

Chemisches Repertorium.

Übersicht über das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Chemie.

Cöthen, 15. Dezember 1906.

(Supplement zur „Chemiker-Zeitung“ Nr. 100.)

Nr. 53. 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.

Zur jodometrischen Bestimmung des Schwefelwasserstoffs.

O. Brunck.

Nach den Versuchen des Verf. erhält man beim direkten Titrieren von Schwefelwasserstoffwasser mit Jod auch bei einer Konzentration, welche erheblich unter der von *Bunsen* angegebenen Grenze von 0,04 Proz. liegt, zu niedrige Werte, gleichgültig, ob in neutraler Lösung oder bei Gegenwart von Natriumbicarbonat gearbeitet wird. Der Jodverbrauch ist um so geringer, je langsamer man die Jodlösung zum Schwefelwasserstoffwasser hinzufließen läßt. Der bei der Einwirkung von Jod auf Schwefelwasserstoff beobachtete Verlust an letzterem, welcher jedenfalls auf eine Oxydation durch atmosphärischen Sauerstoff zurückzuführen ist, wird durch die Gegenwart von Jodionen beträchtlich vergrößert. Die direkte Titration des Schwefelwasserstoffwassers mit Jod liefert richtige Resultate, wenn man nach *Fresenius* arbeitet, d. h. wenn man die verdünnte Schwefelwasserstofflösung in eine nicht ganz hinreichende Menge Jodlösung einfließen läßt und mit Jod die Titration zu Ende führt. Ist die Differenz zwischen der zuerst abgemessenen Jodmenge und dem Gesamtjodverbrauch größer als 1 ccm $\frac{1}{1000}$ -Jodlösung, so muß der Versuch unter Vergrößerung des anfänglich verwendeten Jodvolumens wiederholt werden. Schwefelwasserstoff läßt sich auch nach dem Verfahren des Rücktitrierens einwandfrei mit Jod titrieren. Zeigt die Lösung eine alkalische Reaktion, so muß man vor der Titration mit Natriumthiosulfat ansäuern. Lösliche Sulfide können sowohl direkt mit Jod titriert als auch nach der Restmethode bestimmt werden. (Ztschr. anal. Chem. 1906, Bd. 45, S. 541.) *st*

Schwefelbestimmungsapparat nach v. Nostitz. *C. Gerhardt.* (Stahl u. Eisen 1906, Bd. 26, S. 1324.)

5. Chemie der Pflanzen und Tiere. Agrikulturchemie.

Die Wirkung der proteolytischen Fermente keimender Samen des Weizens und der Lupinen auf Polypeptide.

E. Abderhalden und A. Schittenhelm.

Zwischen den im keimenden Pflanzensamen sich abspielenden Prozessen und den im Darmkanal der Tiere vor sich gehenden besteht eine weitgehende Analogie. Hier wie dort stehen Abbau und Synthese einander gegenüber. Lupinensamen wurden zunächst mit Sand im Mörser zerquetscht und dieses Produkt dann mit Kieselgur zu einer plastischen Masse zusammengeknetet. Diese wurde dann in Segeltuch eingeschlagen und unter Druck von 300 at ausgepreßt. Der so erhaltene Preßsaft war hellbraun gefärbt. Die Verf. setzten von ihm bestimmte Mengen zur Lösung von Glycylglycin, *D*-Leucylglycin und Dialanyleystin hinzu und konnten durch den Nachweis von aktiven Aminosäuren in allen Fällen beweisen, daß eine Spaltung stattgefunden hatte. Auch hier erfolgte die Hydrolyse bei der Verwendung von racemischen Peptiden asymmetrisch, d. h. es wird nur die eine Hälfte des Racemkörpers angegriffen. Als Produkte der Hydrolyse treten stets diejenigen aktiven Aminosäuren auf, welche in den natürlichen Proteinen enthalten sind. (Ztschr. physiol. Chem. 1906, Bd. 49, S. 26.) *w*

Über die Art der Phosphorsäureverbindungen in der Gerste und deren Veränderungen während des Weich-, Mälz-, Darr- und Maischprozesses.

W. Windisch und W. Vogelsang.

Die Gerste enthält keine anorganischen Phosphate, bei Gegenwart von Wasser tritt Hydrolyse der organischen Phosphorsäureverbindungen ein. Diese Spaltung ist auf enzymatische Wirkung zurückzuführen. Durch den Keimprozeß findet ein Abbau der organischen Phosphorsäureverbindungen statt, und dieser Abbau wird möglicherweise bei der Keimung durch Belichtung beeinflusst. Im Malz tritt bei Gegenwart von Wasser

Hydrolyse der Phosphorsäureverbindungen ein, und diese Spaltung wird durch den Maischprozeß beschleunigt. (Wochenschr. Brauerei 1906, Bd. 23, S. 558.) *p*

Enthält der Leinsamen Stärke?

Gullow Rustung.

Verf. untersuchte mehrere Handelsproben von Leinsamen, sowohl ganze Samen, wie auch Samenpulver Preßkuchen von der Leinölbereitung, ohne darin Stärke nachweisen zu können. Die Angaben von *Schürhoff* über das reichliche Vorkommen von Stärke in reifen Leinsamen bezeichnet Verf. daher als unrichtig. (Pharmacia, Kristiania 1906, Bd. 3, S. 325.) *u*

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

Ein neuer Verschuß für Milchflaschen.

E. ten Siethoff und J. Reijst.

Da der Genuß von Milch, welche in luftdicht geschlossenen Flaschen aufbewahrt wird, infolge der Anwesenheit von peptonisierenden Bakterien schädlich für Säuglinge ist, so haben die Verf. den Flaschenverschluß so konstruiert, daß bakterienfreie wasserstoffhaltige Luft in die Flasche eindringen kann. Wie die Skizze zeigt, wird in eine kleine Vertiefung der Flaschenmündung eine für Milch nicht durchdringbare Pappscheibe *a* lose eingelegt. Auf die Pappscheibe kommt eine Scheibe Watte zu liegen, während die Blechkapsel *b* beide Scheiben andrückt. Nach der Sterilisierung kann Luft, aber erst nachdem dieselbe durch die Watte filtriert ist, in die Flasche eintreten. Der Verschluß hat außerdem den Vorteil, daß die Flaschenmündung stets rein ist. (Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genussm. 1906, Bd. 12, S. 352.) *st*

Werden bei der Herstellung der Trockenmilch nach dem Just-Hatmakerschen Verfahren Rindertuberkelbazillen abgetötet?

W. Hoffmann.

Mit Rindertuberkelbazillen versetzte Rohmilch, die direkt Meer-schweinchen injiziert, diese ausnahmslos infizierte, wurde zu Trockenmilch verarbeitet. Die hiermit gefütterten oder injizierten Tiere zeigten keine Krankheitserscheinungen und bei der nach 4 Monaten erfolgten Sektion keinerlei Zeichen von Tuberkulose. Die aufgeworfene Frage kann somit bejaht werden. (Arch. Hyg. 1906, Bd. 59, S. 216.) *sp*

Wiederherstellung von in ihre Bestandteile zerlegter natürlicher Butter.

A. Dubuisson, Brüssel.

Die diesem Zwecke dienende Vorrichtung besteht aus einem kastenförmigen Behälter mit senkrechten Scheidewänden und einer über diesen angeordneten Spritzvorrichtung für Eiswasser, welches den aus dem Butterfaß austretenden flüssigen Butterstrahl trifft und ihn innig mit dem Eiswasser mengend gegen geneigte Platten des Behälters schleudert, von welchem das Wasser mit den durch die Kälte zur Kristallisation gelangten Butterbestandteilen in den Kasten gelangt. Durch in letzterem angebrachte Scheidewände wird das Wasser mit den Kristallen veranlaßt, in zickzackförmiger Bewegung über die Wände hinweg zu wandern, ehe es den Ausfluß erreicht. Hierdurch werden die ohnehin leichteren Kristalle genötigt, zur Oberfläche des Wassers zu steigen, und verhindert, mit diesem zum Ausfluß mitgerissen zu werden. (D. R. P. 177 881 vom 12. August 1905.) *i*

Beiträge zur Käseanalyse.

O. Jensen und E. Plattner.

Zur Fettbestimmung im Käse eignet sich nach Verf. besonders das Ausschüttelungsverfahren *Schmid-Bondzynski*. Aus der Differenz des Chlorgehaltes der einmal in gewöhnlicher Weise und dann mit Alkalizusatz ermittelten Aschen läßt sich die Käseasche berechnen. Der

wirkliche Säuregrad des Käses kann nur durch Titration der Käsemasse ermittelt werden. Zu diesem Zweck reibt man 10 g Käse mit Wasser von 40–50° an, füllt mit Wasser auf 100 ccm auf und titriert mit $\frac{1}{4}$ n-Lauge. Das genaueste Maß über den höchsten Säuregrad, welchen ein Käse in den ersten Tagen nach der Herstellung besessen hat, erfahren wir aus dem Verhältnisse des Gesamtstickstoffes zum Kalkgehalt. Bei den Emmenthaler Käsen beträgt dieses Verhältnis im Durchschnitt 3,15, bei den Cheddar-Käsen 3,7 und bei dem Backsteinkäse 10,3. Zu den verschiedenen Stickstoffbestimmungen verwenden die Verf. die frische Käsemasse, und zwar benutzen sie zu den einzelnen Verbrennungen nach *Kjeldahl* die Filtrate der Fällungen. Zur Ermittlung der wasserlöslichen Stickstoff-Substanzen reibt man 40 g der Käsemasse mit Wasser von 45–50° an und füllt mit Wasser auf 1 l auf. Das sich im oberen Teile des Kolbens ansammelnde Fett wird über die Marke getrieben. Nach 15stündigem Stehen entfernt man den Fettpfropfen und filtriert. 100 ccm des Filtrates dienen zur Bestimmung des Ammoniakstickstoffs, je 50 ccm zur Ermittlung des löslichen Stickstoffs und der übrigen Stickstoffsubstanzen. Als Fällungsmittel für die verschiedenen Stickstoffverbindungen dienen Zinnchlorür und Gerbsäure, welche ziemlich dieselbe Menge Stickstoffsubstanz abscheiden, ferner Kupferhydrat, durch das außer den echten Eiweißkörpern verschiedene Amidosäuren gefällt werden, und endlich Phosphorwolframsäure. Die Differenz aus dem durch Gerbsäure nicht fällbaren Stickstoff und der Summe des Ammoniakstickstoffs und des durch Phosphorwolframsäure nicht abgeschiedenen Stickstoffs sprechen die Verf. als Diamidosäuren-Stickstoff an. (*Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm.* 1906, Bd. 12, S. 193.) *st*

Entnikotinisieren von Tabak.

Dr. R. Liebig, Bremen.

Zunächst wird das Nikotin durch Alkalien aus seinen Verbindungen freigemacht, darauf wird der Tabak bis zur Nikotinfreiheit ohne Wärmezufuhr in einem luftleeren Raum belassen. (*D. R. P.* 178962 vom 30. September 1905.) *i*

Aromatisieren von Tabak, Zigarren, Zigaretten und dergl.

F. Fritsche & Co., Hamburg.

Man setzt rohen, fertigen oder verarbeiteten Tabaken oder den dabei benutzten Hilfsstoffen, wie Wässern, Essenzen, Klebstoffen usw. Methyl-eugenol, Methylisoeugenol oder deren Homologe zu. Beispielsweise wird 1 kg Tabak mit 1–2 g Methyl-eugenol, welches man vorher in der gleichen Menge 70-proz. Alkohols gelöst hatte, möglichst gleichmäßig bestäubt. (*D. R. P.* 178963 vom 15. Juni 1906.) *i*

7. Pharmazie. Pharmazeutische Präparate.

Liquor Ammonii anisatus.

J. Ziegler.

Liq. Ammon. anis. wird einwandfrei erzielt durch Zusatz von Quillaja-tinktur, im Verhältnis von 1 T. Cort. Quillajae zu 5 T. Spir. dilut. bereitet. Verf. empfiehlt folgende Darstellungsvorschrift: Anethol. 4,0, Tinct. Quill. 6,0, Spiritus 90,0, Liq. Ammon. Caust. 20 Teile. (*Apoth.-Ztg.* 1906, Bd. 21, S. 989.) *s*

Zur Methodik der Jodbestimmung im Harn. Zugleich ein Beitrag zur Kenntnis des Jothions.

G. Wesenberg.

Das Verfahren von *Kellermann* gibt, wie schon *Heffter* nachgewiesen hat, gegenüber der Veraschungsmethode zu geringe Jodwerte. Die Differenz erscheint prozentual um so größer, je geringer der absolute Jodgehalt des Harnes ist. Das Jodbindungsvermögen des Harnes, das nicht nur individuell, sondern auch bei derselben Person je nach der Tageszeit schwankt, ist meist geringer, als der Differenz entspricht. Nach Anwendung größerer Mengen Jothion erscheint etwas organisch gebundenes Jod im Harn; dessen Menge ist aber viel geringer als die Differenz der Ergebnisse nach beiden Untersuchungsmethoden. Verf. wendet sich besonders gegen die Warnung vor dem Gebrauche des Jothions in einer Besprechung von *Th. Posner*¹⁾ über eine Schrift von *Takayama*. Dessen Versuche beziehen sich auf subkutane Anwendung, während *Dreser* von vornherein nur die perkutane empfohlen hatte; bei dieser ist die tödliche Dosis für Kaninchen und Katzen 2–3 Mal so hoch wie bei jener. Salben, die gleichzeitig Jothion und Quecksilber enthalten, sind leicht zersetzlich. Versuche, Katgut durch Jothionlösungen zu sterilisieren, blieben erfolglos. (Nach einges. Sonderabdruck aus *Ztschr. experiment. Pathol. u. Therap.* 1906, Bd. 3.) *sp*

Neuer Beitrag zum Studium des Zimphens.

E. Fiquet.

Die Zimphen genannte *m*-Oxycyanzimsäure $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CN})\text{COOH}$ wirkt anregend auf die Sekretion der Drüsen des Gastrointestinalkanals,

¹⁾ *Chem.-Ztg.* 1905, S. 1255.

daher auch abführend. Ferner kommt ihm, wie nach der chemischen Konstitution zu erwarten war, antiseptische Wirkung zu. Dabei ist es ungiftig, so daß ein Hund von 10 kg eine Dosis von 10 g innerlich, Meerschweinchen solche von 3 g auf 1 kg interperitoneal ohne jede Vergiftungserscheinung vertrugen. (*Bull.gén.deThérap.* 1906, Bd. 152, S. 661.) *sp*

Erfahrungen über Ektogan.

M. Friedlaender.

Das Zinkoxyd mit etwa 40–60 Proz. Zinksuperoxyd enthaltende Präparat leistet als Streupulver bei Geschwüren, Hautkrankheiten, Brandwunden, etwa gleiches wie die gebräuchlichen, ist dabei geruchlos, reizlos und ungiftig. Besonders wertvoll ist es zur Desinfektion und Desodorisation von Operationswunden, Abzesshöhlen usw. Bei frischen Verletzungen zeigt es deutlich blutstillende Wirkung. (*Therapie der Gegenw.* 1906, Bd. 8, S. 478.) *sp*

Menstruationspulver Geisha.

J. Kochs.

Dieses hellgraugelbe Pflanzenpulver, das als Mittel gegen Stockungen und Störungen der Blutzirkulation usw. bei Frauen von der Firma *Ernst Walter* in Halle a. S. in den Handel gebracht wird, besteht ausschließlich aus gepulverten römischen Kamillen. (*Apoth.-Ztg.* 1906, Bd. 21, S. 974.) *s*

Fleur de Cologne.

J. Kochs.

Das von der Firma *O. Hüter* in Köln in den Handel gebrachte „Haarstärkungsmittel“ erwies sich als eine zweiprozentige Lösung von Salicylsäure in gleichen Teilen Spiritus und Wasser. Sie ist mit Chlorophyll aufgefärbt und mit Pfefferminzöl parfümiert. (*Apoth.-Ztg.* 1906, Bd. 21, S. 974.) *s*

8. Hygiene. Unfallverhütung. Desinfektion.

Verhalten der Baukonstruktionen beim Brande der Ölfabrik Groß-Gerau in Bremen.

Im Pressenhaus, in dem das Feuer ausbrach, bestand die innere Konstruktion aus gußeisernen Säulen und Walzeneisensträgern, sämtlich unbekleidet. Bereits 25 Min. nach der Entstehung des Feuers wurde durch Schub der Eisensträger die Vorderwand umgestürzt und in die gegenüberliegende Trennungswand nach dem anstoßendem Filterhause hin ein großes Loch gestoßen. In dem auch in Eisenkonstruktion hergestellten Mittelgebäude waren die Säulen und Träger 25 mm stark mit Zementmörtel auf Drahtgewebe umkleidet. Leider waren die Querverbindungen Holzbalken, auf denen der hölzerne Fußboden lag. Diese brannten durch und stürzten mit der darauf gelagerten Ware zusammen. Trotzdem nun durch den Einsturz die Eisenkonstruktion vielfach verschoben wurde, so hielt sie doch ausgezeichnet stand, kein Träger und keine Säule ist verbogen. In heftigem, 5 bis 6 Std. lang wütendem Feuer vermag also schon eine nicht einmal besonders gute Umkleidung von Eisenkonstruktionen diese gegen Feuer lange Zeit zu schützen. Mauern, aus Kalksandsteinen hergestellt, haben fast ebensogut dem Feuer standgehalten als danebenstehende Ziegelsteinwände. Engmaschiges Drahtglas hielt bis zum Schmelzpunkt gut aus, dagegen waren Glasbausteine (*Falconnier*) in kurzer Zeit im Feuer geplatzt, es flogen Teile davon explosionsartig heraus. Man sollte nur solche mit eingeschmolzener Drahtumhüllung nehmen. Unter den sogenannten feuersicheren Türen haben die aus doppelten Brettlagen und rundum mit Eisenblech benagelten ihren Zweck leidlich gut erfüllt, sie waren nur wenig deformiert und schlossen ziemlich dicht. Besser ist es jedenfalls, eine Einlage aus unverbrennlichem Material zu nehmen. Möglichst viel eiserne Leitern außen am Gebäude mit Podesten unterhalb der Fenster erleichtern den Angriff ungemein, man kann schnell von außen an das Feuer heran, wodurch sicher ein guter Erfolg begünstigt wird. (*Fabriksfeuerwehr* 1906, S. 87.) *r*

14. Glas. Keramik. Baustoffe.

Verspiegeln durchsichtiger Gegenstände.

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden.

Die Gegenstände werden mit einer durch Reduktion von Quecksilberverbindungen auf nassem Wege erhaltenen Paste von möglichst fein verteiltem Quecksilber überzogen. Besonders geeignet sind die Pasten, welche gewonnen werden, wenn man das Quecksilber aus seinen Salzen bei alkalischer Reaktion und in Gegenwart von Eiweißkörpern ausfällt. Das Verfahren ermöglicht es, Glas und andere durchsichtige Gegenstände an Ort und Stelle, z. B. eingesetzte Fensterscheiben, in Spiegel umzuwandeln. (*D. R. P.* 178520 vom 26. Juli 1905.) *i*

Nasse Vergoldung von Glas, Porzellan und anderen nicht metallischen und die Elektrizität nicht leitenden Körpern.

K. Aufsbergs Erben, Wiesbaden.

Man schlägt zuerst eine für sich nicht sichtbare oder spiegelnde Metallschicht nieder, auf welche der Goldgehalt der alkalischen, mit Reduktionsmitteln versetzten eigentlichen Vergoldungslösung in einer zusammenhängenden glänzenden Schicht ausgeschieden wird. Wesentlich für die Erfindung ist, daß zur Erzeugung der ersten Metallschicht Silber oder bleihaltiges Silber verwendet wird. Die Goldlösung enthält zweckmäßig 2 g metallisches Gold und mindestens 10—15 g Chlornatrium in 1 l. Die Alkalität wird durch Zusatz von Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak hervorgerufen, und zwar geschieht der Zusatz so lange tropfenweise, bis eine starke alkalische Reaktion eintritt. Kurz vor der Verwendung wird die Goldlösung mit kleinen Mengen eines kräftigen Reduktionsmittels, wie Wasserstoff- oder Natriumsuperoxyd, Formaldehyd, Äther, Weingeist, Glycerin, Aldehyd, Rohr- oder Traubenzucker usw. versetzt. Die Vergoldung findet in hellen, jedoch vor unmittelbarem Sonnenlicht geschützten Räumen statt und zwar bei 18—20°. Nach Beendigung der Vergoldung gießt man die überschüssige Goldflüssigkeit ab und spült die vergoldete Fläche mehrmals mit Wasser, zuletzt mit destilliertem Wasser, nach. Zur Befestigung des Goldbelags trägt man durchsichtigen Lack (Schilderlack) auf. (D. R. P. 178523 vom 5. September 1905.)

Herstellung eines Glasersatzes.

T. Rancilhac de Chazelles, Abbeville in Frankreich.

Eine Viskoselösung wird in dünner Schicht auf gewebeartigen oder aus Metallgeflechtem hergestellten Einlagen zur Trockne gebracht. Die Verstärkungseinlage hebt in gewissem Grade das Zusammenschrumpfen der Masse auf, so daß eine nahezu völlige Durchsichtigkeit erreicht wird. Die aufgetragene Masse kann durch einen unverbrennbaren Firnis geschützt werden. Man verfährt in der Weise, daß man die Einlagen in die Viskoselösung eintaucht, diese mit den üblichen Koagulationsmitteln zum Gerinnen bringt und alsdann trocknen läßt, wobei man die Masse in Form von biegsamen, nahezu durchsichtigen Flächen erhält. Man kann daraus Wasserleitungsröhren, Zeltleinen, Wände, Fenster, Trinkgefäße und dergl. herstellen. (D. R. P. 178644 v. 18. August 1904.)

Zementdarstellung aus Hochofenschlacke.

Die Struthers Furnace Company, Struthers, Ohio, hat im Anschluß an ihr Hochofenwerk eine Zementfabrik errichtet. Der Hochofen arbeitet mit Rücksicht auf diese Fabrikation auf eine bestimmte Schlacke hin, deren Zusammensetzung etwa folgende ist: 31—34 Proz. SiO₂, 12 bis 15 Proz. Al₂O₃, 46—49 Proz. CaO, 1,3 Proz. S. Die für tauglich befundene Schlacke wird mit Wasser granuliert und gelangt über ein Schüttelsieb in Trockenapparate, die an einem Ende mit Kohle geheizt werden. Die austretende glühend heiße Schlacke geht durch eine Schnecke zu Griffin-Mühlen. Das feingemahlene Schlackenpulver wird in Gates-Rohrmühlen mit Kalk vermahlen, der Kalk ist vorher abgelöscht. Die Mühlen leisten 18 Faß Zement in der Stunde. Die Zusammensetzung des Schlackenzementes ist im Durchschnitt folgende: 30,40 Proz. SiO₂, 12,86 Al₂O₃ + Fe₂O₃, 50,30 CaO und 0,80 S. (Berg- u. Hüttenmänn. Rundsch. 1906, Bd. 3, S. 20.)

Herstellung poröser Leichtsteine.

O. Schaefer, Freiberg i. S.

Sperrige pflanzliche Stoffe, wie Holzwohle, Hobelspäne u. dgl., werden in eine Form eingelegt und mit schnell abbindender Mörtelmasse übergossen. Die sehr dünne Mörtelmasse bleibt nur so lange in der Form stehen, bis sich um die sperrigen Späne eine feste Schicht von etwa 1 mm Stärke und damit ein durchbrochener poröser Mörtelkörper im Steinformat gebildet hat. Darauf läßt man den bis dahin flüssig gebliebenen Rest der Mörtelmasse abfließen. Die aus einem Rahmen ohne Boden bestehende Form ruht auf einer Gußplatte, welche an dem einen Ende voll und an dem anderen durchbrochen ist, sodaß nach dem Verschieben der Form von dem vollen auf den durchbrochenen Teil ein Abfließen des noch flüssigen Forminhalts erfolgt. (D. R. P. 178680 vom 18. April 1905.)

17. Organische Präparate. Ätherische Öle.

Darstellung gechlorter Amidine.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.

Amidine, welche zwei zu den Stickstoffatomen orthoständige Chloratome enthalten, sind bisher aus den entsprechenden *o*-Nitroacylamidoverbindungen noch nicht dargestellt worden. Es hat sich nun gezeigt, daß diese Körper auf einfache und glatte Weise dadurch hergestellt werden können, daß man die erwähnten Nitroacylamidoverbindungen sowie die Alkylverbindungen dieser Körper reduziert. Es entsteht in

diesem Falle ein Gemisch der gewünschten Amidine und der entsprechenden Acyl-*o*-diamine, welche letztere sich jedoch ohne weiteres durch den Einfluß erhöhter Temperatur oder von wasserentziehenden Mitteln in die ersteren überführen lassen. (D. R. P. 178299 vom 6. August 1905.)

Darstellung hochprozentigen Anthracens aus Rohanthracen.

Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin.

Bekanntlich ist Carbazol der am schwierigsten zu entfernende Begleiter des Anthracens, weil beide in den verschiedensten Lösungsmitteln ziemlich gleich schwer löslich sind. Es wurde nun gefunden, daß sich die Reinigung des Anthracens auch von Carbazol mit gutem Erfolge in der Weise ausführen läßt, daß man das auf Zusatz von Ätzkali geschmolzene Rohanthracen der Destillation im Vakuum unterwirft, das dabei übergehende Anthracen in solche Lösungsmittel hineindestilliert, in denen Anthracen bei erhöhter Temperatur leicht löslich ist, und nach dem Erkalten des Lösungsmittels das ausgeschiedene reine Anthracen von den Mutterlauge trennt. (D. R. P. 178764 vom 7. Januar 1906.)

Darstellung

neuer Derivate der Salicylsäure und neuer Zwischenprodukte hierfür.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.

Gegenstand der Erfindung ist die Darstellung von Verbindungen der Dihalogenanhydromethylencitronensäure und Anhydromethylencitrylsalicylsäure, welche den Formeln: $\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{COO} \end{matrix} \text{CH}_2$ und $\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{COO} \end{matrix} \text{CH}_2$ entsprechen. Diese Halogenverbindungen entstehen durch Einwirkung von Phosphorpentahalogenen auf Anhydromethylencitronensäure; bei Behandlung mit Salicylsäure wird daraus Anhydromethylencitrylsalicylsäure gebildet. Beispielsweise wird aus 204 kg Anhydromethylencitronensäure und 420 kg Phosphorpentachlorid in üblicher Weise das bei 74—75° schmelzende Dihalogenderivat gewonnen; hiervon wurden 241 kg mit 276 kg Salicylsäure in Benzol und 484 kg Dimethylanilin vermischt. Unter Temperatursteigerung findet sofort Reaktion statt. Nach mehreren Stunden wird das Dimethylanilin mit verdünnter Salzsäure weggenommen, hierauf mit Wasser gewaschen, das Benzol abdestilliert und der Rückstand aus Eisessig kristallisiert. Die neue Verbindung bildet weiße, in Alkohol, Aceton, Äther und Benzol lösliche Kristalle vom Schmelzp. 150—155°. Man kann auch so arbeiten, daß man zu einer Suspension von 428 kg des Dikaliumsalzes der Salicylsäure tropfenweise eine benzolische Lösung von 241 kg Anhydromethylencitronyldichlorid zugibt und die Reaktionsmasse wie vorher aufarbeitet. (Franz. Pat. 368133 vom 17. Juli 1906.)

Darstellung von Kampfer aus Borneol. C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof. Bereits gebracht durch Franz. Pat. 352888.¹⁾ (D. R. P. 179738 vom 2. Juli 1905; Zus. zu Pat. 177290.)

Darstellung von Camphen.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik.

Chlorfreies Camphen läßt sich außerordentlich bequem durch Erhitzen von Pinenchlorhydrat mit Alkalisalzen von Phenolen und Naphtolen in wässriger Lösung darstellen, wodurch schon bei 6—12-stünd. Erhitzen die Salzsäure quantitativ abgespalten wird. Gegenüber der Methode, welche auf der Verwendung trockener Phenolalkalisalze beruht²⁾, bietet die vorliegende den großen Vorteil, daß man nicht erst durch langes Erhitzen möglichst wasserfreies Phenolat bereiten muß. Die Isolierung des Camphens erfolgt durch Wasserdampfdestillation; die zurückbleibende alkalische Phenollösung kann direkt für neue Ansätze Verwendung finden. Zweckmäßig fügt man den Phenollösungen etwas freies Phenol hinzu. Zur Erläuterung dienen folgende Beispiele: 100 kg festes Pinenchlorhydrat, 90 kg Phenol, 23 kg Ätznatron und 60 l Wasser wurden im geschlossenen Gefäß 5—6 Std. auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wird von der Kochsalzlösung dekantiert, mit Natronlauge versetzt und mit Dampf destilliert. Das Verfahren bleibt im wesentlichen dasselbe, wenn man obige 90 kg Phenol durch 100 kg *o*-Kresol oder 110 kg α - bzw. β -Naphtol ersetzt. (Franz. Pat. 368170 vom 18. Juli 1906.)

Darstellung von Chininestern.

Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M.

Nach D. R. P. 178172¹⁾ werden Chininoxymagnesiumhaloide in der Weise hergestellt, daß man auf Grignardsche Verbindungen gleichmolekulare Mengen von wasserfreiem Chinin einwirken läßt. Diese Haloide haben sich nun als sehr reaktionsfähig erwiesen und können zum Aufbau anderer Chininverbindungen, die am Hydroxyl substituiert sind, z. B. von Chininestern dienen. Zu diesem Zwecke läßt man organische Säurechloride oder Anhydride auf sie einwirken. Hierbei braucht man die erwähnten Magnesiumchininverbindungen nicht als solche zu isolieren, man kann vielmehr das Reaktionsprodukt, wie es durch Einwirkung von Chinin

¹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1906, S. 344.

²⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1906, S. 424.

auf *Grignardsches* Reagens unmittelbar erhalten wird, der Einwirkung von organischen Säurechloriden oder Anhydriden unterworfen. Um beispielsweise Acetylchinin zu erhalten, setzt man zu dem Reaktionsprodukt, welches nach D. R. P. 178172 aus 324 T. Chinin gewonnen worden ist, 78,5 T. Acetylchlorid und kocht etwa 2 Std. am Rückflußkühler. Das Reaktionsprodukt zieht man mit verdünnter Salzsäure aus, fällt mit Ammoniak und kristallisiert den Niederschlag aus Benzin um. (D. R. P. 178173 vom 9. März 1905.) *i*

20. Tierische Stoffe. Gerberei. Leimsiederei.

Die Wirkungsweise der Kalkächer.

E. Stiasny.

Unter Äschern versteht man die Behandlung der geweichten Häute oder Felle mit alkalisch reagierenden Brühen zum vorwiegenden Zweck der Haarlockerung. Man unterscheidet den reinen Kalkächer von den angeschärften, bei welchen außer Kalk noch andere Zusätze (Alkalien, Schwefelnatrium, Schwefelarsen usw.) Verwendung finden, und nach der Dauer des Gebrauches frische und alte Äscher. Außer der Haarlockerung findet im Äscher eine Schwellung (Volum- und Gewichtszunahme) und ein Prallwerden statt, welche voneinander unabhängig sind und durch bestimmte Äschersubstanzen bewirkt werden. Aus der umfangreichen Arbeit lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Vom chemischen Standpunkt aus kann man die Äscher einteilen in A. Reine Hydroxylionen-Äscher: Lösungen von Ätzkali, Ätznatron, Kalk, Baryt und Ammoniak; B. Angeschärfte Äscher: a) Kalkächer, welche durch geeignete Zusätze eine Vermehrung der Hydroxylionen-Konzentration erfahren, b) Kalkächer, die durch Zusatz von Sulfiden (Schwefelnatrium, Schwefelcalcium, roter Arsenik) einen Gehalt an Hydrosulfidionen erhielten; C. Alte Äscher. Die Versuche zeigen, daß bei A die Wirkung des Äschers sowohl von der Konzentration der Hydroxylionen als auch von der Art des Metallions abhängig ist, und daß Schwellung, Haarlockerung und Hautsubstanzverlust mit der Konzentration der Hydroxylionen zunehmen. Für Ätzkali, Ätznatron, Baryt, Kalk, Ammoniak nimmt die prallmachende sowie die schwellende Wirkung in der genannten Reihenfolge ab, die haarlockernde Wirkung dagegen zu. Beim Äschern werden vorwiegend Hydroxyl-, weniger Metallionen von der Haut aufgenommen. Bei gleicher Stärke ist bei Kalk- und Baryt-Äscher die Aufnahme durch die Haut am größten, bei Ammoniak-Äschern am kleinsten; umgekehrt ist der Hautsubstanzverlust bei Kalk- und Baryt-Äschern wesentlich geringer als bei Ätznatron- und Ammoniak-Äschern. Daher rührt der große Hautsubstanzverlust bei alten ammoniakhaltigen Äschern her. Das Anschärfen von Kalkäschern mit Salzlösungen (Carbonaten, Oxalaten, Sulfaten, Acetaten usw.) beruht auf der Bildung unlöslicher (schwerlöslicher) oder undissoziierter (wenig dissoziierter) Kalksalze unter gleichzeitiger Erhöhung der Hydroxylionen-Konzentration. Ammoniumsalze verhalten sich beim Anschärfen von Kalkäschern anders als Natriumsalze, da in Folge der viel geringeren elektrolytischen Dissoziation des Ammoniaks die Reaktion viel weiter gehen kann, ehe das Löslichkeitsprodukt des Kalkes erreicht ist. Mit Ammonsalzen angeschärfte Kalkächer zeigen nicht die charakteristischen Symptome der Ammoniakächer, ebenso wird die Wirkung der letzteren durch Zusatz von Calciumsalzen in Bezug auf Schwellung und Haarlockerung wesentlich gehemmt; dies ist für die Beurteilung alter Äscher von Wichtigkeit. Hydrosulfid-Ionen allein wirken weder haarlockernd noch schwellend oder prallmachend auf die Haut. Die Wirkung der mit Sulfiden angeschärften Äscher beruht auf dem gleichzeitigen Vorhandensein von Hydrosulfid- und Hydroxylionen, deren Verhältnis zu einander von großer Wichtigkeit für die Äscherwirkung ist. Das günstigste Verhältnis ist 1:1, ein Überschuß an Hydrosulfid-Ionen setzt die Wirkung außerordentlich herab. Die Wirkung des Arsenik-Äschers ist nur durch das gebildete Calciumhydrosulfid zu erklären, weswegen statt mit Arsenik mit Schwefelcalcium anzuschärfen ist. Die Wirkung alter Äscher wird durch Chloroformzusatz stark verzögert, woraus auf eine nicht rein chemische Wirkung zu schließen ist. (Gerber 1906, Bd. 32, S. 200, 214, 228, 242, 258, 272, 288.) *π*

Neues Verfahren zum Entfärben von Tanninextrakten.

L. Dufour, Italien.

Erfinder hat beobachtet, daß eine Mischung aus einem Hypophosphit und einem Sulfit in saurer Lösung oder aus hypophosphoriger Säure und phosphoriger Säure mit schwefeliger Säure ein bedeutendes Reduktions- und Entfärbungsvermögen aufweist. Dasselbe wird ferner durch Zusatz von Formaldehyd bedeutend erhöht. Als günstiges Mischungsverhältnis wird 1 T. Hypophosphit auf 4 T. Sulfit oder Bisulfit und soviel Säure, als zum Freimachen der schwefeligen Säure nötig ist, angegeben. Beispielsweise werden 1000 kg Quebrachoextrakt (25° Bé.) durch Erwärmen verflüssigt und unter gutem Umrühren mit 3 kg Hypophosphit und 15 kg in wenig Wasser gelöstem Bisulfit vermischt; hierauf gibt man 5 kg Schwefelsäure (40° Bé.) hinzu und erwärmt einige Stunden auf 60—80°

wobei starke Entfärbung eintritt. Oder 1000 kg Mangroverindenextrakt (25° Bé.) werden in gleicher Weise mit 5 kg Hypophosphit, 20 kg Bisulfit und 7 kg Schwefelsäure (40° Bé.) behandelt und nach Zugabe von 5 kg Formaldehyd auf 85—100° erhitzt. Auch hier tritt bedeutende Entfärbung ein. (Franz. Pat. 367917 vom 9. Juli 1906.) *ö*

Verfahren zum Chromgerben.

Lederfabrik Hirschberg vorm. H. Knoch & Co.

Das neue Verfahren gründet sich auf die Verwendung von Chromnatriumpyrophosphat, wodurch die Anwendung freier, dem Leder schädlicher Säuren vermieden wird. Man mischt eine Lösung von Chromalaun in 20 l Wasser mit einer Lösung von 13,4 kg Natriumpyrophosphat in 14,5 kg Wasser; im allgemeinen arbeitet man mit Lösungen von 10—30° Bé., je nach Qualität, Art des Leders und gewünschter Schnelligkeit des Arbeitens. Beispielsweise werden 100 kg Felle in 1000 l einer Lösung von 20° Bé. gebracht und darin 3 Tage liegen gelassen, oder man trinkt die Felle zunächst mit Natriumpyrophosphatlösung und bringt sie dann in eine Chromalaunlösung. (Franz. Pat. 368122 vom 17. Juli 1906.) *ö*

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

Die Frage der Überführung der Heveasaat.

S. Soskin.

Die Überführung von Heveasaat für zukünftige Kautschukplantagen bietet große Schwierigkeiten. Relativ günstig waren Versuche des Direktors *Ridley* vom botanischen Garten in Singapore, welcher als Verpackungsmaterial leicht angefeuchtete Ofenasche oder besser noch leicht feuchte Holzkohle verwandte. (Gummi-Ztg. 1906, Bd. 20, S. 1203.) *ch*

Neuer Milchprozeß aus Venezuela.

E. Marckwald und F. Frank.

Die Untersuchung des balata-ähnlichen Milchsaftes ergab 46 Proz. Wasser, 0,6 Proz. Mineralbestandteile, 1,7 Proz. mechanische organische Verunreinigungen, 3,5 Proz. Zucker-, Schleim- und Eiweißsubstanzen, 11,3 Proz. Gutta, 36,9 Proz. Harze, demnach ein Verhältnis von Gutta zu Harz gleich 23,44:76,56, während die aus diesem Milchsaft gewonnene Balataart, die sich ungewaschen nicht genau analysieren ließ, bei der Analyse am gewaschenen Muster 1,17 Proz. Mineralbestandteile, 27,28 Proz. Gutta und 71,55 Proz. Harz enthielt, was einem Verhältnis von Gutta zu Harz wie 27,60:72,40 entspricht. (Gummi-Ztg. 1906, Bd. 20, S. 1280.) *ch*

Gummilösungen.

Es werden die im Auszug nicht wiederzugebenden Einzelheiten beschrieben, auf welche bei der Herstellung der Gummilösungen für die verschiedenen Verwendungszwecke Rücksicht zu nehmen ist. Die Verwendungsarten der Gummilösungen sind sehr mannigfaltig. Einzelne Sorten von Lösungen, z. B. für Reparaturen an Gummibereifungen der Fahrräder und Automobile werden in solchen Massen verbraucht, daß Spezialfabriken für Gummilösungen entstanden sind. (Gummi-Ztg. 1906, Bd. 20, S. 1204.) *ch*

Mennige in Gummiwaren.

Ski.

In vielen Gummimischungen findet sich noch Mennige an Stelle von Bleiglätte angewandt. Aus einem Falle, wo der Mennigegehalt einer Schlauchmischung bei der Vulkanisation ein verbranntes Produkt ergab, folgert Verf., daß Mennige nur mit Vorsicht bei Gummimischungen verwendet werden dürfe. (Gummi-Ztg. 1906, Bd. 20, S. 1255.)

Die verbrennende Wirkung der Mennige war in manchen Fabriken seit Jahrzehnten bekannt. Viele Fabriken wenden vorsichtshalber nicht einmal die gewöhnliche, peroxydhaltige Bleiglätte an, sondern nur die von einer führenden Hamburger Firma seit Jahren angebotene »absolut peroxydfreie Bleiglätte«. Die häufigen Brände in Gummischuhfabriken und Regenerieranstalten sowie beim Trocknen von Gummiabfällen konnten oft mit großer Wahrscheinlichkeit auf Mennige oder peroxydreiche Bleiglätte zurückgeführt werden. ch

Über den Einfluß des

Harzgehaltes auf den gebundenen Schwefel im vulkanisierten Kautschuk.

R. Ditmar und A. Wagner.

Eine Mischung von Paragummi mit 10 Proz. Schwefelzuschlag wurde mit Mengen von 3—30 Proz. Kongogummiharz gemischt und dann in Holzformen im Laboratoriumsautoklaven 45 Min. lang bei 4—5 at auf 145° erhitzt. Bei der Analyse ergab sich für gebundenen Schwefel ein ständiges Ansteigen und wieder Abfallen, allerdings mit der Tendenz, daß gegen Schluß, also bei den harzreichsten Proben eine merklich höhere Schwefelmenge als gebunden festgestellt wurde. Auch die Menge des freien Schwefels, ermittelt nach dem *Weberschen* Verfahren, steigt und fällt wechselnd. Die Gesamtschwefelmenge war in einem Falle mehr als 1 Proz. niedriger als aus der Mischung berechnet, jedoch in

den anderen 9 Fällen bis zu 1,5 Proz. höher als berechnet. Bei der ersten Probe wurde noch der sonst übliche Zuwachs an sogenanntem Vulkanisationsharz gefunden, jedoch bei den weiteren 9 Proben wurde eine Harzmenge ermittelt, die, abgesehen von einem als nicht einwandfrei bezeichneten Versuch im Mittel etwa um 2,5 Proz. kleiner war, als nach der Mischungszusammensetzung zu erwarten war. Verf. schließen aus den mitgeteilten Versuchen, daß bei der Vulkanisation ein Teil des Harzes durch Schwefel chemisch gebunden wird. (Gummi-Ztg. 1906, Bd. 20, S. 1280.)

Eine Untersuchung, ob das angewandte Kongoharz auch tatsächlich nur Harz und nicht etwa auch Kautschuksubstanz enthält, welche bekanntlich nach Untersuchungen von Weber sehr leicht ebenfalls acetonlöslich gemacht werden kann, indem man unvulkanisierten Kautschuk anhaltend warm knetet, ist unterblieben.

22. Faserstoffe. Zellulose. Papier. Plastische Massen. Bakteriologie.

Harzgehalt von Zellstoffen.

W. Herzberg.

Wie verschiedene Beispiele zeigten, ist der Harzgehalt gebleichter Zellstoffe etwas geringer als der ungebleichter; die verschiedenen Herstellungsverfahren für Sulfitzellstoffe haben keinen ausgesprochenen Einfluß auf den Harzgehalt, und dieser (Ätherextrakt) beträgt bei der Sulfitzellulose rund 0,5 Proz., beim Natronzellstoffe etwa 0,05 Proz. — Kürzlich wurde ein Sulfitzellstoff untersucht, der beim Verarbeiten in einer Papierfabrik durch Harzausscheidungen Schwierigkeiten verursacht hatte; es wurde dann auch eine ungewöhnlich hohe Gehaltszahl an Harz, nämlich 1,08 Proz. ermittelt. Verf. bittet alle Papierfabriken, ihm derartiges abnormes Material zur Verfügung zu stellen, zwecks kostenloser Untersuchung. (Mitt. Kgl. Mat.-Prfgs.-Amt 1906, Bd. 24, S. 174.) *z*

Darstellung von zelluloidähnlichen Produkten. *Badische Anilin- und Soda-Fabrik.* Bereits gebracht durch das D. R. P. 176474¹⁾. (Franz. Pat. 363846 vom 5. März 1906.)

Verfahren, Zelluloid plastisch zu machen.

H. W. Cave-Browne-Cave, Piccadilly in England.

Nach diesem Verfahren werden Zelluloidplatten zum Zwecke der Formgebung dadurch erweicht, daß man sie den Dämpfen einer aus Alkohol und Holzgeist bestehenden Mischung aussetzt. Zu weitgehendes Erweichen bei längerem Aussetzen tritt nicht ein. Man benutzt einen Behälter aus Zinn, der durch Querwände in mehrere Baderäume geteilt ist. In jeden solchen Raum hängt man mittels eines Drahtes eine oder mehrere von einander getrennte Tafeln aus Zelluloid (Xylolith, Pyroxylin) auf und verschließt den Behälter dampfdicht. Den Boden des Behälters bedeckt man mit einer Schicht des Lösungsmittels, dem man zweckmäßig etwas Kampfer zusetzt. (D. R. P. 178944 vom 23. April 1904.) *i*

Herstellung von Kunstschiefer.

P. Knoll, Plauen i. V. und Dr. J. Katz, Leipzig-Reudnitz.

Faserstoffe werden mit Versteinerungsmitteln auf Pappenmaschinen verarbeitet. Man setzt dem aus Asbest oder dergl. bestehenden Faserstoff Oxyde, Hydroxyde oder Karbonate von Erdalkalien zu und rührt die Masse mit Kieselflußsäure und viel Wasser in bekannter Weise zu einer rahmartigen Flüssigkeit an. Dabei bilden sich Erdalkalisilikofluoride unter Wärmeentwicklung. Durch die Wärme findet eine Zersetzung durch das überschüssige Erdalkali statt und es scheidet sich gallertartige Kieselsäure aus, die eine kittende Wirkung ausübt. (D. R. P. 179009 vom 29. März 1905.) *i*

Herstellung plastischer Massen aus Torf.

Rhadoonit-Werke G. m. b. H., Dohna, Bez. Dresden.

Torf wird nach dem Trocknen zerkleinert, mit Metallverbindungen, wie Eisensulfat, Magnesiumchlorid u. dgl., gemischt und unter Erwärmen einem hohen Druck ausgesetzt. Es entstehen hierdurch feste homogene Massen, die als Isolatoren für Elektrizität und Wärme, und zwar als Ersatz für Hartgummi-, Marmor-, Horn-, Holz u. dgl. Isolatoren dienen können. Man kann noch Harze, Öle, Wasserglas, Paraffin, Glycerin und mineralische Beschwerungsmittel, in fester Form oder in Lösung, hinzufügen. (D. R. P. 178645 vom 7. Januar 1906.) *i*

23. Farbstoffe und Körperfarben.

Darstellung schwefelhaltiger Küpenfarbstoffe.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.

Arylthioglykolsäuren der Konstitution R—S—CH₂COOH, worin R einen einfachen oder substituierten Benzol- bzw. Naphthalinkern bedeutet, werden in die entsprechenden Chloride übergeführt und dann mittels

Aluminiumchlorids unter Abspaltung von Salzsäure gemäß der Gleichung:

$$\text{R} \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{CH}_2 \rightarrow \text{R} \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{CH}_2 + \text{HCl}$$

|
Cl

kondensiert. In einigen Fällen muß die lebhaftere Reaktion durch Kühlung gemildert werden. Die so erhaltenen Leukokörper gehen durch Oxydation

in die entsprechenden Farbstoffe über, deren Nüancen zwischen Rot und Blau wechseln. Wie Indigo eignen sich die neuen Produkte ausgezeichnet zum Küpenfärben und zeichnen sich durch vorzügliche Licht-, Chlor-echtheit sowie Widerstandsfähigkeit gegen Ätzmittel aus. Die als Ausgangsmaterialien benutzten Chloride der Arylthioglykolsäuren werden in bekannter Weise mit Phosphorchloriden gewonnen; zur Weiterverarbeitung der Chloride auf die neuen Kondensationsprodukte ist eine Isolierung nicht erforderlich. Die Kondensation wird zweckmäßig unter Ausschluß von Luft, d. h. in Gegenwart indifferenten Gase, wie Wasserstoff, Kohlensäure oder auch im Vakuum vorgenommen. Zur Erläuterung des Verfahrens dienen folgende Beispiele: Zu dem aus Phenylthioglykolsäure mittels Phosphorpentachlorids gewonnenen Chlorid gibt man nach dem Abdestillieren des Phosphoroxychlorids bei 0° die Hälfte des Gewichts wasserfreies Aluminiumchlorid. Unter lebhafter Salzsäureentwicklung färbt sich die Masse rot. Man wärmt noch kurz auf dem Wasserbade, läßt erkalten, trägt in Eiswasser ein, neutralisiert, bringt die Leukoverbindung durch Aufkochen in Lösung und oxydiert mittels Ferricyanalkalium zum Farbstoff. Oder man trägt nach Beisp. II 1 kg Phenylthioglykolsäure in 10 kg Phosphoroxychlorid ein, fügt dann 2 kg Aluminiumchlorid hinzu und überläßt die Masse 3 Std. sich selbst. Hierauf wärmt man allmählich auf und kocht schließlich 1 Std. am Rückflußkühler. Nach dem Abdestillieren des Oxychlorides im Vakuum zersetzt man das wenige im Rückstand noch vorhandene Chlorid mit Eiswasser und isoliert den Farbstoff, wie oben angegeben. Geht man bei vorliegendem Verfahren von *o*- oder *p*-Tolylglykolsäure, α - oder β -Naphthylglykolsäure aus, so entstehen in gleicher Weise die homologen Farbstoffe. (Franz. Pat. 367431 vom 25. Juni 1906.) *ö*

Darstellung von *o*-Oxyazofarbstoffen. *Leopold Cassella & Co., G. m. b. H.,* Frankfurt a. M. Bereits gebracht durch den 1. Zusatz zum Franz. Pat. 339142¹⁾. (D. R. P. 179224 vom 21. Januar 1904.)

Darstellung blauer bis blaugrüner Schwefelfarbstoffe.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.

Nach dem Hauptpatent 167012²⁾ erhält man blaue bis blaugrüne, substantive, schwefelhaltige Farbstoffe, indem man erstens Chinone, zweitens mono- oder asymmetrisch dialkylierte *p*-Diaminthiosulfonsäuren oder die entsprechenden Merkaptane und Disulfide und drittens Schwefelungsmittel in verschiedener Reihenfolge aufeinander einwirken läßt. Dabei kann man so verfahren, daß man zunächst diese Schwefelungsmittel — Thiosulfate, Schwefelalkalien, Schwefelwasserstoff, Rhodanalkalien — auf die Chinone oder Chinonderivate einwirken läßt und die intermediär entstandenen Produkte mit den *p*-Diaminthiosulfonsäuren in Wechselwirkung bringt. Nach vorliegendem Verfahren läßt man die gemäß D. R. P. 175070 erhältlichen fertigen Thioderivate der Hydrochinone mit mono- und asymmetrisch dialkylierten *p*-Diaminthiosulfonsäuren in Reaktion treten. Man kann dadurch Farbstoffe von bestimmten Eigenschaften und bestimmter Nüance mit einer bestimmten Anzahl von schwefelhaltigen Seitengruppen in der Molekel darstellen. (D. R. P. 178940 vom 28. Mai 1905; Zus. zum Pat. 167012.) *i*

Darstellung grüner basischer Farbstoffe der Malachitgrünreihe.

Anilinfarben- und Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel.

Um alkaliechte, grüne basische Farbstoffe der Malachitgrünreihe zu erhalten, kondensiert man Tetraalkyldiamidobenzhydrole mit *m*-Xylol- bzw. Rohxylole entweder mit konz. Schwefelsäure in der Kälte oder mit 65—85-proz. Schwefelsäure bei Wasserbadwärme und oxydiert die entstehenden Leukobasen zu Farbstoffen. (D. R. P. 178769 v. 3. Jan. 1905.) *i*

Darstellung eines grünen Säurefarbstoffs der Anthracenreihe.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.

Der im Hauptpatent Nr. 172575 beschriebene Farbstoff entsteht auch, wenn man auf Dinitroanthrarufindisulfosäure Thioschwefelsäure oder ihre Salze einwirken läßt. Erwärmt man z. B. eine schwach essigsäure Lösung von Dinitroanthrarufindisulfosäure mit Natriumthiosulfat, so wird die Lösung erst rot, dann violett und schließlich grünblau, wobei sich feine Kristallnadeln des grünen Farbstoffs abscheiden. Die Reaktion wird befördert, wenn man ein Sulfit zusetzt. (D. R. P. 178840 vom 25. Februar 1905; Zus. zu Pat. 172575.) *i*

Darstellung einer Reihe neuer Derivate und Farbstoffe des Anthracens und deren Anwendung im Druck und Färberei.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik.

Im vorliegenden umfangreichen 8. Zusatz zum Franz. Pat. 349531³⁾ werden eine Reihe Nitroderivate beschrieben, welche durch Behandlung

¹⁾ Chem.-Ztg. 1905, S. 426.

²⁾ Chem.-Ztg. 1906, S. 67.

³⁾ Chem.-Ztg. 1905, S. 696.

⁴⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1906, S. 375.

von Benzantron und Benzantronchinolin sowie deren Sulfosäuren mit Salpetersäure entstehen. Je nach dem Lösungsmittel und den Arbeitsbedingungen erhält man einheitliche oder Gemische von Nitroverbindungen, welche durch Kristallisation aus Eisessig, Nitrobenzol usw. getrennt werden. Die neuen Körper dienen als Ausgangsmaterialien für Farbstoffe. Nitriert man z. B. Benzantron in Nitrobenzollösung mit Salpetersäure von 47° Bé. bei 40–50°, so erhält man ein bei 244° schmelzendes Mononitrobenzantron, welches sich in den meisten organischen Lösungsmitteln in gelber, in oleumhaltiger Schwefelsäure mit karminroter Farbe löst. Arbeitet man hingegen in heißer Essiglösung, so entsteht nach Beispiel II ein isomeres, bei 298° schmelzendes Mononitrobenzantron. Nitriert man nach Beispiel III Benzantronchinolin bei 10–15° und läßt die Mischung 2–3 Tage stehen, so scheidet sich das Mononitroderivat in gelben Nadeln ab (Schmelzp. 331°). Aus den Mutterlaugen läßt sich ein ähnlicher Körper vom Schmelzp. 282° isolieren. In analoger Weise läßt sich die Benzantronchinolinsulfosäure in eine Nitrosulfosäure überführen. Nitriert man Benzantron mit der 6-fachen Menge starker Salpetersäure (47° Bé.), so erhält man ein bei 268° schmelzendes Dinitroderivat (Beispiel V). Nimmt man nach Beispiel VII die Nitrierung z. B. des Benzantrons in Schwefelsäure vor, so entsteht zum größeren Teil ein Gemisch der bei 244° und 298° schmelzenden Mononitroderivate neben einer geringen Menge des bei 236° schmelzenden Dinitroderivates; aus Benzantronchinolin wird unter gleichen Bedingungen ein über 340° schmelzender, in kleinen braunen, glänzenden Nadeln kristallisierender, als Dinitroderivat anzusprechender Körper erhalten. (S. Zus. vom 25. Juni 1906 zum Franz. Pat. 349531.)

Darstellung von Indigofarbstoffen aus ihren Leukoverbindungen.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.

Man oxydiert die Leukoverbindungen in wässriger Lösung bei Gegenwart solcher Mengen von Salzen — mit Ausnahme der fettsauren oder harzsauren Salze —, daß die erhaltenen Indigofarbstoffe in jeder Art von Küpe leicht löslich sind, durch Luft oder Sauerstoff. Beispielsweise werden in 30 l kochendem Wasser 3 kg der nach D. R. P. 85071 erhaltenen Schmelze gelöst (Lösung von 9° Bé), alsdann 3 kg kalzinierte Soda hinzugefügt, sodaß die Lösung 17° Bé zeigt, und der Indigo in üblicher Weise durch Oxydation mit Luft abgeschieden. Der erhaltene Indigo ist tief dunkelblau und leicht löslich in der Küpe. (D. R. P. 178842 vom 30. November 1905.)

Darstellung von blauen bis grünlichblauen Farbstoffen.

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguénin & Co., Basel und Hünningen i. E.

Versuche haben ergeben, daß die Galloxyaninfarbstoffe mit den Salzen der Carbonsäuren aromatischer Amine kondensiert werden können und daß die so gebildeten neuen Farbstoffe blauere oder grünere Färbungen liefern, als die als Ausgangsmaterial gebrauchten Farbstoffe. Die Kondensation tritt ein, wenn ein Galloxyaninfarbstoff mit dem Salze der Carbonsäure eines aromatischen Amins in wässriger Lösung oder Suspension, bei Wasserbad- oder höherer Temperatur, umgeführt wird. Es empfiehlt sich meistens, die gebildete Säure durch ein Alkali oder ein Acetat nach und nach abzustumpfen. (D. R. P. 178841 vom 12. Februar 1905.)

24. Färberei. Anstriche. Imprägnierung. Klebemittel.

Erzeugung erhabener, reliefartiger, waschechter Muster auf Geweben.

Dr. R. Hömberg, Charlottenburg, und M. J. Poznanski, Lodz in Rußland.

Dem Gewebe wird zunächst auf dem Gaufrirkalender, dessen eine Preßwalze das Muster erhaben, die andere vertieft enthält, das Muster eingepreßt. Hierbei werden an den Stellen, wo das Muster entsteht, Kette- und Schußfäden durch den Zug und den Druck verlängert. Man benetzt nun die nicht erhabenen Stellen, also den Fond, mit starker Natronlauge, indem man z. B. das Gewebe mit der Rückseite über eine mit starker Natronlauge benetzte Walze streichen läßt. Die Lauge wird mit einem Verdickungsmittel (Dextrin) versetzt, um ihr Auslaufen in die erhabenen Stellen des Gewebes zu verhindern. Dann wird die Ware gründlich gespült, worauf die erhabenen Stellen scharf hervortreten, indem der Fond des Gewebes durch die Einwirkung der Lauge stark eingegangen ist. Die so erhaltene Ware mit reliefartigen Mustern weist eine große Beständigkeit der Muster gegen Feuchtigkeit, Wasser, Waschlauge u. dgl. selbst bei Kochtemperatur aus. (D. R. P. 177979 vom 11. November 1905.)

Über Paranitranilinrot.

Zur Herstellung der Diazolösung des Paranitranilins ist eisenfreie Salzsäure zu verwenden, da Eisen das Rot stark trübt. Das entwickelte Rot kann durch eine Nachbehandlung mit Oxalsäure oder durch stark alkalische Seifen nach Blau hin nuanziert werden. Eine 10–20 Min. lang dauernde Behandlung in einer kochenden 2-proz. Lösung von schwefelsaurer Tonerde gibt eine hellere, gelblichere Färbung und macht das Rot weniger empfindlich gegen die Wirkung des Dampfes. Diese Behandlung empfiehlt sich daher für den Ätzartikel. (Leipziger Färbztg. 1906, Bd. 55, S 472.)

Färbeverfahren mittels Sulfinfarben.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.

Bekanntlich egalisieren viele Schwefelfarben infolge zu rascher Oxydierbarkeit an der Luft recht mäßig. Dieser Übelstand läßt sich dadurch beseitigen, daß man dem Schwefelalkali und Farbstoff enthaltenden Bade Ammoniak oder Ammoniaksalze zusetzt. Die Resultate sind überraschend und die vegetabilische Ware ist gleichmäßig gefärbt. Zweckmäßig färbt man wegen der Flüchtigkeit des Schwefelammoniums bei mittlerer Temperatur; die Wirksamkeit des Ammoniaks besteht in der Verhinderung einer zu raschen Oxydation der Sulfinleukkörper. Die auf diese Weise erzielten Färbungen sollen tiefer sein und bessere Waschechtheit aufweisen als nach bisheriger Art gefärbte Waren. Ferner setzt man vorteilhaft dem Färbepade noch etwas Seife zu. Zur Erläuterung diene folgendes Beispiel: Zu dem Färbepade, welches auf 2000 l heißen Wassers (30°) 15 kg Katigenindigo B. extra, 30 kg kristallisiertes Schwefelnatrium, 8 kg kalzinierte Soda, 40 kg Glaubersalz und 4 kg Schmierseife enthält, fügt man 3 kg Ammoniumcarbonat, geht in dieses Bad mit 100 kg Baumwollgarn ein, färbt 1 Std. bei 30° unter der Flotte, preßt die Ware aus, verhängt an der Luft und spült kalt. Statt Ammoniumcarbonat kann natürlich auch Salmiak, Ammoniumsulfat oder Ammoniak selbst verwendet werden. (Franz. Pat. 367921 vom 9. Juli 1906.)

Erzeugung echter Färbungen auf Stückwaren mittels der Farbstoffe der Indanthrenklasse. *Badische Anilin- und Soda-Fabrik*, Ludwigshafen a. Rh. Bereits gebracht durch das Franz. Pat. 359466¹⁾. (D. R. P. 177952 vom 31. Oktober 1905.)

25. Eisen.

Über die Bedeutung des Stickstoffes im Eisen.

H. Braune.

Alle Elemente der Stickstoffgruppe wirken schädlich auf die Qualität des Eisens ein und zwar steigend mit der Negativität, so daß also der Stickstoff am schädlichsten sein muß, z. B. schädlicher als Phosphor. Der Stickstoff kommt im Eisen teils frei, teils chemisch gebunden vor. Ersterer findet sich zusammen mit anderen Gasen in allen Eisensorten intermolekular eingeschlossen; über den Stickstoffgehalt verschiedener Eisenproben gibt folgende Tabelle Aufschluß:

Eisensorte	Stickstoff Vol.-Proz.	Wasserstoff Vol.-Proz.	Kohlenoxyd Vol.-Proz.
Bessemerstahl für Schienen	9,7	90,3	0,0
„ „ Federn	18,1	81,9	0,0
„ „ Schienen vor dem Zusatz von Spiegeleisen	10,5	88,8	0,7
Bessemerstahl nach dem Zusatz von Spiegeleisen	23,0	77,0	0,0
„ vor dem Schmieden	5,9	92,0	1,4
„ nach „ „	25,3	73,4	1,3
Martineisen	30,8	67,0	2,2
Manganarmes Roheisen	44,0	52,1	3,9
Manganhaltiges „	35,5	62,2	2,8

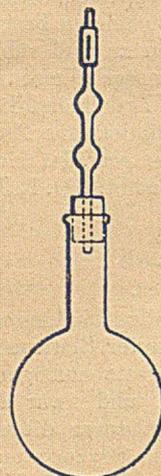


Fig. 1.

Über das Verhalten des Stickstoffes zu verschiedenen Säuren (z. B. HCl und H₂SO₄) sind die Ansichten geteilt. Für seine Versuche verwendete Verf. Eisendraht mit 0,06 Proz. Kohlenstoff, der in trockenem Ammoniak nitriert worden war. Die Analyse geschah in folgender Weise: Zur Lösung des Stickstoffes diente ein mit Kautschukstopfen, Kugelrohr und Bunsenventil versehener Rundkolben (Fig. 1). Zuerst wurde die Luft ausgetrieben, dann Säure und 0,2 g Stickstoffeisenschmelze in den Kolben gebracht, nach dem Lösen (in HCl oder H₂SO₄) das Eisen mittels Permanganats titriert, die Lösung dann mit Kalilauge behandelt, destilliert und in der Vorlage der Stickstoff alkalimetrisch bestimmt. Die vom Verf. ausgeführte Versuchsreihe bestätigte die Ansicht *Stahlschmidts*, daß das Stickstoffeisen beim Lösen in Schwefel- oder Salzsäure freien Stickstoff nicht entwickelt, sondern daß dieser vollständig in das der Säure entsprechende Ammoniumsalz übergeführt wird. Hieraus folgt, daß der im Eisen enthaltene Stickstoff als Nitrid (Fe₄N₂ und Fe₅N₂) vorhanden sein muß. Aus den Versuchen vom Verf. folgt des weiteren, daß in dem Roheisengraphit kein Stickstoff sich findet. Löst man dagegen kohlenstoffhaltiges Eisen in Säuren auf, die mit dem naszierenden Stickstoff Nebenreaktionen hervorrufen, so erhält man einen schwarzen, flockigen Niederschlag, der wahrscheinlich aus einer organischen N-reichen Verbindung besteht, die durch Einwirkung des Ammoniaks auf Eisenkarbid gebildet wird.

Zu der oben erwähnten Nitrierung der Eisenproben diente der untenstehend skizzierte Apparat (Fig. 2). A ist ein Rundkolben von

¹⁾ Chem.-Ztg. 1906, S. 405.

2 l Inhalt, in dem 500 ccm Ammoniak erhitzt werden. Aus dem Kühler *B* gelangt das Gas in den Trockenturm *C*. *D* ist ein Verbrennungs-Ofen mit dem Hahn *E*, *F* eine Sicherheitsflasche und *G* das mit verdünnter Salzsäure gefüllte Absorptionsgefäß, in welchem entweichendes Ammoniak absorbiert wird. Beim Nitrieren nimmt die Eisenprobe in

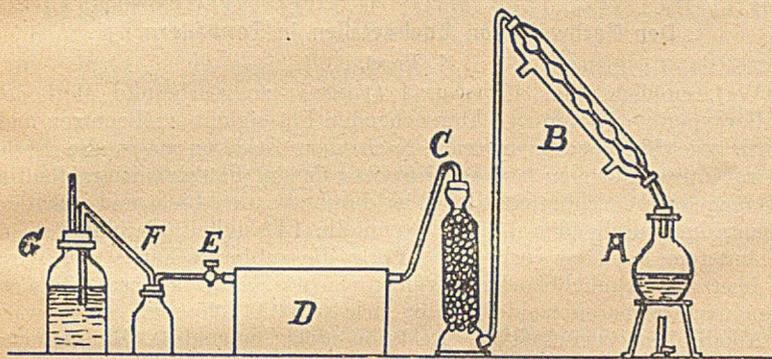


Fig. 2.

der Randzone immer mehr Stickstoff auf als in der Mitte. Zum Ausgleich wurde die Probe in einen Blechkasten gelegt, der mit Sand gefüllt war, und geglüht. So wurden Proben erhalten, die bis zu 7 Proz. Stickstoff besaßen. Verf. bespricht schließlich noch die Einwirkung des Stickstoffs auf das Aussehen von Eisen und Stahl. Besonders bei halbiertem Eisen (halbweißes Roheisen) bemerkt man auf der Bruchfläche charakteristische Zeichen, desgleichen auch bei gefrischtem Metall. (Jernkontorets Annaler 1906, Bd. 60, S. 656—762; Stahl u. Eisen 1906, Bd. 26, S. 1357.)

Brikettieren von Eisenabfällen.

L. Weiß, Budapest.

Versuche mit dem Verfahren des Hauptpatentes Nr. 175657¹⁾ haben ergeben, daß man durch Anwendung von Kalkwasser aus Eisenabfällen sehr haltbare Briketts erzielen kann, ohne daß ein Zusammenrosten stattfindet. Man befeuchtet die Eisenabfälle mit Kalkwasser und preßt die Masse zusammen. Man kann dabei auch Zuschläge, wie namentlich Rohdolomit, mit einbinden, welcher den Schwefel binden soll. Diese Briketts können wie Eisen verschmolzen, oder, wenn aus Schmiedeeisenabfällen hergestellt, wie Walzeisen behandelt werden. (D. R. P. 178303 vom 18. April 1905; Zus. zum Pat. 175657.)

Metallographische Untersuchungen für das Gießereiwesen.

E. Heyn.

Die wissenschaftliche Erforschung des Gußeisens auf metallographischer Unterlage ist noch weit hinter den Bedürfnissen der Praxis zurück. In groben Umrissen hat allerdings schon *Roberts-Austen* die bei der Erstarrung des Roheisens auftretenden Erscheinungen erläutert, indessen sind die experimentellen Unterlagen noch nicht genügend, um auf alle Einzelfragen der Praxis Antwort geben zu können. Verf. erläutert an Hand einiger willkürlich herausgegriffener Beispiele Ziel und Wesen der metallographischen Untersuchung in besonderer Anwendung auf das Gießereiwesen. Der Satz, daß Silicium die Graphitausscheidung begünstigt, darf als allgemein anerkannt hingestellt werden, dagegen ist die Ansicht, daß der Siliciumgehalt des Roheisens die unmittelbare Ursache der Graphitausscheidung sei, wie Verf. zeigt, nicht haltbar. Verf. stellt folgende Theorie auf: Die Eisenkohlenstofflegierungen, die zunächst siliciumfrei angenommen werden sollen, haben die Fähigkeit, bei der Erstarrung und Abkühlung, je nach Umständen, in zwei verschiedene Systeme überzugehen: a) System: Eisen + Karbid (Weißeisen bzw. Stahl), graphitfrei; b) System: Eisen + Graphit, karbidfrei (Graphiteisen). System a ist weniger stabil und hat das Bestreben, in System b überzugehen. Der Unterschied in der Beständigkeit beider Formen ist aber nicht so groß, daß der Übergang von a nach b auf alle Fälle stattfinden müßte, sondern es bedarf besonderen Anreizes hierzu, auch können sich dabei gemischte Systeme a + b bilden. Diese stellen das gewöhnliche graue Eisen dar. Zur Erklärung des Vorgangs weist Verf. auf die bekannten Unterkühlungserscheinungen hin (z. B. Natriumthiosulfat!) Die Erscheinung der Unterkühlung ist nicht an den Übergang aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand gebunden, sie kann auch beim Übergang von einem festen in einen anderen festen Zustand eintreten (z. B. bei der Zinnpest). Verf. gedenkt der Ähnlichkeiten im Verhalten des Zinns und dem des Roheisens. In beiden Fällen muß ein Anreiz vorhanden sein, der den Übergang einleitet. Beim Roheisen muß ein bereits fertig vorhandener Graphitkristall oder ein anderer Körper, der Anreiz ausüben kann, z. B. Silicium, zur Impfung tauglich sein. Es gibt aber auch Körper, die den Übergang hintanhaltend, z. B. Mangan. Das Verhalten des Schwefels beim Erstarren bietet eine gewisse Analogie. Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch beim Roheisen wie beim Schwefel die Gegenwart bestimmter Gase auf die Umwandlung von a in b Einfluß hat. (Vielleicht steckt hierin eine der Ursachen für das verschiedenartige Verhalten von Holzkohlen-

und Koksroheisen.) Beim Vorgang der Ausscheidung der Temperkohle spielt nach Ansicht des Verf. der Siliciumgehalt ebenfalls als Anreizmittel eine Rolle; und zwar je höher der Siliciumgehalt ist, um so weniger hoch braucht erhitzt zu werden, um den Eintritt der Umwandlung einzuleiten. Ist aber einmal der Anreiz erfolgt, so genügen bereits niedrigere Temperaturen, um sie bis zu einem gewissen Grade fortzusetzen. Der ausgeschiedene Kohlenstoff wirkt nun, wie der Thiosulfatkristall, selbst als Impfmittel weiter. Graues Roheisen, das einen Mischzustand (a + b) darstellt, muß sich durch Glühen bei genügend hoher Temperatur völlig in den Zustand b überführen lassen, sodaß dann der Gesamtkohlenstoff in grafitischer Form auftritt. — Im zweiten Teil behandelt Verf. einige Beispiele, bei denen die Metallographie unmittelbar an praktische Fragen herantritt. Es handelt sich zunächst um Gußstäbe von verschiedener Dicke (12 × 12 mm bis 155 × 155 mm), die aus dem gleichen Gußeisen von folgender Zusammensetzung von *Leyde* hergestellt worden waren: Gesamtkohlenstoff 3,38 Proz., Silicium 2,51 Proz., Mangan 0,81 Proz., Phosphor 0,56 Proz., Schwefel 0,095 Proz. Alle Stäbe wurden in der Mitte und an einer Ecke auf ihren Graphitgehalt untersucht. Die genaue Bestimmung des letzteren ist bei tiefgrauen Roheisensorten mit Schwierigkeiten verknüpft, indem beim Probenehmen sehr leicht grobe Fehler unterlaufen können. (Die Probespäne entmischen sich, das feinere Pulver enthält bis zu 6,5 Proz. Graphit.) Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, wurden kleine Würfel im Gewicht von etwa 2 g aus den Stäben geschnitten und ohne weitere Zerkleinerung zur Graphitbestimmung verwendet. Es zeigte sich, daß der Graphitgehalt in der Stabmitte in den dünnen Stäben am niedrigsten ist. Er erreicht bei den Stäben von 60 mm seinen Höchstwert. In den Ecken ist der Graphitgehalt geringer als in der Mitte. Einen wesentlichen Einfluß übt die Art der Verteilung des Graphits aus. (Stahl u. Eisen 1906, Bd. 26, S. 1295.)

26. Metalle.

Neues System der Fabrikation von Zinkretorten und feuerfesten Tiegeln.

A. L. Queneau.

Gute Zinkmuffeln sollen verschiedenen Anforderungen entsprechen, sie sollen einer Temperatur von 1600° widerstehen, die Einwirkung von Basen, wie FeO, MgO, CaO, MnO, flüssigen Sulfiden, Feldspat usw. aushalten, gut die Wärme leiten, möglichst gasdicht sein und der mechanischen Abnutzung gut standhalten. Die Muffeln werden von Hand oder in Pressen hergestellt; erstere haben in ungebranntem Zustande einen weit größeren Wassergehalt wie letztere, hierdurch ergibt sich eine unerwünscht hohe Porosität. Das Metallausbringen in gepreßten Muffeln soll nur 5—6 Proz. höher sein. Der Verlust durch Zinkabsorption beträgt bei gewöhnlichen gepreßten Muffeln 10 Proz., bei hydraulisch gepreßten etwa 7 Proz. Da Mischerze mit hohem Blei- und Eisengehalten besonders gefährlich für die Retortenwandungen sind, so hat man an Stelle des Chamotte- oder Sandzusatzes zum feuerfesten Ton andere Zusätze, wie Graphit, Chromeisenstein, Carborundum, Bauxit usw. versucht. Auch hat man versucht, die Retorten mit basischem Material, wie Dolomit oder Magnesit zu überziehen. An Stelle dieser teuren Herstellungsweise empfiehlt der Verf. folgendes Herstellungsverfahren. Ein Block von geknetetem feuerfestem Ton wird etwas eingepreßt, eine Schicht der betreffenden feuerfesten Substanzen, wie Graphit und Ton, eingelegt, wieder eingepreßt und die obere Höhlung mit der ursprünglichen Masse von feuerfestem Material ausgefüllt. Wird ein solcher Tonballen in der Muffelpresse gepreßt, so entstehen Muffeln, deren Wand aus drei übereinanderliegenden Schichten besteht. Auf der Palmerton-Anlage (New Jersey Zinc Co.) wurden solche Muffeln mit Graphiteinlage probiert. Bei Verhüttung eines Willemites (46 Proz. Zn, 3 Proz. FeO, 8 Proz. MnO, 1,8 MgO, 3,50 Proz. CaO, 24 Proz. SiO₂) wurde eine Zunahme der Lebensdauer um 33 Proz. festgestellt. Dieselbe Methode eignet sich auch zur Herstellung von Schmelztiegeln. (Eng. and Min. Journ. 1906, Bd. 82, S. 677.)

Die Verarbeitung eines Vanadium führenden Sandsteins auf Ferrovanadin durch die Vanadium Alloys Co. in Newmire, Colorado.

Die *Vanadium Alloys Co.* verarbeitet einen in San Miguel County vorkommenden Sandstein, welcher das Vanadium in Form von Roskoelit (Vanadium-Aluminium-Silikat) enthält. Eine Probe von der Grube Vanadium enthielt 5,46 Proz. V₂O₃ neben 81,73 Proz. SiO₂, 6,32 Proz. Al₂O₃, eine andere von der *Bear Creek Mine* 3,73 Proz. V₂O₃, neben 82,30 Proz. SiO₂ und 6,95 Proz. Al₂O₃. Das Verhüttungsverfahren besteht in einem oxydierenden Verschmelzen mit Soda: V₂O₃ + O₂ = V₂O₅; V₂O₅ + 2 Na₂CO₃ = Na₄V₂O₇ + 2 CO₂ oder 2 V₂O₅ + Na₂CO₃ = Na₂V₄O₁₁ + CO₂; Na₂V₄O₁₁ + 2 NaOH + 2 O = 2 Na₄V₂O₇ + H₂O oder V₂O₅ + 3 Na₂CO₃ = 3 Na₃VO₄ + 3 CO₂; 2 Na₃VO₄ + H₂O = Na₄V₂O₇ + 2 NaOH. Theoretisch würde man mit 2 Teilen Soda auskommen, praktisch reicht diese Menge aber nicht. Außerdem muß die Temperatur eine sehr hohe sein und durch das Rösten mit Soda geht viel Kieselsäure in lösliche Form über. Man hat deshalb versucht mit Kochsalz und Salpeter zu rösten, wo-

¹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1906, S. 383.

durch dieselben Resultate erreicht werden sollen. Das Erz wird fein zerkleinert, in einem Fortschaufelungssofen geröstet, kommt dann in einen Laugebottich, wird mit einer Lauge, welche 0,2 Proz. Vanadium enthält, übergossen, und vom Boden aus mit Dampf und Luft behandelt. Nach 2—3 Std. wird eine Lauge mit 0,6 Proz. Vanadium abgezogen, zur Abscheidung von Sandteilchen absetzen gelassen, und in Fällbottichen mit soviel Ferrosulfat gefällt, daß auf 2 Teile Vanadium 1 Teil Eisen kommt. Die Fällung mit Ferrosulfat ist keine vollständige, der Vanadinverlust ist aber sehr gering. Der in Filterpressen abgepresste Vanadinniederschlag enthält 65—70 Proz. Wasser. Das Vanadium ist teils als $\text{Fe}_2\text{V}_2\text{O}_7$, teils als $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ vorhanden; der Gehalt an Vanadium schwankt zwischen 33—37 Proz., an Eisen zwischen 14,5—16 Proz., Kieselsäure 0,15 bis 0,2 Proz. In Dampftrocknern wird der Wassergehalt auf 9—10 Proz. heruntergebracht und das Produkt auf Ferro-Vanadin im elektrischen Ofen verschmolzen oder als Ferrovanad verkauft. (Metallurgie 1906, Bd. 3, S. 698.) *u*

27. Photochemie und Photographie.

Über die Verwendung

der Alaune der Tonerde und des Chroms in den Tonfixierbädern.

A. und L. Lumière und A. Seyewetz.

Die gewöhnliche Herstellung des Tonfixierbades, die darin besteht den Alaun der Lösung des Fixiernatronns in heißem Wasser zuzusetzen, trägt großenteils die Schuld an der ungenügenden Gerbung, da der größte Teil der im Alaun enthaltenen Tonerde ausgefällt wird. Setzt man in der Kälte Alaun der Tonerde oder des Chroms in wachsender Menge einem aus Wasser, Fixiernatron, Bleiacetat und Chlorgold bestehenden Tonfixierbade zu, so widersteht die Gelatineschichten in keinem Falle der Wirkung des kochenden Wassers und der Chromalaun bewirkt eine weniger vollständige Gerbung als der gewöhnliche Alaun. Verf. haben nun gefunden, daß Natriumbisulfid die Zersetzung des Fixiernatronns durch den Alaun praktisch verhindert, und daß die größte Menge Natriumbisulfid, die man dem Tonfixierbad (enthaltend 40 g Alaun in 1 l) zusetzen darf, etwa 10 cm Sulfitlauge auf 1 l Lösung beträgt. Beim Überschreiten dieser Menge kann man die Trennung nicht so weit treiben als mit dem gewöhnlichen Tonfixierbad und die Dauer der Trennung verlängert sich bedeutend mit der Menge des Bisulfids. Die beste Vorschrift ist: Wasser 1000 cm, Fixiernatron 250 g, Sulfitlauge 10 cm, Bleiacetat 2 g, gewöhnlicher Alaun 40 g, Chromgoldlösung 1 Proz. in 60 cm. Die Tonung geht langsamer vor sich als im gewöhnlichen Tonfixierbade, aber man vermeidet die Pockenbildung, und die Gelatineschicht widersteht, ohne zu schmelzen, einer Temperatur von fast 80°. (Phot. Wochenbl. 1906, Bd. 32, S. 429.) *f*

Planliege-Entwicklung.

R. Walter,

Verf. geht von der Tatsache aus, daß bei der Entwicklung Bromalkali entsteht, welches den Entwicklungsprozeß hemmt. Diese Hemmung tritt nun, da die Verteilung des Bromsalzes in der ganzen Entwicklungsflüssigkeit durch das Schwanken der Schalen gleichmäßig ist, sowohl in den Schatten- wie in den Lichtpartien ein. Liegt aber die Platte in der Schale vollständig horizontal, und wird jede Bewegung des Entwicklers vermieden, so lagert sich das entstehende Kalium- oder Natriumbromid hauptsächlich an den stark vom Licht getroffenen Stellen ab, bleibt hier bis zur Beendigung der Hervorrufung und wirkt so besonders hemmend, zumal da das Brom im Entstehen energischer zu wirken scheint, als wenn es als Bromsalz tropfenweise zum Entwickler zugefügt wird. In den Schattenpartien dagegen wird, da dort wenig Brom frei wird, keine oder nur unbedeutende Hemmung sich bemerkbar machen, so daß das Negativ viel ausgeglichener wird, als bei der Handentwicklung erreicht werden kann. Ein weiterer Vorteil ist, daß man die Schale nur mit einem übergreifenden Deckel lichtdicht zu verschließen braucht, um die Dunkelkammer verlassen zu können. Um das Bad nicht unnötig in Bewegung zu bringen, beurteilt man das Negativ nur in der Aufsicht. Liegt die Platte nicht vollständig wagerecht, so wandern die gebildeten Bromsalze langsam wellenförmig nach einer Seite, und es entstehen auf dem Negativ Wellenlinien, entsprechend der Fortwanderung der Salze. Die besten Resultate erhielt Verf. mit Glycerinentwickler 1:40. (Phot. Rundschau 1906, Bd. 20, S. 247.)

Diese Entwicklungsmethode ist jedenfalls bemerkenswert und dürfte sich der Umstand, daß einzelne Entwickler, z. B. Edinol, besonders weich entwickeln, dadurch erklären, daß auf diese Bromkali gar nicht oder nur in geringem Maße hemmend einwirkt. *f*

Darstellung von blauen basischen Farbstoffen der Chinolinreihe.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.

Nach D. R. P. 172 118¹⁾ und 175 034²⁾ liefern die Salze der Alkylchinoldiniumbasen oder Gemenge dieser mit den Salzen von Alkylchinoliniumbasen, welche bei der Behandlung mit Alkalien sog. Isocyanine

bilden, bei der Einwirkung von Alkalien in Gegenwart von Formaldehyd prächtige blaue basische Farbstoffe, welche unter dem Namen Pinacyanole Eingang in die photographische Praxis gefunden haben. Es wurde nun gefunden, daß bei der Darstellung dieser Pinacyanole die fixen Alkalien mit Vorteil durch Alkalisulfite ersetzt werden können. (D. R. P. 178 688 vom 26. Mai 1906; Zus. zum Pat. 172 118.) *i*

Der Nachweis von Edelmetallen in Tonbädern.

K. Worel.

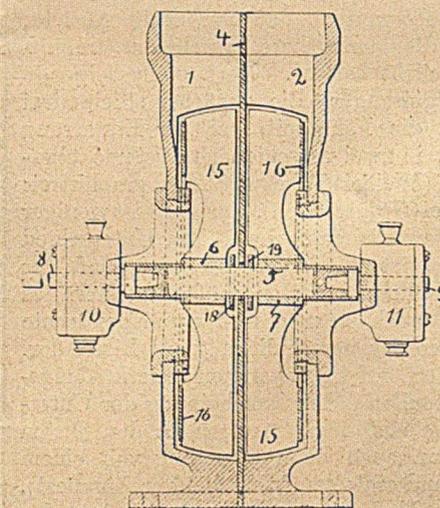
Verf. empfiehlt die von *Julius Donau*¹⁾ ausgearbeitete Methode, eine Boraxperle mit der zu untersuchenden Flüssigkeit zu benetzen und dann in die Flamme zu halten. Nach dem Erkalten zeigt die Perle eine rubinrote Färbung, wenn die betreffende Flüssigkeit goldhaltig ist, dagegen eine rehbraune Farbe im durchfallenden Licht und milchige Trübung im auffallenden Lichte, wenn die Flüssigkeit platinhaltig ist. Bei längerem Erhitzen verliert die Perle die rubinrote Farbe und wird erst blau bis grünlichblau und zuletzt farblos. Die kleinste absolute Menge nachweisbaren Goldes ergibt sich zu 0,000025 mg. Gegenwart von Alkalisalzen beeinflusst die Reaktion nicht; nur große Mengen von Kochsalz verwandeln die rote Farbe der Perle in eine violette. Kieselsäure, Wasserglas und Eisen stören die Reaktion nicht, ebensowenig freie Salzsäure, essigsäures, unterschwefligsaures, phosphorsaures Natron und Rhodan ammonium. Gegenwart von Silber stört nur dann, wenn es im Übermaß vorhanden ist (*was bei gebrauchten Tonfixierbädern stets der Fall ist. Ref.*). Gegenwart von Platin läßt die Goldreaktion nur erkennen, wenn die Menge des Platins weniger als 6 Proz. von der des Goldes beträgt. Sind freie Schwefelsäure oder freie Halogene in der Goldlösung zugegen, dann bleibt die Goldreaktion aus, doch ist dann das Gold in kleinen in der Boraxperle herumschwimmenden Metallpartikelchen schon mit freien Augen erkennbar. Platin wird noch in einer Menge von 0,00005 mg nachgewiesen. Auch beim Platin wird die Boraxperle bei längerem Erhitzen farblos. Von dem Einfluß anderer Stoffe gilt das beim Gold gesagte; Goldsalze verdecken die Braunfärbung der Perle erst dann, wenn die Goldmenge das 15-fache von der des Platins übersteigt. Iridium und Osmium geben eine dem Platin ähnliche Färbung, jedoch ohne Trübung im auffallenden Lichte; Rhodium färbt die Perle auch braun, doch erscheint sie im auffallenden Lichte schiefergrau. Palladium und Ruthenium färben die Perle schwarz. (Eders Jahrb. 1906, Bd. 20, S. 18.) *f*

28. Elektrotechnik.

Behandlung von Gasen und Dämpfen oder von Mischungen beider mit elektrischen Entladungen zwischen rotierenden Elektroden.

F. de Mare, Brüssel.

Das Neue dieses Verfahrens besteht darin, daß die Elektroden von den Flügeln eines Ventilators gebildet oder an diesen angeordnet sind, um durch ein und dieselbe Vorrichtung das Gas und die Dämpfe anzusaugen, zu pressen und elektrisch zu behandeln. Die Abbildung zeigt einen senkrechten Schnitt durch den verwendeten Apparat. Das Gehäuse aus Porzellan, Glas oder einem anderen isolierenden Stoff setzt sich aus zwei Hälften 1 und 2 zusammen, welche durch Schrauben verbunden sind. Das Innere des Gehäuses ist durch eine Scheidewand 4 aus dünnem Glas, Glimmer oder dergl. in zwei gleich große Kammern zerlegt. Durch die Mitte des Gehäuses ist die aus Ebonit, Speckstein oder Porzellan bestehende Achse 5 geführt und mittels der stählernen Stirnzapfen 8 und 9 in den Lagern 10 und 11 gelagert. Auf der Achse 5 ist in jeder Kammer je eine Metallnabe 6 und 7 angebracht, welche leitungs-fähige, am besten aus Aluminium hergestellte Flügel 15 in radialer



Anordnung tragen, von denen je zwei benachbarte in einer Ebene liegen. Jede Flügelgruppe ist durch einen flachen Ring 16 unter sich verbunden. Durch Isolierscheiben 18 und 19 wird verhindert, daß Funken zwischen den beiden Naben 6 und 7 überspringen. Bei der Drehung der Flügel 15 werden die zu behandelnden Gase in das Innere des Apparates gesaugt. Der elektrische Strom tritt in die Flügel 15 und die Spanung entladet sich längs der Innenkanten der Flügel durch die Scheidewand 4 hindurch. (D. R. P. 176 036 vom 23. September 1904.) *i*

¹⁾ Sitzungsbericht der k. Akademie der Wissenschaften in Wien, math.-naturw. Klasse, Bd. 113, Abt. II, 6. Juni 1904.

¹⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1906, S. 227. ²⁾ Chem.-Ztg. Repert. 1906, S. 340.