Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 7. November 1906. (Supplement zur „Chemiker-Zeitung" Nr. 89.) Nr. 42. 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.

Beiträge zur Titration der Phosphorsäure.

L. Schucht.

Es wird gezeigt, daß bei der Titration einer Superphosphatlösung mit $\frac{n}{2}$-Lauge die Konzentration der Lösung das Resultat beeinflußt, daß ferner auch die Verwendung von $\frac{n}{10}$- sowie $\frac{n}{2}$-Lauge Unterschiede ergaben. Um in nach der Oxalatmethode vorbereiteten Superphosphatlösungen die Phosphorsäure voll austitrieren zu können, wurde der Lösung Kochsalz in reinster Form zugesetzt — unreines alkalisch reagierendes Salz wirkt natürlich schädlich ein. Man erhält hierbei in 40 ccm 4n-Lösung sofort nach Zusatz eines Tropfens $\frac{n}{2}$-Säure starke Rotfärbung, die beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet; jedenfalls genügt zur Neutralisation eine Spur Säure, die vernachlässigt werden kann. Außerdem verhindern die in der Superphosphatlösung vorhandenen gelösten Salze eine so weitgehende Dissoziation des Kochsalzes, wie in reinem Wasser, worauf doch die alkalische Wirkung beruht, und wirken so entgegen. Um Bedenken gegen diese Titrationsweise zu zerstreuen, beweist Verf. noch mathematisch, daß der NaCl-Zusatz die Titration der H_3PO_4, wie jeder schwächeren Säure, erleichtert, weil er die H-Ionenabspaltung begünstigt. (Ztschr. angew. Chem. 1906, Bd. 19, S. 1708.) *z*

Eine neue Methode zur Trennung von Antimon und Zinn.

A. Czerwek.

Läßt man auf eine Legierung von Antimon und Zinn Salpetersäure von 1,21 spez. Gew. und Weinsäure bei 40—50° einwirken, so tritt vollständige Lösung der beiden Metalle ein, und auch beim Erhitzen bis zum Kochen scheidet sich das Zinn nicht ab; dagegen kann das letztere mittels Phosphorsäure quantitativ aus der kochend heißen Lösung niedergeschlagen werden. Handelt es sich um die quantitative Bestimmung von Antimon und Zinn in einer Legierung, so werden 0,5 g Substanz mit einer auf 40—50° erwärmten Lösung, welche aus 6 g Weinsäure und je 15 ccm Salpetersäure von 1,42 spez. Gew. und Wasser besteht, behandelt. Die erhaltene Lösung erhitzt man rasch zum Kochen, fügt hierauf unter Umschütteln 5—30 Tropfen Phosphorsäure von 1,3 spez. Gewicht und etwa 300 ccm kochend heißes Wasser hinzu. Nachdem sich der Niederschlag bei Wasserbadwärme abgesetzt hat, wird filtriert und mit heißem, ammoniumnitrathaltigem Wasser ausgewaschen. Den Niederschlag bringt man noch feucht, möglichst vollständig, in ein Becherglas, löst die noch am Filter hängenden Reste in warmem Schwefelammonium und gibt diese Lösung zu der Hauptmenge Zinnsäure. Ist die gesamte Zinnsäure durch Erwärmen in Lösung gebracht, so wird nach erfolgter Abkühlung mit einer beträchtlichen Menge Wasser verdünnt und das Zinn mit Schwefelsäure gefällt. Das Gefäß mit dem Niederschlage läßt man einige Zeit im Wasserbade stehen, filtriert alsdann und wäscht mit heißem, ammoniumnitrathaltigen Wasser aus. Filter und Zinnsulfid werden getrennt erhitzt, hierauf mit Salpetersäure oxydiert und als Zinndioxyd gewogen. Das Filtrat, welches das Antimon enthält, neutralisiert man mit Ammoniak, setzt Schwefelammonium hinzu und säuert nach erfolgtem Erwärmen mit Essigsäure an. Das abgeschiedene Antimonsulfid wird noch warm filtriert, nach dem Auswaschen in Schwefelammonium gelöst, eingedampft und nach der Oxydation mit rauchender Salpetersäure geglüht und als Tetroxyd gewogen. Liegt eine Legierung vor, welche außer Zinn und Antimon noch andere Metalle enthält, so wäscht man die gefällte Zinnsäure mit heißer n-HNO_3 aus, löst bei Gegenwart von Kupfer selbstverständlich in Schwefelnatrium, und filtriert die Lösung, um Spuren von ungelösten Sulfiden zurückzuhalten. Die Abscheidung des Antimons erfolgt in der oben besprochenen Weise. (Ztschr. anal. Chem. 1906, Bd. 45, S. 505.) *st*

Zur quantitativen Bestimmung minimaler Mengen von Silber und Gold.

K. Friedrich.

Die Genauigkeit der trockenen Proben wird beeinträchtigt durch die Verflüchtigung von Gold und Silber und durch den Edelmetallgehalt der Zuschlagsmaterialien. Der erstgenannte Fehler ist durch eine Kontrollprobe auszuschalten. Bei sehr armen Probesubstanzen fällt die Unsicherheit, welche der Edelmetallgehalt der Zuschläge hereinbringt, ins Gewicht. Da bestes Probierblei 0,5 g Silber und 0,005 g Gold auf 1 t, Glätte 0,3 g Siber auf 1 t enthält, Zinksorten aber nur unter 0,02 g auf 1 t enthalten, so versucht der Verf. das Blei bei trocknen Proben durch Zink zu ersetzen. Die Versuche, Zink als Ansammlungsmittel zu verwenden, schlugen fehl. Dagegen eignete sich Zink als Fällungsmittel für Silber und Gold. Man versetzt die salzsaure Lösung der Probesubstanz mit Zink, filtriert den verbleibenden Rückstand ab und untersucht ihn auf trockenem Wege weiter. Zum Fällen benutzte der Verf. reines Zink, dem er 1 Proz. Probierblei zusetzte. Hierdurch wird die Rückstandsmenge vergrößert, wodurch die fein verteilten Edelmetallmengen besser zu Boden gerissen und eingehüllt werden. Die Legierung von Zink und Blei wird in gekörntem Zustande verwendet. Es ist darauf zu achten, daß die freie Säure zum Lösen die theoretisch erforderliche Menge nur unwesentlich übersteigt. Temperatur und Zeit bei der Lösung spielen eine untergeordnete Rolle. Filter und Rückstand bringt man in bedeckten Scherben in die Muffel, setzt dann 10 g Probierblei und 2 g Borax zu und siedet an. Bei Silbergehalten von 0,04—0,08 mg für 1 kg Salz fielen die Gehalte um 0,01 mg durchschnittlich zu tief aus, ähnlich sind die Resultate bei Gold. Eine gleiche Empfindlichkeit erreicht die trockene Probe mit bleiischen Zuschlägen nicht; es gelingt nicht, auch bei Verwendung von Glätte als Ansammlungsmittel, im Salze Silbergehalte von 0,1—0,2 mg für 1 kg festzustellen. Das Verfahren mit Zink ist keiner allgemeinen Anwendbarkeit fähig. (Metallurgie 1906, Bd. 3, S. 586.) *u*

3. Anorganische Chemie. Mineralogie.

Über Aldehydbisulfite und Hydrosulfite.

H. Bucherer und A. Schwalbe.

Über die Konstitution der Hydrosulfite sind die Ansichten noch sehr geteilt. Die Verf. nehmen eine symmetrische Konfiguration und eine direkte Bindung zwischen den beiden Schwefelatomen des Hydrosulfits an, entsprechend den Formeln $NaO_2S.SO_2Na$ oder $NaHO_2S\diagup O \diagdown SO_2NaH$. Sie geben dann eine Reihe von Gründen an, die für ihre und gegen die von *Bernthsen* und *Bazlen* vertretene Ansicht zu sprechen scheinen. (D. chem. Ges. Ber. 1906, Bd. 39, S. 2814.) *z*

Über die Molekulargröße der Unterphosphorsäure.

A. Rosenheim, W. Stadler und F. Jacobsohn.

Wenn man die Unterphosporsäure als Verbindung des vierwertigen Phosphors auffaßt, so würde sie mit der Strukturformel $OP(OH)_2$ das natürliche Zwischenglied zwischen phosphoriger Säure und Phosphorsäure darstellen, eine Stellung, die allen ihren Reaktionen vollkommen entspricht. Aus den Untersuchungen der Verf. geht nun mit Sicherheit hervor, daß dem Unterphosphorsäureester die einfache Molekularformel $(CH_3)_2PO_3$ zukommt. Demnach ist die Unterphosphorsäure selbst, H_2PO_3, als Derivat des vierwertigen Phosphors und nicht wie bisher, entsprechend der Formel $H_4P_2O_6$, als Derivat des drei- und fünfwertigen Phosphors zu betrachten. (D. chem. Ges. Ber. 1906, Bd. 39, S. 2837.) *z*

Gewinnung von Uran.

Uranhaltige Erze, Gebirgsarten, Erdarten, Asche von Steinkohle, bituminöse Schiefer usw., die Uran enthalten, werden so behandelt, daß das Uran in lösliches Uranylalkali oder Uranylammoniumkarbonat übergeführt wird, wenn obengenannte Stoffe mit Alkali- oder Ammoniumkarbonatlösungen ausgelaugt werden. (Schwed. Pat. 21310 vom 4. Mai 1905. *C. H. Hellsing*, Upsala.) *h*

4. Organische Chemie.

Über das symmetrische Dimethylhydrazin.

L. Knorr und A. Köhler.

Durch Behandeln mit kochender Natronlauge der quartären Abkömmlinge des Pyrazols gelangt man zu symmetrischen sekundären Hydrazinen, die so sehr leicht dargestellt werden können. Die Verf. geben als Beispiel ausführlich die Gewinnung von *s*-Dimethylhydrazin (Methanhydrazomethan) $(CH_3)(H):N.N(H)(CH_3)$ aus Pyrazol wieder (als einfachsten Vertreter der sekundären symmetrischen Hydrazine) und charakterisieren es durch einige dargestellte Salze und Derivate. (D. chem. Ges. Ber. 1906, Bd. 36, S. 3257.) *z*

Über die Darstellung der symmetrischen sekundären Hydrazine aus Antipyrinen.

L. Knorr.

Bei Behandlung von Antipyrinen mit alkoholischem Kali gelangt Verf. zu den gewünschten Hydrazinen, was durch drei Beispiele erläutert wird. (D. chem. Ges. Ber. 1906, Bd. 39, S. 3265.) *z*

Über ω-Sulfonsäuren und ω-Cyanide aromatischer Amine.
H. Bucherer und A. Schwalbe.

Man läßt Aldehydbisulfite auf Amine einwirken und behandelt die dabei entstehenden sogen. ω-sulfonsauren Salze mit Cyankalium entsprechend den folgenden drei Gleichungen (R = Aryl, R_1 = Aryl, Alkyl oder H):

$$1.\ \begin{matrix}H\\R_1\end{matrix}>CO + NaHSO_3 = \begin{matrix}H\\R_1\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH\\SO_3\end{matrix}>Na$$

$$2.\ R.NH_2 + \begin{matrix}H\\R_1\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH\\SO_3\end{matrix}>Na = R.NH.CHR_1.SO_3Na + H_2O$$

$$3.\ R.NH.CHR_1.SO_3Na + KCN = R.NH.CHR_1.CN + KNaSO_3.$$

Die für die Technik wichtigsten Vertreter der als Endprodukte entstehenden Nitrile sind das ω-Cyanmethylanilin und die ω-Cyanmethylanthranilsäure $HOOC.C_6H_4.NH.CH_2.CN$, die sich leicht und quantitativ zu den entsprechenden Carbonsäuren verseifen lassen und daher eine gewisse Bedeutung für die Indigofabrikation besitzen. (D. chem. Ges. Ber. 1906. Bd. 39, S. 2796.) *z*

Zur Kenntnis des Morphins. VII. Über das Trioxyphenanthren aus Oxycodein.
L. Knorr und H. Hörlein.

Die Brücke des Phenanthrenkerns muß nicht nur im Codein, sondern auch im Methylmorphimethin dihydriert sein. Mit diesen Tatsachen unvereinbar erscheinen sowohl die von *Freund*[1]) aufgestellten Formeln für Thebain und Codein, als auch die von *Pschorr*[2]) zur Erörterung gestellte »Pyridinformel« für Morphin. In den Morphiumalkaloiden muß nicht nur das Stickstoffatom, sondern die Kohlenstoffkette des Seitenringes der hydrierten Brücke des Phenanthrenkerns angefügt sein, woraus sich die entprechenden Formeln für die »Morphiumalkaloide« ergeben. (D. chem. Ges. Ber. 1906, Bd. 39, S. 3252.) *z*

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

Bedarf des erwachsenen Menschen an Kalorien.
E. Maurel.

Aus eigenen Untersuchungen und solchen von *Lefèvre* schließt Verf., daß im Mittel in der mittleren Jahreszeit und im gemäßigten Klima der erwachsene Mensch bei 64 kg Gewicht zum Unterhalt nur 2,400 Kalorien braucht, im Sommer etwa 2,000 und im Winter etwa 2,800. Ähnlich dürften sich die Abweichungen in anderen Klimaten unter Berücksichtigung der Außentemperatur ergeben. (Les nouv. remèdes 1906, Bd. 22, S. 398.) *sp*

Über den Gehalt des Eidotters an Lecithin.
A. Manasse.

Da das Lecithin sich nicht quantitativ von den Fetten trennen und als solches wägen läßt, ist man darauf angewiesen, das Lecithin mit Alkohol bezw. Äther-Alkohol zu extrahieren und den Phosphorgehalt dieses Auszuges, der zuverlässig von Phosphaten frei sein muß, nach dem Schmelzen mit Salpetermischung zu bestimmen. Aus dem Phosphatgehalt wird dann unter Zugrundelegung eines vereinbarten Faktors die Menge des Lecithins berechnet. Nachdem sich Verf. überzeugt, daß das Eigelb durch Extraktion mit Alkohol vollkommen erschöpft wird, fand er in acht verschiedenen Proben 8,856—9,960, im Durchschnitt 9,41 Proz. Lecithin im feuchten Hühnereigelb, wovon sich der in den bisherigen Vereinbarungen angegebene Wert von 10,7 Proz. nicht allzuweit entfernt. (Biochem. Ztschr. 1906, Bd. 1, S. 246.) *ω*

Zur Chemie der Phosphorleber.
J. Wohlgemuth.

Aus den mitgeteilten Versuchen geht zunächst hervor, daß die Kaninchenleber bei Phosphorvergiftung prozentisch ärmer an Stickstoff wird; es ist speziell der basische Anteil des Eiweißkomplexes, der diesen Stickstoffverlust bedingt. Weit stabiler dagegen scheint derjenige Komplex im Eiweißmolekül zu sein, der mit dem Phosphor verknüpft ist, nämlich die Kernsubstanz. Während also das Protoplasmaeiweiß in der Phosphorleber sehr bald zerfällt, setzt das Kerneiweiß noch recht lange dem Zerfallprozeß Widerstand entgegen. Natürlich wird auch dieses schließlich der Zerstörung anheimfallen, aber stets wird man finden, daß das Kerneiweiß bei weitem nicht in dem Maße zerfällt wie das Eiweiß des Zellleibes. (Biochem. Ztschr. 1906, Bd. 1, S. 161.) *ω*

Vergleichende Untersuchungen über den Nachweis von Minimalblutungen in den Fäces nebst einer neuen Modifikation der Benzidinprobe.
E. Schlesinger und F. Holst.

In der gewöhnlichen Ausführungsart ist die Aloinprobe meist der Guajakprobe überlegen, bei Ausführung nach dem Vorschlage von *Schumm* (Extraktion der Fäces mit einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Äther) gilt das umgekehrte. Die Benzidinprobe ist bei der letztgenannten Ausführungsart zu empfindlich; sie fiel selbst bei gesunden Personen und bei fleischfreier Diät stets positiv aus. Um diese Reaktion für die klinische Untersuchung doch brauchbar zu machen, bereiten Verfasser einen Auszug durch Aufkochen der mit Wasser verdünnten Fäces unter Watteverschluß. Einige Tropfen der so erhaltenen Aufschwemmung werden zu einer Mischung annähernd gesättigter Lösung von Benzidin in Eisessig mit der 5-fachen Menge 3-proz. Wasserstoffsuperoxydlösung gegeben. Bei Anwesenheit von Blut färbt sich nun die Flüssigkeit schön grün bis blau, um so blauer, je höher der Blutgehalt ist. Nach 5—15 Min. geht der Farbton der positiven Proben in ein dunkelrotviolett über. (D. med. Wochenschr. 1906, Bd. 42, S. 1444.) *sp*

Über den Ersatz der Ehrlichschen Diazoreaktion durch die Methylenblauprobe nach Russo.
R. Dunger.

Russo hat als Ersatz der immerhin etwas umständlichen Ehrlichschen Reaktion den Zusatz von 4 Tropfen 0,1-proz. wässeriger Methylenblaulösung zu 4—5 ccm Urin empfohlen; smaragd- oder minzengrüne Färbung soll dann den positiven, blaugrüne oder blaue den negativen Ausfall der Ehrlichschen Reaktion darstellen. Verf. weist an großem Material nach, daß ein derartig übereinstimmender Ausfall für beide Reaktionen in der großen Mehrzahl einschlägiger Fälle nicht besteht und daß die Russosche Reaktion (wie von vornherein zu vermuten) überhaupt keine chemische, sondern eine physikalische Reaktion, abhängig von der Eigenfärbung des Urins, ist. (D. med. Wochenschr. 1906, Bd. 32, S. 1582.) *sp*

Ein Sedimentierungsverfahren des Auswurfs mit Wasserstoffsuperoxyd.
Sachs-Müke.

Wird zum Auswurf Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt, so erfolgt eine stürmische, teilweise explosionsartige Gasentwickelung, bei der die Zellen zerrissen und sämtliche etwa vorhandenen Tuberkelbazillen beweglich gemacht werden. Sorgt man durch kräftiges Umrühren dafür, daß alle Teile des Sputums mit Wasserstoffsuperoxyd in Berührung kommen, so werden auch die zähesten Ballen mühelos aufgelöst. In dem dabei erhaltenen Sediment sind die Bazillen leicht nachweisbar, und es ist auf diese Weise die häufig erwünschte Untersuchung des gesamten Tagesauswurfs leicht durchzuführen. Außerdem sind die durch dieses Verfahren aus ihrer Umhüllung befreiten Tuberkelbazillen nunmehr der Einwirkung von Desinfizientien leichter zugänglich. (Münch. med. Wochenschr. 1906, Bd. 53, S. 1660.) *sp*

Zur Gramschen Färbungsmethode.
F. Loeffler.

Da die Ergebnisse häufig ungleich ausfallen, was offenbar auf der verschiedenartigen Zusammensetzung des vor der Jodbehandlung angewendeten Farbstoffes beruht, hat Verf. die verschiedenen Methyl- bezw. Gentianavioletts einer vergleichenden Untersuchung unterzogen. Am geeignetsten erwiesen sich Methylviolett 6 B und Methylviolett BN in 1—2,5-proz. Karbolwasser im Verhältnis 1:10 gelöst. Die Schnitte wurden aus Alkohol direkt in die Farblösung übertragen, 2—10 Min. darin belassen und nach gründlicher Abspülung mit Wasser für 2 Min. in die Gramsche Jodlösung gelegt. Als vorteilhaft erwies es sich, die Schnitte für 1 Min. in 5-proz. wässerige Salpetersäure oder Schwefelsäure oder für 10 Sek. in 3-proz. Salzsäurealkohol zu bringen und dann in absolutem Alkohol oder 30-proz. Acetonalkohol bis zur vollständigen Entfärbung zu belassen. Besser noch als die Gramsche Flüssigkeit ist die Unnasche, aus Jodkalium und Wasserstoffsuperoxyd bestehend. (D. med. Wochenschr. 1906, Bd. 32, S. 1243.) *sp*

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

Einfache Methode zur Unterscheidung gekochter und ungekochter Milch.
C. Hartwich.

Die Methode beruht darauf, daß sich bei ungekochter Milch das Fett schneller an der Oberfläche sammelt, als bei gekochter. Man bringt auf den Objektträger des Mikroskops einen Tropfen der Milch, legt das Deckgläschen vorsichtig auf (um die Milch nicht unnötig auseinander zu treiben) und beobachtet bei etwa 60-facher Vergrößerung. Schon nach weniger als 1 Minute sieht man, daß die Fetttröpfchen der ungekochten Milch nicht mehr gleichmäßig verteilt sind, sondern sich wolkig zusammenballen und nach wenigen Minuten zu Klumpen zusammengetreten sind; gekochte Milch zeigt längere Zeit die gleichmäßige Verteilung der einzelnen Tröpfchen völlig unverändert. Noch ein Zusatz von 25 Proz. ungekochter Milch ist deutlich zu bemerken, selbst noch von 12,5 Proz. bei der Vergleichung mit reiner gekochter Milch. (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1906, Bd. 44, S. 629.) *s*

Über neuere Schnellmethoden zur Milchfettbestimmung. *Aufrecht.* (Pharm. Ztg. 1906, Bd. 51, S. 878.)

Zum Nachweis von Talg und Schmalz nebeneinander.
P. Soltsien.

Verf. weist auf die erhebliche Schwierigkeit hin, geringe Mengen von Talg in Schweineschmalz und umgekehrt nachzuweisen. Obgleich von mehreren Seiten die Verschiedenheit der Kristallisationen der Stearine dieser Fette aus Äther festgestellt wurden, und *Kreis* und *Hafner* nachgewiesen haben, daß Rinder- und Hammeltalg Palmitodistearin und Schweinefett Heptadekyldistearin enthalten, haben andere Forscher wiederum keine genügend sicheren Resultate bei dieser mikroskopischen Untersuchung erhalten. Auch Verf. fand beim Auskristallisieren aus Schmalz neben den Platten nadelförmige Kristalle, beobachtete aber anderseits neben den von *Kreis* und *Hafner* beschriebenen gekrümmten Talgnadeln gelegentlich auch Täfelchen aus Talg nach einer von ihm näher beschriebenen Methode. (Chem. Rev. 1906, Bd. 13, S. 240.) *p*

[1]) D. chem. Ges. Ber. 1906, Bd. 39, S. 844.
[2]) D. chem. Ges. Ber. 1902, Bd. 35, S. 4382.

7. Pharmazie. Pharmazeutische Präparate.

Löslichkeit des Hydrargyrum praecipitatum album in Essigsäure.

W. Bauer.

Der Forderung des Arzneibuches der völligen Löslichkeit des weißen Präzipitats in verdünnter Essigsäure vom spez. Gew. 1,049 wird nur dann genügt, wenn eine völlig reine Essigsäure vorliegt. Enthält die Essigsäure aber Ameisensäure, so bleibt infolge der reduzierenden Wirkung derselben Kalomel ungelöst zurück. (Pharm. Ztg. 1906, Bd. 51, S. 930.) *s*

Lytrol.

J. Kochs.

Als Lytrol wird ein Desinfektionsmittel in flüssiger Form in den Handel gebracht und als »giftfreies« Mittel angepriesen. Die klare braune Flüssigkeit erwies sich bei der Untersuchung als eine etwa 20 Proz. β-Naphtol als β-Naphtolkalium enthaltende weingeistige Lösung von Kaliseife. β-Naphtol ist als gutes Desinfektionsmittel zu bezeichnen, und die Anwendung desselben in Form von Kaliseifenlösung als Ersatz des giftigen Lysols beachtenswert. (Apoth.-Ztg. 1906, Bd. 21, S. 832.) *s*

Augenwol.

J. Kochs.

Unter dieser Bezeichnung wird von der Firma *Burau*, Berlin, eine Flüssigkeit (9 ccm in einem Fläschchen zu 3 M) »zur Stärkung der Augen und Besserung des Augenlichtes« in den Handel gebracht. Dieselbe ist eine gelbliche Lösung von 3 Proz. Chlornatrium, etwa 6 Proz. Glyzerin und etwas Extraktivstoffen in Wasser, mit Rosenöl parfümiert und mit einem gelben Anilinfarbstoff aufgefärbt. (Apoth.-Ztg. 1906, Bd. 21, S. 855.) *s*

Einiges über Reperkolation. *S. Werr.* (Pharm. Ztg. 1906, Bd. 51, S. 888.)

Sterilisation der Laminaria-Stifte. *C. Stich.* (Pharm. Ztg. 1906, Bd. 51, S. 931.)

Collargol und Silbergaze. *K. Helfritz.* (Apoth.-Ztg. 1906, Bd. 21, S. 856.)

Vergleichende Untersuchungen über das spezifische Gewicht und den Gehalt an Trockensubstanz verschiedener Tinkturen. *B. Rapp.* (Apoth.-Ztg. 1906, Bd. 21, S. 857.)

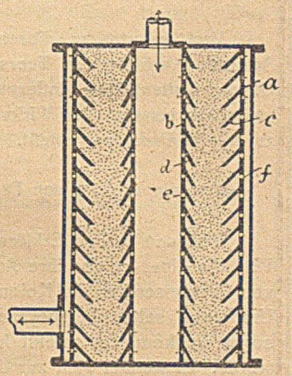
9. Industrielle Anlagen. Bauwesen. Mechanische Technik. Apparate.

Waschen und Reinigen von Gasen.

Die zum Waschen und Reinigen von Gasen dienende Vorrichtung besteht aus einem mit einer Reihe von Flüssigkeitsverschlüssen ausgestatteten Behälter, welche Verschlüsse der Reihe nach von den Gasen durchströmt werden. Das Neue besteht darin, daß die behufs Ausgleichung des Flüssigkeitsrückstandes mit einem gemeinsamen Behälter in Verbindung stehenden Flüssigkeitsverschlüsse nach der Austrittsstelle des Gases hin an Weite zu-, an Druckwirkung abnehmen, indem die abschließenden Trennungswände sich verbreitern und fortschreitend weniger tief eintauchen. (D. R. P. 175665 vom 29. August 1905. *George Marie Capell*, Passenham in Engl.) *i*

Sandfilter.

Die Erfindung bezieht sich auf Sandfilter derjenigen Art, bei welcher der Sand mittels übereinander angeordneter konischer Ringe oder schräg gestellter Platten im natürlichen Böschungswinkel gestützt wird. Sie besteht im besonderen darin, daß die den Sand stützenden Ringe oder Platten *c* und *d* sowohl auf der Zufluß- als auch auf der Abflußseite in gleichen Abständen übereinander an Rohrkörpern *a b* oder ebenen Platten angebracht sind, welche dicht unter der Befestigungsstelle der Ringe oder Platten mit Zufluß- oder Abflußöffnungen *e f* versehen sind. Infolge dieser Anordnung liegen die natürlichen Böschungsflächen des Sandes verdeckt. Die Filtration kann entweder von außen nach innen, wobei die Flüssigkeit durch die Öffnungen *f* des äußeren Rohres ein- und durch die Öffnungen *e* des inneren Rohres austritt, erfolgen oder umgekehrt. (D. R. P. 174672 vom 24. März 1905. *G. Stade*, Berlin.) *i*



11. Beleuchtung. Heizung. Kühlung.

Über den Stand der Glühlichtbeleuchtung.

Drehschmidt.

Nach einer Betrachtung über die Güte verschiedener Glühkörpersorten, von denen Verf. den nach dem Plaisettyverfahren hergestellten wegen ihrer größeren Haltbarkeit und Lichtbeständigkeit sowie wegen ihrer geringen hygroskopischen Eigenschaften den Vorzug gibt, wendet er sich zu dem hängenden Gasglühlicht. In folgender Tabelle sind die Resultate der photometrischen Untersuchung des neuesten Brenners G neben denen eines älteren Brenners derselben Firma, denen der bis dahin besten Marke M und denen des stehenden Gasglühlichts ersichtlich:

Gasverbrauch für 1 Std.	G neu	G alt	M	Stehendes Glühlicht
bei 40 mm Druck in l	90	94	111	125
Horizontale Leuchtkraft H.-K.	108,2	55,1	90	90
Mittlere sphärische Leuchtkraft	87,6	41,5	78,6	68,2
Mittlere untere hemisphärische Leuchtkraft	115,7	50,1	103,0	62,2
Mittlere obere hemisphärische Leuchtkraft	58,6	32,8	54,2	74,3
Gasverbrauch für 1 H.-K.-Std. in l.				
Mittlere sphärische Leuchtkraft	1,03	2,26	1,41	1,84
Mittlere untere hemisphärische Leuchtkraft	0,78	1,88	1,08	2,01
Mittlere obere hemisphärische Leuchtkraft	1,54	2,86	2,05	1,68

Verf. gibt dann in zahlreichen Diagrammen die Wirkung der Invertlampen wieder. Die Beleuchtung der Invalidenstraße geschieht mittels Grätzinlampen. Die Messung derselben ergab besonders eine große Gleichmäßigkeit der Helligkeit der wagerechten Fläche, wenn sie auch an sich geringer ist als die der elektrischen Beleuchtung in der Leipzigerstraße. Die Helligkeit der senkrechten Fläche ist hingegen bei weitem größer als bei den elektrischen Lampen. Gleichzeitig ist auch ein neues mittels Preßgas betriebenes Invertlicht »das Selaslicht« untersucht worden, welches in seiner Wirkung sowohl die fünfflammige Grätzinlampe wie auch das bekannte Milleniumlicht übertrifft. Zum Schluß wendet sich Verf. gegen die Kostenberechnung von *Bloch*[1]) und stellt seinerseits unter Zugrundelegung eines Selbstkostenpreises für das Gas der Stadt Berlin im Betrage von 4,667 Pf nach Abzug sämtlicher Nebenkosten fest, wie hoch sich die Kosten für 1 Lux mittlerer Helligkeit bei elektrischer und Gasbeleuchtung im Vergleich zu einander stellen. Danach ist das Invertlicht das billigste aller Beleuchtungsarten. (Journ. Gasbel. 1906, Bd. 49, S. 765.)

Die Darlegungen des Verf., welche sich auf sorgfältige Untersuchungen gründen, sind der Entwicklung der modernen Gasglühlichtbeleuchtung äußerst günstig. *w*

Beitrag zur Berechnung der Straßenbeleuchtung.

Krüß.

Verf. berechnet aus der Intensität einer Lichtquelle, ihrem Ausstrahlungswinkel, dem Abstand der Meßfläche vom Fußpunkte der Lampe und ihrer Höhe über der Meßfläche, die Helligkeit der beleuchteten Fläche und durch Fortführung dieser Berechnung über ein gegebenes Beispiel einer Straße mit Mittenbeleuchtung die Helligkeit auf dem Straßendamm und auf dem Bürgersteige. Die Maße bezüglich der Abstände der Lampen, ihrer Höhe über dem Straßendamm, des Abstandes der seitlichen Meßlinie sind den bei den *Drehschmidt*schen Messungen[2]) ermittelten Werten angepaßt. Doch nimmt Verf. eine nach allen Richtungen gleichmäßige Lichtausstrahlung an. Die erhaltenen Ergebnisse stellt er in Tabellen zusammen und vergleicht sie mit den *Drehschmidt*schen, wobei er doppelt so große Werte erhielt wie dieser, was er damit erklärt, daß die von ihm mit 2000 H.K. angenommene Intensität eben nur die Hälfte betragen habe. Die kleineren Differenzen zwischen den einzelnen Werten leitet Verf. teils von den in Wirklichkeit ungleichmäßig leuchtenden Lampen, teils von der Reflexionswirkung der beleuchteten Häusermauern her, welche von ihm bei seiner Rechnung nicht berücksichtigt werden konnte. (Journ. Gasbeleucht. 1906, Bd. 49, S. 821.) *w*

Die Osram-Glühlampe.

Die *Welsbach*-Gesellschaft hat nunmehr ihre Osramlampe auf den Markt gebracht, deren Glühfäden aus einer Legierung von Osmium und Wolfram, in der das letztere vorherrscht, besteht. Die Lampe verbraucht 1 W. für 1 HE., erlaubt also 70 Proz. von der für den Kohlefaden nötigen Energie zu sparen. Sie zeichnet sich durch gleichbleibende Lichtstärke aus, giebt ein rein weißes Licht und strahlt 70 Proz. weniger Wärme aus als die Kohlenglühlampe. Sie wird für Spannungen zwischen 100—130 V. hergestellt und besitzt vier Drahtschlingen in jeder Birne. Nach den Untersuchungen der physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg betrug der Verlust an Lichtstärke einer 32-kerzigen Osramlampe für 110° während 1000 Brennstunden nur 4 Proz. (Electrical World. 1906, Bd. 48, S. 552.) *d*

14. Glas. Keramik. Baustoffe.

Anfertigung der feuerfesten Ziegel, Blöcke und Platten für Glashütten.

H. Schnurpfeil.

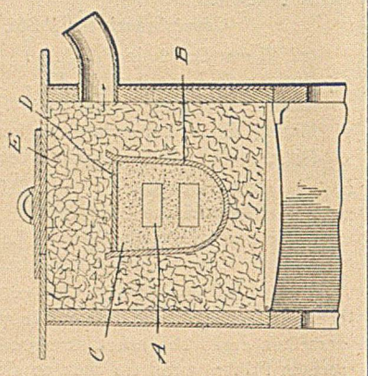
Verf. bespricht eingehend die Eigenschaften, welche die verschiedenen feuerfesten Ziegel, die in den Gasöfen verwendet werden, haben müssen, und erläutert die Anforderungen, welche an die Ofenbankziegel, an die Kammerziegel und die Generatorziegel gestellt werden, in Bezug auf die Auswahl der Rohstoffe in chemischer und physikalischer Hinsicht — Korngröße der Schamotte und des Sandes, Plastizität der Rohtone und Behandlung fertiger Masse vor der Formgebung, während des Trocknens und Brennens. Zum Schluß teilt Verf. eine Reihe von Rezepten mit, welche sich für die verschiedenen Zwecke in der Praxis bewährt haben. (Tonind.-Ztg. 1906, Bd. 30, S. 1519.) *τ*

[1]) Chem.-Ztg. Repert. 1906, S. 98.

[2]) Journ. Gasbeleucht. 1903, Bd. 46, S. 758.

Herstellung harter, feuerbeständiger Tonwaren.

Der aus reinem Ton oder Ton und Glimmer oder Ton und Glimmerschiefer geformte Gegenstand *A* wird, nachdem er gründlich getrocknet, in eine Kammer *B* gebracht und in dieser von gemahlenem oder pulverisiertem Koks *C* völlig umgeben. Hierauf wird die Kammer *B* durch einen Deckel *D* verschlossen und sodann ringsum von gewöhnlichem grobstückigem Koks *E* umgeben, wodurch verhindert wird, daß Sauerstoff von außerhalb in die Kammer *B* gelangt. Nun wird der Brennstoff *E* entzündet und annähernd 3 Std. in Weißglut erhalten. Der Gegenstand *A* gewinnt dadurch außerordentliche, dem Karborundum gleiche Härte und widersteht jeder bekannten Hitze, sowie Säuren und Alkalien. Besonders zur Herstellung feuerfester Ziegel soll das Erzeugnis geeignet sein, da sich kein Metall an ihm festschlackt, ebenso zur Herstellung haltbarer Schleifsteine. (D. R. P. 175055 vom 1. Januar 1905. *D. B. Williams*, Bordentown, und *J. R. Stauffer*, Scottdale, V. St. A.) *i*



Einfluß von Ton auf die Festigkeit von Beton.

Im chem. Laboratorium für Tonindustrie von *Seger-Cramer* wurde durch Versuche ermittelt, wie sich Zementmassen aus 1 T. Portlandzement, 2,7 T. Mauersand und 0,3 T. Zettlitzer Kaolin bezw. Ziegelton zu Zementmassen aus 1 T. Portlandzement und 3 T. Mauersand verhielten, wobei die Probemassen in der Weise hergestellt wurden, daß die Tone im Anmachewasser aufgeschlämmt und über den Sand gegossen, und dann erst der Zement zugesetzt wurde, um so die Sandkörnchen möglichst mit Ton zu umhüllen. Hierbei ergab es sich, daß der in dieser Menge zugesetzte Kaolin die Zugfestigkeit bedeutend erhöht, während die Druckfestigkeit etwa der des reinen Zementsandgemisches gleich ist. Bei Ziegelton sind die Unterschiede geringer, die Anfangserhärtung ist mäßiger, die Endfestigkeit (nach 6 Monaten) bei Wasserlegung aber besonders hoch. Vergleichsversuche mit einer Mischung aus 1 T. Portlandzement, 2,7 T. Mauersand und 0,3 T. Sandmehl zeigten, das der teilweise günstige Einfluß auf die Feinheit der Tonpartikelchen zurückzuführen sei, die nicht die Sandkörnchen vom Zement trennen, sondern durch Erhöhung der Verkittungsmöglichkeiten den Zement besser ausnutzen; der feine Ton bezw. Kaolin wirkt also wie fein gemahlener Quarzsand. Bei größerem Tonzusatz schadet ein Gehalt bis zu 20 Proz. vom Zuschlagsstoff der Verfestigung und Frostbeständigkeit nicht. Die Versuche mit magerem Kiesbeton — 1 T. Zement, 4 T. Kies, 3 T. Sand und vom Kies sowie dem Sand 10 und 15 Hundertstel durch Ziegelton ersetzt — zeigten bei Beobachtungen bis zu 12 Monaten, daß es sich bei magerem Kiesbeton nicht empfiehlt, den Tongehalt über 10 Hundertstel vom Zuschlagsmaterial steigen zu lassen. Bis zu dieser Grenze schadet aber fein verteilter Ton nicht. (Tonind.-Ztg. 1906, Bd. 30, S. 1528.) *τ*

Ein Beitrag zur Kenntnis der Tone von Bunzlau und Umgegend in Schlesien.

P. Strassmann. (Tonind.-Ztg. 1906, Bd. 30, Bd. 1303.)

Verfahren zum Zerstäuben flüssiger Hochofenschlacke.

G. Hofer.

Es sind schon früher Vorschläge gemacht worden, flüssige Hochofenschlacke mittels um eine senkrechte Achse sich drehender Streuteller durch die Zentrifugalkraft unter gleichzeitiger Zuführung von Verbrennungsluft zu zerstäuben, um ihre der Bindekraft schädlichen Beimengungen sofort durch Verbrennung auszuscheiden und so einen gut bindenden Zement herzustellen. Verf. beschreibt nun ein anderes Verfahren, bei welchem die Schlacke in beliebigen Mengen in Form einer dünnen breiten Schicht auf den mit Rippen versehenen Umfang langer Trommeln geleitet wird, welche sich mit der erforderlichen Geschwindigkeit um eine wagrechte Achse drehen. Nach Bedarf werden unmittelbar darüber auch andere Rohstoffe für die Herstellung von Schlackenzement zugeführt und durch die Wirkung des Schleuderns mit der Schlacke innig gemischt. Die ganze Vorrichtung kann auch auf Schienen fahrbar eingerichtet werden. (Gießerei-Ztg. 1906, Bd. 3, S. 559.) *g*

Entfernung des Emails von emaillierten Gegenständen.

Die von Email zu befreienden Gegenstände werden in einen geschlossenen Kessel gebracht, welcher mit wässerigen, Metall nicht angreifenden Lösungen alkalischer oder saurer Natur, z. B. mit Ätznatron von 7° Bé. oder 10-proz. Oxalsäure gefüllt ist. Die Lösung wird sodann über 100° erhitzt und dabei unter einen Druck von 7—15 at gesetzt.

Das auf diese Weise vom Email befreite Metall kann, wenn dessen Neuemaillierung nicht gewünscht wird, auch anderweitig als Metall verwertet werden. Aus der Lösung können die kostspieligeren Bestandteile der Emaille unter gleichzeitiger Regenerierung der Lösungen wiedergewonnen werden. (D. R. P. 176300 vom 26. August 1905. *G. Spitz*, Brünn.) *i*

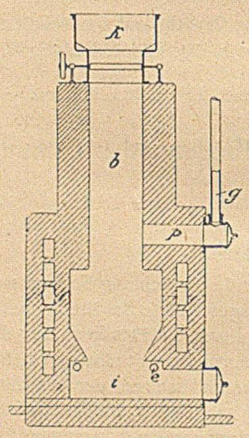
15. Trockene Destillation. Teerprodukte. Gas.

Studien über die Entgasung der hauptsächlichsten Steinkohlentypen.

Constam und Schläpfer.

Die Verf. haben an der Hand der Einteilung der Steinkohlen durch *Gruner* in 5, je nach dem Grade der Magerkeit und der kurzen bezw. langen Flamme unterschiedene Klassen 6 diesen Typen entsprechende Steinkohlenproben untersucht. Diese Untersuchung erstreckte sich auf ihr Verhalten bei der Entgasung im großen wie im kleinen, sowie die Bestimmung des Heizwertes und der chemischen Zusammensetzung der Kohlen, des Koks und der flüchtigen Bestandteile. Zur Vergasung diente eine eiserne Retorte mit Gasheizung, Luftkühlern, Reinigungsgefäßen und Gasometer. Die Temperatur in der Retorte betrug bei Beginn 820° und fiel beim Laden auf 700° bei Einsatz von $^1/_2$ kg Kohle. Dann stieg sie von 5 zu 5 Min. um 35—40°, bis sie nach 20 Min. etwa konstant wurde. Nach 1 Std. wurde jedesmal der Versuch unterbrochen, nach Ablesen des Gasbehälterstandes, der Temperatur des Gases der Koks gezogen, gelöscht, Pech und Teer sowie der Gasmesser sorgfältig gesammelt, gewogen und untersucht. Zahlreiche Tabellen enthalten die gewonnenen Resultate. Die brennbare Substanz des in der Retorte erhaltenen Koks besitzt bei gleichen Destillationsbedingungen der Kohlen annähernd dieselbe Zusammensetzung und demzufolge auch denselben Heizwert. Mit zunehmender Ausbeute an Leuchtgas stiegen das spezifische Gewicht des Gases und der Heizwert des Gases für 1 l. Die Summe der sauerstoffhaltigen Produkte im Gase nimmt mit dem Sauerstoffgehalt der ursprünglichen Kohle im allgemeinen zu, ebenso die schweren Kohlenwasserstoffe. Die Menge des Teers und Pechs steigt mit dem Anwachsen der »Gasgiebigkeit« an. Der Heizwert der Gewichtseinheit der flüchtigen Bestandteile nimmt mit zunehmender Menge derselben ab. Die nach der amerikanischen Methode der Tiegelverkokung erhaltenen Koksausbeuten kommen den Ergebnissen der Retortenverkokung am nächsten. (Journ. Gasbel. 1906, Bd. 49, S. 741, 774.) *w*

Herstellung von Wassergas oder Mischgas in ununterbrochenem Betriebe.



Der Wasserdampf wird durch die Rohre *e* unten in die Zersetzungskammer *c* eingeführt und dringt dem von oben durch den Trichter *k* staubregenartig eintretenden Brennstoff entgegen. Durch den aufsteigenden Wasserdampf wird das Fallen des Brennstoffs verlangsamt, so daß jedes Materialteilchen zum intensiven Erglühen gelangt. Zugleich wird eine innige Berührung mit dem Wasserdampf erreicht und eine weitgehende Zersetzung des Brennstoffs herbeigeführt. Die sich in der glühenden Retorte *b* bildenden Entgasungsprodukte entweichen unmittelbar durch den wagerechten Schacht *p* und das Abzugsrohr *g*, so daß jeweilig nur reiner Kohlenstoff im glühenden Zustande mit dem Wasserdampf in der Zersetzungskammer *c* zusammentrifft und so für die Wassergasbildung günstige Verhältnisse geschaffen sind. Das entstehende Wassergas gelangt ebenfalls durch den Schacht *p* in das Ableitungsrohr *g*, wo es sich mit etwa vorhandenen Entgasungsprodukten vermischt. (D. R. P. 174997 vom 7. Juni 1903; Zus. zum Pat. 167112. *G. Horn*, Braunschweig.) *i*

Die Entfernung des Teers aus dem Wassergas.

Earnshaw.

Verf. benutzt zu diesem Zwecke einen nach dem Prinzip des Pelouze-Apparates arbeitenden Teerscheider, bei welchem sich jedoch die Zahl der Glockenplatten, ihre Entfernug voneinander und der Durchmesser der Löcher verändern lassen. Die Wirksamkeit dieses Teerscheiders wurde durch Versuche zu 88—92 Proz. festgestellt. (Journ. Gaslight. 1906, Bd. 58, S. 637.) *w*

Über die Bildung von Ferrocyaniden in den Sättigern der Sulfatfabriken.

Linder.

Von den beiden Erklärungen über das Vorkommen der Ferrocyanide weist Verf. die eine, welche ihre Anwesenheit aus einem mechanischen Herrüberreißen von Gaswasser aus der Kolonne herleitet, zurück, weil in Gaswassern englischen Ursprungs selten Ferrocyanammonium in auffallender Menge sich gezeigt und sogar vollkommen gefehlt habe, wo über die Blaufärbung des Salzes geklagt wurde. Er wendet sich zur Untersuchung der zweiten Erklärung, die die Bildung auf die Reaktion des aus der Kolonne verflüchtigten Cyanammoniums oder der Blausäure mit dem im Sättiger ausgeschiedenen Eisenoxyd oder -sulfid zurückführt. 1. $6NH_4CN + FeS = (NH_4)_4Fe(CN)_6 + (NH_4)_2S$. 2. $(NH_4)_4Fe(CN)_6 + 2FeSO_4 = Fe_2Fe(CN)_6 + 2(NH_4)_2SO_4$. 3. $Fe_2Fe(CN)_6$ oxydiert sich zuerst zu $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$, Turnbulls-Blau und schließlich zu $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, Berliner Blau. Verf. hat zu seinen Laboratoriumsversuchen sich einer Porzellanschale von 1 l Inhalt als Sättiger mit eingekittetem Glastrichter als Glocke bedient. Der Hals des Trichters trug die Verbindungen zum Ammoniakrohr wie zu dem der Abgase. Das Bad bestand aus einer heiß gesättigten Lösung von ausgesuchten weißen Sulfatkristallen und Spuren von Blei und Arsensulfid, ohne jede Beimengung von Ferrocyanverbindungen. Durch jeweiligen Zusatz von Eisenammoniumsulfat und verdünnter Schwefelsäure und durch Erhitzen wurde die Arbeitsweise geregelt. Verf. kommt dabei zu folgenden Ergebnissen. Bei stark saurem Bade blieb dasselbe schwarz

und enthielt keine Ferrocyanide. Das Salz wurde auch auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd nicht blau. Bei zeitweiser Alkalität, hohem Eisengehalt und niedriger Temperatur war das Bad schwarz, meist schäumend und enthielt entschiedene Spuren von Ferrocyaniden. Das Salz wurde durch Wasserstoffsuperoxyd tiefblau gefärbt. Somit ist die zweite Erklärung gerechtfertigt. (Journ. Gaslight. 1906, Bd. 58, S. 573.) *w*

16. Erdöl. Spreng- und Zündwaren.

Die Entstehung optisch-aktiver Fettsäuren in der Natur.

C. Neuberg.

Die Frage der Entstehung von optisch-aktiven Fettsäuren in der Natur hängt eng mit dem Problem der Erdölbildung zusammen. Verf. hat seine früher gemachten Ausführungen über die Anteilnahme der Proteinstoffe an der Erdölbildung bezw. die Umwandlung der Proteinstoffe in Fettsäuren durch Versuche zu stützen versucht. Aus gefaultem Kasein und gefaultem Leim wurden Fettsäuren mit starker optischer Aktivität erhalten. Eine Herleitung der optischen Aktivität des Erdöls aus Proteinstoffen erklärt vielleicht auch die großen Unterschiede im Betrage und der Richtung der Drehung, die beim Petroleum beobachtet sind. Optisch-aktive Eiweißumwandlungsprodukte allein bedingen jedoch jedenfalls nicht das beim Erdöl beobachtete Drehungsvermögen; es können auch die Fette hierzu beitragen, denn wie Verf. nachgewiesen hat, können auch aus inaktiven Fetten infolge langsamer Oxydation und asymmetrischer Spaltung durch belebte oder leblose Fermente optisch-aktive Radikale entstehen. (Biochem. Ztschr. 1906, Bd. 1, S. 368.) *ω*

Vierzig Jahre rumänischer Petroleumindustrie (1866—1906).

C. Alimanestianu.

Schon seit dem Jahre 1832 sind genaue Angaben über die Petroleumgewinnung in Rumänien vorhanden, immerhin aber hat die Erdölproduktion erst seit 1857 größere Bedeutung erlangt, und zwar war Bukarest die erste Stadt der Welt, die mit destilliertem Petroleum beleuchtet wurde, denn die frühere Verwendung des Erdöls zu Leuchtzwecken (Genua 1802) erstreckte sich nur auf die Verwendung von Rohölen. *Marin Mehedinteanu* errichtete im Dezember 1856 die erste rumänische Fabrik für Petroleumdestillation; hier wurde auch zugleich die erste systematische Destillation in der Petroleumindustrie der ganzen Welt ausgeführt. Im Jahre 1866 waren 680 Petroleumbrunnen vorhanden; die Ausfuhr belief sich auf 1685545 Fr. (Petroleum 1906, Bd. 1, S. 751.) *g*

17. Organische Präparate. Ätherische Öle.

Darstellung von Formiaten.

Bei der praktischen Durchführung des im D. R. P. 86419[1]) beschriebenen Verfahrens zur Darstellung von Formiaten durch Absorption von Kohlenoxyd mittels kaustischer Alkalien unter Druck haben sich Übelstände gezeigt, welche vermieden werden können, wenn man in Gegenwart gewisser Wassermengen arbeitet. In diesem Falle ist die Absorption eine absolut sichere und leichte. Wahrscheinlich beruht die Wirkung des Wassers bezw. des Wasserdampfes, an deren Stelle auch Wasser liefernde Ameisensäure treten kann, in der Temperaturerhöhung des Ätzalkalis. Zweckmäßig verwendet man Kohlensäure; die wirksame Wassermenge beträgt 1—1½ Proz. Beispielsweise werden 1000 kg im Autoklaven erhitztes Ätznatron mit 12—15 kg heißem Wasser benetzt. Das Kohlenoxydgas, welches indessen oder unmittelbar hinterher zugeleitet wird, tritt sofort in Reaktion. Es ist vorteilhaft, das Gas in gewissen Mengen zur Erzielung einer spontanen Erwärmung zuzuführen, um in möglichst kurzer Zeit große Mengen Formiate zu erzeugen; dabei trägt man durch Kühlung soweit Sorge, daß die Temperatur nicht 200° überschreitet. (Franz. Pat. 367088 vom 13. April 1906. *Nitritfabrik, G. m. b. H.*) *ö*

Darstellung neuer Alkoholester der Terpen- und Kampfengruppe.

Gegenstand der Erfindung ist die Darstellung von Estern der Alkyloxyessigsäure ($R—O—CH_2COOH$) mit Menthol, Borneol, Santalol usw. Diese neuen Körper werden nach den allgemeinen Methoden zur Darstellung von Estern gewonnen. Beispielsweise fügt man 122,5 T. Äthoxyacetylchlorid zu einer Lösung von 154 T. Borneol in 500 T. Benzol und 79 T. Pyridin. Nach dem Verschwinden des Chlorids behandelt man die Reaktionsmasse mit verdünnter Salzsäure, wäscht die Benzollösung mit Wasser, fraktioniert nach dem Trocknen derselben das Benzol ab und destilliert den Rückstand unter vermindertem Druck. Äthoxyacetylborneol $C_{10}H_{17}O . CO . CH_2 . OC_2H_5$ ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit vom Sdp. 175 bis 178° bei 20 mm. Das in gleicher Weise erhaltene Äthoxyacetylsantalol siedet entsprechend bei 185—190°. Oder man fügt nach Beispiel II 90 T. Methoxyessigsäure zu einer Auflösung von 156 T. Menthol in 500 T. Benzol und 158 T. Pyridin. Unter gutem Umrühren und Kühlen gibt man eine benzolische Lösung von 110 T. Phosgen hinzu und überläßt die Reaktionsmasse einige Zeit sich selbst. Die weitere Verarbeitung erfolgt wie vorher. Unter vermindertem Drucke wird eine geruch- und farblose Flüssigkeit vom Sdp. 153° erhalten. (Franz. Pat. 367057 vom 11. Juni 1906. *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.*) *ö*

[1]) Chem.-Ztg. 1896, S. 411.

20. Tierische Stoffe. Gerberei. Leimsiederei.

Bestimmung des Ammoniaks in gebrauchten Äscherbrühen.

H. R. Procter und Douglas Mc. Candlish.

Durch die gemeinsame Einwirkung von Bakterien und Kalk auf die tierische Haut im Äscher werden neben Ammoniak Aminoverbindungen gebildet. Im allgemeinen kann der Betrag an Ammoniak in einem Äscher als proportional seinem Alter und, da sich mit dem Alter die lösende Wirkung des Äschers vermehrt, auch als Maß für die Wirksamkeit desselben betrachtet werden. Es ist deswegen wichtig für den Gerber, den Gehalt an Ammoniak in einem Äscher genau ermitteln zu können. Der gewöhnlichen Bestimmung durch Destillation stehen das starke Schäumen der Flüssigkeit und die Bildung von Ammoniak aus den Aminoverbindungen beim Erhitzen mit Kalkwasser entgegen. *Schloessings* Methode erwies sich nicht als genügend genau. Die folgende Methode lieferte jedoch gute Resultate: Durch die in einem geeigneten Gefäß befindliche, durch Einstellen in ein Wasserbad von 90° C. auf etwa 65° C. erwärmte ammoniakhaltige Flüssigkeit wird ein, von Kohlensäure und Ammoniak befreiter, heftiger Luftstrom geleitet und das mitgerissene Ammoniak in einer mit einem gemessenen Volumen Normal-Schwefelsäure beschickten Apparat absorbiert. Bei Anwendung eines besonderen Apparates, dessen Einzelheiten aus dem Original ersehen werden müssen, ist die Bestimmung in einer halben Stunde auszuführen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1906, Bd. 25, S. 254.) *π*

Zur Theorie der Lederbildung.

W. Fahrion.

Lumière und *Seyewetz*[1]) haben gefunden, daß die beim Photographieren als Entwickler dienenden Phenole nur bei Luftzutritt die Gelatine unlöslich machen bezw. gerben, und schließen daraus, daß auch bei der Gerbung der Häute der Luftsauerstoff eine wichtige Rolle spielen dürfte. Verf. weist darauf hin, daß dieser Satz von ihm schon vor mehreren Jahren[2]) aufgestellt und ausführlich begründet wurde, und faßt seine Ansichten dahin zusammen, daß lederbildend in erster Linie nicht die Gerbsäure, sondern deren primäre Oxydationsprodukte wirken, welche peroxydartigen Charakters sind und disponiblen Sauerstoff bei der Gerbung an die Hautfaser abgeben. Durch Erhitzen oder längere Einwirkung von Wasser werden sie zerstört und gehen in Phlobaphene über. Bei der Brühengerbung werden die in den Gerbmaterialien enthaltenen primären Oxydationsprodukte deswegen sehr unvollkommen ausgenutzt, doch kann hier durch Einwirken des Luftsauerstoffs eine Neubildung derselben stattfinden. Umgekehrt kann letztere bei der unter Luftabschluß erfolgenden Grubengerbung nicht vor sich gehen, wohl aber werden die im Gerbmaterial enthaltenen Primäroxyde in diesem Fall voll ausgenutzt. Die Beobachtung von *Lumière* und *Seyewetz*, daß eine wässerige Chinonlösung Gelatine auch bei Abwesenheit von Luft unlöslich macht, kann bei dem nahen Zusammenhang von Peroxyden und Chinonen als Stütze der Oxydationstheorie angesehen werden. Gegen dieselbe spricht scheinbar die Tatsache, daß die Sumachgerbsäure keine Neigung zur Autoxydation zeigt und doch ein gutes Gerbmittel ist, dies läßt sich aber durch die Annahme, daß die Sumachgerbsäure in ihrer Gesamtheit schon oxydiert ist, erklären. (Ledermarkt-Kollegium 1906, S. 286.) *π*

22. Faserstoffe. Zellulose. Papier. Plastische Massen.

Herstellung von Zelluloid.

Man löst Borneol oder Isoborneol in einem Lösungsmittel, in dem auch Nitrozellulose in Lösung geht, auf, feuchtet dann Nitrozellulose gut mit Alkohol an und mischt diese mit obiger Lösung unter Hinzufügen von etwas Kampfer gut durcheinander. Wenn das Gemisch eine gleichmäßige, homogene Beschaffenheit angenommen hat, wird das ursprüngliche Lösungsmittel wieder entfernt. (V. St. Amer.-Pat. 831028 vom 18. September 1906, angem. 29. Mai 1905. *A. Béhal*, Paris, und *Special Products Co.*, New Jersey.) *i*

Verbesserung bei der Herstellung von Glanzfäden und Kollodiumprodukten.

Die Herstellung von Kunstseide aus Kollodium ist wegen der geringen Löslichkeit der Nitrozellulose in Äther-Alkohol und des Gewichtsverlustes bei der Denitrierung verhältnismäßig teuer. Es wurde nun beobachtet, daß die Löslichkeit durch Zusatz von sulfierten Fettsäuren wesentlich erhöht werden kann. Diese Fettsäuren zeigen ferner die Eigentümlichkeit, mit der Nitrozellulose beständige Verbindungen einzugehen und dadurch neben besserer Löslichkeit das Gewicht der Nitrobaumwolle zu erhöhen. Außerdem wird dank des geringen spezifischen Gewichtes der Fettsäuren die gewonnene Kunstseide verhältnismäßig leicht und nähert sich dem spezifischen Gewicht der natürlichen Seide. Schließlich wurde noch beobachtet, daß die wesentlichen Öle mit dem Kollodium eine Verbindung eingehen, ohne, wie die Harze, eine Fällung der Nitrozellulose hervorzurufen. Diese in Wasser unlöslichen und nur unvollkommen flüchtigen Öle lassen beim Verdampfen eine feste Haut zurück, welche noch zur Erhöhung der Festigkeit und Waschechtheit des Fadens beiträgt. Man erhält so eine Kunstseide von größerer Elastizität, von geringem spezifischen Gewicht, größerer Wasserechtheit und Festigkeit, dabei von gleichem Glanz wie die bisher in der Herstellung nach den

[1]) Chem.-Ztg. Repert. 1906, S. 251.
[2]) Ztschr. angew. Chem. 1903, S. 665.

bekannten Verfahren weit teuere Seide. (Franz. Pat. 361690 vom 11. August 1905. *Fabrique de Soie Artificielle de Tubize, Société anonyme,* Belgien.) ö

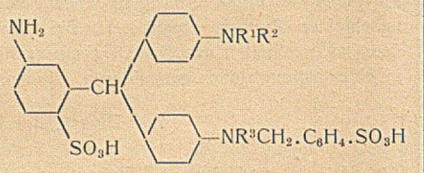
Nutzbarmachung der Abfälle bei der Herstellung von Asbestzementplatten auf der Pappenmaschine.

Die Faser wird aus den Abfällen durch Abscheidung des Zementes wiedergewonnen und der Verarbeitung von neuem unterworfen. Die Abscheidung des Zements kann sowohl auf trockenem Wege geschehen, z. B. durch Ausstäuben nach Zerreißen oder Zerkleinern der Abfälle, als auch auf nassem Wege, z. B. durch Ausschlämmen des Zements. (D. R. P. 176154 vom 29. Oktober 1905. *C. T. Speyerer & Co.,* Berlin.) i

23. Farbstoffe und Körperfarben.

Darstellung grüner beizenfärbender Säurefarbstoffe.

Es wurde gefunden, daß sich wertvolle grüne Beizenfarbstoffe darstellen lassen, wenn man Azofarbstoffe, die durch Kombination von Triphenylmethandisulfosäuren der allgemeinen Formel:



mit Salicylsäure entstehen, nachträglich einer Oxydation mit PbO_2 oder einem anderen gleichwertigen Oxydationsmittel unterwirft. In dieser allgemeinen Formel bezeichnete R^1, R^2, R^3 die Methyl-, Äthyl-, Phenyl- oder Benzylgruppe. Die gleichen Farbstoffe lassen sich auch erhalten, wenn man zuerst die Diazoverbindung der Triphenylmethandisulfosäure oxydiert und dann mit Salicylsäure kombiniert. Man kann die erwähnten Disulfosäuren der Malachitgrünreihe durch die inneren Sulfosalze ersetzen. (D. R. P. 175825 vom 18. März 1905 und Zus.-Pat. 175826 vom 22. Juni 1905. *Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning,* Höchst a. M.) i

Darstellung von gelben bis grünen substantiven Schwefelfarbstoffen.

Es hat sich ergeben, daß durch Behandeln von Anhydroverbindungen aus *o,p*-Aminonitro-*p*-oxydiphenylamin und organischen Säuren mit Benzidin und Schwefel bei 220—240° wertvolle Farbstoffe von klaren und leuchtenden Nüancen erhalten werden. Die betreffenden Anhydroverbindungen gewinnt man, indem man organische Säuren, deren Anhydride oder Chloride auf *o,p*-Aminonitro-*p*-oxydiphenylamin einwirken läßt. (D. R. P. 175829 vom 22. Febr. 1905. *Dr. D. Maron,* Charlottenburg.) i

Darst. eines für die Gewinnung von Farblacken wertvollen roten Monoazofarbstoffs.

Es wurde gefunden, daß ein für die Gewinnung von Lacken wertvoller Azofarbstoff erhalten wird, wenn man diazotierte Anthranilsäure mit 2,6-Naphtolsulfosäure kombiniert. Die in üblicher Weise mit dem Farbstoff herzustellenden Lacke zeigen schön rote Nüancen und zeichnen sich durch Lichtechtheit aus. Von dem Farbstoff nach D. R. P. 141257[1]) unterscheidet er sich dadurch, daß seine Lacke gelbrot, jene aber blaurot sind. (D. R. P. 175828 vom 13. Juli 1905. *Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning,* Höchst a. M.) i

Darstellung von Phenylglycin und dessen Homologen.

Bisher ging man zur Darstellung des für die Indigo-Erzeugung wichtigen Phenylglycins vom Anilin aus. Es hat sich nun ergeben, daß man auch vom Nitrobenzol ausgehen kann, indem man dieses oder *o*-, *m*- oder *p*-Nitrotoluol mit Eisen und Chloressigsäure in der Wärme behandelt. Beispielsweise wird ein mit Rührwerk, Rückflußkühler und Thermometer versehenes Gefäß mit 620 kg Nitrobenzol, 1000 kg gemahlenem Gußeisen und 70 kg Anilin beschickt. Man erwärmt auf 70° und läßt eine Lösung von 470 kg Monochloressigsäure in etwa 1000 l Wasser allmählich zufließen, so daß die Masse im Reaktionsgefäß im lebhaften Sieden erhalten bleibt. Zum Schluß erwärmt man noch 2 Std. auf 98—100° und neutralisiert hierauf mit konz. Sodalösung. Nunmehr wird mit Wasserdampf destilliert, das Reaktionsgemisch durch eine Filterpresse filtriert und der Preßrückstand mit Wasser ausgewaschen. Aus den auf etwa 3000 l eingeengten Filtraten wird durch Zusatz der erforderlichen Menge einer Mineralsäure das Phenylglycin ausgefällt. (D. R. P. 175797 vom 23. August 1905. *Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning,* Höchst a. M.) i

24. Färberei. Anstriche. Imprägnierung. Klebemittel.

Dämpfen bedruckter Gewebe.

Bei diesem Verfahren zum fortlaufenden Befeuchten und Dämpfen bedruckter Gewebe führt an Stelle des langen Mitläufers ein endloses Tuch dem bedruckten Gewebe das für die Dampfentwicklung aus dem Gewebe erforderliche Feuchtwasser zu. Das Förderwerk wickelt das bedruckte Stück in gewohnter Weise ab und versetzt gleichzeitig den endlosen Mitläufer in Kreislauf. Beide Tücher treffen an einer bestimmten Stelle zusammen und werden auf einer entsprechenden Strecke miteinander in Berührung gehalten, sodaß seitens des zuvor befeuchteten Mitläufers Feuchtwasser in genügender Menge an das bedruckte Gewebe abgegeben wird. Das Förderwerk leitet das bedruckte Stück allein durch den Dämpfkasten, bei dessen Verlassen das Gewebe schichtweise abgelagert wird. Der Mitläufer wiederholt seinen Kreislauf außerhalb des Dampfkastens und wird hierbei durch eine Abspülvorrichtung geführt, welche den vom bedruckten Stoff abgegebenen Farbstoff beseitigt. (D. R. P. 175578 vom 24. Mai 1905. *Jos. Beha,* Thann i. Elsaß.) i

[1]) Chem.-Ztg. 1903, S. 439.

Ätzverfahren auf farbigem Grunde.

Gewisse Azofarbstoffe, z. B. Naphtylaminbordeaux, widerstehen bekanntlich der Wirkung von Salzen der Formaldehydsulfoxylsäure, sei es in reinem Zustande (Rongalit C), sei es in Verbindung mit Formaldehydbisulfit (Hydrosulfit NF, Hyraldit) derartig, daß nur sehr unvollkommene Ätzungen erhalten wurden (Franz. Pat. 355117[1]). Nach den D. R. P. 172675 und 172676[2]) wurden deswegen Metallzusätze usw. empfohlen. Es wurde nun gefunden, daß ausgezeichnete Ätzeffekte erzielt werden, wenn man die Druckpasten mit organischen Ammoniumbasen oder deren Salzen, z. B. mit Tetraalkylammoniumchlorid, Trimethylphenylammoniumchlorid, Trimethylammoniumjodid, Dimethylphenylbenzylammoniumhydroxyd, Methylviolett 3 RA, Rhodamin B extra, Indulinscharlach usw. ansetzt. Der Effekt ist um so überraschender, als oft nur geringe Mengen dieser Verbindungen zur Erzielung guter Ätzen nötig sind; z. B. genügt ein Zusatz von 0,25 g Indulinscharlach auf 1 l Druckpaste. Da die Ätzfarben nach diesem Verfahren alkalifrei sind, eignen sie sich gleichfalls sehr gut zur farbigen Ätze mittels basischer Farbstoffe, um weiß zu ätzen. Die Patentschrift gibt einige Druck- bezw. Ätzvorschriften. (2. Zusatz vom 14. Mai 1906 zum Franz. Pat. 355117. *Badische Anilin- und Soda-Fabrik.*) ö

Herstellung von Ätzreserven unter Küpenfarbstoffen auf mittels Hydrosulfiten ätzbaren Färbungen.

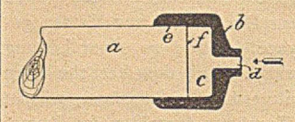
Es gelang bisher nicht, echte Küpenfarbstoffe, z. B. Indanthren, Flavanthren usw. auf Paranitranilinrot und andere echte Ausfärbungen aufgedruckt weiß und farbig zu reservieren. Es ist nun gefunden worden, daß, wenn man die als Ätze wirkenden haltbaren Hydrosulfitverbindungen mit Metallsalzreserven zusammenbringt, es möglich ist, den Grund zu ätzen und gleichzeitig die Aufdruckküpenfarbstoffe zu reservieren. Die Versuche haben gezeigt, daß Ätze und Reserve sich nicht gegenseitig in ihrer Wirkung beeinträchtigen. Zur Herstellung dieser Ätzreserven fügt man den Ätzen, die aus haltbaren Hydrosulfitverbindungen bestehen, Metallsalze, wie Bleisulfat, Bleisulfit, Bleiacetat, Zinkacetat, Zinksulfat, Aluminiumacetat, Chromacetat und dergl. zu. Nach dem Aufdruck des Küpenfarbstoffs wird in bekannter Weise gedämpft und gewaschen. (D. R. P. 176426 vom 6. Juli 1905. *P. Ribbert,* Haus Hünenpforte b. Hohenlimburg.) i

Färben von Haaren, Pelzen und anderen Artikeln.

Anstatt des nicht ungiftigen Pyrogallols verwendet die Erfinderin Pyrogallolsulfosäure[3]) wegen ihrer weit geringeren Giftigkeit zum Färben von Haaren usw. Die Anwendung erfolgt in neutraler oder schwach alkalischer Lösung, womit die betr. Gegenstände imprägniert werden. Beim Trocknen entwickelt sich die Farbe nach einigen Stunden in rotstichig braunen Tönen. Man kann den sauren Lösungen vorteilhaft Wasserstoffsuperoxyd zusetzen, anderseits läßt sich statt des rotstichigen Tones ein tiefes Braun mit Braunschwarz gewinnen, wenn man mit verdünnter wässeriger Lösung eines Eisensalzes nachbehandelt. Zur Erläuterung dienen folgende Beispiele: 1 T. Pyrogallolsulfosäure wird unter Zusatz von 1 T. Soda in 10—15 T. Wasser gelöst und damit das gut gewaschene und entfettete Haar durchtränkt. Nach einigen Stunden wird das überschüssige Farbbad herausgewaschen und so ein schönes Rotbraun erhalten. Oder man imprägniert die gereinigten Haare mit einer Auflösung von 1 T. pyrogallolsulfosaurem Kali in 15—20 T. Wasser unter Zusatz von 2—2½ T. konz. Ammoniak, quetscht nach 1 Std. gut ab und behandelt mit Eisenchloridlösung, welche 1 T. dieses Salzes in 1 l enthält. Nach einiger Zeit erhält man ein tiefes Braun; man wäscht sorgfältig zunächst mit Wasser, dann unter Zusatz von wenig Seife. (Franz. Pat. 366427 vom 19. Mai 1906. *Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation.*) ö

Imprägnieren oder Färben von Holz.

Das Imprägnieren oder Färben geschieht mittels eines das Holzende umschließenden Imprägnierbehälters. Der Imprägnierbehälter wird nach Aufbringen eines später zu beseitigenden Füllmittels auf die Hirnfläche des Holzes, durch Umhämmern oder Umgießen mit einem leicht form- oder schmelzbaren Metall, z. B. Blei, gebildet. Wie die Abbildung zeigt, ist der Holzstamm *a* mit einer Kappe *b* aus Blei oder dergl. versehen. Die Kappe bildet vor der Stirnfläche *f* des Holzstammes eine Kammer *c* von passender Größe und ist mittels Stutzens *d* mit einem Druckmittelgefäß in Verbindung zu bringen. Beim Umgießen des Bleies kommt zwischen diesem und dem Holzstamm bei *e* eine sehr dichte Verbindung zustande, und zwar einerseits durch das Schwinden des Bleies beim Erstarren und anderseits durch das Aufquellen des Holzes infolge der Einwirkung der Imprägnierflüssigkeit. (D. R. P. 175881 vom 18. August 1905. *R. Loeb,* Berlin.) i



Konservierung von Holz.

Das Verfahren bezweckt insbesondere, die im Bergbau zu verwendenden Hölzer gegen Fäulnis zu schützen. Es verwendet zum Imprägnieren der Hölzer Lösungen von kieselfluorwasserstoffsaurem Natrium. Es ist zwar in kaltem

[1]) Vergl. D. R. P. 167530; Chem.-Ztg. 1906, S. 158.
[2]) Chem.-Ztg. Repert. 1906, S. 274.
[3]) Lieb. Ann. Chem. 1875, Bd. 178, S. 179.

Wasser sehr schwer löslich, löst sich aber in der Wärme so leicht, daß durch heiß bereitete Lösungen genügende Mengen Salz in das Holz eingeführt werden können. Beim Erkalten scheiden sich im Holze Kristalle des Salzes aus, welche durch die Feuchtigkeit in der Grube nur sehr langsam und allmählich ausgewaschen werden. Das Holz wird auch im hohen Grade feuersicher. (D. R. P. 176057 vom 12. Juni 1904. *W. Hoettger*, Wesel.) *i*

26. Metalle.

Abscheiden von Metallen aus ihren Erzen.

Das zu behandelnde Erz kommt in eine Lösung, die aus Wasser, Salz, Alkalimetall, Nitrat und Schwefelsäure besteht; durch Einlassen von Dampf wird das Gemisch erhitzt, wobei eine gute Durchmischung durch Lufteinblasen erzielt wird. Die in Lösung gegangenen Metalle werden mit der Lösung von dem unbrauchbaren Rückstand abgelassen und zur Ausfällung der Metalle Schwefelwasserstoff unter Druck in die Lösung eingeleitet. (V. St. Amer. Pat. 832563 vom 2. Okt. 1905, angem. 27. März 1905. *G. H. Waterbury* und *J. J. Huddart*, Denver, Col.) *z*

Brikettieren von Metallabfällen und Erzen.

Die zu verarbeitenden Metallabfälle und Erze werden mit einer calciumsulfathaltigen schwachen Lösung von Magnesiumsulfat benetzt und dann zu Formstücken gepreßt. Die erhaltenen Briketts zeigen weder außen noch innen erhebliche Rostbildung, weshalb beim Einschmelzen das Metall fast vollständig in regulinischem Zustande gewonnen wird. (D. R. P. 175657 vom 28. Februar 1904. *Ludwig Weiss*, Budapest.) *i*

Elektrisches Verschmelzen sulfidischer Erze und Hüttenprodukte unmittelbar auf Metall. II.

C. Lehmer.

Verf. stellte durch Verschmelzen von Braunstein, Molybdänglanz, Kalkstein und Kohlenstoff Manganmolybdän her. *Sargent* hatte kein Kupfermolybdän erhalten können, die Versuche des Verf. ließen erkennen, daß das erhaltene Metall Kupferausscheidungen aufwies, und daß die aufgenommene Kupfermenge von der Menge des reduzierten Siliciums abhängt, die Kupfermolybdänlegierungen sind also als Silicide anzusehen. Verf. hat weiter versucht aus Sulfiden allein Metall zu gewinnen, er schmolz einen reinen 75 proz. Nickelstein, Molybdänglanz, Kalkstein und Kohlenstoff zusammen und erhielt eine Legierung mit 47 Proz. Ni, 49 Proz. Mo, welche nur 0,32 Proz. Si, 0,12 Proz. S und 0,3 Proz. C enthielt. Das Schmelzverfahren war das von *Héroult* benutzte, wobei die Elektroden nur in die Schlacke tauchten. Bei rechtzeitiger Unterbrechung des Schmelzens bilden sich nur Spuren von Calciumcarbid in der Schlacke. Versuche mit einem Kupferkonzentrationsstein gaben dieselben Erscheinungen (Aufnahme des Kupfers nur als Silicid), wie vorher. In derselben Weise wurde die direkte Gewinnung von Nickel und Kupfer aus dem Konzentrationsstein versucht. Beim Verschmelzen von Nickelstein mit Koks und Kohle resultierte ein Nickel mit 92,1 bezw. 96,3 Proz. Ni, 0;02 bezw. 0,07 Proz. S und 7,6 bezw. 3,2 Proz. C. Hieraus glaubt Verf. auf eine Vereinfachung des Nickelhüttenbetriebes hinweisen zu sollen, nämlich: Rohsteinschmelzen, Bessemern, Reduktion des Konzentrationssteins zu Nickelmetall durch Kalk und Kohle, Raffination des Metalles. Als Schlußfolgerung ergibt sich: die zur Entschwefelung nötige Kalkmenge muß $^4/_3$—$^3/_2$ der theoretischen Menge betragen; auch mit der theoretischen Kalkmenge ist die Entschwefelung möglich, wenn der Kohlenstoffzuschlag entsprechend erhöht wird. Die Schlacke besteht im wesentlichen aus Calciumsulfid; man arbeitet mit basischem Ofenbutter; je feiner das Korn, desto besser die Entschwefelung. (Metallurgie 1906, Bd. 3, S. 596.)

Die vom Verf. bei Gelegenheit des neuen Nickelverhüttungsverfahrens aufgestellte Behauptung, daß die Raffination des kohlenstoffhaltigen Nickels »mit Leichtigkeit durchzuführen sei, da der Kohlenstoff leicht oxydierbar ist«, dürfte ein Irrtum sein, vor allen Dingen geben mitgeteilte Entkohlungsversuche keinerlei Stütze für diese Behauptung. *u*

Versuche mit geschmolzenen Elektrolyten. III.

E. Ashcroft.

Der empfohlene Apparat ist ein Doppelapparat mit magnetischer Rührung und Zirkulation der (geschmolzenen) Mittelelektrode. Verf. denkt dabei an die Verarbeitung von Mischerzen. Es sollen sulfidische Erze direkt in einem Bade von Blei mit hoher Stromdichte elektrolysiert werden, der Schwefel destilliert (?) dabei ab, die Metalle gehen in das Blei. In einer zweiten Zelle werden die Metalle als flüssige Anode benutzt und fraktioniert auf eine Kathode elektrolysiert. Um diese Idee ausführbar zu machen, hat Verf. einen Apparat mit rotierender Kathode in Vorschlag gebracht. Kommen flüssige Metalle an die Kathode, so werden sie über die Peripherie der Scheibe hinausgeschleudert und in einer ringförmigen Rinne gesammelt. Verf. glaubt, daß sich dieser Apparat für Natrium, Magnesium, Aluminium eignen dürfte, und daß sich Eisen von Zink, Blei von Eisen, Blei von Zink, Zink, Blei und Eisen von Kupfer trennen lassen. Gold, Silber und Wismut würden in dem als Mittelelektrode dienenden Blei bleiben. Antimon und Arsen werden schon im ersten Apparat als Chloride verflüchtigt. (Electrochem. u. Metall. Ind. 1906, Bd. 4, S. 357.)

Wenn die Vorschläge einen praktischen Wert hätten, dann hätte sie Ashcroft ganz sicher nicht der Allgemeinheit geopfert. *u*

Vergrößerung der Ausbeute und Beschleunigung der Reaktion bei der aluminogenetischen Darstellung von kohlenstofffreiem Chrom oder Mangan.

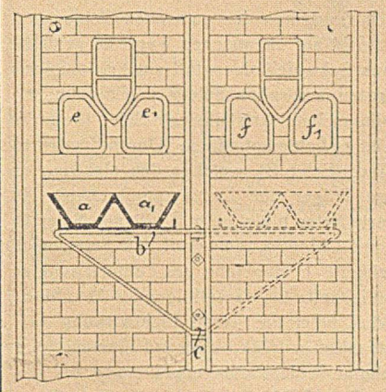
Das Verfahren besteht im Wesentlichen darin, daß der in bekannter Weise als Hauptmasse verwendeten niederen Oxydationsstufe des Chroms oder Mangans ein geringer Teil einer höheren Oxydationsstufe dieser Metalle (auch in Form ihrer Salze) oder anderer Metalle zugemischt wird. Man erreicht beim Vermischen dieses Oxydgemenges mit fein verteiltem Aluminium nach der Entzündung einen ruhigen und schnellen Verlauf der Reaktion und eine hochprozentige Ausbeute (bis 90 Proz.). Beispielsweise mischt man 100 kg reines Chromoxyd innig mit 3—4 kg Chromsäure und fügt ferner 34—35 kg feinst verteiltes Aluminium hinzu. Bei Mangan verfährt man ähnlich, nur wählt man als höhere Oxydationsstufen MnO_2 oder Mn_2O_7, bezw. deren Salze. (D. R. P. 175885 vom 26. Juli 1905. *Th. Goldschmidt*, Essen a. d. Ruhr.) *i*

Elektrolytische Darstellung von Zink.

Um das Zink aus seiner Sulfatlösung leicht zu gewinnen, soll nach diesem Patent eine Anode aus Platin oder einer Platinlegierung verwendet werden, bei der eine Stromstärke benutzt wird, die etwa 20—50 mal so groß ist als die an der Kathode. (V. St. Amer. Pat. 831843 vom 25. Septbr. 1906, angem. 14. Septbr. 1904. *V. Engelhardt*, Wien, und *Siemens & Halske, Akt.-Ges.*, Berlin.) *z*

Abstechen von Zink aus den Vorlagen direkt in Formen.

Die Zinkformen *a* und a^1 befinden sich auf einem Tisch *b*, der so drehbar ist, daß einerseits die vor den Vorlagen befindlichen Formen bei der Bearbeitung der Muffeln nicht im Wege sind und anderseits ein und dieselbe Form zum Abstechen des Zinks aus mehreren Vorlagen benutzt werden kann. Der Tisch ist um den Zapfen *c* um 180° drehbar, so daß er, nachdem das Zink aus den Vorlagen *e* und e^1 in die Formen *a* und a^1 abgestochen worden ist, in die punktierte Stellung unter die Vorlagen *f* und f^1 gebracht werden kann. Während das Zink in den Formen erstarrt, werden die zu den Vorlagen *e* und e^1 gehörigen Muffeln fertig gemacht, hierauf die erstarrten Zinkbarren aus den Formen genommen, das Zink aus den Vorlagen *f* und f^1 abgestoßen und der Tisch in die erste Stellung, d. h. unter die Vorlagen *e* und e^1 gedreht, damit er bei der Bearbeitung der zu den Vorlagen *f* und f^1 gehörigen Muffeln nicht im Wege ist. Durch diese Arbeitsweise wird die zur Muffelarbeit erforderliche Zeit um etwa 1 Std. verkürzt und damit die Destillationszeit um ebensoviel verlängert. (D. R. P. 175488 v. 11. Juni 1905. *Dr.-Ing. O. Unger*, Eichenau bei Rosdzin-Schoppinitz.) *i*



Zwei elektrochemische Verfahren zur Extraktion von Silber und Gold.

M. Vaygouny.

Die Versuche galten der Verarbeitung der bekannten Tonopah Gold- und Silbererze. Es sollte ein Weg gefunden werden, Gold und Silber durch Laugerei zu extrahieren ohne vorherige Röstung des Erzes, dabei sollte das Laugemittel immer wieder regeneriert werden. Das eine Verfahren ist ein »Chloritations«-Verfahren und beruht auf der Wirkung saurer Ferrisalz-Lösungen in Gegenwart von Salzsäure oder Kochsalz als Lösungsmittel für Chlorsilber. Die damit erzielte Extraktion betrug 95 Proz. des Silbers und 60—88 Proz. des Goldes, je nach dem Charakter des Erzes. Die ausgelaugten Edelmetalle wurden durch Elektrolyse abgeschieden. Die Wiederoxydation der Lösung macht keine Schwierigkeiten. Das zweite Verfahren beruht auf der Verwendung von Persulfaten in Gegenwart konzentrierter Chloridlösungen. Durch folgende Reaktionen: $2\,NaCl + H_2S_2O_8 = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + Cl_2$ und $Ag_2S + K_2S_2O_8 = Ag_2SO_4 + K_2SO_4 + S$ wird die lösende Wirkung des Reagenses erklärlich. Am besten hat sich eine Lösung mit 2 Proz. Kaliumpersulfat, 5 Proz. Schwefelsäure und 20 Proz. Natriumchlorid bewährt. Der Persulfatprozeß hat gegenüber der Chloration mancherlei Vorteile, die genauer erläutert werden. Die Ausfällung der Edelmetalle geht leicht vor sich, dagegen macht die Regeneration des Persulfates bei Gegenwart der großen Mengen Chloride Schwierigkeiten. (Elektrochem. u. Metallurg. Ind. 1906, Bd. 4, S. 316.) *u*

Negative Erfolge mit Natriumcyanid.

W. Magenau.

Seit einigen Jahren wird Handelscyankalium durch Zusatz von Cyannatrium auf 100-proz. Ware gebracht, später kam auch reines Cyannatrium auf den Markt. Die Vorteile der Verwendung des Natriumsalzes bestehen darin, daß eine größere Cyankonzentration geboten wird, daß es leichter löslich sein soll und daß es größere Reinheit zeigt. Die Wirkung wird als die gleiche wie von Cyankalium angegeben. Verschiedene Anlagen benutzen auch das Salz mit vollem Erfolg. Um so merkwürdiger ist folgende Mitteilung des Verf. aus der Praxis. Eine Erzcharge von 100 t., mit NaCN behandelt, brachte nur 40 Proz. des Goldes aus, während KCN 75 Proz. ausgezogen hatte. Bei Benutzung derselben Lösung, die wieder mit NaCN auf die richtige Stärke gebracht war, wurden sogar nur 20 Proz. extrahiert. Das NaCN war sogen. 130-proz. KCN. Laboratoriumsversuche be-

stätigten dieses Resultat. Verf. stellte dann eine Reihe Versuche an einem komplexen Erze (mit Schwefelkupfer, Eisen, Arsen) und verschiedenen Marken KCN und NaCN an und fand, daß alle KCN-Extraktionen über 80 Proz., die NaCN-Extraktionen 50—60 Proz. betrugen. Eine einwandfreie Erklärung für dieses Verhalten wurde nicht gefunden. (Eng. and Min. Journ. 1906, Bd. 82, S. 363.) *u*

Goldgewinnungsanlagen und -methoden in Westaustralien.
C. Göpner.
Beschreibung der Extraktionsanlage und der Extraktionsmethode auf der Associated Northern Gold Mine und der Erzbehandlungsanlage auf der Sons of Gwalia Mine. (Metallurgie 1906, Bd. 3, S. 555, 613.)

Wiedergewinnung des Wassers bei der Golderzverarbeitung. *E. Sweetland.* (Eng. and Min. Journ. 1906, Bd. 82, S. 348.)

Konzentration von Silber-Blei-Erzen. *St. Low.* (Eng. and Min. Journ. 1906, Bd. 82, S. 349.)

Probenahme von Erzen, welche gediegenes Metall enthalten. *C. C. Sample.* (Eng. and Min. Journ. 1906, Bd. 82, S. 362.)

27. Photochemie und Photographie.

Neue Untersuchungen über die Lichtempfindlichkeit des Selens.
P. von Schrott.
Verf. untersuchte nicht nur das durch Erwärmen des amorphen Selens entstandene, sondern auch das aus Kaliumselenid auf chemischen Wege hergestellte graue kristallinische Selen, ferner das aus Schwefelkohlenstoff rot kristallisierte und die durch langes Stehenlassen des roten amorphen Selens in Chinolin entstehende Selenmodifikation. Das aus Kaliumselenid kristallisierte Selen (Selen A) leitet weder den elektrischen Strom, noch ist es lichtempfindlich. Durch Erwärmen geht es zum Teil in metallisches Selen über (Selen B), welches den elektrischen Strom wie Metall leitet und der alleinige Träger der Lichtempfindlichkeit ist. Das aus Schwefelkohlenstoff rot kristallisierte Selen bildet beim Erwärmen Selen B. Übergießt man rotes präzipitiertes Selen mit Chinolin, so erhält das Selen nach 14 Tagen Leitfähigkeit und Lichtempfindlichkeit. In der Nähe des Schmelzpunktes (etwa 210° C.) verschwand die Lichtempfindlichkeit; bei darauffolgender Abkühlung zeigte sich Widerstandsvergrößerung. Verf. führt die durch Lichtwirkung verursachte Widerstandsverminderung auf Ionisation zurück, während eine mitunter bei gewissen Versuchsbedingungen auftretende Widerstandsvergrößerung bei Belichtung vielleicht in einer Polymerisation ihre Erklärung finden dürfte. (Phot. Korr. 1906, Bd. 43, S. 432.) *f*

Fort mit den Aluminiumschiebern!
R. Neuhauss.
Verf. kratzte mit Sandpapier auf der Innenseite von Aluminiumschiebern Buchstaben ein und ließ Trockenplatten 24 Stunden in den Kassetten liegen; bei der Entwicklung erschienen die Buchstaben mit großer Deutlichkeit. Verf. empfiehlt deshalb, die Kassettenschieber aus Messing herzustellen, welches keine Ausstrahlung zeigt. (Phot. Rundschau 1906, Bd. 20, S. 211). *f*

Ausführung katatypischer, auf der Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd beruhender Arbeiten.
Bei den katalytischen Vervielfältigungsarbeiten (Katatypie) wird häufig das zur Reproduktion dienende Negativ mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt. Nach dem Gebrauch des Negativs bleibt noch eine gewisse Menge unzersetzten Wasserstoffsuperoxyds zurück, wodurch die Haltbarkeit der Negative herabgesetzt wird. Viele Positivpapiere sind auch sehr empfindlich gegen Wasserstoffsuperoxyd. Nach vorliegendem Verfahren soll das zurückgebliebene Wasserstoffsuperoxyd in der Weise zerstört werden, daß die katatypischen Negative, Positivpapiere und dergl. durch Schichten aus Wasserstoffsuperoxyd zersetzenden Stoffen gegen dessen Einwirkung geschützt werden. Man kann die betreffenden Gegenstände entweder mit Flächen in Berührung bringen, die mit Wasserstoffsuperoxyd zerstörenden Stoffen imprägniert sind, oder eine Filtration der Luft des Arbeits- und Vorratsraumes vornehmen. Man verwendet auch Hefte, Taschen, Umhüllungen oder dergl. aus Gewebe, Papier, Filz usw., das ganz oder teilweise mit Wasserstoffsuperoxyd zerstörenden Stoffen imprägniert ist. Der Kopierapparat wird ebenso behandelt. (D. R. P. 175969 vom 6. Mai 1905. *Neue photographische Gesellschaft A.-G.*, Steglitz b. Berlin.) *i*

Herstellung von Gelatinehäutchen für photographische und andere Zwecke.
Auf einer festen, glatten Unterlage werden eine oder mehrere Gelatineschichten aufgetragen und nach dem Trocknen dieser Schichten wird eine, einen wasserdichten Rückstand hinterlassende Lösung aufgebracht. Als solche Lösung kommen Lösungen von Nitrozellulose, Kautschuk, Guttapercha, Harzen, Balsamen, festen Fetten und Paraffinen unter Beimischung von flüssigen Ölen in Betracht. Alsdann werden die Gelatineschichten mit den innig mit ihnen verbundenen Schutzschichten von der Unterlage abgezogen, und es wird auf die Rückseite der Gelatineschichten eine Lösung aufgetragen, die einen wasserdichten, als Schutzschicht dienenden Rückstand hinterläßt. Vor dem Abziehen der Schichten von der Unterlage kann eine photographische Emulsion auf die erste Schutzschicht aufgetragen werden. (D. R. P. 176322 vom 20. Januar 1906; Zus. zum Pat. 168397. *Dr. J. H. Smith*, Zürich.) *i*

Aufbringen von Emulsionen auf photographische Rohpapiere, welche mit Fetten, Wachs oder dergl. getränkt oder überzogen sind.
Damit die Emulsion besser hafte, werden die photographischen Rohpapiere zunächst durch Tränkung oder Anstrich mit einem dünnen Harzüberzug versehen. (D. R. P. 176318 vom 16. Januar 1903. *Dr. E. Mertens*, Großlichterfelde-O.) *i*

28. Elektrotechnik.

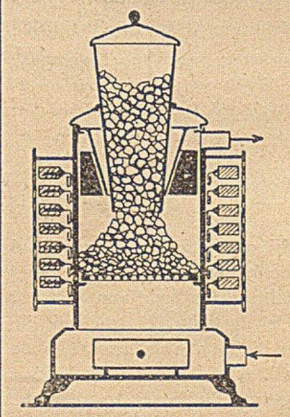
Papier und Kautschuk als Isolatoren.
Tamlyn.
Verf. teilt die Ergebnisse einer Vergleichung der Isolationseigenschaften des Papiers und des Kautschuks mit, die zur Verwendung bei städtischen Netzen für Wechselstrom von 6000—12000 V. Spannung und 25 Perioden hergestellt worden sind. Papier ist billiger wie Kautschuk, hält aber nur so lange, wie die es schützende Hülle, während die Dauer des Kautschuks davon unabhängig ist. Das Papier widersteht noch Temperaturen von 90°, wenn man es auch so hohen Erhitzungen besser nicht aussetzt. Kautschuk dagegen verträgt höchstens 65° bis 70°. Die spezifische Induktionskapazität ist beim Papier viel geringer als beim Kautschuk. Das ergeben auch die von der *New York Edison Comp.* mit einem Wechselstrom von 6400 V. und 25 Perioden angestellten Versuche. Es war:

	Kabel unter Papier	Kabel unter Kautschuk
Länge	3335 m	7544 m,
Kupferquerschnitt	160 qmm	160 qmm,
Dicke der Isolierschicht	8 mm	8 mm
Temperatur	etwa 27° C.	27° C.
Gewöhnliche Stromstärke	0,47 Amp.	2,16 Amp.
Totaler Energieverlust	312,6 W.	4260 W.
Verlust für 1 m	0,094 W.	0,565 W.

(L'Électricien 1906, Bd. 31, S. 183.) *d*

Herstellung von Sammlerplatten durch Vermischen der wirksamen Masse mit solchen Stoffen, welche, wie z. B. tierische Haare und Wolle, im Betrieb des Elementes von selbst wieder entfernt werden.
Die wirksame Masse, z. B. Bleioxyd, wird mit äußerst fein zerkleinerten tierischen Haaren, Wolle oder gleichwertigen Stoffen im trocknen Zustande derart innig vermischt, daß zwischen den einzelnen Teilchen des Bleioxyds die feinen Haarteilchen liegen und daß das Gemisch in jeder Richtung von den feinen Haar- oder Wollteilchen durchzogen ist. Zu diesem Zwecke wird Haarfilz mittels eines in Umdrehungen versetzten Schleif- oder Schmirgelsteins zerkleinert. Das Gemisch wird in üblicher Weise zu einer Paste verarbeitet, welche zu beliebigen Platten geformt wird. Es ist am besten, der wirksamen Masse $^1/_2$—$1^1/_2$ Proz. Haare zuzusetzen. Die Porosität einer solchen Platte nimmt mit dem Gebrauch zu, indem Haare und Wolle durch die elektrolytischen Prozesse allmählich zerstört werden und kapillare Hohlräume in der erhärtenden Masse zurückbleiben. (D. R. P. 177218 vom 4. April 1905. *E. L. Oppermann*, London.) *i*

Neuere Beobachtungen an thermoelektrisch wirkenden Körpern und Vorführung thermoelektrischer Starkstromgeneratoren.
A. Heil.
Der Anwendung der Thermosäulen stand bisher der Umstand hindernd im Wege, daß die nicht zu vermeidende Lockerung der Verbindungsstellen der Antimon-, Nickel- oder Neusilberelemente sehr beträchtliche Übergangswiderstände hervorrief. Diese Schwierigkeit hat Verf. dadurch überwunden, daß er das Nickel in der Reduktionsflamme auf Dunkelrotglut erhitzt und es dann mit Antimon versetzt, wodurch eine innige Verbindung beider Metalle entsteht, die dann leicht mit dem Antimon verschmolzen werden kann. Trotz dieser Verbesserung stieg der Widerstand der Thermoelemente doch noch im Gebrauch und es zeigte sich, daß dann der positive Körper bei der Berührung mit einem glühenden Konstantandraht am Kaltende um etwa 30 Proz. mehr Potentialdifferenz zeigte als am Warmende, also gewissermaßen polarisiert war, eine Beobachtung, die sich Verf. in zunächst freilich noch nicht bekannt gegebener Weise zu Nutze gemacht hat. Den von ihm auf Grund dieser Erfahrung hergestellten Apparat, den »Dynaphor«, zeigt die obenstehende Figur im Durchschnitt für Kohlen; er kann auch für Petroleum oder Gas eingerichtet werden. Mit ihm läßt sich die Hektowattstunde für etwa 5 Pfg. erzeugen, wobei der Ofen noch nebenbei zur Zimmererwärmung dienen kann. Eine der demnächst in den Handel kommenden 16-kerzigen Wolframlampen, welche nur 1 W. für die Kerze braucht, würde demnach in der Stunde mit 0,8 Pfg. zu betreiben sein. Ein Apparat, der durch Gas heizbar ist, leistet bei etwa 0,5 ccm Gasverbrauch stündlich 2,5 Amp. bei 10 V. Auch die wärmeführenden Abgase von Hochöfen oder dergl. lassen sich darin benutzen. (Elektrotechn. Ztschr. 1906, Bd. 27, S. 936.) *d*



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