

Ich beabsichtige, die begonnenen Versuche, welche durch eine unliebsame Störung unterbrochen werden mussten, wieder aufzu-

nehmen und wenn möglich zu einem Abschluss zu bringen.

Techn.-chem. Laboratorium, eidg. Polytechnic.

## Referate.

### Anorganische Chemie.

**A. Michaelis und K. v. Arend.** Ueber das Phosphorsuboxyd. (Liebig's Annalen 314, 259.)

Chapmann und Lidburg nehmen an, dass das von Michaelis und Pitsch durch Auflösen von Phosphor in wässrig-alkoholischem Alkali und Fällung mit Säure erhaltenes Product nicht Phosphorsuboxyd, sondern lediglich amorpher Phosphor sei. Sie schliessen das besonders aus der Beobachtung, dass auch durch Belichtung erhaltener rother Phosphor ebenso wie das als Phosphorsuboxyd beschriebene Product sich in wässrig-alkoholischem Kali löst. Bei Wiederholung dieser Versuche ermittelten die Verf., dass man durch Belichtung niemals reinen amorphen Phosphor erhält; bei Gegenwart von Feuchtigkeit enthält das Product stets Suboxyd. Aus ganz trocknen Lösungsmitteln erhaltene Präparate sind ebenfalls nicht ganz reiner Phosphor, lösen sich aber in verdünnt alkoholischem Kali wenig oder gar nicht und verhalten sich jedenfalls anders als das Suboxyd. — Leichter als aus Phosphor erhält man das Suboxyd in reinem Zustande aus unterphosphorigsaurem Ammonium, welches zu dem Zweck in Eisessig gelöst und mit Essigsäureanhydrid erwärmt wird. — An der Luft oxydiert sich das Präparat allmählich, wobei vorzugsweise unterphosphorige Säure entsteht. In einer Kohlensäureatmosphäre, ebenso bei Auswaschen mit kochendem Wasser oder Alkohol verändert sich das Suboxyd selbst bei 100° nur wenig. Die Lösung in wässrig-alkoholischem Kali erfolgt mit grosser Leichtigkeit und ohne Gasentwicklung, während gewöhnlicher Phosphor sich stets sehr langsam und unter Gasentwicklung löst.

Kl.

**Le Roy W. Mc. Cay.** Die Einwirkung der kauischen Alkalien und der alkalischen Erden auf Arsenpentasulfid. (Z. f. anorgan. Chem. 26, 459.)

Eine Auflösung von Arsenpentasulfid in kauischen Alkalien soll nach Berzelius arsensaures und sulfarsensaures Alkali enthalten. Nach früheren Versuchen des Verf. ist diese Annahme irrig, in der Lösung ist vielmehr neben dem Sulfosalz sulfoxyarsensaures Alkali  $R_3AsO_3S$  enthalten. Im Gegensatz zu dieser Angabe behaupten Weinland und Lehmann (Chem. Ztg. 23, 865), die alkalische Lösung des Arsensulfids enthalte neben Alkalisulfarseniat Alkalidisulfoxyseniat  $R_3AsO_2S_2$ . Bei einer daraufhin erfolgten nochmaligen Durcharbeitung der Untersuchung hat nun Verf. gefunden, dass beide sulfoxysaure Salze gebildet werden. Für Isolirung von Natriummonosulfoxyseniat wird die alkalische Lösung mit überschüssigem Strontiumchlorid versetzt, das ausgefällte Strontiumsalz getrocknet und mit kochender Soda-

lösung zersetzt. Aus dem Filtrat vom Strontiumcarbonat krystallisiert die Verbindung  $Na_3AsO_3S$  auf Zusatz von Alkohol. Versetzt man eine ammonikalische Lösung von Arsenpentasulfid mit Strontiumchlorid, so erhält man direct ein reines Salz der Monosulfoxysenatsäure von der Formel  $(NH_4)SrAsO_3S + \text{Wasser}$ . — Giebt man zum Filtrat vom Strontiumsalz Chlorbaryum, so kristallisiert nach einiger Zeit Baryumdisulfoxyseniat, aus dem das zugehörige Natriumsalz  $Na_3AsO_2S_2$  durch Zersetzen mit Sodalösung und Fällen mit Alkohol erhalten wird. — Die disulfoxysenatsäuren Salze entstehen auch beim Kochen von Lösungen der Sulfosalze; deshalb kann in der alkalischen Lösung des Arsenpentasulfids eine Anreicherung der ersteren stattfinden, wenn die Flüssigkeit längere Zeit erwärmt wird. — Verf. deutet schliesslich auf die Möglichkeit hin, dass die fraglichen Lösungen auch eine Trisulfoxysenatsäure enthalten, doch ist ihm die Isolirung derselben bisher nicht gelungen.

Kl.

**F. Giesel.** Ueber radioactive Stoffe. (Berichte 33, 3569.)

Bezugnehmend auf die Mittheilung von K. A. Hoffmann und E. Strauss über radioactives Blei und radioactive seltene Erden (diese Zeitschrift 1901, 86), meint Verf., dass der Beweis der Abwesenheit radioaktiver Elemente in den Präparaten der genannten Forscher nicht erbracht sei. Die Mengen derselben, welche ausreichen, um die in dem angeführten Artikel geschilderten radioaktiven Wirkungen hervorzubringen, sind so minimal, dass die schärfsten chemischen Methoden zu ihrem Nachweis nicht hinreichen. Aus radioaktiven Mineralien abgeschiedene Fällungen werden daher meist activ sein, um so mehr, als Metalle und deren Salze auch durch Induction eine Zeit lang activ werden können. — Baryum- und Bleisulfat reissen besonders leicht die activen Beimengungen mit sich. Baryum-Radiumsulfat enthält deshalb häufig noch einen von Radium verschiedenen activen Stoff, welcher bei der Reinigung grösstenteils in die Schwefelwasserstoff- und Ammoniak-Fällungen übergeht, aber durch diese Methoden nicht vollständig entfernt werden kann, da sich in den Mutterlaugen von dem so gereinigten Radium und Baryum wieder eine geringe Menge durch Ammoniak fällbarer, sehr stark activer Substanz fand, welche aus salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff mit unveränderter Aktivität gefällt wurde. Wenn hiernach mit Oxalsäure die seltenen Erden gefällt wurden, so zeigten diese zwar schwache, aber doch deutliche Aktivität.

Die Beobachtung, dass Radiumstrahlen, wie Röntgenstrahlen Hautentzündungen hervorrufen, konnte bestätigt werden. Verf. hat 0,27 g Radium-Baryumbromid in doppelter Celluloidkapsel

2 Stunden auf dem Arme getragen, und zunächst schwache Röthung, nach einigen Wochen aber starke Entzündung der betreffenden Stelle beobachtet. — Auch lebende Pflanzenblätter werden von den Strahlen stark angegriffen; das Chlorophyll verschwindet und das Blatt nimmt an der den Strahlen ausgesetzten Stelle eine herbstlich gelbe bis braune Färbung an. *Kl.*

**K. A. Hofmann und E. Strauss. Ueber das radioactive Blei.** (Berichte 34, 8.)

Anknopfend an ihre frühere Mittheilung (s. diese Zeitschr. 1901, 86) theilen Verf. mit, dass die Radioaktivität ihrer Bleipräparate jedenfalls durch ein neues, dem Blei zwar in den meisten Eigenschaften sehr ähnliches, von ihm aber im Atomgewicht durchaus verschiedenes Element bedingt wird. Wie Blei ist die Substanz durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbar, ihr Sulfat löst sich nicht in verdünnter Schwefelsäure, das Hydroxyd wird von überschüssiger Lauge aufgenommen, daraus durch Schwefelammonium wieder gefällt und auch das Jodid ist wie beim Blei schwer löslich. Verschieden ist sie vom Blei durch die grössere Löslichkeit des Chlorids, die Fähigkeit des Sulfats, aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod abzuscheiden, durch eine violette Linie im Funkenspectrum, durch die Fähigkeit des Sulfats und Chlorids, unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen blau zu fluoresciren und im Dunkeln die photographische Platte zu erregen. Die letztere Eigenschaft erlischt nach längerer Zeit, kann aber durch erneutes Belichten mit Kathodenstrahlen wieder hervorgerufen werden. — Zur Analyse wurde das Sulfat mit Soda erhitzt und die abgespaltene Schwefelsäure mit Chlorbaryum bestimmt. Es ergab sich das auffallende Resultat, dass die Menge des erhaltenen Baryumsulfats der angewandten Substanz fast gleich war. Berechnet man die gefundene Schwefelsäure procentisch, so ergibt sich 41,35 Proc.  $\text{SO}_4$  ( $H = 1$ ), während Bleisulfat 31,71 Proc., Thalliumsulfat 19,05 Proc.  $\text{SO}_4$  enthält; dagegen nähert sich der Werth wieder sehr dem des Wismuthsulfats mit 40,86 Proc.  $\text{SO}_4$ . Aber nach der Darstellung kann das Präparat weder Wismuth noch Baryum enthalten; denn die Verfasser haben die nach der früheren Mittheilung dargestellten Sulfate mit Sodalösung zersetzt, die sorgfältig gereinigten Carbonate in Salpetersäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Sulfid wurde von Neuem in das Sulfat übergeführt, wieder in das Carbonat, letzteres in das Chlorid verwandelt, und dieses mit wenig Wasser extrahirt; endlich wurde diese Lösung von Neuem durch Schwefelwasserstoff gefällt, wieder das Sulfat dargestellt und dasselbe mit 10-procentiger Schwefelsäure gewaschen.

Das Äquivalentgewicht des neuen Elementes ergibt sich zu ca. 65; das neue Element kann nach kürzlich erhaltenen Resultaten zwei- und vierwertig auftreten, sein Atomgewicht würde dann über 260 liegen. *Kl.*

**P. Drossbach. Ueber das Cerium.** (Berichte 33, 3506.)

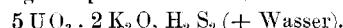
Zur Isolirung von Cerium geht Verf. vom rohen Ceriumcarbonat des Handels aus, welches in der

eben ausreichenden Menge Salzsäure gelöst wird. Aus dieser Lösung werden beigemengte Schwermetalle durch Schwefelkalium gefällt und aus der dekantirten Lösung der grösste Theil des Cers mit alkalischer Chlorkalklösung (90 Proc. der berechneten Menge) ausgeschieden. Der abgepresste und gut ausgewaschene Niederschlag enthält nur noch wenig Didym, aber mehr als 2 Proc. Lanthan und Yttererde. Zur weiteren Reinigung röhrt man mit heißer Oxalsäurelösung und Salzsäure an, wobei unter Kohlensäureentwicklung Oxalat entsteht. Letzteres wird durch einen grossen Sodaüberschuss zersetzt, das erhaltene Carbonat in Salpetersäure gelöst, und das Cer durch Ammoniumnitrat als Doppelsalz abgeschieden. Diese Doppelsalze wurden der fractionirten Krystallisation unterworfen, und verschiedene, weit auseinander liegende Fractionen mit Rücksicht auf die neuerdings wiederholt ausgesprochene Behauptung geprüft, dass das Cer aus mehreren Elementen besteht; aber alle Fractionen unterschieden sich in keiner Weise von Cerpräparaten, die nach den älteren Methoden hergestellt waren; auch die Leuchtkraft der mit ihnen dargestellten Glühkörper war die gleiche. Ganz didymfrei waren die Präparate sämmtlich nicht, die Lanthan- und Yttriumelemente waren dagegen schon nach der dritten Krystallisation entfernt. Handelt es sich um Monazite, welche viel (bis zu 4 Proc.) Yttrium, Erbium und Ytterbium enthalten, so löst man die frischgefällten Oxalate in starker Pottaschelösung. Beim Eingießen der Lösung in heißes Wasser scheiden sich die Carbonate der Elemente der Cer-Gruppe aus, während die Yttriumelemente in Lösung bleiben. *Kl.*

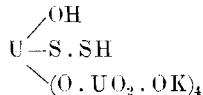
**V. Kohlschütter. Ueber das Uranroth.** (Liebig's Annalen 314, 311.)

Das vor 50 Jahren von Patera entdeckte Uranroth ist, seiner für eine Uranverbindung sehr auffallenden Färbung wegen, wiederholt der Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, doch ist es bisher weder gelungen, seine Constitution aufzuklären noch überhaupt es in ganz reinem Zustande zu erhalten. Verf. hat nun gefunden, dass die Reindarstellung gelingt, wenn man bei der Bereitung die Reduction des angewandten Urantrioxyds durch den eingeleiteten Schwefelwasserstoff verhindert, was leicht erfolgt, wenn man das (sauer reagirende) Sulfat oder Nitrat verwendet, die im Gegensatz zu dem Acetat, den neutralen oder alkalischen Lösungen gegen Schwefelwasserstoff beständig sind. Man verfährt am besten in der Weise, dass man eine Lösung von Uranyl-nitrat bis zur beginnenden Fällung mit Alkali-lauge versetzt und die noch deutlich sauer reagirende Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff sättigt. Es scheidet sich zunächst ein orangegelber Niederschlag ab, der beim Übergießen mit Alkali reines Uranroth liefert. Letzteres erweist sich als das Alkalosalz einer sehr schwachen Säure, das bereits durch reines Wasser dissociirt wird; durch Kohlensäure wird ein Kaliumatom glatt abgespalten. Es bleibt dann die erwähnte orangegelbe Substanz zurück. Letztere enthält 2 Atome Schwefel, von denen bei der Behandlung mit stärkeren Säuren das eine in Form von Schwefelwasserstoff, das

andere als freier Schwefel abgeschieden wird. Die Verbindung zeigt also das Verhalten des Wasserstoffpersulfids. Das durch die Analyse ermittelte molekulare Verhältniss der Bestandtheile der gelben Verbindung entspricht der Formel:



Die Constitution der Säure drückt Verfasser durch das Schema



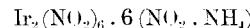
aus, von dem sich das Uranroth selbst durch Substitution der SH-Gruppe durch Kalium ableitet. — Verwendet man bei der Darstellung der Verbindung an Stelle von Kalium Ammoniak, so erhält man das entsprechende, etwas dunkler gefärbte Ammoniumsalz, bei Anwendung von Barytwasser das einen schönen, dunkelrothen Niederschlag bildende Baryumsalz, welches im Gegensatz zu den Alkalosalzen gegen Kohlensäure, Wasser und Schwefelwasserstoff beständig ist und deshalb vielleicht als Malerfarbe verwendbar sein wird, wozu das Kaliumroth seiner Unbeständigkeit wegen sich nicht eignet. Das Strontium- und Calciumsalz sind weniger intensiv gefärbt. Kl.

#### E. Leidié. Reindarstellung der seltenen Platinmetalle durch Ueberführung in Doppelnitrite. (Bull. de la Soc. chim. 25 bis 26, 3. Série, 9.)

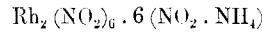
Das Hauptausgangsmaterial für die Gewinnung der das Platin begleitenden seltenen Metalle sind die Rückstände der fabrikmässigen Verarbeitung der Erze auf Platin und Iridium. Diese Platinrückstände befreit man zunächst von den durch den technischen Process hinzugekommenen Verunreinigungen, löslichen Alkalosalzen, sowie Eisen und Zirk, durch Auslaugen mit Wasser und verdünnter Salzsäure. Die hinterbleibende Masse wird nach dem Trocknen im Wasserstoffstrom reducirt, mit der doppelten Menge Kochsalz gemischt und im Chlorstrom erhitzt. Die entstehenden Doppelchloride laugt man mit salzsäurehaltigem Wasser aus und filtrirt von dem sich ausscheidenden Chlorzilver und Chlorblei ab. Die Lösung wird mit Soda neutralisiert, gekocht und allmählich mit einem Ueberschuss von Natriumnitrit versetzt; ist die Reaction der Flüssigkeit neutral geworden, so unterbricht man das Kochen und giebt so lange Soda zu, bis sich der entstehende Niederschlag nicht mehr vermehrt. Dieser Niederschlag enthält nun die Doppelnitrite aller Metalle — Gold als Metall — ausser Osmium, Ruthenium, Platin, Palladium, Iridium, Rhodium, welche als Doppelnitrite, Osmium als Osmiumchloridchlornatrium, in Lösung bleiben. Aus einer solchen Lösung gewinnt man die reinen Platinmetalle.

Osmium, Ruthenium. Man destillirt die mit Ätzkali im Überschuss versetzte Lösung der Doppelnitrite im Chlorstrom und fängt das Destillat in alkoholhaltigem Wasser auf. Es destilliert Osmiumtetroxyd und Rutheniumtetroxyd über, welche beide durch den Alkohol zu Metall reducirt werden. Die Trennung der beiden Metalle geschieht nach der Methode von Sainte-Claire Deville und Debray.

Iridium, Rhodium. Die von Osmium und Ruthenium befreite alkalische Lösung wird mit Salzsäure neutralisiert und mit Chlorammonium bis fast zur Sättigung versetzt; dadurch werden die Salze beider Metalle:



und



ausgefällt, sie sind unlöslich in Chlorammoniumlösung. Die Niederschläge werden auf dem Filter mit concentrirter Chlorammoniumlösung ausgewaschen, dann mit heissem Königswasser zersetzt, wobei sich  $\text{RhCl}_3$  und  $\text{IrCl}_4$  bildet, zur Syrupconsistenz eingedampft und dann mit kaltem Chlorwasser und Chlorammonium versetzt. Nun fällt nur das Iridiumchloridchlorammonium aus, welches im Wasserstoffstrom zu Metall reducirt wird. Das in der Lösung als Ammoniumchloridchlorrhodium zurückbleibende Rhodium gewinnt man durch Überführung in das Doppelnitrit in reinem Zustande.

Platin, Palladium. Die Hauptlösung enthält jetzt nur noch Platin und Palladium und — falls zu wenig Chlorammonium verwendet war — eine Spur Iridium. Diese 3 Metalle trennt man nach folgender Methode: Die Lösung wird zur Trockne gedampft, der Rückstand zur Zerstörung der Nitrite mit Salzsäure abgeraucht, im Wasserstoffstrom reducirt, die Alkalosalze werden mit Wasser herausgewaschen und die zurückbleibenden Metalle in Königswasser zu Chlormetallen gelöst, welche sämmtlich durch Chlorammonium fällbar sind; diese Lösung giesst man in einen Kolben, füllt ihn mit Kohlendioxyd und leitet Stickstoffdioxyd hindurch; dadurch wird Palladiumchlorid zu Chlorür, Iridiumchlorid zu Sesquichlorid reducirt, beide nicht mehr fällbar durch Chlorammonium. Das Platin fällt man nun mit Chlorammonium aus und aus dem Filtrat das Palladium mittels Cyanquecksilber als Palladiumcyanür. Es ist bemerkenswerth, dass der Verf. diese bisher nur äußerst schwierig zu trennenden, seltenen Platinmetalle nach der ausgeführten Methode in so reinem Zustande gewonnen hat, dass er beabsichtigt, die Atomgewichte dieser Metalle neu zu bestimmen.

Kth.

#### Technische Chemie.

##### Broeckmann. Ueber ein Vorkommen von Kohlenwasserstoffen in Druckluft. (Glückauf 1901, 98.)

Die 1900 gemachte Beobachtung, dass ein in Druckluft vorhandener Kohlenwasserstoff Methan und nichts anderes war, wird unter Hinweis auf das Verhalten des Gases bei der Verbrennung bestätigt. Die Anwesenheit von Methan unter Ausschluss eines anderen Kohlenwasserstoffes ist auch unter Berücksichtigung des Unstandes, dass bei der Gasfabrikation zahlreiche Kohlenwasserstoffe entstehen, die sich in der Hitze wieder zersetzen und Methan und Wasserstoff unter Kohlenabscheidung bilden, verständlich. Die Entstehung des Kohlenwasserstoffes ist auf zu starken Gebrauch von Petroleum beim Schmieren zurückzuführen. Wenn in Druckluft Kohlenwasserstoffe gefunden werden, ist dies lediglich der mangelhaften Be-

schaffenheit des Schmiermaterials zuzuschreiben. Verschiedene auf den Zechen gebrauchte „Compressoröle“ haben Entflammungspunkte unter 100° C. Es wird folgende Forderung aufgestellt: Zur Schmierung von Luftcompressoren darf nur ein Öl angewendet werden, dessen Entflammungspunkt über 200° liegt. E.

**Neue Bestimmungen über den Gebrauch von Sprengstoffen in den Kohlengruben Grossbritanniens.** (Glückauf 1901, S. 45.)

Die neuen Bestimmungen enthalten außer der Liste der zugelassenen Sprengstoffe (Permitted List) noch eine Sonderliste (Special List) derjenigen Sprengstoffe, welche die schärfere Probe überstanden haben. Die Special List enthält die folgenden sechs Sprengstoffe: Ammonit mit 87—89 Theilen Ammonsalpeter und 11—13 Theilen Binitronaphthalin; Amvis, bestehend aus 88—91 Theilen Ammonsalpeter, 4—6 Theilen Holzmehl und 4—6 Theilen Binitrobenzol und Chlornaphthalin; Carbonit, bestehend aus 25—27 Theilen Nitroglycerin, 30—36 Theilen Kali- und Barytsalpeter, 34—37

verwendeten Sprengstoffe zeigt keine bedeutenden Verschiebungen gegen 1898, doch ist ein weiterer Rückgang in der Verwendung des Schwarzpulvers festzustellen. Besonders deutlich ist die Abnahme im Schwarzpulververbrauch in den durch Schlagwetter wenig oder garnicht gefährdeten Gruben. In den Schlagwetter freien Gruben und in den Schlagwettergruben der 1. Klasse nimmt das Schwarzpulver mit 91 Proc. bez. 51 Proc. des Gesamtverbrauches an Sprengstoffen trotz allmählicher Abnahme gegenüber den brisanten und Sicherheitssprengstoffen noch immer die erste Stelle ein. Im Ganzen betrug die Menge des verbrauchten Schwarzpulvers 50 Proc. (gegen 54 Proc. im Jahre 1898) der gesamten verbrauchten Sprengstoffmenge. Die Tabelle bringt die nach Art der Sprengstoffe geordneten absoluten Verbrauchsgrößen. Der gesamte auf 1000 t Förderung berechnete Sprengstoffverbrauch mit 43 kg im Jahre 1899 ist genau derselbe geblieben wie 1898 und 1897. Nur der Schwarzpulververbrauch hat zu Gunsten der Sicherheitssprengstoffe um 2 kg auf 1000 t Förderung abgenommen.

|   | Schwarzpulver und ähnlich wirkende Mischungen | Brisante Sprengstoffe  |
|---|---|------------------------|
|   | 1897 278 465                                  | 1899 14 189            |
| Schlagwetterfreie Gruben . . . . .                  | 250 792                                       | 1897 19 350            |
| Schlagwettergruben, 1. Gruppe . . . . .             | 202 377                                       | 1899 84 833            |
| 2. - { A . . . . .                                  | 67 936  | 101 857                |
| 3. - { B . . . . .                                  | 7 209   | 23 015                 |
| Alle Gruben . . . . .                               | 1 913   | —                      |
| Förderung in t . . . . .                            | 557 900                                       | 465 648                |
| Sprengstoffverbrauch auf 1000 t Förderung . . . . . | 26  | 21                     |
|   |   |                        |
|   | Sicherheitssprengstoffe                       | Sprengstoffe überhaupt |
|   | 1897 1 383                                    | 1897 294 037           |
| Schlagwetterfreie Gruben . . . . .                  | 6 308   | 1899 276 380           |
| Schlagwettergruben, 1. Gruppe . . . . .             | 28 709  | 315 919                |
| 2. - { A . . . . .                                  | 58 640  | 288 433                |
| 3. - { B . . . . .                                  | 28 053  | 232 129                |
| Alle Gruben . . . . .                               | 12 085  | 58 277                 |
| Förderung in t . . . . .                            | —   | 20 907                 |
| Sprengstoffverbrauch auf 1000 t Förderung . . . . . | 6   | 43                     |
|   |   |                        |
| 128 870   | 178 678                                       | 917 573                |
| —   | —   | 21 492 000             |
| 128 870   | 178 678                                       | 946 578                |
| —   | —   | 21 915 000             |
| 6   | 8   | 43                     |
|   |   |                        |

Theilen Holzmehl, 4—5 Theilen Feuchtigkeit und bis zu 1 Theil anderen Beimengungen; Elektronit, bestehend aus 71—75 Theilen Ammonsalpeter, 18—20 Theilen Barytsalpeter und 7—10 Theilen Holzmehl; Nobel Ardeer Pulver, bestehend aus 31—34 Theilen Nitroglycerin, 11—14 Theilen Kieselguhr, 47—51 Theilen schwefelsaurer Magnesia, 4—6 Theilen Kalisalpeter und höchstens  $\frac{1}{2}$  Theil kohlensaurem Ammon und  $\frac{1}{2}$  Theil kohlensaurem Kalk; Roburit III, bestehend aus 86—89 Theilen Ammonsalpeter, 9—13 Theilen Dinitrobenzol und höchstens 2 Theilen Chlor-Naphthalin. Unter den zugelassenen Sprengstoffen befinden sich auch gewisse Arten von Schwarzpulver und verschiedene Gelatine-Dynamite, die nach den in Deutschland üblichen Begriffen nicht zu den Sicherheitssprengstoffen gezählt werden können. E.

**Die Verwendung von Sprengstoffen in den belgischen Kohlengruben im Jahre 1899. Nach einem Berichte von V. Watteyne und L. Denoël in Brüssel in den Annales des Mines de Belgique 1900.** (Glückauf 1901, 100.)

Die für 1899 vorliegende Statistik der in Belgien

Für den rheinisch-westfälischen Industriebezirk stellte sich 1898 die Verbrauchsgröße für 1000 t auf 79,1 kg, also um 84 Proc. höher als in Belgien. Das gewöhnlich in grösseren Lademengen angewendete Schwarzpulver macht in Belgien dabei 50 Proc., in Rheinland-Westfalen aber nur 8,2 Proc. des Gesamtverbrauches an Sprengstoffen aus. Die Durchschnittsziffer in Rheinland-Westfalen wird in Belgien nur von den schlagwetterfreien Gruben, die hauptsächlich in Folge ihres hohen Schwarzpulververbrauchs 1899 auf 1000 t Förderung 90 kg Sprengstoff verwendeten, übertroffen. Bei den brisanten Sprengstoffen unterscheidet man in Belgien zwei Gruppen: a) Dynamite, b) Nitroglycerinfreie brisante Salpetersprengstoffe, deren rechnungsmässige Explosionstemperatur 2050° C. übersteigt. Sicherheitssprengstoffe sind unabhängig von der Zusammensetzung alle brisanten Sprengmittel, welche rechnungsmässig eine Explosionstemperatur von weniger als 2050° C. ergeben. Sprengstoffe mit einer 2050° C. übersteigenden Explosionstemperatur werden als Sicherheitssprengstoffe nur anerkannt, wenn sie sich durch praktische Versuche in Versuchsstrecken als sehr sicher erwiesen haben. Die

in Belgien verwendeten Sicherheitssprengstoffe und brisante Sprengmittel der Klasse b sind (unter Fortlassung der im Original gegebenen Zersetzungsgleichungen): I. Brisante Sprengstoffe Klasse b. *Antigrisou Favier I*: 87,40 Proc. Ammonsalpeter, 12,60 Binitronaphthalin; rechnungsmässige Explosionstemperatur 2139° C.; rechnungsmässige Kraft eines kg des Sprengstoffs 360 162 kgm. *Nitroferrite 2*: 77 Ammonsalpeter, 9,60 Kalisalpeter, 4 Kaliumeisencyanür, 4,80 Krystallzucker, 1,80 gedörrtes Mehl, 2,80 Paraffin; Explosionstemp. 2078; Kraft 327 250. *Tritosite*: 70 Ammonsalpeter, 18 Binitrobenzol, 11 Kalisalpeter, 1 Pflanzenkohle; Explosionstemp. 2276; Kraft 369 250. *Densite*: 49,8 Ammonsalpeter, 33,7 Strontiumnitrat, 16,5 Trinitrotoluol; Explosionstemp. 2117; Kraft 267 260. *Minolite ancienne*: 65 Ammonsalpeter, 20 Natronsalpeter, 12 Trinitronaphthalin, 1,5 Holzmehl, 1,5 Harz; Explosionstemp. 2140; Kraft 327 020. *Bellite*: 83 Ammonsalpeter, 17 Binitrobenzol; Explosionstemp. 2190; Kraft —. *Sécurite*: 77,67 Kalisalpeter, 19,41 Binitrobenzol, 2,92 oxalsäures Ammonium; Explosionstemp. —; Kraft —. *Explosif Favier IV*: 64 Natronsalpeter, 17,48 Ammonsalpeter, 18,52 Nitronaphthalin; Explosionstemp. —; Kraft —. *Velterine I*: 78 Ammonsalpeter, 22 trinitrokresols. Ammon; Explosionstemp. 2190; Kraft 367 320. II. Sicherheitssprengstoffe. *Antigrisou Favier II*: 80,9 Ammonsalpeter, 11,7 Binitronaphthalin, 7,4 Ammoniumchlorid; Explosions-temp. 2040; Kraft 330 990. *Grisoutie de Matagne*: 44 Nitroglycerin, 44 schwefelsaure Magnesia, 12 Cellulose; Explosionstemp. 2029; Kraft 154 037. *Dahmenit A*: 91,3 Ammonsalpeter, 6,5 Naphtalin, 2,2 Kalumbichromat; Explosionstemp. 2064; Kraft 341 000. *Antigrisou d'Arendonck*: 27 Nitroglycerin, 1 Schiessbaumwolle, 72 Ammonsalpeter; Explosionstemp. 1800; Kraft 252 195. *Gélignite à l'ammoniaque*: 29,3 Nitroglycerin, 0,7 Collodiumwolle, 70 Ammonsalpeter; Explosionstemp. 1850; Kraft 263 510. *Forcite antigrisouteuse No. 1*: 70 Ammonsalpeter, 29,4 Nitroglycerin, 0,6 Nitrocellulose; Explosionstemp. 1848; Kraft 263 200. *Gélatine à l'ammoniaque A oder No. 2*: 30 Nitroglycerin, 3 Nitrocellulose, 67 Ammonsalpeter. Explosionstemp. 1939; Kraft 283 850. *Dynamite de sûreté*: 24 Nitroglycerin, 1 Nitrocellulose, 75 Ammonsalpeter; Explosionstemp. 1745; Kraft 242 400. *Flammivore*: 85 Ammonsalpeter, 5 Ammoniumsulfat, 10 Collodiumwolle; Explosionstemp. 1525; Kraft 203 780. *Nitroferrite No. 1*: 93—94 Ammonsalpeter, 2 Kaliumeisencyanür, 3—2 Krystallzucker, 2 Binitronaphthalin; Explosionstemp. 1558; Kraft 212 350. *Fractorite*: 90 Ammonsalpeter, 4 Colophonium, 4 Dextrin, 2 Kalumbichromat; Explosionstemp. 1911; Kraft 308 100. *Explosif Lebeau ou Casteau No. 1*: 90 Ammonsalpeter, 10 Nitrodextrin; Explosionstemp. 1626; Kraft 229 650. *Minolite nouvelle*: 87 Ammonsalpeter, 3 Natronsalpeter, 2 Quebrachoholzmehl mit Harz imprägnirt, 3 Binitronaphthalin, 5 Trinitronaphthalin; Explosionstemp. 1916; Kraft 293 120. *Baelenite*: 85 Ammonsalpeter, 15 Trinitrotoluol; Explosions-temp. 1992; Kraft 312 540.

E.

**A. Binz und F. Rung. Vergleichende Versuche über die Reducirbarkeit des Indigorein der Badischen Anilin- und Soda-fabrik und der Höchster Farbwelke in der Zinkstaubküpe.** (Färber-Zeitung 1900, 352.)

Nachdem G. Ullmann bei einer vergleichenden Untersuchung von natürlichem Indigo, künstlichem Indigo der Höchster Farbwelke und künstlichem Indigo der Badischen Anilin- und Soda-fabrik in der Zinkstaubküpe gefunden hat, dass von den Abends angesetzten Küpen am Morgen der natürliche Indigo, sowie der Höchster Indigo (Pulver) ganz bis zur richtigen weingelben Färbung reducirt waren, während die Küpenlösung des Indigorein (Teig) der Badischen Fabrik noch grünlich war und erst nach Zugabe einer weit grösseren Menge Zinkstaub und der entsprechenden Menge Kalk vollständig reducirt wurde, und daraus folgert, dass der Höchster Indigo dem Badischen gegenüber einen Vorzug besitzt (Färber-Zeitung 1900, 115), haben Verf. diese Frage ebenfalls geprüft und kommen dabei gerade zu entgegengesetzten Resultaten. In der Zinkstaubküpe wird Indigoteig der Badischen Anilin- und Soda-fabrik erheblich rascher reducirt als Indigopulver Höchst und B. A. & S. F. bei denselben Arbeitsbedingungen. Ein Vergleich der beiden pulverförmigen Indigosorten in der Zinkstaubküpe gibt wechselnde Resultate, jedoch verküpft sich in der Mehrzahl der Fälle, besonders in der Wärme, Indigopulver der Badischen Fabrik leichter als Höchster Indigo, was auf die kristallinische Beschaffenheit des letzteren zurückzuführen ist. Von dem Verhalten der drei Indigosorten in der Zinkstaubküpe kann indessen kein Rückschluss auf ihre technische Anwendbarkeit bei anderen Verküpfungsmethoden gezogen werden, da anzunehmen ist, dass alle Indigosorten in der Hydro-sulfatküpe genau dieselben Resultate geben. Zu bemerken ist ferner noch, dass für pulverförmigen Indigo die Dauer des Anteigens ohne Einfluss ist, sofern überhaupt nur eine homogene Paste durch Anröhren mit zuerst wenig, dann mehr Wasser dargestellt worden ist; unangeleitetes Indigopulver verküpft sich äusserst wenig. Der bestmögliche Ansatz der Zinkstaubküpe lieferte unter 44 Versuchen eine Ausbeute von 88—92 Proc. an reducirtem und gelöstem Indigotin; eine solche Zahl wurde nur dreimal erhalten. Überhaupt weichen genau identische Küpenansätze von einander im Resultate um mehrere Procente ab, was bei der Einwirkung unlöslicher Körper auf einander nicht anders zu erwarten ist. b.

**A. Smirnoff und B. Rosenthal. Ueber Immedial-schwarz- und Indigo-Immedialküpen.** (Färber-Zeitung 1901, 19.)

Die beiden zur Klasse der Schwefelfarbstoffe gehörigen Produkte Immedialschwarz V und G, welche als solche in Wasser unlöslich sind, jedoch durch Zusatz von Schwefelnatrium in Lösung gebracht werden können, lassen sich in gleicher Weise wie Indigo mit Zinkstaub oder Hydrosulfat reduciren und bilden hierbei Reductionsproducte, welche in Lösungen von Kalkhydrat oder Ätznatron löslich sind. Man erhält so eine Küpe, die der Indigoküpe sehr ähnlich aussieht; sie hat eine graugelbe Farbe und auf der Oberfläche sammelt

sich eine blauschwarze Blume. Das Färben in der Immediaküpe unterscheidet sich dadurch von dem Färben in der Indigoküpe, dass die erstere bei 50° angewandt wird, während auf der Indigoküpe die Baumwolle kalt gefärbt wird. In Folge des Erwärmens der Küpe wird die Waare besser durchgefärbt; die kalte Immediaküpe färbt genau so wie die Indigoküpe den Faden nur oberflächlich an. Man kann übrigens auch eine combinirte „Indigo-Immediaküpe“ anwenden. Immediabla C eignet sich für diese Art des Färbens mit Schwefel-farbstoffen weniger gut. b.

**Fr. Reisz. Erzungung von Eisfarben auf Wolle und Seide.** (Färber-Zeitung 1901, 17.)

Das Verfahren gründet sich auf die Beobachtung, dass  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtole, sowie deren Carbonsäure- und Sulfosäurederivate, durch die reinen oder sulfonirten Oxyölsäuren (Ricinusölsäure, Türkisch-rothöle, Oxyöle) ziemlich reichlich gelöst werden

und dass diese Lösungen auf Zusatz von soviel Ammoniak, dass  $\frac{1}{2}$  normale, besser noch ganz normale Seife entsteht, auch wasserlöslich werden. Die so erhaltenen  $\beta$ -Naphtollösungen, welche das Naphtol vermutlich in freiem Zustande enthalten, eignen sich sehr gut zur Hervorbringung von Oxyazofarbstoffen auf Wolle und Seide, wenn diese Fasern mit der Lösung imprägnirt und hierauf mit Diazols Lösungen, z. B. diazotirtem p-Nitranilin entwickelt werden. Die erzielten Färbungen sind nicht nur intensiver und schöner, sondern auch bei Einhaltung der richtigen Bedingungen seif- und walkechter als die entsprechenden Färbungen auf Baumwolle. Da Wolle und Seide eine gewisse Anziehungs-kraft auf das in dieser Form gebotene  $\beta$ -Naphtol auszuüben scheinen, kann das Faser-material mit Naphtol nicht nur geklotzt, sondern auch durch mehrstündigiges Liegenlassen in der Lösung gebeizt werden; das Trocknen der gebeizten Waare ist nicht erforderlich. b.

## Patentbericht.

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

#### Herstellung von Borsäure aus Rohboraten unter gleichzeitiger Gewinnung von Chloraten. (No. 118073. Vom 18. März 1900 ab. Charles Clifton Moore in Liverpool.)

Bei Herstellung von Borsäure nach irgend einem der bestehenden Verfahren tritt ein beträchtlicher Verlust an Borsäure auf. Vorliegende Erfindung bezweckt, diesen Verlust zu beseitigen und auch die Schwierigkeiten zu überwinden, welche die Verunreinigungen des Rohmaterials bereiten, ferner die Unkosten zu verringern, die durch die Anwendung starker Säuren entstehen, um die Borsäure in Freiheit zu setzen. Um dies zu bewirken, wendet man zur Abtrennung der Borsäure aus den Boraten Chlor an, wodurch man den weiteren Vorteil erzielt, dass zugleich die in dem Rohborat an die Borsäure gebundenen Basen (Kalk u. s. w.) in Form von Chloraten gewonnen werden. Das Rohborat wird in pulverförmigem Zustand in Wasser oder in einer von einer früheren Operation stammenden Mutterlauge zweckmässig in dem Verhältniss von ungefähr 275 g auf 1 l Wasser suspendirt. In diese Mischung wird Chlorgas eingeleitet, indem man sie in Bewegung hält. Während der Behandlung mit Chlor wird die Temperatur der Mischung zweckmässig bei 60 bis 80° gehalten. Die Absorption des Chlorgases, welche hierbei sehr rasch erfolgt, bewirkt, dass die gebundene Borsäure völlig in Freiheit gesetzt wird, während die in dem Rohborat enthaltenen Basen, entsprechend dem absorbierten Chlor, Chloride und Chlorate bilden. Die auf diese Weise erhaltene Flüssigkeit wird nach Abtrennung irgend welcher unlöslicher Rückstände zweckmässig auf ungefähr 15 bis 20° abgekühlt, wodurch der grösste Theil der freien Borsäure auskrystallisiert. Die zurückbleibende Mutterlauge kann mit einer frischen Menge von Rohborat versetzt und nochmals mit Chlor behandelt werden, oder man kann die Mutterlauge

mittels Eindampfens concentriren und die nach der mittels Abkühlung erfolgten Ausscheidung der rohen Borsäure rückständige Flüssigkeit auf Chlorate in gebräuchlicher Weise verarbeiten.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von Borsäure aus Rohboraten unter gleichzeitiger Gewinnung von Chloraten, dadurch gekennzeichnet, dass man das Rohborat in fein vertheiltem Zustande, zweckmässig unter Röhren oder dergl., in Wasser suspendirt, in die Mischung Chlor einleitet und die Borsäure vortheilhaft durch Abkühlung sich abscheiden lässt.

#### Wiedergewinnung von Chromsäure aus Chromoxydsalzlösungen auf elektrolytischem Wege. (No. 117949. Vom 3. November 1899 ab. Friedrich Darmstädter in Darmstadt.)

Bei der elektrolytischen Oxydation von sauren Chromsulfatlösungen hat sich der Übelstand gezeigt, dass in Folge des elektrolytischen Proesses selbst die Säure im Kathodenraum beständig abnimmt, während andererseits eine starke Einwanderung von Chrom aus den Anodenräumen in die Kathodenräume stattfindet. Diese Concentrationsänderungen gehen im Allgemeinen so weit, dass mit der Zeit die Lösung in den Kathodenräumen neutral wird und schliesslich sogar Chromhydroxyd auszuscheiden beginnt, wodurch sehr unliebsame Störungen des ganzen Proesses hervorgerufen werden können. Diesen Übelstand beseitigt das vorliegende Verfahren.

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Oxydation saurer Chromsalzlösungen im elektrolytischen Bade mit Diaphragma, gekennzeichnet durch die Regulirung der Stromdichte derart, dass der Gehalt der Kathodenräume an Chromsalz oder an freier Säure oder an beiden während des Verlaufs der Elektrolyse keine wesentliche Änderung erleidet. 2. Eine Ausführungsform des Verfahrens gemäss Anspruch 1, wonach zur Förderung des darin angegebenen Zwecks die Zufuhr von frischer und die