzsäure versetzt und mit Natriumthiosulfat in Gegenwart von Jodkalium titriert. Zur Bestimmung der Säure verdünnt man 50 ccm $\frac{1}{2}$ -Normal-Natriumcarbonatlösung zu etwa 150 ccm und läßt in diese kochende Lösung 50 ccm der verdünnten Chrombrühe langsam unter Schütteln einfließen. Nach weiterem Kochen wird die Flüssigkeit abgekühlt, zu 500 ccm aufgefüllt, 200 ccm abfiltriert und mit $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure zurücktitriert. Dies Resultat, multipliziert mit $\frac{5}{2}$ und subtrahiert von 500 ccm gibt den ungefähren Gehalt an Alkali, welcher bei der Ausfällung des Chroms neutralisiert wurde. Zur genauen Bestimmung ist der Versuch mit der so ermittelten Menge $\frac{1}{2}$ -Normal-Carbonat zu wiederholen und aus dem nunmehr gefundenen Betrag der Gehalt an Säure zu berechnen. (Journ. Amer. Leather Chem. Association 1906, Bd. 1, S. 174.) π

Über die Grundlagen der Ledertrocknung.

F. H. Haenlein.

Verf. erläutert, von der absoluten und relativen Feuchtigkeit der Luft bei verschiedenen Temperaturen und Barometerständen ausgehend, die theoretischen Forderungen für eine rationelle Ledertrocknung, für welche es wirtschaftlich am vorteilhaftesten ist, Wärme und Ventilation in passender Verbindung miteinander zu verwenden. Es ist unzweckmäßig, das Leder weiter als bis auf den Wassergehalt des lufttrocknen Leders zu trocknen. Bei lufttrocknem, ungefettetem, lohgarem Leder beträgt der Wassergehalt durchschnittlich 18 Proz., bei gefettetem weniger, während bei Chromledern der Wassergehalt etwa um 6,5 Proz. höher liegt als bei lohgaren. (Ledermarkt-Kollegium 1906, S. 212, 213 und 223.) π

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

Über das Ranzigwerden von Kokosnußöl.

Die Kokosnuß zeigt in verschiedenen Stadien der Reife einen großen Unterschied in Bezug auf den Gehalt an Öl; eine grüne Nuß enthält nur halb so viel Öl als eine vollkommen reife. Dieser Reifungsprozeß setzt sich bis zu einem gewissen Grade auch in der abgepflückten Frucht fort. Die Haltbarkeit des Kokosnußöls ist dieselbe wie die anderer vegetabilischer Fette und Öle. Das im Handel vorkommende Produkt hat einen hohen Säuregehalt und einen üblen Geruch und zerfällt sehr rasch. Die freie Fettsäure und der damit in Verbindung stehende üble Geruch und Geschmack entsteht gewöhnlich in der Copra, bevor das Öl ausgepreßt ist. Das Öl von einer Copraprobe, die in kleine Stücke zerteilt einen Monat lang feuchter Luft ausgesetzt war, nahm an Säuregehalt von 1,5–23,3 Proz. zu. Die Zersetzung im feuchten Zustande und die dadurch hervorgerufene Verderbnis des Fettes der Copra wird durch Schimmelpilze (*Aspergilli*) hervorgerufen, die entweder allein oder mit anderen Bakterien wirken. Eine mäßig hohe Temperatur und ein Wassergehalt von 9–17 Proz. begünstigen diese Schimmelbildung. Bei einem Feuchtigkeitsgrad von 4,76 Proz. bildeten sich keine Bakterien, und es war keine Veränderung im Säuregehalt zu bemerken. Proben, die 23–50 Proz. Wasser enthielten, waren von mehreren Bakterienarten verheert, die in den nichtfetten Bestandteilen der Copra nisteten, aber wenig freie Säure in dem Fett entwickelten. In diesen Proben wurde kein Schimmel gefunden. Die im Handel vorkommende Copra enthält 9–12 Proz. Feuchtigkeit, eine sehr günstige Veranlagung zur Schimmelbildung. Dagegen nützt nur das Trocknen, so daß die

Copra nicht mehr als 5 Proz. Feuchtigkeit enthält, und das rasche Auspressen des Öls, wodurch ein langes Aufbewahren in einer warmen, feuchten Atmosphäre vermieden wird. Dabei hat sich ein Heißluftapparat, entweder rotierend oder stationär, am besten bewährt. Zweckmäßig ist auch eine Verbindung von Zentrifugen mit Heißlufttrocknung, vorausgesetzt, daß man für das Nebenprodukt »Kokosnußmilch« eine Verwertung findet. Vakuum-Trocknung eignet sich zur Behandlung der Kokosnüsse bei der Ölfabrikation nicht. Eine Probe reines Öl, dem 1 Proz. »Latic« und 1 Proz. Wasser zugesetzt wurde, nahm an Säure von 0,10–6,83 Proz. zu, als es eine Woche lang in einem Incubator der Schimmelbildung ausgesetzt war. Neben der Bildung von freier Säure durch Pilze und der Zersetzung des Eiweißes durch Bakterien, feuchte Copra und unreines Öl kommt noch ein anderer Faktor bei der Veränderung des Kokosnußöls in Betracht. Manche Proben entwickeln beim längeren Stehen einen schwachen, aber wahrnehmbaren herben Geruch und Geschmack ohne merkliche Säurezunahme. Solche Öle geben mit *Schiffs* Aldehydreagens eine blaue Färbung, reduzieren das Silbernitrat in *Bechis* Probe und besitzen die Eigenschaft, Jod aus Jodkalium zu entwickeln. Dieser Prozeß ist eine direkte Oxydation durch die Luft und hängt in erster Linie von der Größe der Oberfläche an der Luft ab. Die Einwirkung von Luft und Licht auf Kokosnußöl ist im Verhältnis geringfügig im Vergleich zu der durch Schimmel hervorgerufenen Wirkung und kann größtenteils dadurch verhindert werden, daß die Gefäße so viel als möglich bis zum Rande gefüllt bleiben, so daß die der Luft ausgesetzte Oberfläche nicht so ausgedehnt erscheint. (Americ. Soap. Journ. vom 15. 9. 1906.) π

Über Palmölkernseifen und ihre Kalkulation.

R. F.

Zunächst muß man bei der Herstellung der Palmölkernseifen die Reinigung des Palmöls vornehmen. Dies geschieht nach Verf. am besten, indem man das rohe Palmöl schmilzt, es über Nacht absitzen läßt, am andern Morgen vorsichtig von dem Bodensatz abhebt und es in einen Bleichbottich bringt. Das Bleichen nimmt man am besten mittels Säure oder des *Körtingschen* Luftstrahlapparates vor. Das Fleichen mittels Feuer ist nicht zu empfehlen. Als Ansatz zur Seifenbereitung gibt Verf. 2000 kg gebleichtes Palmöl, 1400 kg 30-grad. Ätznatronlauge an; derselbe ergibt 3200 kg Palmölkernseife, die als versandfähige Seife auf 47,65 M für 100 kg (5 M für 100 kg als Unkosten gerechnet) zu stehen kommt. Durch Zusatz von billigeren Ölen, wozu man am besten vegetabilische nimmt, ist der Preis für versandfähige Seife auf 45,90 M für 100 kg zu reduzieren. Als Ansatz gibt Verf. hierfür an: 1200 kg gebleichtes Palmöl, 400 kg gebleichtes oder ungebleichtes Maisöl, 400 kg Palmkernöl und 1400 kg Ätznatronlauge von 30° Bé. Man erhält bei diesem Ansatz 3120 kg Palmölkernseife. Die Verseifung nimmt Verf. wie folgt vor: Zu dem Fettansatz gibt man soviel 30-grad. Ätznatronlauge, als dem 4. oder 5. Teil der berechneten Menge entsprechen würde. Dann setzt man soviel Wasser zu, bis ein klarer Leim entsteht. Man regelt die weitere Zugabe der stärkeren Ätznatronlauge so, daß eine Trennung der Seife nicht eintreten kann. Ist die berechnete Menge der Lauge hinzugegeben, so wird der Leim auf merklichen Stich abgerichtet. Man salzt den Leim aus, läßt den Kern über Nacht absitzen und entfernt hierauf die Unterlauge. Man zieht den Kern mit 2–3 gradiger Ätznatronlauge zu einem Leim zusammen und salzt nochmals aus. Nach dem nochmaligen Absitzen des Kerns entfernt man die Unterlauge von neuem. Man schleift nun den Kern mit 2–3 gradiger Ätznatronlauge soweit zusammen, bis derselbe vollständig flüssig geworden ist, und die Unterlauge anfängt, beim Werfen Blasen zu zeigen. Nun ist das Sieden beendet, und man kann die Seifen nach 1–2-stünd. Ruhe in die Form bringen. Da bekanntlich das Palmöl, wie es zur Verarbeitung gelangt, 20–30 Proz. freie Fettsäuren enthält, kann man diese zuvor durch kohlen-saure Lauge verseifen. Die Ersparnis beträgt bei 30 Proz. freier Fettsäure im Palmöl nach Verf. 0,40 M für 100 kg versandfähige Palmölkernseife. (Seifenfabrikant 1906, Bd. 26, S. 950.) ρ

Zur Bestimmung der Fettsäuren in der Seife.

J. Davidsohn und G. Weber.

Die Verf. empfehlen für technische Bestimmungen das folgende Verfahren: Eine tiefe Porzellanschale von 12–13 cm Durchmesser, die mit einem Glasstabe versehen ist, wird mit einigen Stücken Ceresin oder Paraffin beschickt, auf der Handwage abgewogen, darauf werden 50 g der in kleinere Stücke geschnittenen Seife in derselben Schale abgewogen und nach Zusatz von etwa 200 ccm Wasser unter Umrühren mit dem Glasstabe gekocht, bis die Seife sich vollständig gelöst hat, nötigenfalls gibt man noch 50–70 ccm Wasser hinzu. Zu der heißen Seifenlösung wird jetzt verdünnte Salzsäure im Überschuß zugegeben, wodurch die Fettsäuren sich abscheiden und sich mit dem geschmolzenen Paraffin innig vermengen. Mit kleiner Flamme wird dann so lange erwärmt, bis die Fettmasse (d. h., die freien Fettsäuren und Paraffin) klar geworden ist. Darauf wird die Schale an einem kühlen Orte stehen gelassen; die Fettmasse erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Kuchen, der mit dem Glasstabe durchlocht wird. Die saure Flüssigkeit wird abgegossen, der Kuchen einige Male mit Wasser ausgewaschen, die Schale samt Inhalt im Trockenschrank bei 105° C. etwa eine halbe Stunde getrocknet und gewogen. (Nach einges. Sonderabdruck aus dem Organ für den Öl- und Fetthandel.) π

Gewinnung von in verdünnten Alkalilauge leicht löslichen harzartigen Produkten aus Harzölen.

In ähnlicher Weise wie im Hauptpatent Nr. 163446¹⁾ für Buchenholzteeer und in dem Zus.-Pat. 171379²⁾ für Birkenholzteeer angegeben, liefern auch die Harzöle,

1) Chem.-Ztg. 1905, S. 1191.

2) Chem.-Ztg. Repert. 1906, S. 226.

einschließlich der beim Schmelzen fossiler Harze entstehenden öligen Destillate, wie z. B. Kopalöle, insbesondere die schweren Harzöle, bei Behandlung mit Luft, Sauerstoff oder ozonisierter Luft in der Wärme feste, in verdünnten Alkalien leicht lösliche Produkte, welche ihrer hellen Farbe und harzartigen Beschaffenheit wegen noch umfangreicherer Verwendung fähig sind, als die obengenannten Produkte. Außerdem destillieren bei dieser Behandlungsweise leicht kondensierbare, wässrige und ölarartige Körper in größerer Menge über, welche ein aus zwei Schichten, einer öligen und einer wässrigen, bestehendes Destillat liefern. Auch diese Destillate, insbesondere der ölige Teil, sind mannigfacher Verwendung, z. B. zu medizinischen und technischen Zwecken, als Ersatzmittel für Terpentin usw. fähig. Beispielsweise werden 100 Teile gewöhnliches dickes Harzöl allmählich unter Durchleiten eines kräftigen Luftstroms in einem Destillationsgefäß mit Vorlage bis auf 165° erhitzt. Hierbei verbleiben 54 1/2 Teile eines festen Harzes von rötlicher Farbe im Destillationsgefäß. Das Produkt schmilzt bei 60°, besitzt die Eigenschaften einer Harzsäure und löst sich leicht in verdünntem Ammoniak, verdünnter Alkalilauge sowie heißem Alkohol. In kaltem Benzin ist es nahezu unlöslich. Gleichzeitig werden 40 Teile gelbes, dickflüssiges Öl im Destillat erhalten. (D. R. P. 175633 vom 21. März 1905; Zus. zum Pat. 163446. *Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M.*)

22. Faserstoffe. Zellulose. Papier. Plastische Massen.

Naturkornschmierseife für die Textilindustrie.

W. Eberg.

Als Fettansätze werden zu den Naturkornschmierseifen für die Textilindustrie meist Talg, talgartige Fette, Knochenfett, Palmöl, Olein, teilweise auch etwas Kottonöl, Erdnußöl und andere derartige Öle bei genügender Billigkeit verwendet. Im Sommer benutzt man mehr harte Fette und weniger flüssige Fette und Öle als im Winter. Verarbeitet man 50-grädige Ätzkalilauge, so wird man nach Verf. dann im Sommer wie im Winter stets die geeignete Siedelauge erzielen, wenn man auf 100 kg dieser Lauge 25 kg 97/98-proz. Pottasche zur Reduzierung des hohen Kaustizitätsverhältnisses anwendet. Olein und Talg bilden bei diesen Textilseifen die Grundlage des Ansatzes, und ist nach Verf. ein guter Sommeransatz folgender: 650 kg Talg, 200 kg Knochenfett, 150 kg rohes Palmöl, 800 kg gutes Sapon.- oder Destill.-Olein, 200 kg Kottonöl oder Erdnußöl. Für die kältere Jahreszeit kann man 250 kg Olein mehr verwenden, und dafür 250 kg von den stearinhaltigen Fetten weglassen. Arbeitet man mit Dampf, so gibt man den Fettansatz zuerst in den Kessel und verseift nach und nach unter Zugabe der Lauge. Beim Sieden mit Feuer bringt man am besten erst die notwendige Menge Kalilauge im Kessel zum Sieden und setzt dann das Olein und die übrigen Fette abteilungsweise hinzu. Als letztes Fett gibt man das Palmöl hinzu. Hat man eine richtig abgerichtete Seife im Kessel, so setzt man am nächsten Tage nach genügender Abkühlung 10–20 Proz. 13-grädige Chlorkaliumlösung, auf den Fettansatz gerechnet, hinzu, worauf eine nochmalige Abrichtung auf ziemlich gute Blume erfolgen muß. Die Abrichtung darf nicht zu stark sein, da man sonst leicht federiges Korn erhält. Sind Talg, Olein und Kottonöl teuer, so kann man nach Verf. auch geringere Zusätze nehmen. Leimfette sind jedoch weniger zu empfehlen und können höchstens in kleinem Prozentsatz Verwendung finden. 1 T. Seife soll in 9 T. Wasser gelöst noch eine ziemlich dickflüssige Schichtmasse ergeben. Eine Seife, die erst nach längerem Kochen sich löst, zeigt meistens eine mangelhafte Verseifung, besonders ist dieses der Fall, wenn glasige, fettartige Klümpchen in der Lösung herumschwimmen. Die Lösungen sollen gleichmäßig transparent und klar sein, und müssen erkaltet eine ziemlich gallertartige Leimseife bilden. Zur Kornbildung genügt ein trockener, frostfreier Raum von 12–18° C. Temperatur. (Seifensieder-Ztg. 1906, Bd. 33, S. 860.)

Verfahren zum Entfärben von Textilfasern.

Rongalit C für sich oder in Verbindung mit Hydrosulfid NF, Hyraldit A besitzt bekanntlich in der Wärme ein großes Reduktionsvermögen, während es in der Kälte fast indifferent ist. Diese Eigentümlichkeit hat in der Kunstwollindustrie Beachtung gefunden, indem die gefärbten Lumpen entfärbt werden. Hierbei haben sich viele Übelstände gezeigt. Die neutralen Lösungen obiger Körper sind selbst bei Kochtemperatur zu wenig wirksam, sodaß man gezwungen ist, sauer zu arbeiten. Hierbei wiederum treten wegen der großen Empfindlichkeit der Formaldehydsulfoxylate gegen Säuren Zersetzungsprodukte unter Abscheidung von Schwefel ein, und die Kunstwolle behält einen unangenehmen Geruch. Alle diese Übelstände werden durch Verwendung des wenig löslichen, basischen Zinksalzes der Formaldehydsulfoxylsäure, wie solches nach dem franz. Pat. 350607 und dessen 2. Zusatz 4949 vom 24. Juni 1905¹⁾ erhalten wird, behoben. In Gegenwart von Säuren zerstört dasselbe in der Wärme außerordentlich rasch die Farbstoffe, ohne daß sonstige Nachteile eintreten. Von den Säuren eignen sich am besten Essigsäure, Schwefelsäure und in besonderem Maße Ameisensäure. Beispielsweise geht man mit 100 kg gefärbter Kunstwolle in ein Bad ein, welches 3 kg Zinkformaldehydsulfoxylat und 3–5 kg Ameisensäure enthält, treibt langsam zum Kochen und hält hierbei solange, bis die Flüssigkeit Indigkarminlösung nicht mehr reduziert, was im allgemeinen nach 10 Min. der Fall sein wird. Oder man bringt 5 kg Zinksalz in 100 l Wasser, fügt Schwefelsäure hinzu, bis das Salz gelöst ist und schwach saure Reaktion sich zeigt, und gibt nun die zu

¹⁾ Chem.-Ztg. 1905, S. 752, 1149.

entfärbende Ware hinzu. Derartige Bäder können unter teilweiser Erneuerung des Zinksalzes für mehrere Operationen Verwendung finden. (Franz. Pat. 366701 vom 30. Mai 1906. *Badische Anilin- und Soda-Fabrik.*)

Bleichen von Textilfasern, Gespinnsten und Geweben.

Man bringt das Bleichgut in einen luftdicht schließenden Kasten und leitet zuerst kurze Zeit Chlorgas mit Wasserdampf gemischt und dann Chlorgas allein hindurch. Dieses durchdringt das Bleichgut und verursacht dessen Bleichung. Darauf wird das überschüssige Chlorgas entfernt und gelüftet, worauf durch den wieder geschlossenen Kasten Wasserstoffgas oder ein anderes Chlor absorbierendes Gas unter gleichzeitiger Zuführung von feuchter Luft geleitet wird. Gewebe werden ebenso behandelt wie Gespinnste, nur sind größere Bleichkästen erforderlich. (D. R. P. 176089 vom 22. Dezember 1904. *H. Zeitschmer, M.-Gladbach.*)

Behandlung von Seide mit Metallsalzen und mit Eiweißstoffen. Der Inhalt dieses Patentes ist im wesentlichen gebracht durch das Ver. St. Amer. Pat. 792218¹⁾. (D. R. P. 175347 vom 7. Juni 1905. *Jochen Silk Weighting Company, New York.*)

Darstellung zelluloidähnlicher Massen.

Das Verfahren besteht darin, daß man die Alkylacetverbindungen derjenigen drei- und mehrfach chlorierten Aniline, in welchen beide Orthostellungen zur Aminogruppe durch Chlor besetzt sind, mit Ausnahme des *s*-Methylacetetrachloranilids und des Benzylacetpentachloranilids, mit Nitrocellulose in bekannter Weise verarbeitet. Beispielsweise werden 35 Gew.-T. *s*-Methylacettrichloranilid mit 100 Gew.-T. Nitrocellulose unter Zusatz von Alkohol gemischt und in bekannter Weise weiter behandelt. (D. R. P. 176474 vom 26. Juli 1905. *Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.*)

Gewinnung von zelluloidähnlichen Produkten.

Im Hauptpatent 363846 vom 5. März 1906 wurde eine Anzahl von Körpern, Derivate der Acetylmonoalkylpolychloraniline, beschrieben, welche sich als Ersatz des Kampfers bei der Zelluloidfabrikation eignen. Es wurde gemäß vorliegendem Zusatzpatent gefunden, daß unter den im Patent vom 14. April 1906 erwähnten Benzoylderivaten ein einziges, das sym. Methylbenzoyltrichloranilid, die für einen Ersatz des Kampfers erforderlichen Eigensaiten besitzt; alle anderen Verbindungen sind nicht löslich genug und ungeeignet. Während also die Methylverbindung zu gedachtem Zwecke weit brauchbarer ist, als die Äthylverbindung, ist das Verhältnis unter den Acetylverbindungen gerade umgekehrt, d. h., die Äthylverbindungen verhalten sich weit günstiger, als die Methylverbindungen, eine Erscheinung, die mit der Anomalie der Schmelzpunkte zusammentrifft, daß Äthylbenzoyltrichloranilid höher schmilzt (127–128°) als Methylbenzoyltrichloranilid (96–97°). Nach dem Beispiel der Patentschrift werden 30 kg sym. Methylbenzoyltrichloranilid und 100 kg Nitrocellulose unter Zusatz von Alkohol gemischt und in bekannter Weise weiterverarbeitet. (Zus. zum franz. Pat. 363846 vom 16. Mai 1906. *Badische Anilin- und Soda-Fabrik.*)

23. Farbstoffe und Körperfarben.

Über Azofarbstoffe aus der Pyridinreihe.

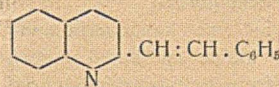
R. Baumert.

Azofarbstoffe, in denen der Pyridinring enthalten ist, sind bis jetzt nicht bekannt. Durch Diazotieren von *p*-Amido- γ -stilbazol und *p*-Amido- α -stilbazol und Kuppeln mit Phenolen und Aminen gelang es dem Verf., eine ganze Reihe solcher zu erhalten. Von anderen Farbstoffklassen enthalten die Chinolin- und Acridin-farbstoffe den Pyridinring, der hier unzweifelhaft als chromophore Gruppe fungiert; auch hier wird durch den Eintritt der chromophoren Gruppe NH₂ zunächst die gelbe Farbe erzeugt. Der Eintritt des als Chromophor wirkenden Pyridinringes in den betreffenden Benzolazofarbstoff verdunkelt dessen Tönung wesentlich. Bei den sich vom α - und γ -Stilbazol ableitenden Farbstoffen waren erstere im allgemeinen etwas dunkler gefärbt. Auch das *p*-Nitro- γ -stilbazol wurde dargestellt und in die Amidoverbindung übergeführt. (D. chem. Ges. Ber. 1906, Bd. 39, S. 2971.)

Über die Färbereigenschaften der Kondensationsprodukte von Chinaldin mit Aldehyden.

E. Noeltling und E. Witte.

Das aus Chinaldin und Benzaldehyd entstehende Benzalchinaldin:



besitzt an sich schon färbende Eigenschaften. Auf tannierter Baumwolle erhält man mit 3 Proz. des Chlorhydrates ein intensives Gelb; Wolle und Seide werden nur schwach angefärbt. Die Einführung einer Amidogruppe in das Benzalchinaldin erhöht die färbenden Eigenschaften bedeutend. Es werden dann noch eine Anzahl Lacke beschrieben, die gegen Seifen recht beständig sind. (D. chem. Ges. Ber. 1906, Bd. 39, S. 2749.)

Darstellung von Anthracenderivaten.

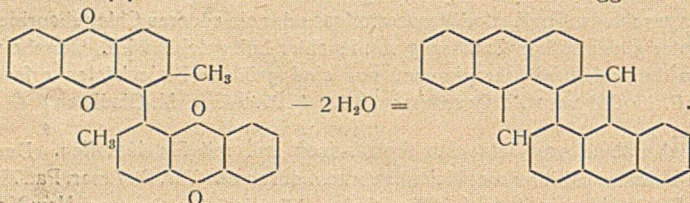
Diese neuen Anthracenderivate stellt man dar durch Behandeln von *o*-substituiertem 4-Halogen-1-amidoanthrachinon mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure, mit einem Phenol bei nachfolgender Sulfierung. Es sind kristallinische, im nicht sulfierten Zustande in Alkali unlösliche Körper, die in Form ihrer Sulfosalze Wolle im sauren Bade in blauen Tönen anfärben. Z. B. ent-

¹⁾ Chem.-Ztg. 1905, S. 731.

stehen bei dieser Behandlung aus 4-Chlor-1-amido-2-methylantrachinon blaue, kristallinische Verbindungen obiger Eigenschaften. (V. St. Amer. Pat. 831002 vom 11. September 1906. *M. H. Ister*, Mannheim, und *Badische Anilin- und Soda-Fabrik*, Ludwigshafen a. Rh.)

Darstellung neuer Anthracenverbindungen.

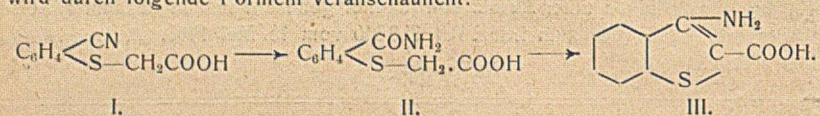
Im Hauptpatente Nr. 357239¹⁾ sind neue Anthracenderivate beschrieben worden, welche durch Erhitzen von 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl für sich oder in Gegenwart wasserentziehender Mittel erhalten werden. Die infolge ungenauen Druckes im Hauptpatente mißverständliche Formel sei hier richtiggestellt:



Im vorliegenden Zusatze werden nun Küpenfarbstoffe von röterem Tone beschrieben. Man erhält sie durch Einwirkung von Halogenen oder Halogene abgebenden Mitteln auf die Farbstoffe des Hauptpatentes. Die neuen Farbstoffe unterscheiden sich äußerlich kaum von den Ausgangsmaterialien, geben kirschrote Küpen und färben ungebeizte Baumwolle in lebhaft blauroten Tönen an, die beim Waschen in ein glänzendes Orangerot übergehen. Nach Beispiel I werden 10 kg des nach Beispiel VII und IX des Hauptpatentes erhaltenen Produktes mit 100 kg Nitrobenzol innig gemischt und bei gewöhnlicher Temperatur mit 7 kg Sulfurylchlorid versetzt. Man erhitzt 3 Std. auf 60–70°, läßt erkalten, verdünnt mit 100 l Alkohol, filtriert und wäscht mit Alkohol bzw. Wasser nach. Aus Nitrobenzol kristallisiert der neue Farbstoff in kleinen braunroten Nadeln, welche in Wasser und Alkalien unlöslich, in Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe löslich sind. Die Chlorierung kann nach Beispiel II auch direkt durch Einleiten von Chlor während $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$ Std. erfolgen, wobei die anfangs braungelbe Färbung der Flüssigkeit nach orangerot umschlägt. Die Aufarbeitung erfolgt wie im Beispiel I angegeben ist. (I. Zusatz vom 7. Mai 1906 zum franz. Pat. 357239. *Badische Anilin- und Soda-Fabrik*.)

Darstellung von Derivaten des Thionaphtens.

Läßt man Chloressigsäure auf *o*-Amidothiophenol einwirken, so bildet sich bekanntlich *o*-Amidophenylthioglykolsäure, die durch Anhydrierung in $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{N}-\text{CO} \\ | \\ \text{S}-\text{CH}_2 \end{matrix}$ übergeht. Durch Verseifung des Anhydrids mittels verdünnter Alkalien, Diazotierung des erhaltenen Amidokörpers, Zersetzung mittels Kupfercyanürs erhält man *o*-Cyanphenylthioglykolsäure und daraus durch Verseifung α -Aminothiophen-carbonsäure. Der Reaktionsverlauf wird durch folgende Formeln veranschaulicht:



Es gelingt, das Amid (II) zu isolieren, wenn man zur Verseifung Schwefelsäure anwendet. Die Überführung dieser Zwischenprodukte in Aminothiophen-carbonsäure gelingt am besten mittels Alkalien. Das Natriumsalz der Carbonsäure scheidet sich aus alkalischen Lösungen fast vollständig in Form silberglänzender Lamellen ab. Die freie Säure bildet farblose, unter Abspaltung von Kohlen-säure schmelzende Nadeln. Beim Kochen der Carbonsäure, sowie des Aminothiophen selbst mit anorganischen Säuren entsteht Oxythionaphten unter Ammoniak- bzw. Kohlensäureentwicklung. Zur Erläuterung dient folgendes Beispiel: Die 14 kg Natriumnitrit entsprechende, in üblicher Weise aus Aminothioglykolsäure erhaltene Diazoverbindung wird unter gutem Umrühren in eine aus 50 kg Kupfervitriol und 55 kg Cyankalium erhaltene Kupfercyanürlösung eingetragen. Die reine Cyanverbindung schmilzt bei 142° C.; 10 kg dieser Verbindung werden bei gewöhnlicher Temperatur mit 30 kg einer 20-proz. Natron-lauge vermischt und dann auf 60–70° erwärmt. Die alsbald ausfallenden Kristalle werden filtriert, mit Wasser gelöst und am Rückflußkühler mit verdünnter Schwefel-säure bis zum Aufhören der Ammoniak- bzw. Kohlensäureabspaltung erhitzt. Beim Erkalten kristallisiert α -Oxythionaphten aus, das sich durch Oxydation leicht in den unter dem Namen α -Thioindigorot²⁾ bekannten Farbstoff überführen läßt. (Franz. Pat. 366611 vom 26. Mai 1906. *Kalle & Co.*)

Darstellung der Leukoverbindung des Thioindigorots.

Thioindigorot (Franz. Pat. 359399²⁾) läßt sich in eine Leukoverbindung überführen, welche mit Alkalien wasserlösliche, kleine weiße Lamellen bildende Salze liefert. Die durch Säuren erhaltene freie Leukoverbindung ist in Wasser schwer löslich und oxydiert sich an der Luft nur sehr langsam zum Farbstoff. Die Beständigkeit der Leukoverbindung gestattet ihre fabrikmäßige Darstellung und Verwendung in der Färberei usw. Zur Darstellung werden 5 kg der 30-proz. Farbstoffpaste mit Hydrosulfittlösung (300 g NaHSO₂) und 2,5 l Natron-lauge (40° Bé) möglichst unter Luftausschluß vermischt und auf 60–70° C. bis zu vollständiger Reduktion erwärmt. Durch Eingießen der Mischung in verdünnte Säure erhält man die freie Leukoverbindung, welche filtriert und in Pasten- bzw. Pulverform gebracht wird. Zweckmäßig gibt man zum Reduktionsmittel noch 150 g Traubenzucker. Nach Beisp. II löst man 19,4 kg Thioindoxylcarbonsäure

(α -Oxythionaphtencarbonsäure) in 1000 l Wasser unter Zusatz von 60 kg Natron-lauge 40° Bé, fügt 14,8 kg Thionindigorot hinzu und erhitzt 1 Std. auf 130° C. Die Abscheidung der Leukoverbindung erfolgt sonst wie vorher. (Franz. Pat. 366613 vom 26. Mai 1906. *Kalle & Co.*)

25. Eisen.

Eisen und Calcium.

O. P. Watts.

Aus den Versuchen des Verf. geht klar hervor, daß Eisen und Calcium keine Legierungen bilden. Man kann bei der Reduktion von Kohlenoxyden den Kohlenstoff in geschmolzene Metalle, die einen Zusatz von Calcium erhalten haben, einführen. Dagegen läßt sich Calcium für die technische Verwendung zur Entfernung von Phosphor aus Eisen nicht verwenden. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1906, Bd. 28, S. 1152.)

Abscheidung von Verunreinigungen aus Metall-, besonders Eisenbädern.

Nach dem Hauptpatent 165492¹⁾ werden Roheisenbäder durch Einführung von Calcium oder Calciumlegierungen entphosphort, indem der Phosphor oder die Phosphide an Calcium gebunden und mit ihm zum Aufsteigen im Bade gebracht werden. Es ist nun gefunden worden, daß diese Reaktion noch einer weiteren Verwendung fähig ist, um diejenigen Schlacken, welche sich besonders im flüssigen schmiedbaren Eisen in feiner Emulsion befinden und schwer zur Abscheidung zu bringen sind, zu entfernen. Diese Schlacken bestehen im allgemeinen aus Eisen- und Manganoxiden mit einem wechselnden Gehalt an Kieselsäure. Zur Ausführung des Verfahrens wird den Bädern, welche Frischschlackenreste, Eisenphosphide, Sulfide und dergl. enthalten, so lange sie sich in Ofen-gießpfannen oder Mischern befinden, metallisches Calcium oder eine Legierung von Calcium und Aluminium zugesetzt, worauf dem Metallbad zur Entmischung genügende Ruhe gelassen wird, bevor es weiter zum Gusse verwendet wird. Man kann auch das Calcium mittels Elektrolyse einführen, indem das Metallbad die Kathode und kalkbaische, über dem Metall befindliche Schlackenbäder den Elektrolyt darstellen. Dabei wird gleichzeitig die Abscheidung der suspendierten Schlackenreste aus dem Metall durch Ionisierung der Bäder befördert. (D. R. P. 175814 vom 17. Januar 1904; Zus. zum Pat. 165492. *W. Mathesius*, Berlin.)

Vergleich zwischen Hochöfen mit engem und weitem Gestell in Längshytta.

J. A. Lefler.

Von zwei ihrem Profil nach ganz gleichen schwedischen Holzkohlen-Hochöfen wurde der eine nach den Angaben von *Dr. H. Tholander* in der Weise umgebaut, daß der Kohlensack um 1,6 m nach hinten verlängert und daß die Höhe vom Boden bis zum Kohlensack im gleichen Maße verringert wurde. Der Durchmesser des Kohlensackes wurde von 2,8 m auf 3 m und der Gestelldurchmesser von 1,34 m auf 1,7 m erhöht. Durch die erwähnten Veränderungen erhöhte sich der nutzbare Inhalt von 664 auf 805 hl, d. h. um 21,2 Proz. Außerdem wurden bei der neuen Zustellung 6 Formen vorgesehen, gegen 4 bei dem alten Ofen, und das Gestell mit Chamotteziegeln ausgemauert, während es bei dem anderen Ofen aus Masse bestand. Die Ergebnisse hat Verf. in Tabellenform zusammengestellt. Man kann daraus schließen, daß die technischen Resultate, was den Kohlenverbrauch anbelangt, in beiden Öfen die gleichen waren; dagegen machte sich ein bedeutender Unterschied insofern bemerkbar, als der neue Ofen weniger unter dem Hängen der Gichten und unreinen Ofengang zu leiden hatte, weshalb man ein gleichmäßigeres und für den Bessemerprozeß geeigneteres Roheisen erhielt. Die Schlacke war bei beiden Öfen dieselbe, desgleichen die Zusammensetzung des erhaltenen Roheisens (0,9–1 Proz. Silicium und 2,5–3 Proz. Mangan.) (Bihang till Jernkontorets Annaler 1906, S. 333.)

Anwendung von sauren Böden beim Hochofen.

Vor etwa 10 Jahren hat die Firma *Eduard Susewind & Co.* in Sayn an Stelle der bis dahin allgemein üblichen basischen Zustellung des Hochofenbodens einen sauren Stein hierfür eingeführt, mit welchem auf verschiedenen Werken gute Resultate erzielt wurden. Die Ergebnisse waren so günstig, daß der unversehrt gebliebene saure Teil des Bodens bei der Neuzustellung des Hochofens einfach liegen bleiben konnte. (Stahl u. Eisen 1906, Bd. 26, S. 1191.)

Abnahme des Eisengehaltes der Erze vom Oberen See.

Die Eisengehaltabnahme rührt einestheils von der Ausbeutung neuer, ärmerer Lagerstätten her, andererseits von dem Sinken des Eisengehaltes der bisher bekannten Erze. Von den in Betracht kommenden 91 Marken weisen 23 eine Zunahme im Mittel um 1,16 Proz. Eisen und 68 eine durchschnittliche Abnahme um 1,36 Proz. Eisen auf, insgesamt also eine Abnahme von 0,92 Proz. Eisen. (Stahl u. Eisen 1906, Bd. 26, S. 961.)

Geschichte der Eisenindustrie in Wales. *L. Beck.* (Stahl u. Eisen 1906, Bd. 26, S. 861, 932, 1123.)

Die Herstellung von Roheisen im elektrischen Ofen. *F. Cirkel.* (Stahl u. Eisen 1906, Bd. 26, S. 868.)

Über den inneren Aufbau gehärteten und angelassenen Werkzeugstahls. *E. Heyn und O. Faur.* (Stahl u. Eisen 1906, Bd. 26, S. 915, 991.)

¹⁾ Chem.-Ztg. 1905, S. 1283.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1906, S. 44.

²⁾ Chem.-Ztg. 1906, S. 335.