

mit Ammoniakbehandlung hergestellten. Allerdings geht bei der Wasserstoffsuperoxydbehandlung das auf dem Glühkörper befindliche Cersalz in Lösung. Wasserstoffsuperoxyd fällt nur Thor, es löst Cer. Das ist aber kein Hindernis. Man löst so viel Cer im Überschuß im Wasserstoffsuperoxyd, daß bei der Hydroxydbildung die gewünschte Cermenge mechanisch gebunden wird. Mit einigen Experimenten hat man diese ein für allemal synthetisch festgelegt.

Der Patentanspruch des Ammoniakverfahrens lautet: „Verfahren zur Herstellung von Fäden für Glühkörper, dadurch gekennzeichnet, daß künstliche Fäden aller Art ..... mit Lösungen von Leuchtsalzen imprägniert und nach dem Trocknen durch ein alkalisches Bad geführt werden .....“

Das alkalische Bad (Ammoniak) ist der sprühende Punkt. Jetzt liegt aber ein Verfahren vor, das in keiner Weise das obige Patent tangiert und doch denselben Effekt, ja sogar noch in erhöhtem Maße erzielt. Wasserstoffsuperoxyd reagiert nicht alkalisch, sondern sauer!!!! —

Der Glühkörper, welcher nach der Wasserstoffsuperoxydmethode hergestellt ist, enthält nicht die Oxyde des Thoriums nach der Formel  $\text{ThO}_2$ , sondern er enthält ein Thorsuperoxyd nach der Formel  $\text{Th}_2\text{O}_7$ . Zwar findet man die Meinung verbreitet, daß Thorsuperoxyd nicht feuerbeständig sei, ich bin indessen anderer Ansicht. Die ganz auffälligen physikalischen Eigenschaften der Glühkörper der Wasserstoffsuperoxydmethode bleiben in der Glühhitze unverändert, so daß ich nicht annehmen kann, das Oxyd gehe durch Glühen aus  $\text{Th}_2\text{O}_7$  in  $\text{ThO}_2$  über.

Auch das Cerium erscheint bei dieser Methode als Cersuperoxyd, ein Körper, der bisher noch so gut wie gar nicht erforscht ist. Bei diesen Glühkörpern ist die Leuchtkraft von 130—140 Kerzen nichts Seltenes; im Durchschnitt geben sie 120—130 Hefnerkerzen bei gewöhnlichem Gasdruck und Gaskonsum.

Sie, meine Herren, als Männer der Praxis und Wissenschaft kommen früher oder später doch einmal in die Lage, sich ein neues Verfahren oder einen neuen Gedanken schützen zu lassen.

Meine letzten Ausführungen haben Ihnen gezeigt, mit welcher Leichtigkeit hier bei einer Sache, die sich doch in ganz anderen, bisher unbekannten Bahnen bewegt, ein zweiter Weg gefunden ist, der sogar solche Resultate zeitigt, daß das ursprüngliche Patent vollständig zurückgedrängt wird. Sie erschen daraus, von welchem geringen Wert, ja, wie geradezu gefährlich für die Ruhe und den Geldbeutel eines Erfinders ein nicht nach allen Richtungen hin durchgearbeitetes Patent ist. Erst dann, wenn durch Patentanmeldungen alle Wege verbaut sind, die nach menschlichem Ermessen zu demselben Ziele führen könnten, kann sich der Erfinder in Ruhe seines Besitzes freuen.

#### Diskussion:

Dr. Becker fragt über Preis, Brenndauer und Kerzenstärke der neuen Strümpfe. Dieselben sind etwas teurer als die gewöhnlichen; wegen der Brenndauer sind die Versuche bis 3000 Stunden durchgeführt. Die Kerzenstärke beträgt 120—130 Kerzen.

Prof. Dr. Kobl fragt nach dem Thorgehalt. Derselbe beträgt 0,6 Oxyd.

Auf eine weitere Frage, ob statt Kupferzellulose auch reine Zellulose oder Nitrozellulose verwendbar sei, antwortet Redner, daß dies noch nicht versucht, jedoch wahrscheinlich sei.

## Über die Entfärbung einer schwach alkalischen Phenolphthaleinlösung durch Alkohol.

Von Dr. ROBERT COHN, Berlin.

(Eingeg. 7.6. 1906.)

In dem Bericht über „Die Fettchemie im Jahre 1905“<sup>1)</sup> erwähnt W. F a h r i o n u. a. den von S c h o l t z<sup>2)</sup> beschriebenen Versuch, wonach eine schwach alkalische wässrige Phenolphthaleinlösung ihre rote Farbe verliert, wenn man einen Überschuß von Alkohol hinzufügt. Erwärmt man die durch Alkohol gerade entfärbte Lösung, so tritt wieder Rotfärbung auf, während beim Erkalten die Rotfärbung wiederum verschwindet.

Analog verhält sich eine neutrale alkoholische Seifenlösung. B r a u n<sup>3)</sup> hat beobachtet, daß die durch Erhitzen erzielte Rotfärbung auch beim Erkalten der Lösung bestehen bleibt, und erklärt den Vorgang, indem er erstens eine Hydrolyse der Seifenlösung annimmt, ferner einen ionisierenden Einfluß des Alkohols auf das rote Phenolphthaleinsalz, welcher beim Erhitzen der Seifenlösung proportional mit der Hydrolyse der Seife nachläßt.

Nun bleibt aber nach unseren Beobachtungen die Rotfärbung der Alkalilösung beim Erkalten nicht bestehen; vielmehr trat jedesmal bei Anstellung des Versuches Entfärbung ein, wie auch G o l d s c h m i d t<sup>4)</sup> angibt.

Die Erklärung für den S c h o l t z s c h e n Versuch ist wohl kaum, wie G o l d s c h m i d t und B r a u n annehmen, in einer Hydrolyse der schwach alkalischen Lösung durch Alkohol zu suchen, sondern einfach in einer Zurückdrängung der Dissoziation des Phenolphthaleinalkalis durch überschüssigen Alkohol. Durch das Erhitzen nimmt der Dissoziationsgrad zu, und es kann dann die rote Farbe des freien Phenolphthaleinanions zum Vorschein kommen; beim Erkalten hingegen nimmt der Dissoziationsgrad wieder ab, und es tritt Entfärbung der Lösung ein, da das undissozierte Phenolphthaleinmolekül farblos ist.

Das analoge Verhalten der alkoholischen Seifenlösung läßt sich ganz entsprechend erklären; nur müßte man hier eine vorangehende hydrolytische Wirkung des Alkohols auf die Seife annehmen.

Sollte übrigens die von B r a u n angegebene Theorie richtig sein, so müßte ja gerade dem dissoziierten Phenolphthaleinalkalizalz Farblosigkeit zu kommen und dem undissoziierten Phenolphthalein Rotfärbung!

F a h r i o n gibt an, daß in den Fällen, in denen er die erwähnte Entfärbung der Alkalilösung durch

1) Diese Z. 19, 985 (1906).

2) Ber. pharm. Ges. 14, 348 (1905).

3) Diese Z. 18, 475 (1905).

4) Chem.-Ztg. 28, 302 (1904).

Alkohol wahrgenommen hatte, der verwendete Alkohol stets schwach sauer reagiert hätte. Ich habe darauf hin die Versuche, die ich übrigens auch in meinem Vortrage über „Neutrale Seifen“ auf dem diesjährigen Internationalen Chemikerkongreß in Rom kurz angedeutet habe, nochmals angestellt und den verwendeten Alkohol vorher über Alkali destilliert, so daß er vollkommen neutral war. Auch jetzt trat die Erscheinung wie beschrieben auf, wodurch bewiesen ist, daß es sich nicht um eine Neutralisation des Alkalis handeln kann.

Ebenso erwies sich die Vermutung, daß vielleicht die Kohlensäure der Luft bei dem geschilderten Versuch eine Rolle spielt, indem dieselbe in der Kälte absorbiert, in der Hitze wieder ausgetrieben wird, als nicht zutreffend, wie ich durch folgende Versuchsanordnung nachweisen konnte: Der Versuch wird in einem dünnen Reagensglase angestellt und dieses, sobald als die Entfärbung beim Kochen erfolgt ist, noch während des Kochens mit einem Kautschukstopfen luftdicht verschlossen. Kühl man alsdann das Rohr im Strahl der Wasserleitung ab, so tritt die Entfärbung sofort ein; bei darauf folgendem Erhitzen färbt sich die Lösung wieder rot usw. Ebenso beweisend ist der Versuch, daß man ein Reagensglas mit der Alkalilösung fast vollständig anfüllt und die Erwärmung alsdann vorsichtig vornimmt. Hält man sodann nach Eintreten der Rötung nur den unteren Teil des Rohres in den Strahl der Wasserleitung, so tritt Entfärbung der Lösung nur an jener Stelle ein, während die Flüssigkeit im oberen Teil des Rohres gerötet bleibt.

## Bericht über die Fortschritte in der Düngerindustrie für das Jahr 1905.

(Eingeg. d. 11./6. 1906.)

Bei der Feier des 25jährigen Bestehens des Vereins Deutscher Düngerfabrikanten am 26./1. 1905 in Berlin, gab Direktor Dr. Klippert aus Glienken einen Überblick über die „Entwicklung der Technik der Düngerindustrie von 1880—1905“ der in dieser Z. 18, 321 (1905) weiteren Kreisen bekannt gegeben wurde. Ein Fachmann, auf den der Giebel'sche Spruch paßt: „Was Du gründlich verstehst, das mache! Was Du gründlich erfährst, das sprich!“ zeigte da in hervorragender Weise, welchen Anteil die chemische Wissenschaft, die treue Begleiterin der Technik, an den technischen Fortschritten der Düngerfabrikation genommen hat, und wie man es verstanden hat — und das ist gerade die Kunst des technischen Chemikers — wissenschaftliche Resultate in der Praxis zu verwerten.

Es bleibt uns nach Dr. Klipperts Ausführungen nicht viel zu berichten mehr übrig, zumal das Jahr 1905 nicht viel Neues gebracht hat, was nach außen hin Interesse erwecken könnte.

An Hand von Schuchts Leitfaden: „Die chemische Düngerindustrie“, Braunschweig 1906, der, wie wir hören, auf Wunsch und nach den Wünschen eines Hochschullehrers aus der Praxis heraus für die junge chemische Welt geschrieben wurde und viel Anklang gefunden hat, wollen wir

in folgendem sehen, wie es augenblicklich um unsere Industrie steht.

Die auf gesunder Grundlage ruhende Düngerfabrikation entwickelt sich stetig und in ruhigen Bahnen vorwärts, wirft aber nur einen verhältnismäßig kleinen Gewinn ab und ist bisher noch zu keiner Goldgrube geworden. In schwierigen Geschäftslagen versteht es nicht nur der Kaufmann, sondern auch der Chemiker, jeder in seiner Art, Vorteile herauszuholen, und es wird wohl in keiner Industrie fleißiger gearbeitet als in der Düngerbranche, läuft doch auch der Betrieb, namentlich größerer Fabriken mit eigener Schwefelsäurefabrikation, das ganze Jahr hindurch ununterbrochen in intensiver Weise fort.

Zur Verarbeitung gelangten hauptsächlich Florida-, Christmas-, Ocean- und Afrikaphosphate und, wie die Verhältnisse liegen, wird man in der Zukunft die beiden letzteren bevorzugen, von denen noch ungeheure Vorräte vorhanden sind, die, bis auf das Gafsaphosphat, gute Aufschließmaterialien repräsentieren. Das Suchen nach neuen Phosphatkörpern geht aber trotzdem unaufhörlich weiter. Das bisher auf den Markt gekommene erdige dunkle Gafsaphosphat befriedigt nicht, und man verlangt ein Material, das dem Algierphosphat ähnelt. Die Phosphatfirmen liefern jetzt im allgemeinen gut getrocknete Materialien, und der Fabrikant ist jetzt besser daran als früher, wo er selbst, meistens unvorbereitet, mit ungenügenden Trockenapparaten daran mußte, wenn das Phosphat nicht trocken genug war.

In der Phosphatmühle ist in den letzten Jahren sehr viel geschehen, trotzdem ist es, obgleich doch Erfahrungen mit den sogenannten Naßmühlen vorliegen, noch nicht möglich, feuchtes Phosphat gut zu verarbeiten. Am besten tun es noch die Kugel- und Kugelrohrmühlen mit Klopfwerk und intensiver Ventilation, am schlechtesten die Pendelmühlen mit feststehenden, seitlichen, sich schnell zusetzenden Sieben. Für die Zerkleinerung ist es also wünschenswert, daß das Phosphat trocken, am besten ganz wasserfrei, angeliefert wird. Die Leistungen der Mühlen sind dann auch groß, so gibt z. B. die Kentmühle von algierischen Phosphaten stündlich bis 5000 kg aufschließfertiges Mehl, und für dieses Material ist diese Mühle die geeignetste; leider benötigt sie eine besondere Siebanlage. In Benutzung sind außer den genannten Kugel- und Kugelrohrmühlen noch die Griffenmühle und die Mörsermühle von Neuß, die jede ihre besonderen Vorteile hat. — Eine Idealmühle ist eine solche, die die Siebung in sich hat, bzw. in der durch Luftseparation unausgesetzt Feines vom Groben getrennt wird, und die trockenes und feuchtes Material gleich gut verarbeitet.

Was den Phosphataufschluß anbetrifft, so hat sich in chemischer Beziehung gegen 1904 wenig geändert; man nimmt die Schwefelsäure in einer Konzentration von 54—56° Bé, je nach der physikalischen Beschaffenheit des Phosphats, und paßt ihre Mengen dem betr. Phosphat an. Die Phosphatmehlzuführung und -wagung erfolgt automatisch aus einem Sammelsilo heraus, das direkt von den Mühlen chargiert wird.

Die Kammerentleerung auf ein Transportband oder auf einen Transporteur hat sich be-