

# Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 14. November 1906.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ Nr. 91.)

Nr. 44. 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.

Neue Erscheinungen bei niederen Temperaturen. II<sup>1)</sup>.

J. Dewar.

Mit Hilfe des Apparates der Figur 1 läßt sich die Absorption der Kohlensäure durch Kohle bei geringem Drucke zeigen. Ein dauernder Strom gewöhnlicher atmosphärische Luft, der in 10000 T. 3 T. Kohlensäure enthält, tritt bei *A* ein und bei *H* aus. Zuerst durchstreicht er den Behälter *B*, der mit konzentrierter Schwefelsäure angefüllt ist, wodurch der Luftstrom vollkommen getrocknet wird. Bei *C* teilt er sich in zwei Teile, deren einer durch *D*, *E* streicht, während der andere *F*, *G* durchströmt, um dann gemeinsam bei *H* auszutreten. *D* und *F* sind Vakuumgefäße, die feste Kohlensäure, entsprechend einer Temperatur von  $-78^{\circ}$  C., enthalten. Die Luft geht durch das U-Rohr in *D*, das mit Kupferspiralen angefüllt ist, um eine bessere Abkühlung auf  $-78^{\circ}$  zu erzielen, dann durch die Flasche *E*, die Barytwasser enthält, das alle vorhandene Kohlensäure absorbiert. Der andere Luftstrom geht durch das U-Rohr in *F*, dessen einer erweiterter Arm mit trockener, kleinstückiger Kohle versehen ist; nach dem Durchfließen des Barytwassers in *G* tritt er auch bei *H* aus. Läßt man nun gleiche Luft in *D* und *F* einströmen, so zeigt sich in *E* der milchige Niederschlag, trotzdem der Luftstrom in *D* auf  $-78^{\circ}$  C. abgekühlt ist, während die Lösung in *G* vollständig klar bleibt, ein Beweis dafür, daß beim Abkühlen in Anwesenheit der Kohle vollständige Absorption der Kohlensäure aus der Luft stattfindet, und zwar dauert diese Absorption so lange an, bis die Kohle 1 Proz. ihres Gewichtes an Kohlensäure aufgenommen hat.

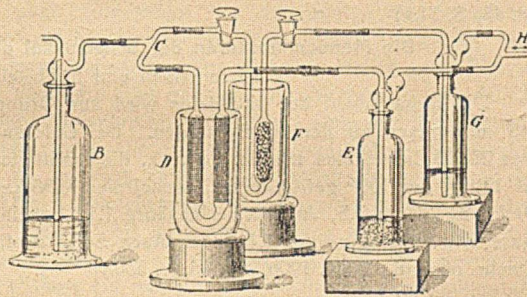


Fig. 1.

Auf gleiche Weise läßt sich die Absorption der Kohlenwasserstoffe durch die Kohle zeigen (Fig. 2). Gewöhnliches Kohlenwasserstoffgas tritt bei *A* ein und geht durch den mit konz. Schwefelsäure angefüllten Behälter *B* zwecks Trocknung des Gases, worauf die weniger flüchtigen Gase beim Passieren des Gefäßes *C*, das mit einem Kohlensäureschnee abgekühlt wird, absorbiert werden, während der Rest in das Vakuumgefäß *D* gelangt. Hier geht das Gas durch die in der U-Röhre angebrachten Kupferspiralen *F*, die gleichfalls in feste Kohlensäure im Vakuumgefäß *E* eintauchen, nach *H*, wo es sich dann in zwei Röhren verteilt. Eine führt zu *I*, wo das ausströmende Gas entzündet wird; die andere Röhre leitet das gereinigte Gas über Kohle in dem U-Rohr *G*, die wieder auf die Temperatur der flüssigen Kohlensäure abgekühlt ist, nach *J*, wo es auch entzündet wird. Der Unterschied zwischen beiden Flammen ist ein auffälliger; die bei *I* leuchtet, während die bei *J* nicht leuchtend ist wie beim Bunsenbrenner. Dies kommt daher, daß durch die Kohle bei  $-78^{\circ}$  C. alle Kohlenwasserstoffe, wie Sumpfgas und Äthylen, auf welchen die Leuchtkraft des Kohlenwasserstoffes hauptsächlich beruht, absorbiert werden, während nur Kohlenoxyd und Wasserstoff als Gasbestandteile zurückbleiben. (Chem. News 1906, Bd. 94, S. 185.)

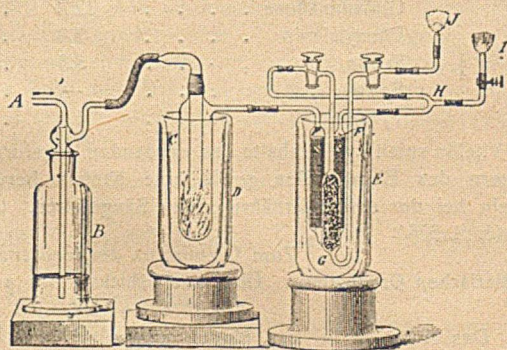


Fig. 2.

Über die Bedeutung von Bleisalzen für die polarimetrische Untersuchung des Harns und der Gewebssäfte. B. Großmann.

Verf. hat gezeigt, daß alkalische Bleilösung auf das Drehungsvermögen von Zuckern verschiedener Natur stark einwirkt, wobei sowohl Erhöhung wie Um-

kehrung der Drehung beobachtet wird, während  $\beta$ -Oxybuttersäure verhältnismäßig schwach, Milchsäure, gepaarte Glukuronsäure und Glukoside fast gar nicht beeinflusst werden. Für die praktische Analyse des Harns und der Körpersäfte auf polarimetrischem Wege ergibt sich demnach die Vorschrift, unter keinen Umständen alkalisch reagierende Flüssigkeiten mit Bleiacetat oder gar mit Bleiessig zu klären, sondern mindestens Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaktion hinzuzufügen. Hierdurch werden jedenfalls eine Reihe von prinzipiellen Fehlerquellen vermieden. Eine genaue chemische Untersuchung der einzelnen optisch aktiven Bestandteile ist natürlich auch bei der vorgeschlagenen Klärungsmethode unentbehrlich. (Biochem. Ztschr. 1906, Bd. 1, S. 339.)

Neue Apparate zur Schwefel- und Kohlenstoffbestimmung. A. Kleint. (Stahl u. Eisen 1906, Bd. 26, S. 1194.)

## 2. Physikalische Chemie. Physik. Radiologie.

Über das Auftreten endothermischer Verbindungen bei hohen Temperaturen.

M. Berthelot.

In den letzten Jahren hat man aus gewissen Formeln der Thermodynamik schließen zu können geglaubt, daß die endothermischen Verbindungen sich unter dem alleinigen Einfluß sehr hoher Temperaturen bildeten und immer stabiler würden in dem Maße, wie die Temperaturen anstiegen, dabei aber endothermisch blieben. Verf. hat diese Frage einer Untersuchung unterworfen und kommt zu dem Ergebnis, daß keine unzweideutige Beobachtung vorliegt, weder in Theorie noch in Praxis, welche die hohen Temperaturen als fähig zur Umkehrung der chemischen Verwandtschaft erscheinen ließe, indem sie die direkte Bildung endothermischer Verbindung lediglich durch Erwärmung zeige, es sei denn, daß zugleich elektrische oder chemische Energien mitwirken. (Ann. Chim. Phys. 1906, 8. Ser., Bd. 9, S. 163.)

Periodische Erscheinungen bei der Elektrolyse von Nickelsalzen.

A. Thiel und A. Windelschmidt.

Die Bildung von Nickelsuperoxyd an der Anode erfolgt in ammoniakalischer und oxalsaurer Lösung periodisch, wie die Schwankungen des Ampèremeters und Voltmeters zeigen. Bei der ammoniakalischen Lösung kann das Aufhören der Schwingungen als Endreaktion für die völlige Ausfällung des Nickels dienen, in oxalsaurer Lösung dauern diese Erscheinungen nicht bis zum Ende der Elektrolyse. Die Verf. haben die Änderungen der Badspannung mit einem Registrierapparat aufgenommen. Die so erhaltenen Schwingungskurven erinnern außerordentlich an manche Typen der von Küster bei der Elektrolyse von Polysulfidlösungen erhaltenen. (Ztschr. Elektrochem. 1906, S. 737.)

Ableitung einiger Sätze der elektrolytischen Dissoziationstheorie. W. Palmaer. (Svensk kemisk Tidskrift 1906, Bd. 18, S. 104.)

Wirkung der Metalle, der Alkalien und alkalischen Erden auf ein Molekül Wasser. M. de Forcrand. (Ann. Chim. Phys. 1906, 8. Ser., Bd. 9, S. 234.)

Über die Bildungswärme der Carbonylferrocyanwasserstoffsäure. J. A. Müller. (Ann. Chim. Phys. 1906, 8. Ser., Bd. 9, S. 263.)

## 4. Organische Chemie.

Entwässerung von Alkoholen, insbesondere von Äthylalkohol.

Der wasserhaltige Alkohol wird ein- oder mehreremal mit metallischem Calcium in Form von Spänen erwärmt und hierauf der Alkohol abdestilliert. Das Verfahren eignet sich sowohl zur Erzeugung von gewöhnlichem absolutem Alkohol, als auch besonders zur Erzeugung von ganz wasserfreiem Äthylalkohol. Um beispielsweise aus käuflichem, hochgrädigem (94–96-proz.) Weingeist absoluten Alkohol darzustellen, wird der Weingeist einige Stunden mit 5 Proz. Calcium erwärmt, dann destilliert. Als Destillat erhält man absoluten Alkohol von 99–99,5 Proz. Alkoholgehalt. Um vollständig wasserfreien Alkohol zu gewinnen, wird die Operation mit etwa 2 Proz. Calcium wiederholt. Damit das Produkt wegen des üblichen

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. Repert. 1906, S. 385.

Nitritgehaltes des metallischen Calciums kein Ammoniak enthalte, leitet man den Alkoholdampf bei der Destillation durch gebrannten Alaun. (D. R. P. 175780 vom 30. September 1905. *Elektrochemische Werke G. m. b. H.*, Bitterfeld.)

#### Zur Darstellung von Tyrosin aus Seide.

E. Abderhalden und Y. Ternuchi.

Bei der bisher angewendeten Methode der Darstellung von Tyrosin aus Proteinen wird die Hydrolyse durch 10—16-stünd. Kochen des Eiweißkörpers mit verdünnter (25-proz.) Schwefelsäure herbeigeführt. Mehr zu empfehlen ist die Anwendung von rauchender Salzsäure vom spez. Gew. 1,19. Die Ausbeute an analysenreinem Tyrosin betrug durchschnittlich 50—65 g aus 1 kg roher Seide. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1906, Bd. 48, S. 528.)

#### Über das Verhalten des Cholesterins gegen das Licht.

E. Schulze und E. Winterstein.

Das Cholesterin erleidet eine langsam eintretende Veränderung seiner Eigenschaften, wenn es unter Zutritt von Luft längere Zeit dem Lichte ausgesetzt wird. Hierbei spielt der Sauerstoffzutritt eine große Rolle. Denn Cholesterin, das in einer mit Kohlensäure gefüllten und zugeschmolzenen Glasröhre dem Sonnenlichte 2 Jahre ausgesetzt wurde, schmolz wieder bei 145,5°; sein Schmelzpunkt hatte sich also innerhalb 2 Jahren nur um 1° erniedrigt. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1906, Bd. 48, S. 546.)

#### Über *p*-substituierte-*o*-Nitrobenzaldehyde. V.

F. Sachs und B. Kantorowicz.

Vom 2,4-Dinitrobenzaldehyd ausgehend, haben die Verf. einige neue Nitrobenzaldehyde aufgefunden. Durch Reduktion des Oxims, des Aldehyds und Diazotieren mit Amylnitrit entstand *o*-Nitro-*p*-diazoniumbenzaldehyd, der sich mit Aminen und Phenolen zu schön gefärbten Azofarbstoffen kuppeln ließ, die durch Nachbehandlung, auf der Faser, mit Phenylhydrazin außerordentlich echte Färbungen ergaben. Ferner wurde der 4-Jod-2-nitrobenzaldehyd, der 4-Oxy-2-nitrobenzaldehyd und noch einige neue Derivate des Dinitrobenzaldehyds dargestellt. Die Eigenschaft, mit Aceton und Alkali Indigo zu bilden, besitzen die Azoderivate des *o*-Nitrobenzaldehydes übrigens nicht mehr. Auch aus dem Oxyaldehyd ließ sich bisher ein Indigo nicht darstellen. (*D. chem. Ges. Ber.* 1906, Bd. 39, S. 2754.)

#### Reduktion von aromatischen Sulfosäuren zu Merkaptanen mittels Alkalisulphydrats.

C. Schwalbe.

In Anbetracht der weitgehenden Analogie zwischen Phenol und Merkaptan, sowie zwischen Natriumhydroxyd und Natriumsulphydrat, versuchte Verf. mittels einer der üblichen Phenolschmelze ganz analogen Reaktion, unter Verwendung von Sulphydrat an Stelle von Hydroxyd, von den Sulfosäuren zu den Merkaptanen zu gelangen. Dies gelang ihm, als er, der leichten Zersetzlichkeit der Sulphydrate Rechnung tragend, die Reaktion unter Druck vor sich gehen ließ, also eine Druckschmelze verwendete. Da in den Schwefelfarbstoffen die Gegenwart von Sulphydrylgruppen mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen ist, bietet die Überführung von Sulfosäuren in Merkaptane großes Interesse. Verf. hat sich auf wenige Fälle beschränkt: Reduktion von  $\beta$ -Naphthalinsulfosäure, Benzolsulfosäure, *m*-Benzolsulfosäure, Primulin, Thioflavin S. (*D. chem. Ges. Ber.* 1906, Bd. 39, S. 3102.)

**Diazoniumperchlorate.** K. A. Hofmann und H. Arnoldi. (*D. chem. Ges. Ber.* 1906, Bd. 39, S. 3146.)

**Über den Zustand der Pseudosäuren in wässriger Lösung.** H. Ley und A. Hantsch. (*D. chem. Ges. Ber.* 1906, Bd. 39, S. 3149.)

**Über die Konstitution der „Pseudophenole“.** K. Auwers. (*D. chem. Ges. Ber.* 1906, Bd. 39, S. 3160.)

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

#### Über den Abbau von Eiweiß.

M. Dennstedt und F. Faßler.

Alle Proteosen, gleichgültig durch welchen Vorgang sie entstehen, sind ausgesprochene Säuren. Die Bildung der Proteosen aus den Proteinen ist keine einfache hydrolytische Spaltung, sondern ein chemischer Vorgang, bei dem stets Stickstoff als Ammoniak, meist auch Schwefel als Schwefelwasserstoff abgespalten wird, gleichzeitig kann daneben auch Wasseraufnahme, unter Umständen auch Oxydation erfolgen. Die Untersuchungen der Verf. wurden mit Maisfibrin oder Zein ausgeführt, das in Alkohol löslich ist, und daher bei seinem Abbau ebenfalls in Alkohol lösliche Proteosen liefert, was deren Trennung und Reindarstellung erleichtert. Versuche ergaben, daß bei der Zerlegung reiner Eiweißkörper nach den verschiedenen Methoden zwar verschiedene, aber sehr wohl definierte Proteosen bestimmter chemischer Zusammensetzung entstehen, die zu trennen und in chemisch reinem Zustande herzustellen sehr wohl möglich ist. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Spaltungsmethoden, der dabei entstehenden Verbindungen und der daraus zu erhaltenden Produkte des weiteren Abbaues bis zu den Polypeptiden und Peptiden gelingt es, einen Rückschluß auf die Konstitution des ursprünglichen Proteins zu ziehen. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1906, Bd. 48, S. 489.)

#### Über die normale Verdauung der Eiweißkörper im Magendarmkanal des Hundes.

E. Abderhalden, K. Kautzsch und E. S. London.

Die Verf. schließen aus ihren Untersuchungen, daß unter normalen Verhältnissen im Magen allerhöchstens Spuren von Aminosäuren gebildet werden und erst im Duodenum der tiefere Abbau erfolgt. Offenbar werden die tieferen Spaltungsprodukte in dem Maße, wie sie entstehen, fortlaufend resorbiert. Andererseits ist der Abbau der Proteine wohl ein tiefer, dagegen scheint noch eine große Menge komplizierter Produkte erhalten zu bleiben und vielleicht direkt resorbiert zu werden. Die Resorption findet nicht ausschließlich in den oberen Teilen des Dünndarmes statt. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1906, Bd. 48, S. 549.)

#### Über das sogenannte Protogon der Niere.

Th. Panzer.

Die aus der großen weißen Niere dargestellte, von den Histologen als Protogon der Niere bezeichnete, kristallinische Substanz ist der Ester des Cholesterins mit einer ungesättigten Säure und wohl identisch mit dem Cholesterin-Elaidsäureester  $C_{17}H_{33}CO.O.C_{27}H_{43}$ , den Verf. aus 2 g Elaidsäure und 2,77 g (aus menschlichen Gallensteinen dargestelltem Cholesterin) gewann. Derselbe bildet eine weiße, sehr leichte Substanz vom Schmelzpt. 47° C. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1906, Bd. 48, S. 519.)

#### Die Monoaminosäuren des Glutens.

E. Abderhalden und F. Malengreen.

Der Weizenkleber enthält in Alkohol lösliche und unlösliche Eiweißarten, von denen die letzteren unter dem Namen Glutencasein oder besser Gluten zusammengefaßt werden, dessen einheitliche Natur noch nicht sicher gestellt ist. Bei der Aufspaltung mit Säuren liefert es fast identische Produkte wie z. B. Gliadin, so daß es einheitlich zu sein scheint. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1906, Bd. 48, S. 513.)

#### Die Monoaminosäuren der Schalenhaut des Hühneries.

E. Abderhalden und E. Ebstein.

Die Schalenhaut der Vogeleier wird zur Gruppe der Keratine gerechnet und mit diesen zuden Albuminoiden. Bei Untersuchung der Schalenhaut aus etwa 25000 Eierschalen fanden die Verf., die ermittelten Mengen von Aminosäuren auf 100 g, bei 100° getrocknetes, aschefreies »Ovokeratin« berechnet: Glykokoll 3,9 Proz., Alanin 3,5, Aminovaleriansäure 1,1, Leucin 7,4, Prolin 4,0, Glutaminsäure 8,1, Asparaginsäure 1,1 Proz. Auch Serin dürfte vorhanden gewesen sein. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1906, Bd. 48, S. 530.)

#### Hydrolyse des im Eigelb des Hühneries enthaltenen Proteins („Vitellin“).

E. Abderhalden und A. Hunter.

Das im Eigelb der Vogeleier enthaltene Protein, Vitellin genannt, enthält Phosphor, dessen Bindung noch nicht klargelegt ist. Die folgenden Zahlen geben die auf 100 g aschefreies, bei 100° getrocknetes »Vitellin« berechneten Mengen an Monoaminosäuren wieder, im Vergleich zum Casein:

	Vitellin	Casein aus Kuhmilch
Glykokoll . . . . .	1,1	0
Alanin . . . . .	vorhanden	0,9
Aminovaleriansäure . . . . .	2,4	1,0
Leucin . . . . .	11,0	10,5
Asparaginsäure . . . . .	0,5	1,2
Glutaminsäure . . . . .	12,2	11,0
Phenylalanin . . . . .	2,8	3,2
Prolin . . . . .	3,3	3,1
Serin . . . . .	—	0,23
Tyrosin . . . . .	1,6	4,5

Das Vitellin spielt im Haushalte des werdenden Vogelorganismus neben den Eiweißkörpern des Eiereiweißes gewiß eine ähnlich hervorragende Rolle, wie das Casein bei der ersten Ernährung des Säugetieres. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1906, Bd. 48, S. 505.)

#### Zum Chemismus der Verdauung

im tierischen Organismus. Über das Schicksal des per os gereichten Kalomels

M. B. Nemser.

Das Kalomel, in den Magen eingeführt, wird nicht vollständig mit den Fäces entfernt, ein Teil desselben bleibt im Organismus, worin der Grund für seine spezifische Wirkung auf den Organismus liegt. Aus den Untersuchungen des Verf. geht hervor: Bei seinem Fortschreiten im Magendarmkanal löst sich das Kalomel allenthalben, nur ist die Identität des Lösungsprozesses an verschiedenen Stellen des Kanals ungleich. Am wenigsten wirksam haben sich der Magensaft und der Mageninhalt erwiesen. Ungeachtet der freien Salzsäure ist die Menge des im Magen gelösten Kalomels meistens gleich Null. Die Lösung fängt schon im Duodenum an stark zu steigen und erreicht ihren Höhepunkt im Ileum. Im Dickdarme wird das in Lösung befindliche Quecksilber entweder resorbiert oder vom anwesenden Schwefelwasserstoff ausgefällt, so daß im Dickdarm kein lösliches Quecksilber vorhanden ist. Die Resorption des Quecksilbers vom Kalomel beginnt nicht früher als im Ileum und wird wahrscheinlich in den oberen Teilen des Dickdarmes vollendet. Ein gewisser, bedeutender Teil des eingeführten Kalomels wird von der Leber, den Nieren und dem Dickdarme für eine lange Zeit zurückgehalten, was für den Organismus nicht ganz indifferent sein dürfte. Die genannten Organe sind gerade diejenigen, die eine besondere spezifische Affinität zum Kalomel zeigen, bei denen dasselbe einen besonderen Reiz, eine gesteigerte Funktion hervorruft. (*Ztschr. physiol. Chem.* 1906, Bd. 48, S. 562.)

Beiträge zur Kenntnis der proteolytischen Fermente der tierischen Organe. E. Abderhalden und A. Hunter. (Ztschr. physiol. Chem. 1906, Bd. 48, S. 537.)

Der Abbau des  $\delta$ -i-Leucylglycins und des  $\delta$ -i-Leucylglycylglycins im Organismus des Kaninchens. E. Abderhalden und K. Kautsch. (Ztschr. physiol. Chem. 1906, Bd. 48, S. 557.)

## 8. Hygiene. Unfallverhütung. Desinfektion.

### Eine Seife zur Verhütung der Bleivergiftung.

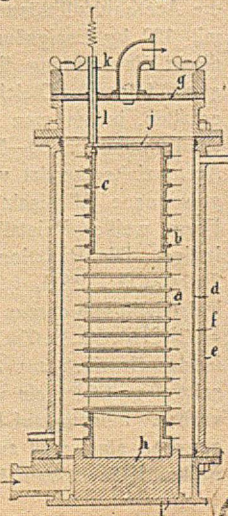
L. Sarason.

Die Hauptquelle der gewerblichen Bleivergiftung ist die Hand des Arbeiters. Von ihr aus wird das schädliche Metall durch den Mund dem Körperinnern zugeführt. Man hat daher geglaubt, durch energische Waschungen der Hände nach der Arbeit mit Seife und Bürste das Blei mechanisch, wie andere Verunreinigungen, von der Haut entfernen zu können. Es gelingt dies aber nicht vollkommen und besonders nicht unter den Verhältnissen der alltäglichen Praxis. Schwefelblei ist im Gegensatz zu allen anderen Bleiverbindungen relativ ungiftig, weil es auch in den Verdauungssäften unlöslich ist. Es besitzt noch die weitere angenehme Eigenschaft, daß es auffallend gefärbt ist, an den Händen also nicht geduldet und alsbald mit Bürste, Bimsstein, Sand oder ähnlichen Reibemitteln entfernt wird. Man hat daher Seifen zur Verhütung der Bleivergiftung hergestellt, die labilen Schwefelwasserstoff enthalten. Man bediente sich dazu des Schwefelkaliums, das man einer Natronseife einverleibte. Bereits vor 8 Jahren hat die inzwischen eingegangene Seifenfabrik von Höpner & Sohn in Hannover auf Veranlassung von Verf. ein derartiges Präparat unter dem Namen Antibleiseife hergestellt. Auch die neuerdings in Bleibetrieben vielgebrauchte Akremminseife scheint nach gleichen Grundsätzen hergestellt zu sein. Abgesehen von der infolge des reichlichen Gehaltes an Schwefelkalium zu beanstandenden übergroßen Alkaleszenz und Ätzwirkung sind aber die Schwefelkalinatronseifen leicht zersetzlich unter Bildung von Körpern, welche nicht mehr mit Blei oder anderen Metallen reagieren. In dem Grade wie die Zersetzung vorschreitet, vermindert sich ihre Wirksamkeit. Da als wirksame Substanz einer Schwefelseife nur der freie Schwefelwasserstoff in Betracht kommen kann, so hat Verf. Schwefelwasserstoff als solchen an die Seife zu binden gesucht. Das Schwefelwasserstoffgas wurde in eine flüssige, soweit als möglich neutrale Kaliseife bis zu ihrer Sättigung geleitet. Trotz der ausgesprochenen Säurenatur des Schwefelwasserstoffs tritt keine Zersetzung der Seife durch Verdrängung der Ölsäure ein, sondern eine solche Schwefelwasserstoffseife ist unbegrenzt lange haltbar und natürlich von stets gleich bleibendem Gehalt an dem wirksamen Gase. Die flüssige Seife absorbiert infolge ihrer kolloidalen Beschaffenheit erhebliche Mengen des Schwefelwasserstoffgases. Sie riecht natürlich nach Schwefelwasserstoff, jedoch nicht in einem die Anwendung behindernden Grade, auch ist eine Verdeckung des Geruches durch Korrigentien zum Teil möglich. Bleihände, mit der Seife in Berührung gebracht, bräunen sich intensiv durch Bildung von Schwefelblei, da sich der Schwefelwasserstoff direkt mit Metallen zu den betreffenden Schwefelmetallen umsetzt. Verf. empfiehlt diese »Antibleiseife«, deren praktische Anwendung durch den Gebrauch der »Liquidonapparate« erleichtert wird, welche von der Berliner Apparatebau-Gesellschaft m. b. H., Berlin SW., zur Abgabe von flüssiger Seife fabriziert werden. Die Apparate sind hermetisch abgeschlossen, so daß keine Geruchsbelästigung durch ausströmenden Schwefelwasserstoff stattfinden kann und so konstruiert, daß sie durch einen Druck an der oberen Seite des Apparates eine — stets gleich große — bestimmte Menge flüssiger Seife austreten lassen und sich dann selbsttätig wieder schließen. Natürlich ist die Seife zur Verhütung anderer gewerblicher Metallvergiftungen (Quecksilber, Arsen) in gleicher Weise geeignet. (Nach einged. Sonderabdruck aus D. Med.-Ztg. 1906.)

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

### Luftozonisierungsapparat.

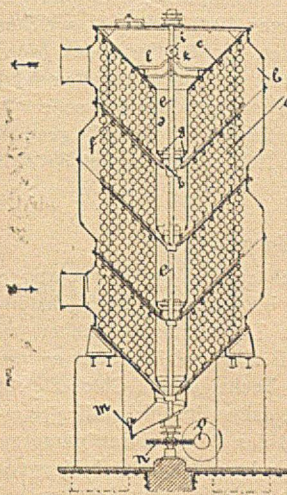
Die eine Elektrode des Ozonisators ist aus ringförmigen Scheiben *a* gebildet deren Rand sägezahnartig gezahnt ist. Diese zwischen je zwei Rohrteilen *b* liegenden Scheiben sind als Säule um ein leitendes Rohr *c* aufgebaut und befinden sich im Innern eines leitenden Zylinders *d*, der die andere Elektrode und das Gehäuse des Apparates bildet. Dieses Gehäuse ist mit einer Umkleidung *e* versehen, so daß zwischen dieser und dem Gehäuse ein Raum *f* für die Zirkulation der Kühlflüssigkeit bleibt. Ein Glasdeckel *g* schließt den Apparat oben. Die von den Scheiben *a* und Rohrteilen *b* gebildete Säule ruht auf der massiven Unterlage *h*, diese wiederum auf dem Boden *i* des Ozonisators. Die Säule ist oben durch die kreisförmige Platte *j* aus Glas geschlossen. Durch diese Platte geht der Leitungsdraht *k*, der mit dem Rohr *c* verbunden ist. Dieser Draht ist vor der Berührung mit der ozonisierenden Luft durch ein Glasrohr *l* geschützt. Die zu ozonisierende Luft tritt links unten ein, strömt durch den zwischen den Elektroden befindlichen Zwischenraum, woselbst sie den dort auftretenden dunklen Entladungen aus-



gesetzt ist, und verläßt den Apparat durch den im Deckel *g* angeordneten Stutzen im ozonisierten Zustande. (D. R. P. 176090 v. 10. August 1904; Zus. zum Pat. 162911. Graf H. J. Wessels de Frise, Paris.)

### Entstäubungsvorrichtung für Luft und Gase.

Bei dieser Entstäubungsvorrichtung sind in einem Gehäuse senkrecht zur Zugrichtung pendelnde oder federnde Stoßflächen angeordnet, die von rotierenden oder schwingenden Flügeln fortwährend angestoßen werden, um den auf diesen Stoßflächen sich niederschlagenden, aus der Luft oder dem Gase abgeschiedenen



Staub zu entfernen. Ein zylindrisches Blechgehäuse ist in verschiedene ringförmige, nach dem Mittelpunkt zu geneigte Kammern *a* geteilt, die durch an das Gehäuse genietete Stutzen *b* in gegenseitiger Verbindung stehen. In den Kammern sind pendelnde Stoßflächen in Gestalt von Kugelreihen *c* aufgehängt. Mitten durch den Hohlzylinder geht eine am oberen und unteren Gehäusedeckel gelagerte Vertikalwelle *e*, an der für jede Kammer *a* je zwei einen rechten Winkel bildende Flügel *f* derart befestigt sind, daß sie sich bei Drehung der Welle *e* dicht über dem geneigten Boden einer jeden Kammer *a* bewegen. Jede Kammer hat einen am inneren Umfange des Hohlzylinders *d* vernieteten und in ihn hineinragenden ringförmigen Staubsack *g*, der mittels eines Blechzylinders *h* verschließbar ist. Das Gas oder die Luft tritt in die unterste Kammer ein, durchströmt die Kammern von unten nach oben und tritt oben aus. Der be-

gleitende Staub schlägt sich teils an den Stoßflächen nieder, teils fällt er direkt nach den Staubsäcken *g*. Die sich drehenden Flügel *f* stoßen fortwährend gegen die pendelnden Stoßflächen und bewirken, daß der auf letzteren niedergeschlagene Staub auf den geneigten Boden der Kammern *a* und von hier ebenfalls in den Staubsack *g* fällt. Aus den Staubsäcken *g* wird der Staub durch zeitweises automatisches Heben der die Staubsäcke verschließenden Blechzylinder *h* entfernt. (D. R. P. 175581 vom 23. Dezember 1905. Gottfried Zschocke, Kaiserslautern.)

## 11. Beleuchtung. Heizung. Kühlung.

### Wettbewerb zwischen Gas und Elektrizität.

R. Rinkel.

In betreff dieser Frage bemerkte Verf. gelegentlich eines im rheinischen Städtebund gehaltenen Vortrages, »daß der einzelne Gasmotor im Durchschnitt eine doppelt so lange jährliche Laufzeit aufweist, wie der Elektromotor, obwohl beide im Betriebe gleicher Gattung verwendet werden«. Die Ursache hierfür sieht der Vortr. in dem Umstande, daß der Gasmotor wegen der Unbequemlichkeit des In- und Außerbetriebsetzens leer laufen gelassen wird. Diese notgedrungene Gasverschwendung hat zur Folge, daß ein Preis von 20 Pf für 1 K.W.-Std. noch einem Gaspreise von sogar 10 Pf für 1 cbm gleichwertig ist. Aus der Berücksichtigung der Gesamtkosten zieht der Vortr. den Schluß, daß selbst bei langer Leistungsdauer die Jahreskosten beim Betriebe mit Elektromotoren weniger als die Hälfte derjenigen bei Gasmotorenbetrieb ausmachen. Hinsichtlich der größeren Helligkeit der gebräuchlichen Gasglühlampen gegenüber der 16-kerzigen Normallampe spricht sich der Vortr. folgendermaßen aus: »Oft braucht man an einer Stelle überhaupt nur 16—25 H.K., und in diesen Fällen kostet die elektrische Beleuchtung mit einer der modernen Lampen (Nernst, Osmium, Tantal) 2,5 Pf gegenüber 2,1 Pf mit Gas. Außerdem ist nicht zu vergessen, daß die Leuchtkraft immer auf die Entfernung von 1 m angegeben wird; bei der leichten Beweglichkeit elektrischer Leitungen läßt sich aber in jedem Augenblick die zweckmäßigste Entfernung, besonders an Arbeitsplätzen jeder Art, leicht einstellen und man erzielt so mit geringem Aufwand an Lichtstärke der Lampe eine hellere und zweckmäßigere Belichtung«. (Elektrotechn. Ztschr. 1906, Bd. 27, S. 950.)

### Die Canello-Glühlampe.

Die Lampe besteht aus einem Kern von einem seltenen Oxyd, einer leitenden Hülle aus Metall und einer Oxyddecke. Um sie herzustellen, werden Baumwollfäden mit einem löslichen Salz von Thor, Zirkon oder Cer getränkt, getrocknet und in der Knallgasflamme kalzinieren. Darauf werden sie in eine Lösung des Peroxydes von Ruthenium oder Osmium getaucht; in einem Strome von Schwefelwasserstoff wird dann das Peroxyd in das Sulfid übergeführt. Der Widerstand des Fadens beträgt nun 1000  $\Omega$ . Um ihn herabzusetzen, und um dem Faden einen gleichmäßigen Querschnitt zu geben, wird ein Strom von mehreren Hundert Volt Spannung hindurch geschickt, während er sich in einer mit Dämpfen von Ruthenium oder Osmium beladenen Wasserstoffatmosphäre befindet, der Dämpfe von Formaldehyd beigemischt worden sind. Durch eine passende Lösung eines Metallsalzes, wie Osmiumchlorid, werden die Drähte besser leitend gemacht, endlich mittels einer Mischung von Thorium mit Acetylaceton mit der Oxydschicht überzogen und der niedergeschlagene Kohlenstoff durch Glühen in einer Atmosphäre von trockener Kohlensäure entfernt. (The Electrician 1906, Bd. 57, S. 916.)

## 13. Anorganisch-chemische Industrie. Düngemittel.

## Schnellextraktion von Jod aus Jodverbindungen enthaltenden Flüssigkeiten.

Im vorliegenden 1. Zusatz zum franz. Pat. 361499<sup>1)</sup>, welches die Extraktion von Jod mittels Vaselineölen und Abtreiben des Jodes aus denselben durch Wasserdampf beschreibt, wird eine Verbesserung beschrieben, darin bestehend, daß die mit Jod gesättigten Vaselineöle nicht mit Wasserdampf, sondern mit Flüssigkeiten ausgeschüttelt werden, welche mit Jod neue Verbindungen einzugehen vermögen. Solche Substanzen sind Lösungen von Ätzkali und Ätznatron, besonders aber von Natriumsulfid. Auf 600 T. jodiertes Vaselineöl nimmt man 1000 T. Wasser, welches überschüssiges Sulfid enthält, und rührt durcheinander, bis die Farbe des Jodes verschwunden ist. Man läßt das Vaseline absitzen, hebt dasselbe ab und verfährt wieder genau so mit einer neuen Menge jodierten Vaselins. Aus den so erhaltenen Jodlaugen wird das Jod nach bekannten Methoden in Freiheit gesetzt, z. B. mit Nitrit oder Chlorat. (1. Zusatz vom 30. März 1906 zum franz. Pat. 361499. *Société Française »La Norgine».*)

## Gewinnung von Stickstoffverbindungen.

Bei der Absorption des Stickstoffs durch Calciumcarbid bei Temperaturen zwischen 1100—1200° leiden die Gefäße stark und infolgedessen ist Stickstoffcalciumcarbid noch sehr teuer. Um bei niederen Temperaturen arbeiten zu können, hat man gewisse Zusätze vorgeschlagen, z. B. Chlorcalcium oder andere Chloride der Alkalimetalle und alkalischen Erden. Technisch hat Chlorcalcium gute Resultate gegeben, es zeigt aber den Übelstand, daß es im Stickstoffcalciumcarbid bleibt und dieses stark hygroskopisch und das Pulverisieren geradezu unmöglich macht. Alle diese Übelstände lassen sich beseitigen durch Verwendung von Fluorcalcium statt Chlorcalcium, wodurch gleichfalls ein Arbeiten bei niederen Temperaturen ermöglicht wird, um so mehr, wenn man außerdem wasserfreies Calciumsulfat zusetzt. Ein Zusatz von 5—30 T. Flußspat auf 100 T. Calciumcarbid mit oder ohne Zusatz eines Sulfates liefert ausgezeichnete Resultate. (Franz. Pat. 367198 vom 16. Juni 1906. *O. F. Carlson.*)

## Reduktion der als Psilomelane bekannten Baryummanganite zwecks Erzeugung von Baryumcarbid und metallischem Mangan.

Das Verfahren des Hauptpatentes Nr. 130664<sup>2)</sup> ist hier dahin abgeändert, daß man zur Vermeidung der Verflüchtigung eines Teiles des Metalles bei der zur Bildung von Baryumcarbid notwendigen Temperatur das Verfahren in der Weise in zwei Operationen zerlegt, daß man zunächst das Manganoxyd mit der gerade notwendigen Menge Kohle, zweckmäßig unter Zusatz eines Flußmittels, bei relativ niedriger Temperatur reduziert und dann die neben metallischem Mangan erhaltene Schlacke zwecks Umwandlung des darin vorhandenen Baryts in Baryumcarbid in einem anderen Ofen mit einem Überschuß von Kohle und in Gegenwart eines Hilfsmittels, wie Eisen, behandelt. Das auf diese Weise erhaltene rohe Baryumcarbid wird dann durch Wasser in Ätzbaryt und unreines Acetylen umgewandelt. Die rohe, auf chemischem Wege gereinigte Barytlaug scheidet beim Abkühlen kristallisiertes Barythydrat ab. (D. R. P. 176615 vom 27. August 1905; Zus. z. Pat. 130664. *Cl. M. J. Limb, Lyon.*)

## 14. Glas. Keramik. Baustoffe.

## Elektrisch leitendes Glas.

Ein derartiges Glas stellt *Ch. E. S. Phillips* aus 32 T. Natriumsilicat und 8 T. kalziniertem Borax her; ein Zusatz von 1,25 T. Flintglas verbessert die Beschaffenheit der Oberfläche und macht das Glas haltbarer. Das Glas schmilzt bei niedriger Temperatur, läßt sich in Platten gießen, zu Stäben formen und in Fäden ausziehen. Es ist härter wie gewöhnliches Glas, hat eine Dichte von 2,49 und leitet die Elektrizität 500 Mal besser als dieses. Ultraviolette Strahlen läßt das neue Glas nicht durch, wohl aber Röntgenstrahlen und es zeigt in den Kathodenstrahlen keine Fluoreszenz. In pulverisiertem Zustande läßt es sich an Kupfer anschmelzen, ohne daß es beim Erkalten springt. (*Österr. Ztschr. Elektrotechn. u. Maschinenb.* 1906, Bd. 24, S. 811, nach *El. Anz.*)

## Herstellung von Ziegeln aus Gichtstaub.

Der Hochofengichtstaub wird mit den Rückständen der Anilindarstellung, sogen. Eisenoxyd, innig vermischt und gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser daraus Ziegel oder Briquets geformt, die nach dem Trocknen in einem Ringofen gebrannt werden. Die erhaltenen Ziegel sind so porös, daß bei ihrer Verwendung im Hochofen dessen reduzierende Gase leicht eindringen können, und haben eine solche Festigkeit, daß sie leicht transportiert werden können, und eine solche Schwere, daß sie nicht wieder als Gichtstaub zum Ofen herausfliegen. (D. R. P. 176626 vom 20. Mai 1905. *August Kaysser, Poti bei Batum, Rußland.*)

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

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1902, S. 361.

## 16. Erdöl. Spreng- und Zündwaren.

## Festmachen von flüssigen Kohlenwasserstoffen, wie Petroleum, Benzol, Benzin.

Versuche haben ergeben, daß sich eine Emulsion bildet, wenn zu zwei Flüssigkeiten, die sich nicht mischen, ein dritter Stoff zugefügt wird, der nur in einer der beiden Flüssigkeiten lösbar ist, und daß nur dann, wenn diese Bedingung erfüllt ist, sich das Entstehen einer Emulsion erwarten läßt. Ferner hat sich ergeben, daß, wenn sich eine Emulsion unter den angegebenen Verhältnissen gebildet hat, die lösende Flüssigkeit mit dem gelösten Stoff die nicht lösende Flüssigkeit gewissermaßen in einem Netzwerk einhüllt. Führt man den umhüllenden Bestandteil der Emulsion aus dem flüssigen in den festen Zustand über, indem man die den Stoff lösende Flüssigkeit verdunsten läßt oder den gelösten Stoff erhärtet, so kann man die ganze Emulsion erhärten oder festmachen. Auf Grund dieser Untersuchungen ist es gelungen, Äther, Chloroform, Alkohol, Fette, Öle, Milch, Petroleum, Benzol, Benzin usw. festzumachen. Um nun beispielsweise Petroleum, Benzol oder Benzin festzumachen, werden diese Flüssigkeiten mit in Wasser gequollenem oder gelöstem Leim oder leimartigen Körpern emulgiert, worauf die erhaltene Emulsion durch Trocknen oder auch durch Leimerhärtungsmittel, wie Formaldehyd, gehärtet wird. (D. R. P. 176366 vom 21. Mai 1905. *Dr. W. van der Heyden, Paris.*)

## Abscheidung der in Mineralölen, Mineralölrückständen u. dergl. enthaltenen harz- und asphaltartigen Körper.

Das Verfahren besteht in der Hauptsache darin, daß nur die zur Ausscheidung des Asphalts erforderliche, das Absetzen desselben noch nicht bewirkende Menge des physikalisch wirkenden Lösungs- oder Fällungsmittels dem Öle zugesetzt und die Trennung des Asphaltes von der Öllösung durch Zentrifugieren bewirkt wird. Zur Feststellung der erforderlichen Menge des Fällungsmittels wird in ein graduiertes Reagensglas eine bestimmte Menge des asphaltartigen Mineralöles gegeben und dann das Fällungsmittel in kleinen Mengen bei kräftigem Durchschütteln so lange hinzugesetzt, bis bei Ansicht in durchfallendem Lichte eine Ausscheidung in Form kleiner Flocken festgestellt wird. Die Feststellung der Ausscheidung kann dadurch leicht und scharf ausgeführt werden, daß man einen Tropfen der Öllösung auf ein Blatt weißes Papier fallen läßt und dieses in waagrechter Richtung sacht bewegt. Der Tropfen breitet sich dann aus, und die in ihm schwebenden kleinen Flocken des schwarzen Asphaltes werden sichtbar. Die auf diese Weise festgesetzte Menge des Fällungsmittels wird dann im großen dem asphaltartigen Mineralöle zugesetzt, gut gemischt und behufs Trennung auf die Zentrifuge gebracht. Beispielsweise werden auf 100 kg Mineralöl mit 18 Proz. Asphalt 85 kg Amylalkohol gegeben und innig gemischt. Nachdem die Ausfällung des Asphaltes festgestellt worden ist, wird die Mischung zentrifugiert. Darauf kann das Lösungsmittel durch Abdestillieren wiedergewonnen werden und von neuem Verwendung finden. (D. R. P. 176468 vom 12. Juli 1904. *Dr. Bernard Diamand, Ida-weihe, O.-S.*)

## 17. Organische Präparate. Ätherische Öle.

## Ketone und Aldehydhydrosulfite sowie -sulfoxylate nebst deren Darstellung.

Es wurde gefunden, daß Acetonzinkhydrosulfite leicht durch Einwirkung von Aceton auf Zinkhydrosulfid, bei mäßiger Temperatur auch durch Zusammenwirkung von Aceton, Zink und schwelliger Säure entstehen. Die Reaktion läßt sich verallgemeinern, so daß ganz allgemein Ketonhydrosulfite erhalten werden, wenn man freie oder gebundene schweflige Säure in Gegenwart von Ketonen mit Zinkpulver oder dieses mit soviel Säure behandelt, daß ungefähr ein Atom Zink auf 2 Mol. schwelliger Säure an der Reaktion in Gegenwart von 2 Mol. oder eines Überschusses eines Ketons teilnimmt. Zur Erläuterung dienen folgende Beispiele: In ein Gemisch aus 120 kg Aceton, 70 kg Zinkstaub und 200 l Wasser trägt man zwischen 20—30° unter gutem Umrühren 120 kg schweflige Säure ein. Das so erhaltene Acetonzinkhydrosulfid unterscheidet sich vom Acetonsulfoxylat durch größere Löslichkeit in Wasser. Oder eine Lösung von 208 kg Natriumbisulfid in 600 kg Wasser wird mit 120 kg Aceton versetzt, die Acetonbisulfidlösung wird bei 20° mit 70 kg Zinkstaub verrührt und langsam mit 120 kg Essigsäure vermischt. Nach Fällung des Zinks kann die Lösung direkt Verwendung finden. Die bisher unbekanntenen Ketonsulfoxylate werden gemäß folgender Gleichung:  $(\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{SO}_2 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})(\text{OSOZnOH})$  erhalten, indem man in ein Gemisch aus 80 kg Zinkstaub, 100 kg Aceton und 200 l Alkohol bei 60—70° C. 64 kg schweflige Säure einträgt. Das ausgeschiedene Acetonzinksulfoxylat wird durch Filtration gewonnen. Das mittels Soda daraus gewonnene Alkalisalz, welches durch Abdampfen der Lösung im Vakuum in Form weißer Kristalle erhalten wird, reduziert auf 100 g etwa 120—140 g Indigo. Die Reaktion läßt sich auch so leiten, daß im Sinne der Gleichung:  $2(\text{CH}_3)_2\text{CO} + 2\text{SO}_2 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnS}_2\text{O}_4, 2(\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  zunächst Ketonhydrosulfid und daraus in Gegenwart von Zn nach  $\text{ZnS}_2\text{O}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} = 2[(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{H}(\text{ZnOH})\text{SO}_2]$  Ketonsulfoxylat gebildet wird. So trägt man z. B. in das Gemisch aus 80 kg Zinkstaub, 100 kg Aceton und 200 l Wasser 64 kg schweflige Säure ein und erhitzt 3 Std. auf 60—70°; im übrigen verfährt man wie vorher. Inbezug auf Einzelheiten, welche in der umfangreichen Patentschrift angegeben sind, muß auf diese selbst verwiesen werden. (Franz. Pat. 366867 vom 5. Juni 1906. *Chemische Fabrik vorm. Heyden, Akt.-Ges.*)

Darstellung von Benzanthronen. Der Inhalt dieses Patent (Darstellung von Benzanthron durch Kondensierung von Anthracen mit Glycerin) ist bereits gebracht durch das franz. Pat. 349531<sup>1)</sup>. (D. R. P. 176019 vom 21. August 1904; Zus. zum Pat. 171939. *Badische Anilin- und Soda-Fabrik*, Ludwigshafen a. Rh.)

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

### Nachweis von Kolophonium in Kopaivabalsam.

C. E. Walbum.

Die Methode stützt sich auf die Beobachtung, daß das gelöste Kolophonium die Fähigkeit besitzt — selbst in kleinen Mengen — eine recht hervortretende, rotbraune Verbindung mit verdünntem Ammoniak zu bilden, während Kopaivabalsam eine solche Reaktion nicht gibt. Ferner meint Verf. festgestellt zu haben, daß diese Reaktion einer speziellen Eigenschaft des Harzes der Nadelhölzer zugeschrieben werden muß. Die Analyse geschieht in folgender Weise: In einem Reagenzglas werden als Vergleichslösung 2 g reiner Balsam in 5,5 g absolutem Alkohol gelöst. In ein anderes Reagenzglas werden 4 ccm 1-proz. Ammoniaklösung und 1 ccm Aceton (zur Klärung der wässrigen Lösung) gefüllt, und über diese Lösung wird eine voraus zubereitete Lösung von 2 g Balsam in 6 g Äther gegossen. Ist der Kopaivabalsam mit Kolophonium verfälscht, so wird die oben erwähnte Färbung schnell eintreten, und mit einer Skala von braunen, in zugeschmolzenen Röhren eingeschlossenen Farblösungen verglichen. Diese Lösungen sind aus Vesuvium (Bismarcksbraun) dargestellt, da diese Farbe sich lange unverändert hält. (Arch. Pharm. Kemi 1906, Bd. 13, S. 301.) *h*

### Gewinnung haltbarer, auf große Entfernungen versendbarer Milchsäfte beliebiger Gummiarten.

Man schabt oder schält die Rinde der den Milchsaft liefernden Bäume an den Stellen, welche mit dem Milchsaft in Berührung kommen, und überstreicht sie an diesen Stellen mit einer wässrigen, leicht alkalisch gemachten Lösung. Man fängt den Saft unter den Ablaufstellen nach möglichst kurzem Lauf in beliebigen Gefäßen auf, welche eine alkalische Lösung enthalten. Diejenigen Säfte, welche elastischen Gummi (Kautschuk) liefern, werden alle an dem Orte der Gewinnung selbst in den Behältern, welche zu ihrer Versendung dienen sollen, vereinigt und von neuem mit Alkali oder einem alkalischen Salz versetzt. Man wendet 3 g Ammoniak in wässriger Lösung auf 100 g Milchsaft an. Für Milchsäfte der Hevea-Arten gibt man außerdem in die Versendungsbehälter gekochtes, mit einem Antiseptikum versetztes Wasser. Man fügt der Kautschukmilch bei ihrer Ankunft an dem Verwendungsort eine neue Menge Alkali zu, aber nur die Hälfte der oben angegebenen Menge. (D. R. P. 176661 vom 14. April 1905. *Lucien Morisse*, Paris.) *i*

## 22. Faserstoffe. Zellulose. Papier. Plastische Massen.

### Beitrag zur Untersuchung beschwerter Seide.

R. Gnehm und W. Dürsteler.

Das beste, weil in seiner Anwendbarkeit uneingeschränkte Verfahren zur Bestimmung der Gesamtcharge ist immer noch die Stickstoffmethode. Man nimmt allgemein den Stickstoffgehalt des Fibroins nach *Steiger* und *Grünberg* zu 18,33 Proz. an und erhält somit durch Multiplikation des analytisch gefundenen Gewichts des Stickstoffs der entsprechend gereinigten Seide mit dem Faktor 5,455 das Gewicht der Seide. Die bekannte Vorbehandlung der Schwarzseiden mit Salzsäure, Soda und Seife genügt für alle Beschwerungsarten. Der Aufschließungsprozeß wird, aber durch vorhergehende Entfernung des größten Teils der Beschwerung mittels Flußsäure und Soda bedeutend erleichtert. Die Stickstoffmethode, deren größter Nachteil ihre Umständlichkeit ist, kann in vielen Fällen durch die einfacher auszuführenden Abziehmethode ersetzt werden, welche aber auch größte Sorgfalt erfordern und deren Nachprüfung an verschiedenen Seiden, besonders durch Chemiker von Seidenfärbereien, welche die im speziellen Falle angewandte Beschwerungsmethode kennen, erwünscht ist.

*Abziehmethode für chargierte Couleur-Seide.* 1. Die im Jahre 1903 veröffentlichten 2 Abziehmethode mit Flußsäure liefern im allgemeinen zuverlässige Resultate; jedoch gibt das Verfahren nach *Gnehm* bei manchen Seiden zu niedrige Zahlen, während bei dem von *Zell* die Behandlung mit 5-proz. Salzsäure in der Wärme zu beanstanden ist. Am besten hat sich folgende Abänderung der zwei Methoden bewährt. Die Seide wird zweimal je 15 Min. mit 1—2-proz. Flußsäure bei 50—60° extrahiert, wozu Kupfergefäße anstatt Platin ohne Nachteil dienen können. 2. Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist zur Bestimmung der Charge oder ihrer Bestandteile nicht geeignet. 3. Die Behandlung von zinnphosphatsilikatbeschwerter Seide mit Schwefelwasserstoff unter folgender Extraktion mit Natriumsulfhydrat und Soda liefert nahezu reines Fibroin und ist als Bestimmungsmethode sehr zu empfehlen. Enthält die Charge auch Tonerde, so ist die Behandlung 2-mal durchzuführen, da die erste nur etwa  $\frac{3}{4}$  der Beschwerung abzieht. 4. Die heute geübte Mineralbeschwerung läßt sich einwandfrei durch Behandlung mit Oxalsäure und Soda quantitativ bestimmen.

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1905, S. 696.

*Abziehmethode für chargierte Schwarzseide:* 1. Aus Schwarzseide, die nur Zinnphosphat als mineralische Beschwerung enthält, kann die gesamte Beschwerung vollständig entfernt werden, indem die Seide wiederholt in der Wärme mit 1- bis 2-proz. Flußsäure oder 3—5-proz. Oxalsäure einerseits und 2-proz. Soda andererseits behandelt wird. Bei eisenhaltigem Schwarz versagen diese Methoden. 2. Durch wiederholte Behandlung mit Schwefelwasserstoff in 1-proz. salzsaurer Lösung, 4-proz. Natriumsulfhydrat und 2-proz. Soda in der Wärme kann bei Schwarschwarz die Charge nahezu vollständig ohne Schädigung des Fibroins abgezogen werden. Die Resultate fallen etwas zu niedrig, aber praktisch genau genug aus.

*Bestimmung der einzelnen Bestandteile der Mineralbeschwerung.* Die Bestimmung aus der Asche geschieht am besten nach dem von *Gnehm* und *Bänziger*<sup>1)</sup> eingeschlagenen Verfahren. Will man die Charge ablösen und die Bestandteile in den Auszügen quantitativ bestimmen, so erweisen sich Flußsäure und vor allem Oxalsäure als geeignete Mittel, weniger gut aber Alkalisulfide. Für eine vollständige quantitative Analyse dürften die Bestimmungen aus der Asche und aus den oxalsäuren Abzügen gleich empfehlenswert sein. Kieselsäure wird am besten durch Abrauchen der Asche mit Flußsäure bestimmt. Zinn für sich allein wird am einfachsten elektrolytisch in den oxalsäuren Abzügen nachgewiesen. Aus den Flußsäureabzügen läßt sich der Gehalt an Kieselsäure nicht gut ermitteln; dagegen können die übrigen Bestandteile der Beschwerung daraus leicht bestimmt werden. (Färberztg. 1906, Bd. 17, S. 304.) *x*

## 23. Farbstoffe und Körperfarben.

### Zur Kenntnis der Sulfiazofarbstoffe.

H. A. Müller.

Im Franz. Patent 337329<sup>2)</sup> vom 5. November 1903 und in der deutschen Anmeldung G. 19139 beschreibt die *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel rote schwefelhaltige Azofarbstoffe, die mit Hilfe der Reduktionsprodukte des Dinitrothodanbenzols erhalten wurden. Durch Reduktion des letzteren mit alkoholischem Schwefelammonium entsteht eine rotgefärbte Base, das Dinitrodiaminodiphenylsulfid nach folgendem Schema:



in welcher die Aminogruppen in Ortho- und die Nitrogruppen in Parastellung zur Disulfidgruppe S—S stehen. Durch Diazotierung der Base und Kuppelung mit  $\beta$ -Naphthylamin wird ein Azofarbstoff erhalten, der in wässrigem Schwefelalkali schwer löslich ist und aus dieser Lösung Baumwolle rot anfärbt. Auch die nicht nitrierte Verbindung wurde untersucht und zeigte ähnliche Eigenschaften bei geringerer Farbkraft. Die Löslichkeit in Schwefelalkali ist zweifellos durch Bildung der Merkaptane oder ihrer Salze veranlaßt; indes scheint eine einzige Disulfidgruppe nur eine geringe Löslichkeit in wässrigem Schwefelalkali zu bedingen. Durch weitere Reduktion des Diaminodinitrodiphenylsulfid wurden 2,4-Diaminothiophenol und Tetraaminodiphenylsulfid erhalten. (Ztschr. Farbenind. 1906, Bd. 5, S. 358.) *x*

## 24. Färberei. Anstriche. Imprägnierung. Klebemittel.

### Das Polarimeter im Färberei-Laboratorium.

F. W. Richardson.

Das Polarimeter kann vorteilhaft zur Bestimmung zahlreicher in der Färberei angewandter Stoffe gebraucht werden, z. B. von Weinsäure und weinsäuren Salzen, Brechweinstein, Terpentinöl, einzelnen pflanzlichen Ölen und löslichen Bestandteilen in Kohlenhydraten. Weinstein kann zwar leicht nach anderen bekannten Methoden analysiert werden; die polarimetrische Bestimmung ist jedoch leicht und schnell auszuführen und bietet den besonderen Vorteil, daß sie eine Verwechslung der Weinsäure mit anderen organischen Säuren ausschließt. 2 $\frac{1}{2}$  g Weinstein werden mit 40 ccm Wasser in einem 100 ccm-Kolben heiß gelöst und mit Natriumcarbonat bis zum Aufhören des Schäumens und dann noch mit einem kleinen Überschuß zur Ausfällung etwa vorhandenen Calciumtartrats als Carbonat versetzt. Nachdem die Lösung abgekühlt und bis zur Marke aufgefüllt ist, wird sie durch ein trocknes Filter gegossen und polarimetrisch bestimmt. Das Calciumcarbonat wird gravimetrisch oder einfacher titrimetrisch bestimmt. Auffällig ist die große Steigerung, welche die Rechtsdrehung der Weinsäure durch das an sich optisch-inaktive Ammoniummolybdat erfährt. Die Ablesung einer 2 $\frac{1}{2}$ -proz. Lösung von Weinsäure in einem 2 dm-Rohr des Apparats von *Schmidt & Haensch* ergab 2,0, als neutrales Kaliumsalz 6,2, und nach Zusatz ihres 3-fachen Gewichtes an Ammoniummolybdat 86,5. Die Aktivität war also um das 43-fache gesteigert. Auch zur Bestimmung von Kali und Natron nebeneinander unter Verwendung der Weinsäure scheint das Polarimeter geeignet. (Journ. Soc. Dyers and Colour. 1906, Bd. 22, S. 125 und 274.) *x*

*Reaktionen zwischen Farbstoffen und Fasern.* Ein Beitrag zur Theorie des Färbens. *W. P. Dreaper* und *A. Wilson*. (Journ. Soc. Dyers and Colour. 1906, Bd. 22, S. 275.)

<sup>1)</sup> Färberztg. 1897, Bd. 8, S. 1.

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1904, S. 801.

## Über Lichtechtheit.

Ch. D. Montgomery.

Das Verschießen der Textilfärbungen wird häufig durch Bildung von Wasserstoffsperoxyd und Ozon unter Einwirkung des Sonnenlichtes auf Luft und Feuchtigkeit zu erklären versucht. Um diese Annahme zu prüfen, belichtete Verf. eine Anzahl Röhren, die mit teilweise mit Feuchtigkeit gesättigter Luft gefüllt und luftdicht verschlossen bis zu einem Jahre aufbewahrt wurden. Jeden Monat wurde eine Röhre untersucht und nach 12 Monaten ließ sich in keiner mittels Jodreaktion Wasserstoffsperoxyd nachweisen. Parallelversuche zeigten, daß Färbungen in solchen Röhren stark verschossen, wenn der Stoff feucht hinein gebracht wurde, daß sie aber dem Lichte sehr gut widerstanden, wenn der Stoff vor dem Einbringen bei 100° C. getrocknet wurde. Die Färbungen von Stoffen, welche vor der Belichtung mit Paraffin getränkt wurden, widerstanden auch viel besser als ohne diese Behandlung, jedenfalls infolge des Ausschlusses von Feuchtigkeit. Vielleicht bildet sich an dem feuchten Stoff das Superoxyd leichter infolge der feinen Verteilung der Feuchtigkeit. Andererseits ist aber auch zu berücksichtigen, daß manche Farbstoffe von guter Lichtechtheit recht empfindlich gegen Wasserstoffsperoxyd sind und daß demnach die Frage noch weiter aufzuklären wäre. (Text. Color. 1906, Bd. 28, S. 228.)

## Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Thioindoxylderivaten mit Isatin und seine Anwendung in Färberei und Druck.

Die durch das Franz. Pat. 359.398<sup>1)</sup> bekannt gewordene Thioindoxylcarbonsäure und das Thioindoxyl vereinigen sich glatt mit Isatin unter Bildung des Körpers: 
$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$$
 welcher einen roten Farbstoff darstellt. Reduktionsmittel führen ihn in eine lösliche gelbe Leukoverbindung über, welche genügende Affinität zur Faser besitzt und bei der Oxydation z. B. an der Luft in den roten Farbstoff zurückgeführt wird. Beispielsweise löst man 15 T. Thioindoxyl in 3000 T. warmen Wassers, gibt 2,2 T. kalzinierte Soda und eine Auflösung von 14,7 T. Isatin in 3000 T. heißen Wassers hinzu. Nach kurzem Aufkochen scheidet sich das Kondensationsprodukt ab. Es bildet kleine, wasserunlösliche, scharlachrote, metallisch glänzende Nadelchen. Die schwefelsaure Lösung ist braun. Zum gleichen Resultat gelangt man beim Ersatz des Thioindoxyls durch die entsprechende Menge Thioindoxylcarbonsäure. Zum Färben des Produktes wird die 20-proz. Paste in der Wärme mit der nötigen Menge Natriumhydrosulfit und Natronlauge reduziert. Man geht bei 80° mit der Baumwolle in die gelbe Lösung ein und färbt bei gewöhnlicher Temperatur. Die ausgequetschte Ware wird alsdann an der Luft verhängt und geht hierbei in ein echtes Rot über. Oder man neutralisiert das Reduktionsbad mittels Salz- oder Essigsäure und färbt dann auf Wolle. Auch für den Druck gibt die Patentschrift ein ausführliches Beispiel, auf das hiermit hingewiesen sei. (Franz. Pat. 366.875 vom 5. Juni 1906. *Kalle & Co.*)

## Versuche über die Anwendung der Monopoleife für die Druckerei von Alizarinfarben.

Fr. Erban.

Verf. stellte, um den Druck von Alizarinfarben auf ungeölter Ware zu ermöglichen, eine Anzahl Verdickungen mit Monopoleife für Alizarinfarbedruck her, von welcher die folgenden beschrieben seien: Verdickung V (sauer) wurde bereitet durch Verkochen von 50 g Weizenstärke, 150 g Tragantwasser (5-proz.), angeteigt mit 725 ccm Wasser und versetzt mit 6 ccm Glycerin und 75 ccm Essigsäure (50-proz.), worauf dann in die noch warme Masse die heiße Lösung von 100 g Monopoleife und 5 g Saponin eingerührt und das Ganze auf 1200 g gestellt wurde. Die Verdickung war glatt und blieb wochenlang homogen im Gegensatz zu solchen, bei denen die Monopoleife schon vor dem Verkochen zugesetzt wurde, und eignete sich gut für Alizarindruck auf ungeölter Ware, z. B. nach folgender Formel: 100 g Verdickung, 10 g Alizarin, Blaustich, 20-proz., 10 ccm Rhodanaluminium 8° Bé., 3½ ccm essigsaurer Kalk 18° Bé. und 9 g Essigsäure 8° Bé. Verdickung VIII für Veloutine-Artikel: 120 g Weizenstärke, 600 ccm Wasser, 60 ccm Essigsäure, 8° Bé., 150 g Tragantwasser (5-proz.) und 10 ccm Glycerin werden angerührt, mit 40 ccm Olivenöl versetzt, verkocht, kalt gerührt, mit der lauwarmen Lösung von 60 g Monopoleife und 3 g Saponin in 40 ccm Wasser vermischt und auf 1100 g gestellt. (Ztschr. Farbenind. 1906, Bd. 5, S. 361.)

## Über das Abziehen gefärbter Stoffe.

E. Hibbert.

Unter den zum Abziehen der Farben von gefärbten Stoffen gebrauchten reduzierenden Mitteln sind die Hydrosulfite, ihre Formaldehydverbindungen und die Titanosalze die wichtigsten. Natriumhydrosulfit, welches neuerdings in fester Form in den Handel kommt, wird stets in alkalischer Lösung angewendet, während seine Formaldehydverbindung nur in Gegenwart von Säure befriedigend wirkt. Ein Vergleich des festen Natriumhydrosulfits in ätzalkalischer Lösung und des Titanochlorids in salzsaurer Lösung ergab, daß von letzterem nur 1/3 mehr als die Theorie, von ersterem aber reichlich das doppelte der theoretischen Menge nötig war, um eine 2-proz. Benzopurpurinfärbung von Baumwollgarn abziehen. Als Nachteil der Titanosalze macht sich der Unterschied geltend, daß Titanioxyd oder -hydroxyd in der Faser abgelagert wird, welches beim folgenden Beizen mit Tannin für basische Farbstoffe eine intensive orange Färbung bildet. Tatsächlich fixiert sich leicht soviel Titan, daß die Entzündlichkeit von Baumwollflanell dadurch ganz oder nahezu beseitigt wird. Verhindern kann man die Abscheidung des Titans durch Zusatz von Kaliumoxalat zur Titanlösung. (Journ. Soc. Dyers and Colour. 1906, Bd. 22, S. 278.)

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1906, S. 335.

Über die Vorgänge beim Chromieren von Oxydations- und Dampf-Anilinschwarzfärbungen. Ein Beitrag zur Theorie der Anilinschwarzbildung und der Diamantschwarzfärberei. *Fr. Erban.* (Färberztg. 1906, Bd. 17, S. 253.)

## Echtschwarz für Wolle.

Abt.

Blauholzschwarz, das älteste echte Schwarz, verschwindet allmählich, weil einige künstliche Farbstoffe schneller als Blauholz färben und echtere Farben liefern. Blauholz muß noch immer in zwei Bädern gefärbt werden, und das Beizen erfordert schon allein so viel Zeit, wie das Färben mit künstlichen Farbstoffen. Blauholzschwarz zieht auch ziemlich schnell ins Olive. Alles dieses spricht dafür, daß es über kurz oder lang ganz verschwinden wird. Das erste echte Schwarz, welches als Ersatz des Blauholzes eingeführt wurde, war das Alizarinschwarz WR (*Badische Anilin- und Soda-Fabrik*); für Wolle, Kammzug und Garn wurde es einbadig, für Stück aber, um das Abreiben zu mildern, zweibadig gefärbt. Etwas später kamen Diamantschwarz F und dann PV (*Bayer*), welche schnell Aufnahme fanden. Alizarinschwarz WR ist pottingecht, Diamantschwarz F ist dies nicht, widersteht aber gut der Karbonisation und der Säure und dient deshalb auch für den Überfärbartikel. Das Abschmutzen beim Reiben ist ein großer Nachteil des Alizarinschwarz, den Diamantschwarz nicht besitzt. Die neueren Marken Diamantschwarz PVC und P2B sind vorzüglich echt gegen Alkalien, Walke und Potting und bluten dabei weder auf weiße Wolle, noch auf mercerisierte Baumwolle oder auf Seide. Man braucht sie deshalb für Militärtuche, Melangenstoffe (Marengo) und Herrenstoffe mit verschiedenartigen Effektfäden. Auch ihre Überfärbbarkeit, Karbonisier- und Dekatierbarkeit ist sehr gut, und ebenso ihre Schwefel- und Lichtechtheit, besonders die der Marke P2B. Von anderen Schwarz, welche ebenso echt wie die vorhergehenden sind, seien die Marken Anthracenschwarz F, FE, F extra und P extra und die neueste dieser Reihe PF extra (*Cassella*) genannt. Sie besitzen die gleiche Echtheit wie Diamantschwarz und haben mehr Blume als Alizarinschwarz. Sie sind eben so pottingecht wie Diamantschwarz und außerdem egalisieren sie gut und färben gut durch. Sehr gute Resultate ergibt die Anwendung von Ameisensäure bei Anthracenschwarz in der Kammzugfärberei. Schließlich seien noch die Marken Säurealizarinschwarz SE und SET (*Höchster Farbwerke*) und die verbesserten Marken SN und SNT aufgeführt, welche ebenfalls sehr gutes Schwarz auf Wolle färben. Außer den genannten Farbstoffen existieren noch manche andere von geringerer Bedeutung, welche mehr oder minder Anwendung finden. Im allgemeinen färbt man diese Schwarz in zwei Bädern, dem Färbebad und dem Chromierbad, und gebraucht jedes Mal ein frisches Bad, da die Färbung dann satter und gleichmäßiger als im alten Bade ausfällt. (Rev. gén. mat. color. 1906, Bd. 10, S. 302.)

Im allgemeinen dürfte wohl im erschöpften Färbebad selbst chromiert und dann für die folgende Partie ein neues Bad angesetzt werden.

## Aus der Praxis der Seidenfärberei.

H. Ristelhueber.

Schwerschwarz 160–180 Proz. Die Rohseide wird genetzt und 5-mal mit Zinntetrachlorid und phosphorsaurem Natron in bekannter Weise gepinkt. Nach dem letzten Phosphatbade gibt man ein lauwarmes Bad aus Wasserglas 5° Bé und entbastet dann. Darauf beizt man 3-mal mit Eisenbeize, seift sehr stark und macht blau, wie bekannt. Es folgt ein schweres Katechubad 12° Bé, in das man etwa 12 Proz. Zinnsalz gibt. Von diesem Bade aus ringt man ab, lüftet, wäscht, gibt ein neues Katechubad 8–10° Bé, und wäscht wieder sorgfältig. Ausgefärbt wird mit etwa 50 Proz. Blauholzextrakt und 35 Proz. Seife, sodann erfolgt bis 90° C. Erwärmen, Waschen und Avivieren. Vielfach wird nach dem »Blaumachen« nochmals gepinkt; entsprechend muß dann vor dem Entbasten einmal weniger gepinkt werden.

Monopolschwarz (für Schirm- und Futterstoffe). Das sogen. Monopolschwarz, eine Errungenschaft der Neuzeit, ist schnell und billig zu färben und dabei das echteste aller Blauholzschwarz. Es zeigt einen Stich ins Violette und wird deshalb meistens mit Gelb gedunkelt. Die Seide wird entbastet, gut gespült und über Nacht in Chromchlorid 20° Bé. eingelegt. Am folgenden Tag erfolgt Ausringen, Waschen und Fixieren des Chroms mit Wasserglas, nach einem kalten Wasserbade mit 60 Proz. Blauholzextrakt und 50 Proz. Seife färben; langsam in etwa 2 Stunden zum Kochen treiben und dann eine Stunde gehen lassen, so daß das Schwarz sich sehr langsam entwickelt. Waschen, kochend heiß mit 30 Proz. Seife abseifen, waschen und avivieren. Zum Avivierbad gibt man meist etwas Auramin; echte Farbstoffe, z. B. Chrysofenin, sind vorzuziehen. Das echteste Resultat wird erhalten durch Zusatz von 10 Proz. Gelbholzextrakt zur Farbflotte selbst.

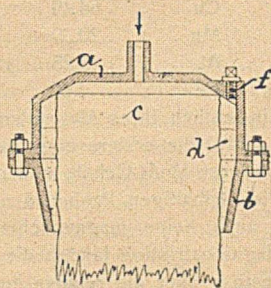
Schwarz auf Tussah. Dieses Schwarz wird bei größeren Ansprüchen an Echtheit durch Grundieren mit Indulin oder Indigotin, besser aber mit substantivem Blau, wie Oxaminblau oder Diaminblau, Beizen mit Eisen und Ausfärben mit Blauholzextrakt, gefärbt. Meist färbt man aber nur mit Teerfarbstoffen, wie Naphthylaminschwarz 4B oder Nerol BB; man braucht 12–15 Proz. Farbstoff und einige Prozent Schwefelsäure und arbeitet kochend heiß. Von substantivem Schwarz braucht man am besten diazotierbare, wie Diaminschwarz BO oder Diaminogen. Man hüte sich, die Seide länger als unbedingt nötig im Diazotierungsbad zu belassen, da die salpetrige Säure die Seide sehr schwächt. Nach dem Färben wird die Tussahseide lüstriert, d. h. getrocknet, auf heiße Walzen gespannt und unter starker Spannung einige Minuten laufen gelassen. (Leipz. Färberzeitung 1906, Bd. 55, S. 421.)

**Darstellung von Kondensationsprodukten aus Gerbsäure und Formaldehyd.**

Das Verfahren des Hauptpatentes 88082<sup>1)</sup> findet hier in der Weise Anwendung, daß die Kondensationsprodukte bei Halbwollstoffen auf der Wollfaser zwecks Herstellung hygienischer Halbwollstoffe erzeugt werden. Die zu imprägnierenden Halbwollstoffe werden, sei es als Garne oder als Rohstoffe, mit hochprozentiger Tanninlösung etwa 1/2 Std. kochend behandelt und dann mit kaltem Wasser völlig ausgewaschen. Hierauf geht man mit der Ware in ein kaltes Bad aus 15 T. 40-proz. Formaldehydlösung, 15 T. roher Salzsäure und 100 T. Wasser, worin die Ware 1—1 1/2 Std. verbleibt, und trocknet nach dem Auswaschen und Abpressen an der Luft. Statt Tannin können andere gerbsäurehaltige Materialien, wie Sumach, Dividivi und dergl., Verwendung finden. Die Imprägnierungsbäder werden nicht erschöpft und können durch Nachgabe von Tannin oder Formaldehyd wieder gebrauchsfähig gemacht werden. (D. R. P. 176649 vom 8. Juli 1905; Zus. zum Pat. 88082. E. Merck, Darmstadt.)

**Imprägnieren oder Färben von Langhölzern.**

Die Tränkungsflüssigkeit wird in bekannter Weise in der Richtung der Längsachse des Holzes von der Hirnfläche aus so lange eingepreßt, bis das Holz von der Flüssigkeit völlig durchtränkt ist. Es findet eine zweiteilige Kappe *a b* Anwendung, welche das Holzende *c* umschließt. Die Erfindung besteht darin, daß der untere Teil *b* der Kappe kegelförmig gestaltet ist und durch die Öffnung *f* mit einer in den seitlichen Hohlraum zwischen Stamm und Kappe eingegossenen flüssigen oder plastischen, später erhärtenden Masse *d* (flüssiges Blei oder mit Wasser angerührter Gips) ausgefüllt wird. Wird nun in den oberen Teil der Kappe Tränkungsflüssigkeit eingepreßt, so drückt diese das Dichtungsmaterial *d* keilartig zwischen den kegelförmigen Teil der Kappe und den Stamm und bewirkt dadurch eine gute Abdichtung zwischen Kappe und Stamm. (D. R. P. 176527 vom 28. Dezember 1905. Dr. F. Spielmann, Linden bei Hannover.)



Trommel *b*, trocken hierbei das feuchte Salz und ziehen, mit Feuchtigkeit beladen, durch *f* in einen Kamin oder Exhaustor ab. Ein Hebewerk *g* hebt das getrocknete Salz zur Einfüllrutsche *l* der oberen Trommel. Das Salz macht demnach einen ständigen Kreislauf. (D. R. P. 175812 v. 21. November 1905. J. A. Elsner, Dortmund.)

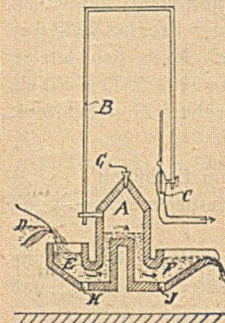
**Elektrischer Ofen zur Erzeugung von Stahl oder Metallegierungen.**

Dieser Ofen gehört zu der Gruppe, bei der die Erhitzung des Metallbades durch dessen Leitungswiderstand beim Durchgang des Stromes bewirkt wird. Das Neue besteht darin, daß für die elektrothermische Erhitzung der zu verarbeitenden Metalle und für die Schmelzungsreaktionen gesonderte Räume vorgesehen sind, die miteinander und mit den Elektroden in Verbindung stehen. Die Räume für die elektrothermische Erhitzung bestehen aus langen gewundenen Kanälen, deren Querschnitt verhältnismäßig eng ist, sodaß der erforderliche Leitungswiderstand entsteht. Dagegen bestehen die Räume für die Schmelzungsreaktionen aus Herden größeren Querschnitts, sodaß in diesen infolge des geringeren Luftwiderstandes die Temperatur entsprechend niedriger ist. Die Kanäle sind im Boden oder in den Seitenwandungen der Herde angeordnet, um die Herde auch durch direkte Wärmeleitung von den Kanälen aus zu heizen und die Wärmeverluste durch Leitung und Strahlung möglichst zu vermindern. (D. R. P. 175815 vom 3. Januar 1905. Gustave Gin, Paris.)

**Destillation von geschmolzenem Eisen und Stahl.**

J. T. Wainwright.

Der in nebenstehender Abbildung schematisch gezeichnete Apparat soll nach Ansicht des Verf. geeignet sein, flüssiges Roheisen oder geschmolzenen Stahl auf einfache Weise von allen schädlichen Beimengungen zu befreien, und so ein erstklassiges Material zu liefern. *A* ist eine Vakuumkammer, aus der mittels der Rohrleitung *B* und des Wasserstrahlgebläses *C* die Luft abgesaugt werden kann. Das geschmolzene Metall fließt aus der Gießpfanne *D* in den Syphon *E*, steigt dann in die Vakuumkammer *A*, woselbst die flüchtigen Bestandteile, die im gegossenen Eisen oder Stahl Gasblasen oder sonstige Ausscheidungen veranlassen würden, abgeschieden werden. Das gereinigte Metall gelangt jetzt durch den zweiten Syphon *F* in einen entsprechenden Sammelraum oder eine Gußpfanne. Oben bei *G* befindet sich eine mit Glimmer verschlossene Schauöffnung, durch welche man den Verlauf des Prozesses verfolgen kann. Bei *H* und *I* sind Stopfen angeordnet, die nach Beendigung des Reinigungsprozesses entfernt werden, um das in *E* bzw. *F* noch enthaltene Metall ablassen zu können. (The Industr. World 1906, Bd. 40, S. 92.)



**25. Eisen.**

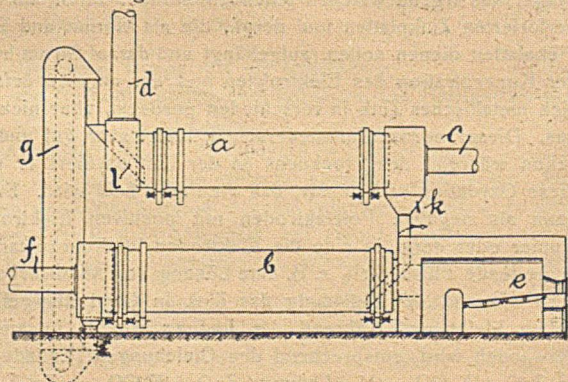
**Der Gaserzeuger als ein Hilfsmittel im Hochofenbetrieb.**

Lee.

Beim Hochofenbetrieb, namentlich in Anlagen mit nur einem Ofen, entstehen Schwierigkeiten dadurch, daß häufig nicht genügend Gas zu den Kesseln kommt und infolgedessen zu wenig Dampf erzeugt wird, selbst wenn alle Kessel mit Rostfeuerung für Kohlenbeheizung versehen sind. Beim Hängen des Ofens kann trotz Heizens mit Kohle gewöhnlich der Dampf nicht hoch genug gehalten werden, um die Gebläsemaschine auf ihrer Tourenzahl zu erhalten. Da in solchen Fällen alles Gas unter den Kesseln verbraucht wird, so bleiben die Winderhitzer ohne Feuer, die Windtemperatur sinkt hierdurch und man erhält nachher ein mattes, hochschwefelhaltiges Eisen. Wird andererseits der Ofen bei garem Gang zu heiß und nimmt nur wenig Wind auf, so verringert sich ebenfalls die Gasmenge, der Dampf fällt und der Ofen droht sich festzusetzen. Die hiergegen angewandten Heilmittel: wiederholtes kurzdauerndes Abstellen des Windes oder Blasen mit kaltem Winde haben andere Unzuträglichkeiten im Gefolge. Als bestes Mittel empfiehlt Verf. die Anlage eines Gaserzeugers mit Unterwind. Infolge der besseren Ausnutzung der Kohle in Generatoren würde der Kohlenverbrauch nicht größer sein als jetzt. Man sollte dabei aber Hochofengas und Generatorgas getrennt zum Ofen leiten. Der Hauptnutzen der Anlage käme den Kesseln zu Gute; für den Winderhitzer Generatoren zu bauen, ist überflüssig. (Berg- u. hüttenmänn. Rundschau 1906, Bd. 3, S. 11.)

**Trocknen von Gebläseluft für Hochöfen oder dergl. mittels hygroskopischer Salze.**

Die zur Trocknung der Gebläseluft bestimmten Stoffe durchlaufen nacheinander zwei rotierende Trommeln *a* und *b*, in deren einer (*a*) sie die Gebläseluft trocknen und in deren anderer (*b*) sie selbst zu erneutem Gebrauch getrocknet werden. Die Trommeln sind inwendig mit bekannten Hubleisten versehen, welche das hygroskopische Salz heben und fallen lassen und es gleichzeitig von einem Ende der Trommel zum anderen befördern. Der Eintritt der Gebläseluft in die obere Trommel *a* erfolgt bei *c*, der Austritt bei *d*. Das Salz fällt schließlich, mit Feuchtigkeit beladen, bei *k* in die untere Trommel *b*, welche mit einem Ofen *e* in Verbindung steht. Die aus diesem kommenden heißen Gase durchstreichen die



<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1896, S. 747.

**Die Eisen- und Manganvorkommen im Fichtelgebirge.**

H. Schmidt.

In den Gruben im Wunsiedeler Kalkzuge und in denen bei Arzberg gewann man zunächst Brauneisen, dann auch Siderit, das in derben Partien als Weißerz vorkommt. Es finden sich aber auch die nierenförmigen und traubigen Gebilde des Sphärosiderits, wie die kugeligen, schuppigen Aggregate des Lepidokrokit. Ferner treten auf: Glaskopf, Goethit, Stilpnosiderit und Schwefelkies. Toneisenstein fand man in den seit 50 Jahren aufgegebenen Gruben von Röthenbach. Als Begleiter der Eisenerze im Wunsiedeler Kalkzuge sind die Manganerze zu nennen. Bergwerke waren bei Göpfersgrün und bei Röthenbach; es fanden sich Psilomelan mit 40 Proz. Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 14 Proz. BaO, Wad, Pyrolusit, Braunit und Rhodonit. Verf. behandelt sodann die Eisenglanzvorkommnisse bei Fichtelberg, die das Material für ein staatliches Eisenwerk von ziemlicher Ausdehnung lieferten, das später eingegangen ist. Seit 10 Jahren verarbeitet die Firma *Mattiss & Co.* zu Erbach den Eisenglanz zu Eisenfarben. Zum Schluß teilt Verf. folgende Analyse des Eisenglanzes mit: Eisenoxyd 95,16 Proz., Tonerde 0,90 Proz., Kalk 0,26 Proz., Magnesia 0,03 Proz., Kieselsäure 0,15 Proz., Gangart 3,53 Proz., chem. geb. Wasser 0,05 Proz., Feuchtigkeit 0,02 Proz. (Erzbergbau 1906, Bd. 1, S. 666.)

**26. Metalle.**

**Der Bergbau in den Donauländern während des Altertums.**

F. Freise.

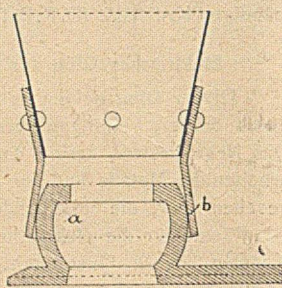
Schon mehrere Jahrhunderte vor unserer Zeitrechnung wurden in den Alpen und den Ländern an der unteren Donau Gold, Blei, Silber, Kupfer, Eisen und Salz an vielen Orten in nicht unbedeutendem Umfange gewonnen und verarbeitet, zum Teil an Stellen, wo heute keine Spur mehr davon zu finden ist. (Erzbergbau 1906, Bd. 1, S. 663.)

**Behandeln von Vanadiumerzen.**

Zur Erzielung hochprozentiger Vanadiumverbindungen pulvert man schwefelhaltige Vanadiumerze möglichst fein, mischt sie mit Chloratrium, und erhitzt sie zwecks Destillation des Schwefels. Etwa noch anhaftender Schwefel wird verbrannt und die Masse zur Überführung in Natriumvanadat geröstet und das Röstgut mit heißem Wasser ausgezogen; der Auszug wird dann zur Trockne verdampft, mit kaltem Wasser extrahiert, der Rückstand in heißem Wasser gelöst, angesäuert, wieder eingedampft und der feste Rückstand mit kaltem Wasser gut gewaschen. (V. St. Amer. Pat. 831280 vom 18. September 1906, angem. 2. Juni 1906. J. O. Handy, Pittsburg, Pa.)

Verbindung zwischen Vorlage und Staubfänger (Allonge) eines Zinkreduktionsofens, welche in jeder Lage dicht schließt, aber bequem zu lösen ist.

Das Schlußstück *a* der Vorlage ist kugelförmig, das dazu passende Mundstück *b* des Staubfängers kegelförmig gestaltet. Wird durch Erschütterung, Anstoßen oder dergl. der Staubfänger verschoben, so schließt er auch in der neuen Lage jederzeit das Schlußstück gasdicht ab. Die aus der Vorlage entweichenden Gase werden also stets gezwungen, durch den Staubfänger zu streichen und ihren Zinkstaub dort abzusetzen. (D. R. P. 175692 vom 1. August 1905. *R. Kefler*, Stolberg im Rheinlande.) *i*



#### Zinnbergbau in den malayischen Staaten.

J. Place.

Außer den bekannten im Besitz von Aktiengesellschaften befindlichen Gruben Gopeng, New Gopeng, Kinta, Tronoh, Pusing, Redhills, Ramutan usw. gibt es auch solche, die in Händen von Privatleuten sind. So gehört z. B. die sehr bedeutende Grube bei Taiping einem *Mr. Boobie*; jene von Tambun bei Ipoh gehört einem Chinesen Namens *Long Fee*. Verf. beschreibt an der Hand von zahlreichen Abbildungen die Erzgewinnung und Verschiffung. Die konzentrierten Erze enthalten 70–75 Proz. metallisches Zinn. Die beiden größten Schmelzhütten liegen auf der Insel Paulo Prani bei Singapore und bei Puttenroth in der Provinz Wellesley bei Penang, etwa 400 Meilen nordwestlich von Singapore. Nach den letzten offiziellen Angaben betrug die Ausfuhr an Zinnerzen im Jahre 1904 533193 Pikuls oder etwa 31600 t, die einen Gehalt von 22000 t metallischem Zinn besitzen. (Engineering 1906, Bd. 82, S. 283.) *s*

Erzielung von schwer rostendem Eisenblech bei dem Entzinnen von Weißblechabfällen unter Benutzung des trockenen Chlorierungsverfahrens mit nachfolgender Waschung.

Nachdem die Entzinnung unter Ausschluß von Wasser vollendet ist, und die letzten Reste von Zinnchlorid durch Evakuieren des Behälters verdampft und entfernt worden sind, ebenso wie die letzten Reste von noch nicht in Wirksamkeit getretenem Chlor damit aus dem Behälter entfernt werden, werden die entzinteten Blechabfälle in Wasser gewaschen. Zur Verkürzung der Waschung bringt man die entzinteten Blechabfälle zunächst in einen geschlossenen Behälter, evakuiert diesen und läßt Wasser zufließen, wodurch alle Zwischenräume kräftig mit Wasser in Berührung gebracht werden. Nachdem genügend gespült ist, werden die Blechabfälle in ein schwaches alkalisches Bad getaucht, welches eine dünne Schutzschicht des betreffenden Salzes auf den Abfällen erzeugt. (D. R. P. 176457 vom 15. März 1905. *Th. Goldschmidt*, Essen a. d. Ruhr.) *i*

#### Der De Bavay-Prozeß.

Nachdem sich die Aufbereitungsverfahren von *Potter* und *Delprat* für Broken-Hill-Mischerze als ein großer technischer Fortschritt erwiesen haben, ist noch ein drittes Verfahren von *De Bavay* aufgekommen, welches jedoch keine Schwefelsäure benutzt. Die kleine Anlage auf der North-Mine arbeitet nach diesem Verfahren; dem Verfahren wird ein höheres Ausbringen und eine größere Konzentration zugeschrieben. Das *De Bavay*-Verfahren verarbeitet, ebenso wie der *Potter*- oder *Delprat*-Prozeß, weder feine Schlämme noch gröbere Partikelchen als zu 0,5 mm. Am geeignetsten ist Material, welches durch ein 40–80-Maschensieb geht. Das zerkleinerte Erz wird hier durch Kohlensäure geschieden, wozu gewöhnliche Essengase benutzt werden. Die durch die Gasblasen gehobenen Erzpartikelchen auszuscheiden, erfordert eine weit umständlichere Apparatur und mehr Kosten, als der *Potter*- und *Delprat*-Prozeß, dafür soll aber weniger Bleiglanz mit übergehen, und es sollen sich reichere Zinkkonzentrate erreichen lassen. Bisher hat sich ergeben, daß fast 100 Proz. des Zinkes und 75 Proz. des Bleies und Silbers in Form eines Konzentrates wiedergewonnen werden, welches 44–46 Proz. Zink, 11–14 Proz. Blei und 1500 g Silber aufweist. Auf die eingehende Apparatur-Beschreibung kann hier nur verwiesen werden. (Eng. and Min. Journ. 1906, Bd. 82, S. 345.) *u*

#### Reinigung der nach Patent 97943<sup>1)</sup>

hergestellten Lösungen von Blei- oder Silbererzen in Chloridschmelzen.

Die Gewinnung von Blei und Silber aus ihren Erzen nach D. R. P. 97943 erfolgt glatt und ökonomisch, wenn die Erze frei von größeren Mengen Schwefelkies und Kupferkies, sowie von Kupfer- und Eisensulfat sind, indem diese von dem verwendeten Zinkchlorid teilweise in Chloride verwandelt werden und Schwierigkeiten bereiten. Es hat sich nun ergeben, daß die Schwefelverbindungen des Eisens und Kupfers der Reduktion durch metallisches Zink vollkommen entzogen werden, wenn eine ihnen mindestens äquivalente Menge von Blei- oder Zinkoxyd zugefügt wird. Falls man Zinkoxyd verwendet, ist der Gebrauch an metallischem Zink nicht größer als bei eisen- oder kupferfreien Erzen; verwendet man Bleioxyd, so steigt er um den dem Bleioxyd äquivalenten Betrag. Die Blei- und Zinkoxyde können entweder in reinem Zustande oder als Galmei, geröstete Blende, Zink- oder Bleiasche oder entsprechenden Krätzen den Schmelzen zugesetzt werden. (D. R. P. 175884 vom 6. Juli 1905. *Akkumulatoren-Fabrik, Akt.-Ges.*, Berlin.) *i*

#### Herstellung von Metalllegierungen.

In die Metall- oder Legierungslüsse setzt man Schmelzen von Metalloxyden mit Glas oder mit Metalloxyd überfülltes Glas ein. Beispielsweise schmilzt man irgend ein Bleioxyd, mit Glaspulver gemischt, ein und setzt davon nach Bedarf in einen

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1898, S. 654.

Kupferfluß ein. Man erhält Legierungen in jedem gewünschten Verhältnis von Kupfer und Blei. (D. R. P. 176279 vom 6. Mai 1905. *Fritz Dannert*, Berlin.) *i*

Kupfergewinnung bei den Werken Bogoslawsk, Wiisk, Werch-Isetski und Kedabek. S. Golowatchew.

Verf. berichtet der Reihe nach über die zur Verhüttung gelangenden Erze, die einzelnen hüttenmännischen Prozesse und das Raffinieren des Kupfers; beigegeben ist eine Anzahl von Ofenzeichnungen und Skizzen. (Gorni Journal 1906, Bd. 82, S. 145.) *s*

#### Untersuchungen über Heuslers magnetische Legierungen.

K. E. Guthe und L. W. Austin.

Die untersuchten Legierungen enthielten in Prozenten:

	1	2	3	4	5	6
Si . . .	0,08 .	0,07 .	0,02 .	0,16 .	0,17 .	0,05
Pb . . .	0,07 .	0,07 .	0,13 .	2,03 .	3,14 .	3,84
Cu . . .	64,49 .	70,14 .	75,83 .	59,43 .	65,22 .	73,68
Mn . . .	20,39 .	18,03 .	14,66 .	22,60 .	19,76 .	13,73
Al . . .	13,25 .	10,03 .	8,64 .	14,50 .	11,13 .	8,33
Fe . . .	1,05 .	0,99 .	0,55 .	1,31 .	0,67 .	0,46

Hinsichtlich ihres Magnetismus ergab sich, daß von den fast bleifreien Proben 1 und 2 die erstere einen höheren Wert zeigte als die zweite, entsprechend dem größeren MnAl-Gehalt, und daß Probe 3 mit nur 14,66 Mn nicht magnetisch war. Die bleihaltigen Proben 4 und 5 hielten sich in der Mitte von 1 und 2, während 6 auch keine magnetischen Eigenschaften aufwies. Bei der Bestimmung der Magnetostraktion fanden die Verf., daß, je stärker die magnetischen Eigenschaften, desto größer die relative Ausbreitung ist (diese betrug bei 1 etwa die Hälfte derjenigen des weichen Eisens); allerdings ist von einer genauen Proportionalität nicht die Rede. Dagegen halten die Verf. für sehr wahrscheinlich, daß den härteren Legierungen der höhere Wert des Youngschen Moduls entspricht. Die Untersuchungen über die thermoelektrische Kraft der Legierungen ergab keine Anhaltspunkte für ein Auftreten derselben — die Verf. kommen vielmehr zu der Überzeugung, daß diesen Legierungen einzelne Eigenschaften abgehen, die nach der bisherigen Ansicht mit einer magnetischen Substanz eng verknüpft waren. (Bull. of Bureau Standards 1906, Bd. 2, S. 297.) *s*

## 27. Photochemie und Photographie.

Herst. selbsttonender Chlorsilber-Auskopierpapiere mit chlorgoldhaltiger Emulsion.

Die bisherigen Auskopierpapiere dieser Art tonen nach längerem Lagern schwer oder gar nicht. Nach vorliegender Erfindung werden der Emulsion zwecks besseren Tonens der Papiere Bleisalze zugesetzt. Beispielsweise verwendet man auf 100 T. Silber 10–16 T. Bleinitrat und 2–5 T. Chlorgold. Der Zusatz der Bleisalze erfolgt zweckmäßig zur fertigen Emulsion vor dem Zusatz des Goldes. (D. R. P. 176323 vom 6. Februar 1906. *Kraft & Stuedel, G. m. b. H.*, Dresden-A.) *i*

Herstellung von Gelatinehäutchen für photographische und andere Zwecke.

Auf die Gelatineschicht werden solche Lösungen außer denen von Nitrozellulose gegossen, welche beim Eintrocknen wasserdichte Schichten hinterlassen, z. B. Lösungen von Kautschuk, Guttapercha, Harzen, Balsamen, festen Fetten, Paraffinen usw., sowie Mischungen von solchen Lösungen mit Nitrozelluloselösungen. Die Lösungen finden allein oder unter Beimischung von flüssigen Ölen Anwendung. (D. R. P. 176321 vom 17. Januar 1906; Zus. zum Pat. 168397. *Dr. J. H. Smith*, Zürich.) *i*

## 28. Elektrotechnik.

Elektrolytische Herstellung poröser Zinkplatten für elektrische Sammler mit unveränderlichem, alkalischen Elektrolyten.

In einer Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure, in welcher man zuvor, um an Strom zu sparen, Zink auflöst, werden als Anoden Zinkbleche und als Kathoden Träger aus irgend welchen leitenden Stoffen, z. B. aus Eisengeweben, dünnen perforierten Zinkplatten und dergl., die als Gerüst und Stromzuleitungen für die Zinkplatten dienen sollen, aufgehängt und darauf Strom hindurchgeleitet. Je nach der Konzentration des Elektrolyten und der angewendeten Stromdichte scheidet sich metallisches Zink in verschieden porösem, aber nicht schwammigem Zustand aus. Dieser poröse Zinkniederschlag haftet sehr gut und ist sehr reaktionsfähig, schon während des Trocknens an der Luft oxydiert er sich, und manchmal ist diese Oxydation so intensiv, daß die Platte heiß wird. Solche Zinkplatten werden dann als negative Polelektroden mit positiven Elektroden-Platten aus Nickel, Kupfer oder dergl. in eine die Elektroden im Ruhezustande des Elementes nicht angreifende Flüssigkeit, z. B. eine Lösung von Alkalicarbonat eingesetzt. Hierbei wird während der Entladung das Zink in Oxyd übergeführt, das an der Platte haften bleibt und während der Ladung wieder in metallisches Zink zurückverwandelt wird, entsprechend den Gleichungen: Entladung:  $Zn + K_2CO_3 + H_2O = ZnO + K_2CO_3 + H_2$ , Ladung:  $ZnO + K_2CO_3 = Zn + K_2CO_3 + O$ . Die Elektrolytflüssigkeit leitet also hierbei nur den Strom, während sie an der chemischen Umsetzung keinen Anteil nimmt. (D. R. P. 176393 vom 1. Mai 1904. *Dr. Ferd. Ed. Polzenius* und *Dr. Rob. B. Goldschmidt*, Brüssel.) *i*