

kungszeit  $15,7^{\circ}$  nach Soxhlet, auf 50 ccm Milch.

5. Ein Tellerchen aus einer Puppenküchen-einrichtung mit einem Bleigehalt von 83,9% Blei, wurde eine halbe Stunde gekaut und der erzielte Speichel jeweils gesammelt. An Speichel wurde dabei produziert 35 g, welche 0,9 mg Blei aufgenommen hatten.

6. Auf das bei Versuch Nr. 5 genannte Tellerchen ließen wir ferner 35 g frischen Speichel vier Tage einwirken, wobei der letztere 2,8 mg Blei aufnahm. Bei den beiden letztgenannten Versuchen war der Speichel vor der Bleibestimmung nicht filtriert worden. (Vgl. die Versuche von Beythien welche in einwandfreier Weise dartun, daß es sich beim Speichel nicht um gelöstes Blei, sondern um kleine, durch das Kauen mechanisch abgegangene Bleipartikelchen handelte.)

Wir bemerken noch, daß sämtliche Versuche bei einer Temperatur von ca.  $20^{\circ}$  vorgenommen wurden. Wie aus den Versuchen hervorgeht, ist der Übergang von Blei in Speichel und die genannten Nahrungsmittel verhältnismäßig gering, namentlich wenn man noch berücksichtigt, daß die Einwirkung gegenüber den Verhältnissen im praktischen Leben eine außergewöhnlich lange war.

Es sei hier auch noch auf die Versuche von Sackur, über die Lösungstension des Bleies in den Legierungen, hingewiesen. (Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt, 1905, XXII, 187 ff.) Derselbe stellte fest, daß die Angreifbarkeit der Blei-Zinnlegierungen gegenüber verd. Säuren stetig mit dem Gehalt der Legierungen an Blei steigt. Durch verd. Säuren wird von der Legierung fast nur Blei und wenig Zinn gelöst, und das primär gelöste Blei sekundär durch Zinn wieder ausgefällt.

Nach Ansicht von Stockmeier und Forster sind derartige Kinderspielwaren nicht als Eß-, Koch- und Trinkgeschirre im Sinne des Reichsgesetzes vom 25. Juni 1887 anzusehen. Forster und Beythien verweisen noch auf Gutachten bzw. Versuche von Jeserich, Liebreich, Bischoff und Long, und ersterer spricht die Ansicht aus, daß die Polizeibehörden eine Verfolgung derartiger Spielwaren künftig nicht mehr aufnehmen werden.

Fränczel bemerkte, daß Vergiftungsscheinungen bei Kindern durch bleihaltige Kochgeschirre nur einmal beobachtet worden seien.

Fühlung weist darauf hin, daß das fragliche Reichsgesetz nach dieser Richtung eine wesentliche Lücke aufweise, die von zahlreichen Fa-

brikanten ausgenutzt werde. Wir sind mit ihm derselben Ansicht.

Für die Beurteilung derartiger Spielwaren kommt in erster Linie in Frage, ob sie beim bestimmungsgemäßen oder vorauszusehenden Gebrauch mit dem Munde in Berührung gebracht werden. Für Blasinstrumente trifft dies jedenfalls zu, und bei anderen Spielwaren kann und muß man je nach dem Alter der Kinder immerhin mit der Möglichkeit rechnen. In zweiter Linie fragt es sich dann, ob diese Gegenstände, wenn die erste Frage zu bejahen ist, alsdann geeignet sind, die menschliche Gesundheit zu beschädigen. (§ 12 des Nahrungsmittelgesetzes.) Die Beantwortung dieser Frage gehört jedoch in die Kompetenz des Arztes. Dessen Gutachten wird jeweils in solchen Fällen, wie aus den verschiedenen, sich häufig direkt widersprechenden, bisher zur Veröffentlichung gelangten Urteilen hervorgeht, für den Ausfall der Sache ausschlaggebend sein. Der Chemiker muß ihm aber hier die Unterlage für sein Gutachten bieten.

Nach den Versuchen der eingangs erwähnten Autoren und nach dem Resultat unserer eigenen Versuche ist vom chemischen Standpunkt aus zu sagen: Die Gefahr, daß beim bestimmungsgemäßen Gebrauch solcher Spielwaren erhebliche Mengen von Blei in den Organismus gelangen, ist keineswegs groß. Ein Teil der bei uns anhängigen Fälle der Beanstandung auf Grund des eingangs erwähnten Erlasses haben ihre Erledigung bereits durch freisprechende Urteile gefunden. — Immerhin wäre zu wünschen, daß der Bleigehalt solcher Kinderspielwaren, die bei bestimmungsgemäßem Gebrauch längere Zeit mit dem Munde in Berührung kommen, reichsrechtlich ebenfalls auf 10% festgesetzt würde, zumal solche Gegenstände sicher ebenso leicht, wenn auch nicht so billig, aus bleifreien oder bleifreien Legierungen hergestellt werden können.

### Berichtigung.

Die Saccharinfabrik A.-G. vorm. Fahrb erg, List & Comp. macht uns darauf aufmerksam, daß die von S. Stein in dieser Z. 21, S. 1065 (1908) in Betracht gezogene Behauptung Stoklasas, daß sich in den Verdauungssäften Enzyme bilden, deren Wirkung durch Genuß von Saccharin eingeschränkt werde, durch die Untersuchungen von Kohnheim (Zeitschr. f. physiol. Ch. 39, 336; Chem. Centralbl. 1903, II, 800) und F. Batelli (Chem. Centralbl. 75, 201, (1904)), widerlegt sei.

Red.

## Referate.

### II. 2. Metallurgie und Hüttenfach, Elektrometallurgie, Metall- bearbeitung.

**Karl Schiel.** Der moderne Kupolofen. (Stahl u. Eisen 28, 624—628. 29./4. 1908.)

Von einem guten modernen Kupolofen verlangt man schnelle, heiße Schmelzung mit geringem Abbrand und geringem Koksverbrauch. Man

unterscheidet Öfen mit weiten und solche mit engen Düsen. Verf. bespricht den Einfluß der Beschaffenheit des Koks auf die vollkommene Verbrennung, die verschiedenen Ansichten über die Pressung der Verbrennungsluft, die gute Ausnutzung der Verbrennungsgase, die Anordnung der Düsen und die Vor- und Nachteile des Vorherds.

Ditz.

**Carl Brisker.** Das Hochofendiagramm. (Stahl u. Eisen 28, 391—397. 18./3. 1908. Leoben.)

Verf. bespricht die Reduktionsvorgänge im Hochofen und die auf Grund der Untersuchungen von Bauer und Glässner, Scheerer und Langberg, Tunner und Richter u. a. konstruierten Hochofendiagramme. *Ditz.*

**B. Ischewsky. Neuer elektrischer Ofen zum Schmelzen von Eisen.** (Vortrag, gehalten in der Frühjahrsversammlung des Iron and Steel Institute am 14. und 15./5. in London; nach Chem.-Ztg. 32, 506—507. 23./5. 1908. Kiew.)

Das Material des Ofens besteht aus Tonerdesilicaten, Magnesia, Kalk usw., die im hoherhitzten Zustande zu Leitern zweiter Klasse werden. Der runde Ofen rotiert zwischen feststehenden Bürsten und arbeitet mit Gleichstrom von 250 Volt und 50—60 Amp. (12—15 Kw.), oder auch mit Drehstrom. Durch Vorwärmung mit einer Bunsenflamme und Beschickung mit Ätzkali, Äztnatron und Soda wird der Ofen leitend gemacht. Ist er in Rotglut gekommen, so werden Eisenabfälle und Roheisen eingeschmolzen. Die 24 dünnen Eisenblechelektroden sind in Abständen von je 23 mm angeordnet. Der weichste erschmolzene Stahl hatte eine Festigkeit von 56,8 kg/qmm bei einer Dehnung von 20%, ein anderer, durch Verschmelzen von Eisenspänen mit 1% Holzkohle gewonnen, 85,6 kg/qmm und 3% Dehnung. Der Ofen verursacht geringe Stromkosten, hat einen hohen Wirkungsgrad und sonstige Vorteile. Das erhaltene Produkt ist sehr homogen. *M. Sack.*

**B. Neumann. Neuer Weg zur Herstellung kohlenstoffärmerer Ferrolegerungen.** (Stahl u. Eisen 28, 356—360. 11./3. 1908. Darmstadt.)

Die Verbrennungswärme des Siliciums mit Sauerstoff (bezogen auf 16 kg O in Bindung) beträgt 98 000 Cal. für  $\frac{1}{2}$  (Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), während  $\frac{1}{3}$  (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 130,870 Cal., Ca.O = 131,500 Cal. Die Möglichkeit der Verwendung von Si für die Reduktion von Oxyden schwer schmelzbarer Metalle ist jetzt gegeben, da man 98—99%iges Si im elektrischen Ofen herstellen kann, und auch hochprozentiges Ferrosilicium in den Handel kommt. Verf. hat seine Versuche in der Weise ausgeführt, daß das Gemisch von Si bzw. Ferrosilicium und dem Oxyd in ein Bad hoherhitzter indifferenter Schlacke (bei 1300—1500°) eingetragen wurde; die Reaktion findet sofort statt und ist in wenigen Minuten beendet. Das reduzierte Metall tritt zunächst in Form kleinstter Kugelchen auf, die sich vereinigen und bei leichter schmelzenden Metallen und Legierungen sich am Boden des Ofens als Regulus sammeln. In einem Laboratoriumsofen Héroult scher Art mit zwei vertikalen Elektroden wurde zunächst ein Lichtbogen hergestellt, ein Gemisch von gebranntem Kalk und Tonerde (meist 150 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 100 CaO oder 100 + 100) eingeschmolzen, dann die Elektroden soweit wie möglich auseinandergezogen und in das leichtflüssige, überhitzte Bad (das Gemisch beginnt bei 1250—1300° zu schmelzen) das Reaktionsgemisch eingetragen. Als Reduktionsmittel wurde ein hochprozentiges Ferrosilicium mit 91,65% Si und 1,03% C verwendet. Das bei der Reaktion entstehende SiO<sub>2</sub> wird von dem geschmolzenen Kalk-Tonerdegemisch aufgenommen. Verf. hat Versuche mit Chromeisenstein und reinem Chromoxyd durchgeführt und erhielt Ferrochrom mit geringem Kohlenstoffgehalt (1—1,6%), aber relativ

hohem Si-Gehalt (3,7—8,6%). Chrommetall besitzt also eine besondere Neigung zur Siliciumaufnahme. Bei Versuchen mit Titanoxyd (Rutil) wurde ein Produkt mit 2,99% Fe und 20,37% Si erhalten. Bei der Reduktion von Wolframsäure wurde das W in Kugeln erhalten mit 4,97% Fe, 0,93% C und 2,26% Si, bei Verwendung von natürlichem, 75%igem Wolframit durchzog das abgeschiedene W die Schlacke in dünnen Adern und enthielt 97,5% W. Abgerösteter Molybdänglanz gab bei der Reduktion mit Si ein sehr sprödes Produkt mit 6,41% Fe, 0,64% C und 3,24% Si; wurde der Versuch direkt mit MoS<sub>2</sub> und Si durchgeführt, so wurde eine graue, stark nach H<sub>2</sub>S riechende Schlacke erhalten, unter welcher sich ein blasiger Klumpen eines grauen Metalls mit 2,87% Fe, 2,06% Si und 13,89% S befand. (*Die Verbindungswärme von Si und S ist sehr gering, sowohl absolut als auch im Vergleich zu der von Si und O. Möglicherweise dürfte die Entschwefelung bei größerem Si-Überschuß eine vollständigere sein.* D. Ref.) *Ditz.*

**Th. Geilenkirchen. Herstellung dichter Gässe durch desoxydierende Zuschläge.** (Stahl u. Eisen 28, 592—596. 22./4. 1908.)

Während die Desoxydation durch Ferromangan oder Ferrosilicium verhältnismäßig große Mengen dieser Stoffe beansprucht, sind in neuerer Zeit eine Anzahl desoxydierender Metalle in Anwendung gebracht worden, bei denen Zuschläge von 0,1% und weniger des desoxydierenden Metalls genügen, um die beabsichtigte Wirkung herbeizuführen. Wüst führte (1900) gelegentlich eines Vortrages als derartige Oxydationsmittel Al, Na und Mg an. Speziell die Verwendung von Magnesium zur Desoxydation von Gußeisen wird von der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron empfohlen. Schon die Zugabe von 0,05% Mg genügt, um die Bruchfestigkeit erheblich zu steigern. Die Verwendung von Calcium wird von Brandenburg in Lendersdorf und Wiens in Bitterfeld empfohlen. Für Gußeisen hat sich der Gebrauch von Ca-Al-Briketts am besten bewährt. Bringt man diese in das Metallbad, so tritt sofort unter lebhafter Flammenscheinung eine heftige Reaktion ein, und man erzielt ein außerordentlich dichtes Material. Die Menge des erforderlichen Ca beträgt etwa 0,06%, vermischt mit der gleichen Menge Al. Versuchsweise wurden von Moldenke (1907) auch Vanadiumzuschlags von 0,05% genügt, um verbranntem Gußeisen eine normale Beschaffenheit zu verleihen. Zuschläge von etwas größeren Mengen dieses Metalls verleihen dem Gußeisen äußerst hohe Festigkeitszahlen. Die Versuche sind noch nicht als abgeschlossen zu betrachten, indem die Wirkungsweise des Zuschlags noch nicht einwandfrei erklärt ist. *Ditz.*

**Verfahren zur Herstellung von schmiedbarem Eisen aus Roheisen mit hohem Silicium- und Phosphorgehalt mittels vereinigten basischen Windfrisch- und Herdfrischverfahrens.** (Nr. 198 953. Kl. 18b. Vom 21./7. 1907 ab. Dr. Otto Manez in Wiesbaden.)

**Patentansprüche.** 1. Verfahren zur Herstellung von schmiedbarem Eisen aus Roheisen mit mehr als

1 v. H. Silicium und mehr als 1 v. H. Phosphor mittels vereinigten basischen Windfrisch- und Herdfrischverfahrens, bei welchem das Roheisen zuerst in der basisch ausgekleideten Birne mit Zusätzen von basischen Körpern (wie Kalk, Eisenoxyden) in der Menge und Zusammensetzung verblasen wird, daß diese Zusätze mit der durch Oxydation des im Metallbade enthaltenen Siliciums entstehenden Kieselsäure eine leichtflüssige, stark saure Schlacke bilden, diese Schlacke unmittelbar nach geschehener Oxydation des Siliciums aus der Birne entfernt und darauf nach Zusatz von Kalk zur Oxydation des Phosphors geschritten wird, dadurch gekennzeichnet, daß man nach Abgießen der sauren Schlacke nur etwa zwei Drittel der Kalkmenge, welche erforderlich wäre, um den gesamten im Bade enthaltenen Phosphor in Form vierbasischen Kalkphosphats zu binden, zusetzt und nur so lange weiterbläst, bis der größte Teil des vorhandenen Phosphors oxydiert ist, worauf man nach Abgießen der entstandenen phosphorsäurereichen Schlacke das Metall in flüssigem Zustande in einen basisch ausgekleideten Herdfrischofen überführt und darin unter Anwendung von basischen Zusätzen weiter entphosphort, und es sodann in gewohnter Weise desoxydiert und rückkohlt.

2. Rückkohlung des nach Anspruch 1 bis zur Oxydation des größten Teiles des vorhandenen Phosphors vorgeblasenen Metalls mittels festen Kohlenstoffs zum Zwecke der Erniedrigung seiner Schmelztemperatur und Herbeiführung eines Kochvorganges während seiner Weiterbehandlung im Herdfrischofen. —

Zur Darstellung schmiedbaren Eisens aus Roh-eiseneinsätzen mit hohem Silicium- und Phosphorgehalt ist das Herdfrischverfahren wenig geeignet, weil das basische Herdfutter durch die sehr saure Schlacke schnell zerstört wird, und außerdem die wegen des hohen Siliciumgehaltes erforderlichen bedeutenden basischen Zuschläge die Schlackenmenge so vermehren, daß nur eine wegen ihres niederen Phosphorsäuregehaltes geringwertige Schlacke erhalten wird. Das zur Verbesserung vorgesetzte kombinierte Bessemerherdfrischverfahren, bei welchem zunächst in der sauer ausgekleideten Birne vorgeblasen wird, und das entsilicierte Roheisen im basischen Herdfrischofen entkohlt und entphosphort wird, verhindert zwar die Zerstörung des basischen Futters, ergibt aber auch keine Schlacke von hohem Phosphorsäuregehalt, weil zur Entkohlung und Entphosphorung, sowie zur möglichsten Abkürzung der Behandlung im Herdfrischofen bedeutende Zuschläge von oxydierenden Körpern nötig sind. Diese Nachteile werden bei vorliegendem Verfahren vermieden. *Kn.*

**E. Heyn und O. Bauer. Über den Angriff des Eisens durch Wasser und wässerige Lösungen. (Mitt. v. Materialprüfungsamt 26, 1—104 [1908]. Groß-Lichterfelde-West.)**

Diese grundlegende, inhaltreiche Arbeit soll die Verhältnisse genau festlegen, die beim Rostangriff des Eisens Einwirkung ausüben können. Von der ausführlichen Veröffentlichung (104 Seiten), welcher zahlreiche Tabellen und Kurvenzeichnungen angefügt sind, können hier nur die wichtigsten Resultate erwähnt werden.

#### A. Einfluß von Sauerstoff und

Kohlensäure auf den Rostangriff des Eisens durch Wasser und wässerige Lösungen. Gegenwart von freiem Sauerstoff ist notwendige Voraussetzung für den Rostangriff, Gegenwart von Kohlensäure dagegen nicht erforderlich. Die Art der Sauerstoff-(Luft-)zufuhr ist von wesentlichem Einfluß auf die Stärke des Angriffs, und letzterer wächst mit dem Partialdruck des Sauerstoffs in dem über dem Wasser stehenden Gasraum. Reine Kohlensäure wirkt nur lösend unter Wasserstoffentwicklung. Durch Einhängen von Holzkohle wird der Angriff auf den 5. Teil herabgesetzt. Wasserstoffsuperoxyd gibt keine beträchtliche Zunahme der Reaktion. Besteht die Atmosphäre aus Leuchtgas, so vermindert sich der Angriff auf die Hälfte.

B. Einfluß der Berührung des Eisens mit anderen Metallen auf den Rostangriff durch Wasser und wässerige Lösungen. Bei Berührung mit einem weniger edlen Metall wird der Angriff vermindert, der des anderen Metalls beschleunigt. Ein edleres Metall gibt die entgegengesetzte Wirkung. Flußeisen zeigte sich edler als Gußeisen, überhitztes Flußeisen edler als nicht überhitztes. Berührung mit Messing gibt keine deutliche Wirkung. Zusatz von Glycerin drückt den Angriff herab.

C. Vergleich einiger Eisensorten bezüglich des Rostangriffs durch Wasser. Mangan- (bis 3,08%) und Phosphorgehalt (bis 3,38%) bedingen unwesentliche Einflüsse. Der Unterschied des Verhaltens von Flußeisen, Schweißeisen und Gußeisen ist, wenn überhaupt vorhanden, sehr gering. Dagegen wurden die Verhältniszahlen des Angriffs dieser Sorten durch verdünnte Schwefelsäure zu 1:2:100 ermittelt.

D. Vergleichende Versuche über das Angriffsvermögen verschiedener Flüssigkeiten gegenüber Eisen bei Zimmerwärme. Verdünnte Lösungen greifen schwächer an als destilliertes Wasser; bei steigender Konzentration nimmt der Angriff meist zu und erreicht ein Maximum bei der „kritischen Konzentration.“ (Diejenige Lösung, welche letzterer entspricht, wird „kritische Lösung“ genannt.) Ge-wisse Lösungen geben jedoch kein Maximum. Alkalische Lösungen sind erst bei höheren Konzentrationen Schutzmittel gegenüber dem Rostangriff, entgegen der herrschenden Anschauung. Ebenso wurde im Gegensatz zu einer weitverbreiteten Ansicht gefunden, daß Lösungen von Alkalichloriden und -sulfaten weniger angreifen als destilliertes Wasser. Kritische Lösungen von Ammoniumsalzen (und die den kritischen Lösungen naheliegenden) greifen sehr stark an. Ammoniumnitrat und -phosphat bewirken auch Angriff bei Abwesenheit freien Sauerstoffs in der Lösung. Die kritische Lösung des letzteren Salzes macht jedoch hiervon eine Ausnahme. Lösungen ohne kritische Konzentration zeigen bei gesteigertem Zusatz des gelösten Stoffs zum destillierten Wasser sofort Abnahme des Angriffs. Diese Abnahme kann so bedeutend sein, daß von einer bestimmten Konzentration ab das Eisen völlig blank bleibt. („Schwellenkonzentration“, „Schwellenlösung“).

Die besten Schutzmittel gegen das Rosten sind Chromsäure und Kaliumchromate. In anderer Weise und weniger schützend wirken Boraxlösungen. Wahrscheinlich ist der Angriff bei Lösungen ohne Schwellenkonzentration hauptsächlich von der Menge des gelösten Sauerstoffs abhängig, bei Lösungen mit Schwellenkonzentration machen sich dagegen noch andere Einflüsse geltend.

Versuche mit Portlandzement ergaben, daß im Abbinden begriffener Zement das Rosten im darüberstehenden Wasser unterdrückt. Völlig gebundener Zement besitzt diese Fähigkeit nicht.

E. Elektrisches Spannungsfälle zwischen Eisen und verschiedenen Flüssigkeiten. Vgl. Original.

Bucky.

N. Tschischewski. Stickstoff im Eisen. (Stahl u. Eisen 28, 397—399. 18./3. 1908. Kiew.)

Nach Beschreibung der angewendeten analytischen Methoden (titrimetrische und colorimetrische) werden die ermittelten Stickstoffgehalte in einer großen Anzahl untersuchter Eisensorten angegeben. Das colorimetrische Verfahren gibt höhere Werte. Dies wird darauf zurückgeführt, daß der Stickstoff des Stahls und besonders des Roheisens Verbindungen mit den sich beim Lösen in Säuren bildenden Kohlenwasserstoffen eingeht und Amine bildet. 0,002 bis 0,003% N üben auf die Qualität des Roheisens keinen Einfluß aus. Beim Bessemerstahl konnten größere Mengen N (0,0135 und 0,0153%) festgestellt werden. Der Stickstoff wird bei der Darstellung des Eisens aus der Luft aufgenommen. Verf. regt an, Versuche im Betriebe durchzuführen über den Einfluß verschiedener langer Schmelzdauer und hoher Temperaturen auf den Stickstoffgehalt und über die Wirkung verschiedener Reagenzien, wie z. B. Titan auf stickstoffhaltiges Eisen.

Ditz.

Kinder. Über den Einfluß der das Eisen begleitenden fremden Metalle auf die Eisentitration nach C. Reinhardt. (Bericht der Chemikerkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute. Stahl u. Eisen 28, 508—513. 8./4. 1908.)

Es wurde der Einfluß der in den Eisenerzen neben dem Eisen in Betracht kommenden anderen Metalle auf die Eisentitration mit Permanganat nach der Methode von C. Reinhardt untersucht. In den Bereich der Untersuchungen wurden Cu, As, Cr, Ni, Co, Ti, Pb und Sb gezogen. Versuche von Corleis, Schäfer, Philips und Kinder zeigten, daß selbst ein Kupferzusatz von 10% auf das Resultat ohne Einfluß ist. Ebenso ist ein Zusatz von arseniger Säure ohne Einfluß auf die Resultate, wenn die Lösung vor der Eisentitration mit  $\text{KClO}_3$  oxydiert wird. Auch Chrom wirkt nicht störend, nach Schüphaus selbst nicht ein Cr-Gehalt bis über 12%. Ni, Co, Ti, Pb sind nach den übereinstimmenden Angaben der Kommissionsmitglieder ohne Einfluß auf das Resultat der Eisentitration mit Permanganat. Ausnahmsweise kommt auch Antimon in Eisenerzen vor, wenn auch nur in sehr geringen Mengen (0,1—0,2%). Dieses beeinflußt die Eisentitration nach Reinhardt, indem die Oxydation von  $\text{SbCl}_3$  zu  $\text{SbCl}_5$  Permanganat verbraucht. In den weitaus meisten Fällen braucht jedoch auf Sb keine Rücksicht genommen zu werden. Die Reinhardt'sche Eisentitrationsmethode kann

wegen ihrer Einfachheit und ihrer fast allgemeinen Anwendbarkeit als die anderen bekannten Methoden an Gebrauchsfähigkeit weit überlegene bezeichnet werden.

Ditz.

P. Weiller. Über das Huntington-Heberlein-Verfahren. (Chem.-Ztg. 32, 342—343. 1./4. 1908.)

Nach Ansicht des Verf. liegt kaum ein Grund dafür vor, bei dem Huntington-Heberlein-schen Verfahren die intermediäre Bildung von Superoxyden oder Plumbaten anzunehmen. Eine zwanglose Erklärung des Verfahrens läßt sich nach dem Verf. durch folgende Reaktionen geben:

1.  $\text{PbS} + 4\text{O} = \text{PbSO}_4$ ,
2.  $\text{PbS} + 3\text{O} = \text{PbO} + \text{SO}_2$ ,
3.  $\text{PbS} + \text{CaO} = \text{CaS} + \text{PbO}$ ,
4.  $\text{CaS} + \text{PbSO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{PbS}$ .

Die Reaktionen nach 1. und 2. sind bekannt; ebenso ist Reaktion 4. von Doeltz und Graumann (Metallurgie 3, 406 [1905]; diese Z. 20, 282 [1907]) nachgewiesen worden. Verf. versucht die Reaktion 3. in der Weise nachzuweisen, daß er ein Gemisch von PbS, CaO und Kohle im Stickstoffstrom erhitzt und im gebildeten Reaktionsprodukt den durch  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  frei werdenden  $\text{H}_2\text{S}$  aus dem mit HCl frei werdenden Gesamtsulfidschwefel bestimmt. Es wurden dabei bei 14,2% Gesamtschwefel 6,9% Schwefel (aus CaS) gefunden. Dieser Versuch machte nach Ansicht des Verf. die fragliche Reaktion sehr wahrscheinlich, wenn auch ein vollgültiger Beweis dadurch noch nicht erbracht ist. (Dieser letztere Ansicht schließt sich auch Ref. a.n.)

Ditz.

**Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von reinen, dichten und gleichförmigen Bleiniederschlägen.** (Nr. 198 288. Kl. 40c. Vom 2./4. 1902 ab. A. son Gardner Betts in Lansingburg, V. St. A.)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von reinen, dichten und gleichförmigen Bleiniederschlägen aus Lösungen von Bleisalzen starker, nichtoxydierender Säuren, welche leichtlösliche Bleisalze zu bilden vermögen und eine beträchtliche höhere elektrische Leitfähigkeit als die Essigsäure besitzen, in Gegenwart eines Überschusses an freier Säure, dadurch gekennzeichnet, daß der zu elektrolysierten Flüssigkeit ein Reduktionsmittel zugesetzt wird, zu dem Zwecke, die Krystallisation des ausgeschiedenen Bleies zu verhindern und dadurch einen dem Walzblei an Dichte nahezu gleichkommenden Bleiniederschlag zu erzielen.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyten Gelatine als Reduktionsmittel zugesetzt wird. —

Das gewonnene Blei hat im wesentlichen dieselbe Dichte und Gleichförmigkeit wie gegossenes Blei (spez. Gew. 11,3). Als für die Bildung des Elektrolyten besonders geeignet haben sich die Bleisalze von fluorhaltigen Säuren, insbesondere der Kieselflußsäure, erwiesen, welche im Elektrolyten in Gegenwart von freier Säure benutzt werden. Außerdem lassen sich Sulfosäuren der Fett- und der aromatischen Reihe und Borflußsäure mit Vorteil benutzen. Als Reduktionsmittel sind die Phenole und phenolartigen Körper der aromatischen Reihe, ferner Ameisensäure, Hydrochinon und schweflige

Säure gut verwendbar. Für die Elektrolyse wird eine Stromdichte von 1—2 Amp. pro qdm Kathodenfläche und eine Spannung von 0,15—0,35 Volt benutzt. Bei höheren Stromdichten wird das Blei härter und größer, nimmt eine weißere Farbe und Silberglanz an. Ein Niederschlag, welcher bei einer Stromdichte von 4 Amp. pro qdm gewonnen war, zeigte ein spez. Gew. von 11,276. W.

**Verfahren zur Gewinnung von Elektrolytkupfer aus oxydischen Erzen oder kupferoxydhaltigen Zwischenerzeugnissen.** (Nr. 199 258. Kl. 40c. Vom 30./5. 1907 ab. Siemens & Halske, A.-G. in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Gewinnung von Elektrolytkupfer aus oxydischen Erzen oder kupferoxydhaltigen Materialien, gekennzeichnet durch die gleichzeitige Verwendung von aus dem Rohmaterial erschmolzenen Anoden, stark rotierenden Kathoden und schwefliger Säure in dem aus Kupferlaugen z. B. ärmerer Erze bestehenden Elektrolyten. —

Durch das Verfahren wird die Raffination des Kupfersteins mit der unmittelbaren Gewinnung des Kupfers aus dem Erz zu einem Prozeß vereinigt. An der Anode werden Kupfer und Eisen gelöst, an der Kathode wird nur Kupfer ausgeschieden, so daß schließlich alles Kupfer im Elektrolyten durch Eisen ersetzt ist, worauf frische, gleichfalls durch Auslaugung von Erz erhaltene Lösung eingeführt wird. Die zugesetzte schweflige Säure wirkt als Depolarisationsmittel und gibt außerdem dem Elektrolyten den erforderlichen Gehalt an freier Säure. Man erhält das Kupfer in chemisch reinem, kompaktem Zustand. Das Verfahren hat außerdem den Vorzug, daß die sonst bei der elektrolytischen Abscheidung des ausgelaugten Kupfers notwendigen teuren unlöslichen Anoden nicht erforderlich sind. Kn.

**F. Mattonet. Elektrisches Verschmelzen von Zinnerzen.** (Metallurgie 5, 186—191. 22./3. 1908. Aachen.)

Zweck der vorliegenden Untersuchung war, das reduzierende Verschmelzen der Zinnerze unter Zusatz von Kohle mit elektrisch erzeugter Wärme aufzuklären. Für die Versuche wurde ein Erz von der folgenden Zusammensetzung verwendet: 50,30% Sn, 7,62% Fe, 0,44% Cu, 0,18% Bi, 3,34% Zn, 1,90% Pb, 11,42% SiO<sub>2</sub>, 1,66% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,14% CaO, 6,66% S. Der Rest bestand aus O. Der Schwefel wurde in dem Erze an die ihm am nächsten verwandten Metalle, Cu und Fe, gebunden angenommen. Aus den Versuchsresultaten ist zu ersehen, daß zum elektrischen Verschmelzen von Zinnerzen sich am besten eine Singulosilicatschlacke eignet, unter Zusatz eines Gemisches von drei Teilen Soda auf vier Teile Kalk. Um den Schwefel aus dem Regulus fernzuhalten, ist ein Abrösten des Erzes nicht zu umgehen. Der wesentlichste Vorteil, den das elektrische Verschmelzen von Zinnerz vor den bisherigen Schacht- und Flammofenbetrieben besitzt, ist der, daß die Schlacke viel weniger Zinn als Silicat und gar kein metallisches Zinn, in Form von Körnern eingeschlossen enthält. Der Zinngehalt derselben bewegt sich zwischen 1 und 1,5%, was einem Verlust von rund 1% entspricht. Ein weiterer Vorteil des elektrischen Verschmelzens ist der, daß man bei dem geringen Zinngehalt der Schlacke das ganze Zinn in einer Schmelzoperation ausbringen kann, und so die langwierigen Arbeiten des Schlackenschmelzens

fortfallen. Ein Nachteil beim elektrischen Verschmelzen besteht in den durch Verflüchtigung und Verstauben eintretenden Verlusten. Ferner ist das beim elektrischen Betriebe erschmolzene Rohmetall stärker verunreinigt, als das bei den bisherigen Verfahren gewonnene. Zum Schlusse werden Vorschläge zur Reinigung des im elektrischen Ofen gewonnenen Zinns angegeben. Ditz.

**Verfahren zur Gewinnung von reinen und dichten Zinnniederschlägen durch Elektrolyse einer Alkalisulfostannatlösung.** (Nr. 198 289. Kl. 40c. Vom 24./12. 1905 ab. Dr. Bernhard Neumann in Darmstadt.)

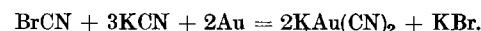
**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Gewinnung von reinen und dichten Zinnniederschlägen durch Elektrolyse einer Alkalisulfostannatlösung bei mindestens 70°, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt freies Alkali enthält.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 unter Verwendung zinnhaltiger Anoden, dadurch gekennzeichnet, daß zu Beginn der Elektrolyse der Elektrolyt aus einer freies Alkali enthaltenden Alkalisulfidlösung besteht. —

Durch das Verfahren wird die Ausscheidung des Zinns in Schwammform vermieden und ein blei- und eisenfreies Zinn gewonnen. Bei Temperaturen unter 70° würde das Zinn als loses, schwarzes Pulver ausgeschieden werden. Der Zusatz von freiem Alkali hat den Erfolg, daß die Leitfähigkeit verbessert und somit der Stromaufwand vermindert wird. Man kann wesentlich höhere Stromdichten verwenden. An der Anode treten keine Schwefelausscheidungen auf, und die Anode wird sehr gleichmäßig angegriffen, so daß nur ein geringer Abfall eintritt. Kn.

**C. Göpner. Bromcyanalauung der Golderze.** (Nach einem Artikel in den „Proceedings des Australasian Institute of Mining Engineers, Juni 1907, von E. W. Nardin.“) (Metallurgie 5, 178 bis 183. 22./3. 1908.)

Das Bromcyanverfahren zur Extraktion des Goldes aus seinen Erzen wurde von Nardin, der verschiedene Abänderungen des Prozesses auf der Hannans-Star-Anlage eingeführt hatte, näher beschrieben. Das entsprechend zerkleinerte Erz wird in Rührbottichen nach Vorbehandlung mit KCN mit einer Bromcyanlauge behandelt. Die Bromcyanlösung wird hergestellt nach: 2KBr + KBrO<sub>3</sub> + 3KCN + 3H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 3BrCN + 3K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 3H<sub>2</sub>O. Ihre Einwirkung auf den Inhalt des Rührbottichs erfolgt nach:



Zwecks Bestimmung des Gehaltes der hergestellten Bromcyanlösungen wird das aus KJ freigemachte J mittels Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> titriert. Es werden die Resultate von Untersuchungen angegeben, welche den günstigsten Alkalinitätsgrad für die Bromcyanbehandlung feststellen sollten, ferner über die Einwirkung von BrCN auf FeS<sub>2</sub> und metallisches Eisen. Sowohl FeS<sub>2</sub> als auch metallisches Fe zersetzen Bromcyan. Dieses scheint mehr dadurch zu wirken, daß es die FeS<sub>2</sub>-Hülle von dem Golde entfernt, als daß es das Gold wirklich löst. Wahrscheinlich wird ein großer Teil des Bromcyans durch das feinverteilte metallische Eisen zerstört, ohne daß dadurch irgend ein Vorteil, ein Freimachen oder Ablösen des Goldes

in Betracht kommt. Beim Zusatz von Kalk zu den Laugen nach der Bromcyanbehandlung wird ein Teil des gelösten Goldes wieder niedergeschlagen, wofür eine richtige Erklärung noch aussteht. Auf Grund dieser Untersuchungen wurden gewisse Verbesserungen des Verfahrens vorgeschlagen bzw. eingeführt. Schließlich wird noch kurz das technische Verfahren zur Darstellung von BrCN aus Bromiden, Bromaten, Cyaniden und  $H_2SO_4$  besprochen.

Ditz.

## II. 3. Anorganisch-chemische Präparate u. Großindustrie (Mineralfarben).

### Wiedergewinnung nitroser Gase in Form von Salpetersäure. (Uhlands Wochenschrift für Industrie u. Technik 22, 10—13.)

Überall dort, wo große Mengen Salpetersäure verarbeitet werden, z. B. in der Sprengstoffindustrie bildet das durch die Temperatursteigerung bei der chemischen Reaktion veranlaßte Freiwerden nitroser Gase eine große Verlustquelle. Diese Gase, welche zumeist aus Stickoxyd NO, und Stickstoffperoxyd  $N_2O_4$ , bestehen, lassen sich in Form von Salpetersäure für den Betrieb wiedergewinnen, wenn man folgende Reaktionen ausnutzt.

1. Die Bildung von Stickstoffperoxyd durch Oxydation des Stickoxyds durch den Sauerstoff der Luft.  $2NO + 2O = N_2O_4$ .

2. Bildung von Salpetersäure und salpetriger Säure durch Einwirkung von Wasser auf Stickstoffperoxyd  $N_2O_4 + H_2O = HNO_2 + HNO_3$ .

3. Bildung von Salpetersäure durch Oxydation der salpetrigen Säure durch den Luftsauerstoff  $HNO_2 + O = HNO_3$ .

Die erste dieser Reaktionen ist umkehrbar, d. h. bei genügend hoher Temperatur zersetzt sich  $N_2O_4$  in  $2NO + O_2$  und bei etwa  $500^\circ$  zersetzt sich alles Peroxyd in der angegebenen Weise. Da nun auch bei der Bildung von Peroxyd nach Gleichung 1 Wärme frei wird, so gelangt man zu je besseren Resultaten, je niedriger die Temperatur der aufeinander wirkenden Verbindungen ist. Im weiteren handelt es sich darum, möglichst viele Berührungs-punkte zwischen den Reaktionsflüssigkeiten einerseits und den Gasen andererseits zu schaffen. Man läßt daher die Verbindungen nach dem Gegenstrom-prinzip in möglichst feiner Verteilung aufeinander wirken. Die stickstoffreichen Gase werden auf das mit Salpetersäure am meisten angereicherte Wasser und auf die am wenigsten wässrige Salpetersäure treffen, während die Gase, denen die meisten Stickstoffverbindungen entzogen sind, mit reinem Wasser in Berührung kommen.

In der Abhandlung ist nun eine Wiedergewinnungsanlage beschrieben und durch Zeichnungen veranschaulicht, mit Hilfe deren man 1500 kg Salpetersäure von  $36\text{--}40^\circ$  Bé. in einem Arbeits-gange von 24 Stunden unter Ausnutzung der angegebenen Reaktionen wiedergewinnen kann. Cl.

### Vorrichtung zur Ausführung von Gasreaktionen in der Hochspannungsflamme. (Nr. 198 241. Kl. 12h. Vom 15./1. 1907 ab. Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H. in Gelsenkirchen.)

Patentansprüche: 1. Vorrichtung zur Ausführung von

Gasreaktionen in der Hochspannungsflamme mit Elektroden, die einen solchen Abstand besitzen, daß sie den Gasstrom weder ablenken noch stören, gekennzeichnet durch verschiebbare, in den Zwi-schenraum zwischen den Hauptelektroden hin-reichende Zündungselektroden von messerartiger Form, die dem Gasstrom kein Hindernis entgegen-setzen.

2. Abänderung der Vorrichtung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch verschiebbare Zündungs-elektroden von Nadelform. —

Es werden Nadeln oder sehr dünne Schneiden aus leitendem, widerstandsfähigem Material benutzt, die in Verbindung mit den Elektroden stehen und mit ihren Spitzen einander beliebig durch eine ge-eignete Stellvorrichtung genähert werden können. Ihre Form muß so gewählt werden, daß der Gas-strom weder zu sehr abgelenkt noch zerstäubt wird.

W.

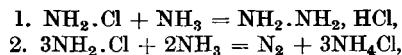
### Verfahren zur Darstellung von Hydrazin. (Nr. 198 307. Kl. 12g. Vom 7./6. 1907 ab. Zusatz zum Patente 192 783 vom 23./11. 1906<sup>1)</sup>. Dr.

F. R a s c h i g in Ludwigshafen a. Rh.)

Patentansprüche: 1. Abänderung des durch Patent 192 783 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Hydrazin, darin bestehend, daß man einen noch größeren Überschuß an Ammoniak, als nach dem Verfahren des Hauptpatentes vorgesehen ist, in der Kälte auf Monochloramin bzw. unterchlorig-saure Salze einwirken läßt.

2. Ausführungsform des durch das Hauptpatent und des im Anspruch 1 geschützten Verfahrens, da-durch gekennzeichnet, daß man die betreffenden Komponenten in Gegenwart solcher Mittel aufein-ander einwirken läßt, welche die Viscosität der Reaktionslösungen erhöhen. —

Das Verfahren beruht darauf, daß von den bei-den Reaktionen,



die zwischen dem zunächst gebildeten Monochlor-amin und dem Ammoniak eintreten können, die zweite durch den Zusatz der die Viscosität erhöhenden Körper verlangsamt wird. Der Ammoniak-überschuß ermöglicht die Durchführung bereits bei gewöhnlicher Temperatur. Wenn man außerdem noch nach dem Hauptpatent unter Erwärmung arbeitet, so wird gleichzeitig die erste Reaktion beschleunigt und die Ausbeute schon bei Verwendung geringerer Ammoniaküberschüsse ver-bessert. Als Zusatz können Zuckerarten und Eiweiß-körper dienen, ferner auch Formaldehyd, der durch das bei der Bildung von Monochloramin ent-stehende Alkali in zuckerartige Körper übergeführt wird.

Kn.

### Verfahren zur Herstellung von Chlor nach dem Deaconprozeß. (Nr. 197 955. Kl. 12i. Vom 3./6. 1906 ab. Dr. Otto Dieffenbach in Darmstadt.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Chlor nach dem Deaconprozeß, dadurch gekenn-zeichnet, daß man als Kontaktsubstanzen an Stelle der einfachen Chlorverbindungen des Kupfers deren Doppelverbindungen oder Gemenge mit Chlor-

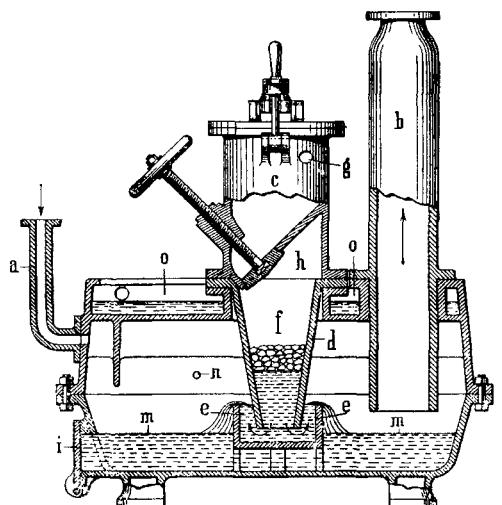
<sup>1)</sup> Diese Z. 21, 798 (1908).

natrium oder anderen Chloriden verwendet, zum Zwecke, die Flüchtigkeit der Kupfersalze zu vermindern. —

Besonders geeignet ist das Doppelsalz Kupferchlorid-Chlornatrium. Es entläßt ebenso wie das reine Kupferchlorid beim Erhitzen auf höhere Temperaturen die Hälfte des an Kupfer gebundenen Chlors und geht in das entsprechende Chlorürdoppelsalz über. Das letztere kann im Tiegel bis 550°, im Gasstrom bis 510° erhitzen werden, ohne daß eine Verflüchtigung wahrzunehmen ist. Durch die Verwendung dieses Doppelsalzes ist es möglich, bei dem bisherigen Temperaturmaximum ohne Verluste an Kupfersalz zu arbeiten, so daß die Leistungsfähigkeit der Apparate konstant bleibt. W.

**Ofen zum Verbrennen bzw. Schmelzen von Schwefel und sich ähnlich verhaltendem Material.** (Nr. 196 371. Kl. 12i. Vom 16./6. 1907 ab. Sachsenburger Aktien-Maschinenfabrik und Eisengießerei in Sachsenburg-Heldrungen, Thür.)

**Patentansprüche:** 1. Ofen zum Verbrennen bzw. Schmelzen von Schwefel und sich ähnlich verhaltendem Material, dadurch gekennzeichnet, daß in beliebiger Anzahl angeordnete, erforderlichenfalls gekühlte Nachfüllöffnungen mit derart tief bis in den unteren Teil des Ofens sich erstreckenden Rohrängen verschen sind, daß im unteren Teile der Rohrängen eine das nachgefüllte Material von dem Ofeninhalt trennende Schicht von geschmolzenem Material erhalten werden kann.



2. Eine Ausführungsform des Ofens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das untere offene Ende des zum Nachfüllen dienenden Rohränges in einen offenen, zweckmäßig in einiger Entfernung vom Boden des Ofens angeordneten Behälter hineinragt.

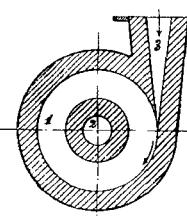
3. Ausführungsform des Ofens nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachfüllöffnungen oder die Rohränges mit einer Druckgasleitung in Verbindung stehen, um mit Hilfe eines geeigneten Druckgases das Einströmen des schmelzenden Materials in den im Ofen befindlichen Behälter und von dort in den Ofen selber zu unterstützen. —

Das Verfahren vermeidet das Zusammenbacken des Materials, und die daraus sich ergebenden Mißstände, wie Verstopfen des Zuführungsventils und der Verschlußvorrichtungen, die sich daraus ergebenden Undichtigkeiten usw. W.

#### Verfahren zur Darstellung von Schwefel aus schwefriger Säure mittels Kohlenoxyd.

(Nr. 196 604. Kl. 12i. Vom 4./9. 1904 ab. Société Anonyme Métallurgique „Procédé de la val“ in Brüssel.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Schwefel aus schwefriger Säure, bzw. aus einer schwefligen Säure enthaltenden Gasmischung durch Einwirkung von Kohlenoxyd, dadurch gekennzeichnet, daß die in einen runden Ofenraum zentral eingeführte schweflige Säure durch tangential eingeführtes Kohlenoxydgas bzw. ein zu seiner Erzeugung erforderliches Gemisch von Brennstoff und Luft in Um-



drehung versetzt und hierdurch mit diesem innig gemischt wird. —

In den zylindrischen oder konischen Ofenraum wird die schweflige Säure durch den Einlaß 2 eingeführt. Durch die tangential angeordnete Spalte 3 werden Luft und die zur Bildung von Kohlenoxyd erforderliche Menge Kohle eingeführt. Während der Mischung der Gase findet die Bildung von Kohlensäure und freiem Schwefel statt. Durch einen im oberen Teil des Ofens befindlichen Auslaß entweichen die Kohlensäure und die Schwefeldämpfe, worauf diese in geeigneter Weise verdichtet werden. W.

**Zusammenfassung der Arbeiten der Kommission zum vergleichenden Studium der Malereien mit Zink- und Bleiweiß.** (Bll. Soc. d'encour. 107, 516—522. April 1908.)

Die in Verbindung mit dem Pasteurischen Institut stehende Kommission hatte die Frage zu entscheiden, ob das Bleiweiß als Malerfarbe ersetzbar ist. Auf Grund fünfjähriger Erfahrung und vergleichender Untersuchungen mit Zink- und Bleiweiß hinsichtlich Deckkraft, Trockenfähigkeit in Anstrichen usw. wurde festgestellt, daß sich beide als Farben gleich verhalten, und daß es daher nicht möglich ist, sich zugunsten des einen oder anderen zu entscheiden. Die Kommission glaubt daher, daß vom technischen Standpunkte aus dem Ersatz des Bleiweißes durch Zinkweiß nichts im Wege steht, und daß vom hygienischen Standpunkte aus dieser Ersatz wünschenswert ist. C. Mai.

**J. F. Saher. Über die Prüfung der Mennige.** (Chem.-Ztg. 32, 6, 63 [1908].)

Für die Bestimmung der unlöslichen Verunreinigungen von Mennigen mittels Salpetersäure ist Formaldehyd als Reduktionsmittel des Bleisuperoxyds am geeignetsten. Zucker, Oxalsäure, Alkohol und Milchsäure geben zur Bildung schwerlöslichen Bleioxalats Veranlassung. Wasserstoffsuperoxyd, falls genügend rein, kann ebenfalls empfohlen werden. Die freie Salpetersäure muß in allen Fällen durch Abdampfen völlig entfernt werden, da sonst Bleisulfat in beträchtlicher Menge gelöst wird.

Herrmann.

**W. Muthmann und H. Heramhof. Untersuchungen über Porzellanfarben.** (Liebigs Ann. d. Chem. 355, 144 [1907].)

Verf. untersuchten zunächst die seltenen Erden auf ihre Verwendbarkeit als Scharfffeuerfarben für Hartporzellan. Die Oxyde der Metalle ließen sich wegen ihres hohen Schmelzpunktes nicht einbrennen. Vorzügliche Resultate wurden aber mit den Phosphaten erhalten. Neodymophosphat liefert sehr zarte, rosenrote Fleischtöne, Praseodymophosphat ein Lauchgrün; Didymophosphat, wesentlich billiger, liefert einen dem Neodymophosphat sehr ähnlichen Farbenton. Im Anschluß daran wurde eine Anzahl anderer Metallphosphate untersucht und Eisen, Kobalt und Chromisalz brauchbar gefunden. Ein Vorzug des Kobaltphosphats vor Oxyd und Smalte liegt in der Schwierschmelzbarkeit, so daß es wesentlich schärfere Figurenänder gibt. Schließlich wurde das Verhalten der Kieseläsäure zu Phosphaten, speziell zu Kobaltphosphat bei hoher Temperatur untersucht und die mit Titanaten, Wolframataten und Molybdaten des Eisens, Cers, Mangans, Neodyms erhältlichen Scharfffeuerfarben festgestellt.

Herrmann.

## II. 12. Zuckerindustrie.

**A. Schrohe. Episoden aus der Zeit der Einführung der Rübenzuckerindustrie. Eine Lehrfabrik im Großherzogtum Frankfurt.** (Z. Ver. d. Rübenzuckerind. 58, 1—17. Januar 1908.)

Verf. macht interessante, für die Geschichte der deutschen Zuckerindustrie wertvolle Mitteilungen, welche aus Aktenstücken des Königlichen Kreisarchivs Würzburg stammen. pr.

**A. Herzfeld. Die Ursachen der schlechten Haltbarkeit der Rüben in der Kampagne 1907/08.** (D. Zucker-Ind. 33, 390—391. 31./3. [24/4.] 1908.) Berlin.)

Die Rüben zeigten Trockenfäule, einen besonders hohen Invertzuckergehalt und waren außerordentlich welk. Die Ursachen sind in der Beschaffenheit des Bodens zu suchen, und zwar in der Chilesalpeterkopfdüngung, welche beschränkt werden muß, ev. unter zeitweisem Ersatz durch andere Salze, in erster Linie Kochsalz. Es wäre ferner zweckmäßig, die welken Rüben vor dem Schnitzeln aufzuquellen, um sie leichter verarbeitbar zu machen. pr.

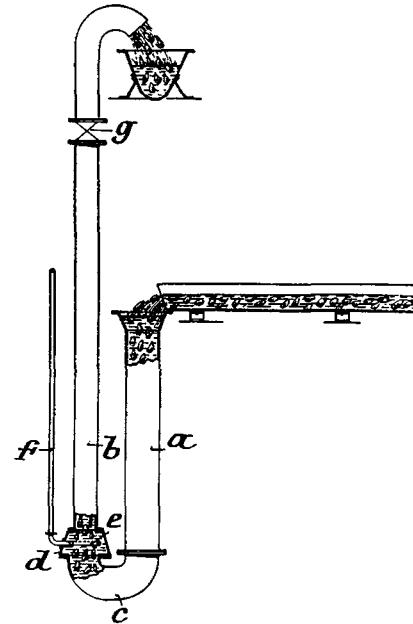
**J. Weisberg. Über eine in den verdorbenen Rüben aufgefundene linksdrehende Substanz.** (Bll. Soc. chim., 4. Serie, t. III—IV, Nr. 10, 601—604. 20./5. 1908. Paris.)

Verf. hat gefrorene und wieder aufgetauten, sowie mehr oder weniger verfaulthe Rüben gepreßt, den Preßsaft mit Bleiessig gefällt, den Niederschlag ausgewaschen und mit Oxalsäure bzw. Aluminiumsulfat zersetzt. Die so resultierende klare Lösung enthält eine linksdrehende Substanz, die sowohl durch Bleiessig wie durch Kalkmilch fällbar ist, reduziert nicht Fehling'sche Lösung, geht jedoch bei längerem Kochen mit Salz- oder Schwefelsäure durch Bildung von Arabinose und Galaktose in eine rechtsdrehende, stark reduzierend wirkende Lösung über. Bei der Destillation mit diesen Säuren bildet sich Furfurol. Aus seinen Untersuchungsresultaten folgert der Verf., daß es sich um eine

neue, durch Zersetzung von Pektin entstehende Säure handelt, die er auf Vorschlag von Herzfeld „linksdrehende Parapektinsäure“ nennt, im Gegensatz zur rechtsdrehenden gleichnamigen, von Frémy gefundenen und von Herzfeld studierten Säure. Die wechselnden Zahlen für die Linkspolarisation stehen im Zusammenhange mit der mehr oder weniger fortgeschrittenen Zersetzung des rechtsdrehenden Pektins, dessen Rechtsdrehung die Linksdrehung eines Teiles der Parapektinsäure aufhebt. pr.

**Vorrichtung zum gleichzeitigen Heben und Waschen von Rüben und anderem in fließendem Wasser schwimmenden Gut.** (Nr. 198 285. Kl. 89a. Vom 5./1. 1907 ab. Franz Beduwé in Lüttich.)

**Patentansprüche:** 1. Vorrichtung zum gleichzeitigen Heben und Waschen von Rüben und anderem in fließendem Wasser schwimmenden Gut, die aus einem längeren, mit Luftzuführleinrichtung versehenen Steigrohr und einem kürzeren, durch einen Krümmer mit dem ersten verbundenen Fallrohr besteht, dadurch gekennzeichnet, daß das Steigrohr



b um so viel enger ist als der Krümmer c und das Fallrohr a, daß durch die erhöhte Geschwindigkeit des Wasserluftgemisches im Steigrohr die durch den Lufteintritt herbeigeführte Fallgeschwindigkeit des Fördergutes aufgehoben wird.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Steigrohr b im oberen Teile mit einem Schieber g versehen ist, um nach einem Stillstand der Förderung durch Schließen des Schiebers g das in den Rohren a, b, c abgelagerte Gut mittels eingeführter Luft rückwärts herausfordern zu können. —

Die Luftzuführung geschieht durch das Rohr f.

Kn

**Hermann Forstreuter. Über moderne Saftgewinnung.**

(D. Zucker-Ind. 33, 468—470. 22./5. 1908.)

Nach Ansicht des Verf. sind die neuen Saftgewinnungsverfahren von Steffen und Hyross-

Rak in ihren Apparaten zu teuer, und man kann durch neuerdings eingeführte und praktisch bewährte Neuerungen im Diffusionsbetriebe nicht nur Gleisches, sondern Besseres erreichen. Hierher gehören die Brühdiffusion, Patent Kaiser, welche in der Zuckerfabrik Schortewitz mit dauerndem Erfolg ausprobiert wurde und mit relativ geringen Kosten durchgeführt werden kann, sowie die einwandsfreie Beseitigung und Wiederbenutzung der Diffusionsabwässer nach dem Verfahren von Pfeiffer-Bergreen. pr.

v. Hyross. Über Prädiffusion. (D. Zucker-Ind. 33, 409—411. 31./3. [1./5.] 1908. Böhmisches Brod.)

Verf. gibt in einem Vortrage eine eingehende Beschreibung des von ihm gemeinsam mit Rak ausgearbeiteten Saftgewinnungsverfahrens, dessen Vorteile die folgenden sind: 1. Einfache übersichtliche Arbeit mit wenig Arbeitskraft. 2. Geringer Wasserverbrauch, Wegfall des Wasserpumpens. 3. Kein Abfallwasser, daher keine Nährstoffverluste und infolgedessen 4. höhere Ausbeute an Rübenschätzeln. 5. Keine unbestimmbaren Verluste bei der Diffusion durch Zersetzung. 6. Höhere Zuckerausbeute, da keine Zuckerverluste, Säfte von besserer Qualität. 7. Schnitte höherem Rübenwertes, höhere Trockensubstanz, bestens zum Trocknen vorbereitet. Wegfall der Schnitzelpresse. pr.

Hermann Zscheye. Über Fehlerquellen bei der Bestimmung des Zuckergehaltes der Rüben. (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 58, 437—441. Mai 1908. Biendorf.)

Verf. hat Rohsaftdigestionen einerseits nach Art des Diffusionsverfahrens, andererseits nach der des Brühverfahrens ausgeführt, Rohsaft von Rübenbrei getrennt und beide Produkte einzeln untersucht. Im ersten Falle wurden durchschnittlich 0,15% Zucker weniger, im letzteren ebensoviel mehr nachgewiesen, als eingeführt worden war. Die gleichzeitige Untersuchung von nach vier verschiedenen Methoden bereitem Rübenmark ergab, daß in der Rübe die linksdrehenden Körper in sehr wechselnden Mengen vorhanden sind und die nachweisbare Menge von der Darstellungsweise des Markes abhängig ist. Verf. kommt zu dem Schlusse, daß die abweichenden Ergebnisse sich nicht lediglich durch die Verschiedenheit des Markvolumens erklären lassen, sondern daß verschiedenartige Ursachen zusammenwirken. pr.

F. Strohmer. Über die Reinigung von Zuckersäften mittels unterchlorigsauren Salzen. (Österr.-ungar. Z. f. Zuckerind. u. Landw. 37, 199—202. Wien, 1908.)

Verf. hat das den Herren Hafner, Vrestal und Bissmer in Österreich patentierte Verfahren im Betriebe einer Zuckerfabrik gesehen. Er hat keine Inversion von Rohzucker, noch auch eine merkbare Veränderung der chemischen Zusammensetzung, dagegen eine bleibende Entfärbung des nach dem Verfahren behandelten Saftes konstatiert. pr.

Stanislaus Njemirovsky. Über die hydrochlorweflige Säure und deren Einwirkung auf Zuckerlösungen. (Österr.-ungar. Z. f. Zuckerind. u. Landw. 37, 186—198. 1908. Wien.)

Nach Ansicht des Verf., welcher das von der Badischen Anilin- und Soda-fabrik in den Handel ge-

brachte Präparat Blanekt einer eingehenden Untersuchung unterzog, ist die Formel der Hydro-sulfite noch nicht endgültig feststehend. Der für die Praxis erforderliche Wirkungswert, nämlich die abspaltbaren SO<sub>2</sub>-Gruppen, werden hinreichend genau mittels eines vom Verf. beschriebenen Apparates bestimmt. Die Einwirkung des Präparates auf Zuckerlösungen wurde geprüft hinsichtlich des Entfärbungseffektes, der Abscheidung von Nichtzuckerstoffen, der Viscosität und der Invertzuckerbildung. pr.

**Verfahren zur Gewinnung von Rübenrohsäften durch Diffusion, bei welchem das Abziehen und Einmaischen gleichzeitig ausgeführt wird.** (Nr. 198 168. Kl. 89c. Vom 14./12. 1906 ab. Carl Renner in Breslau.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Gewinnung von Rübenrohsäften durch Diffusion, bei welchem das Abziehen und Einmaischen gleichzeitig ausgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Abziehen nicht von dem frisch eingemaischten, sondern von einem vorhergehenden Diffuseur erfolgt, und daß von diesem Diffuseur (z. B. 9) ein zweiter Abzug genommen und beim Einmaischen derartig verwendet wird, daß er zunächst den Saft aus dem nächstfolgenden Diffuseur (10) verdrängt, und daß erst der verdrängte Saft zum Einmaischen des mit frischen Schnitzeln gefüllten Diffuseurs (11) benutzt wird. —

Das Verfahren ermöglicht ein gleichzeitiges Einmaischen und Abziehen und die Gewinnung hochkonzentrierter Säfte. Außerdem braucht der Saft, mit dem die frischen Schnitzel eingemaisch werden, dem Fabrikbetriebe nicht unmittelbar zugeführt werden. Der Betriebsgang ist in der Patentschrift durch schematische Übersichten, auf die verwiesen werden muß, näher erläutert. Kn.

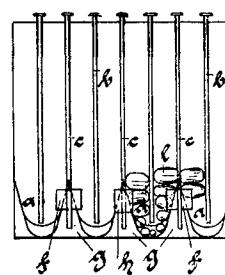
**Rinne und Rinnensystem für Einrichtungen zum Röhren von Füllmasse in Maischen mittels Luft.** (Nr. 198 940. Kl. 89d. Vom 19./5. 1907 ab. Paul Ehrrhardt in Halle a. S.)

**Patentansprüche:** 1. Rinne und Rinnensystem für Einrichtungen zum Röhren von Füllmasse in Maischen mittels Luft, dadurch gekennzeichnet, daß die Rinnen einen der allmählichen Ausdehnung der aufsteigenden Luftblasen entsprechend zunehmenden Querschnitt (a) besitzen.

2. Rinne und Rinnensystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Rohr oder Rohre den Räumen (g) unter den Rinnen Luftblasen führen, die mittels dachartiger Leitbleche (f) am sofortigen Entweichen nach oben verhindert werden.

3. Rinne und Rinnensystem nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Räume (g) unter der oder den Rinnen an der Vorderseite durch Bleche zum Teil abgeschlossen sind und an der Hinterwand durch einen Spalt mit dem über den Rinnen befindlichen Raum in Verbindung stehen.

Durch die Anordnung wird die Ablagerung von Füllmasse in toten Räumen vermieden, und zwar auch an den Stoßstellen der Rinnen, da das



Material für letztere so dünn gewählt werden kann, daß die aufsteigenden Luftblasen auch die oberhalb der Stoßstelle liegenden Füllmasseteilchen mitreißen.  
Kn.

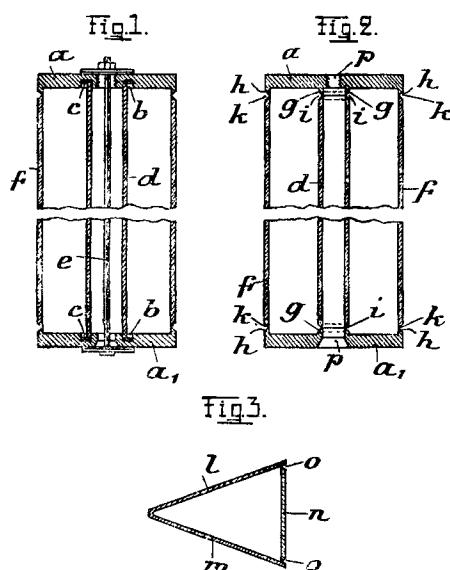
**A. E. Lange. Versuche zur Ausarbeitung einer Alkalitätsbestimmungsmethode auf elektrochemischem Wege.** (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 58, 453—468. Mai 1908. Berlin.)

Die im Institut für Zuckerindustrie ausgeführten Versuche beweisen die Feststellung, ob die elektrochemische Methode zur Bestimmung des absoluten Neutralisationspunktes von Lösungen auch zur Bestimmung der Alkalität von Rohzuckern anwendbar sei. Beide zur Prüfung gelangenden Methoden, die Bestimmung der Leitfähigkeit, sowie die Anwendung von sogen. Konzentrationsketten, versagten völlig bei Rohzuckern oder künstlich mit Melasse verunreinigten Zuckerlösungen. Der mittels der beiden elektrochemischen Methoden festgestellte absolute Neutralisationspunkt fällt mit dem durch Farbindicatoren bestimmten nicht zusammen. Am nächsten kommt ihm der mit Phenolphthalein bestimmte. Gut und scharf bestimmbar mittels beider Methoden ist der Neutralisationspunkt künstlich alkalisch oder sauer gemachter Lösungen von chemisch reinem Rohrzucker, da letzterer in wässriger Lösung nur minimal dissoziert ist, während sich die im Rohzucker vorhandenen Salze organischer Säuren oder Basen störend verhalten.

pr.

**Einsatzkeil für Zuckerformschleudern und Verfahren zu seiner Herstellung.** (Nr. 199 024. Kl. 89f. Vom 3./12. 1907 ab. Maschinenfabrik Grevenbroich in Grevenbroich.)

**Patentansprüche:** 1. Einsatzkeil für Zuckerformschleudern, dadurch gekennzeichnet, daß zum Abschluß des inneren Keilraumes zwischen den Bodenstückchen (a, a<sup>1</sup>) ein die darin befindlichen Öffnungen



umgebendes und die Bodenstücke verbindendes Rohr (d) eingedichtet ist.

2. Verfahren zur Herstellung des Keiles nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohr (d) in eine an den Innenseiten der Boden-

stücke angebrachte, mit Dichtung versehene Rille (b) eingesetzt wird, die Bodenstücke gegen die Rohrenden gepreßt und die Böden sodann mit den Seitenflächen des Keiles fest verbunden werden.

3. Verfahren zur Herstellung des Keiles nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Böden an den Innenseiten mit an die Durchlochungen anschließenden Auskragungen (g) versehen werden und das Rohr (d) mit diesen verschweißt wird.

4. Verfahren zur Herstellung des Keiles nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Böden an den Außenkanten und an der Durchlochung mit Auskragungen (g und h) versehen werden, das Rohr mit den inneren Auskragungen der Böden verschweißt wird, die vorgearbeiteten Seitenflächen (l, m, n, Fig. 3) sodann zwischen die beiden Rohrstücke um das Rohr (d) lose eingesetzt und miteinander verschweißt und schließlich die durch das Rohr verbundenen Bodenstücke mit den Wänden (l, m, n) durch Schweißung verbunden werden.

Bei den bisher verwendeten Keilen dringt leicht zwischen Keil und Deckel Zuckerlösung ein, wodurch Verluste entstehen, das Gewicht der Keile verschieden gemacht und dadurch die Schleuder ungleichmäßig belastet wird. Etwa wieder austretende Zuckerlösung verschmutzt die Zuckerrillen. Diese Übelstände werden durch vorliegende Einrichtung vermieden.  
Kn.

## II. 16. Teerdestillation; organische Präparate und Halbfabrikate.

**R. Duchemin. Die Industrie der Holzverkohlung in geschlossenen Gefäßen und ihre Bedeutung in forstwirtschaftlicher Hinsicht.** (Le Génie Civil 52, 290—291, 301—302 [1908].)

Die Industrie der Holzverkohlung ist, wie Verf. des breiteren auseinandersetzt, für Frankreich von großer Bedeutung, mindestens gleich wichtig wie die industriellen und landwirtschaftlichen Brennereien, die Rüben verarbeiten. In Frankreich werden jährlich etwa 600 000 Raummeter Holz verkohlt, welche liefern :

3 Mill. Liter Methylalkohol zu 80 Francs für 1 hl . . . . .	2 400 000 Frs.
10 Mill. kg Essigsäure zu 60 Frs. für 100 kg . . . . .	6 000 000 ,
50 Mill. kg Holzkohle zu 7 Frs für 100 kg . . . . .	3 500 000 ,
16 Mill. kg Teer zu 2 Frs. für 100 kg	320 000 ,
Zusammen rund . . . . .	12 220 000 Frs.

Der größte Teil der Essigsäure findet seinen Absatz in gereinigter Form (als Speiseessig) oder in Form von Acetaten (von Ca, Na, Pb, Cu usw.) oder endlich durch weitere Behandlung und allmähliche Umwandlung in Form von Essigsäureanhydrid, Aceton, Chloroform, Jodoform usw., deren Verkaufspreis den Wert der verarbeiteten Essigsäure mehr als verfünfacht. Wenn man dazu das aus dem Holzteer gewonnene Kreosot und Guajacol, sowie die davon abgeleiteten pharmazeutischen Präparate rechnet, so kann man nach Ansicht des

Verf. ohne Übertreibung behaupten, daß die aus den Holzverkohlungsanlagen stammenden Produkte einen Wert von 50 Mill. Frs., wenn nicht mehr, darstellen. Während der Alkohol (mittlerer Wert 45 Frs. für 1 hl) durch einen Zoll von 70 Frs. = 200% geschützt ist, sind die Produkte der Holzverkohlung nur durch Zölle geschützt, die in keinem Falle 10% ihres Wertes überschreiten. Die 600 000 Raummeter Holz, die verkohlt werden, haben einen Wert von nahezu 4 800 000 Frs., sie stammen her von rund 200 000 ha Wald. Durch Gegenüberstellung der Werte der erzeugten Produkte, der Rohstoffe, der in Betracht kommenden Ländereien und der angelegten Kapitalien für die Rüben verarbeitenden Brennereien (50 Mill. Frs.) einerseits und für die Holzverkohlungsindustrie (22,3 Mill. Frs.) andererseits zeigt Verf., in welchem Maße diese Industrie für den Volkswohlstand Frankreichs von Bedeutung ist, und daß letzterer geradezu bedroht wäre, wollte man den Methylalkohol als Denaturierungsmitel abschaffen.

Die Industrie der Holzverkohlung in geschlossenen Gefäßen ist nach dem Verf. 1798 durch einen Franzosen, Pierre Lebon, begründet worden, sie nahm einen gewaltigen Aufschwung, nachdem 1823 die Brüder Mollerat ihr Verfahren der Herstellung von reiner Essigsäure in der Kälte aus essigsaurem Natrium gefunden hatten. In Frankreich wird jährlich eine Menge Holz verarbeitet, die um 50% größer als die in Deutschland verkohlte ist. Die Verkohlung wird ausgeführt entweder in Retorten aus Eisen- oder Stahlblech mit einem Fassungsvermögen von 2—10 Raummetern oder in gemauerten Kammern, die der Einwirkung der Wärme unterworfen werden. 100 kg Holz liefern im Mittel: 25 kg Holzkohle, 25 kg unkondensierbare Gase und 50 kg Holzsäure, die etwa 30 kg Wasser, 8—10 kg Essigsäure, 2 kg Methylalkohol und Aceton und 8 kg Teer enthält. Der Methylalkohol, die Essigsäure und der Teer werden durch fraktionierte Destillation aus der Holzsäure abgeschieden. Aceton geht besonders im Vorlauf über, der rektifizierte Methylalkohol enthält aber immer noch 0,2—15% Aceton je nach der Zahl der ausgeführten Fraktionierungen. Der reine Methylalkohol wird durch Rektifizieren im Apparate von S a v a l l e oder in denjenigen von B a r b e t oder P e r r i e r gewonnen; die Mittelfraktionen geben einen Methylalkohol, der nur 0,5—0,2% Aceton enthält. Von diesem werden jetzt nur noch 500—600 hl jährlich für die Herstellung von Farbstoffen verwendet; auch die Verwendung zur Herstellung von Formaldehyd ist in Frankreich nur gering. Es bleibt also im wesentlichen nur sein Absatz für die Denaturierung von Alkohol. *Wth.*

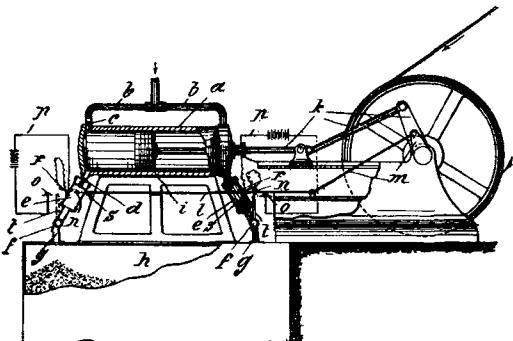
#### Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Ruß durch Dissoziation von Gasen. (Nr. 198 646.

Kl. 22f. Vom 1./5. 1907 ab. G o t t f r i e d W e g e l i n in Kalscheuren b. Köln.)

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Herstellung von Ruß durch Dissoziation von unter Druck gestellten Gasen, dadurch gekennzeichnet, daß die zu verarbeitenden Gase, indem sie der Kompression unterworfen werden, hierbei selbsttätig in einen mit dem Kompressionsbehälter in für gewöhnlich geschlossener Verbindung stehenden Raum gelangen, in welchem sie auf bekannte Art entzündet bzw.

zur Explosion gebracht und die Spaltungsprodukte dann aus dem Explosionsraum entleert werden.

2. Zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1 eine kontinuierliche und selbsttätig arbeitende Vorrichtung, bestehend aus einem mit beweglichem Druckorgan *i* arbeitenden Kompressor *a*, gekennzeichnet durch unter Zwischen- schaltung von Rückschlagventil *d* oder dgl. angel- schlossene, andererseits mit verschließbaren Entleerungsöffnungen versehene Behälter *e*, in welche nach Schließung von Verschlußorganen *c* das Gas

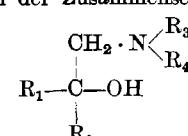


aus dem Kompressor hineingetrieben und komprimiert wird, und ein von dem Kompressordruckorgane *i* abhängiges Schiebergestänge *l*—*m*, welches infolge elektrischen Kontaktschlusses die Entzündung des Gases herbeiführt, und ferner durch an dem Schiebergestänge vorgesetzte Mitnehmer *s*, welche durch Anstoß an die die Entleerungsöffnungen verschließenden Organe *d* deren Öffnung und so die Entleerung der Behälter bewirken.

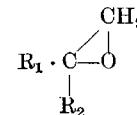
*Kn.*

**Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen.** (Nr. 199 148. Kl. 12g. Vom 7./3. 1905 ab. Priorität vom 22./10. 1904 auf Grund der Anmeldung in Frankreich. J. D. Riedel, A.-G. in Berlin.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen der Zusammensetzung:

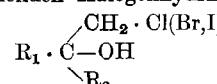


( $\text{R}_1$  = Alkyl oder Aryl oder Aralkyl;  $\text{R}_2$  desgl.;  $\text{R}_3$  = Alkyl;  $\text{R}_4$  = Alkyl oder Wasserstoff), dadurch gekennzeichnet, daß man primäre oder sekundäre aliphatische Amine auf Äthylenoxyde der Struktur:



einwirken läßt. —

Die Ausgangsmaterialien werden ihrerseits aus den entsprechenden Halogenhydrinen der Formel



durch Behandeln mit Ätzkali oder Äztnatron in konz. Lösung erhalten. Die Aminoalkohole entsprechen vollständig den nach dem Verfahren des Patentes 169 746 erhaltenen. *Kn.*

**Verfahren zur Darstellung von Aceton durch Überleiten von Essigsäuredämpfen über ein erhitztes Acetat oder eine Base.** (Nr. 198 852. Kl. 12o. Vom 27./4. 1905 ab. Société P a g è s C a - m u s e t C i e. in Paris.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Aceton durch Überleiten von Essigsäuredämpfen über ein erhitztes Acetat oder eine Base, dadurch gekennzeichnet, daß Dämpfe von roher Holzessigsäure über die betreffende erhitzte Base geleitet werden. —

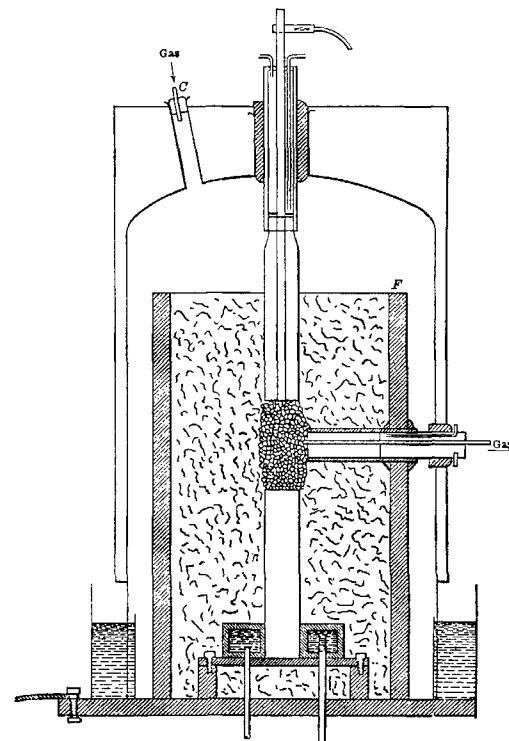
Bei dem Verfahren wird die vorherige Herstellung essigsaurer Kalkes erspart, der bisher zur Darstellung von nicht einmal reinem Aceton verwendet worden ist. Gegenüber dem Überleiten von Essigsäuredämpfen über Erdalkalcarbonat hat das Verfahren den Vorteil, daß man keine gewöhnliche Essigsäure herzustellen braucht, man erhält mit der rohen Holzessigsäure sogar bessere Ausbeuten an Aceton. Der Vorschlag, die die Zersetzung der Essigsäure in Aceton bewirkende Base schon bei der trockenen Destillation zuzusetzen, kann mit vorliegendem Verfahren nicht verglichen werden, da bei dieser Arbeitsweise Aceton nur im Gemisch mit Teer, Methylalkohol und Ölen erhalten werden kann.

Kn.

**E. W. Smith und R. S. Hutton. Über die direkte Synthese von Blausäure.** (Trans. Am. Electrochem. Soc., Albany, 30./4.—2./5. 1908. Electrochem. Laboratorium, Universität Manchester.)

Nach kurzer Erwähnung der von Dewar ausgeführten Versuche, HCN synthetisch darzustellen, berichten Verff. über die von ihnen selbst vorgenommenen Experimente, von denen einige typische Beispiele dem Aufsatz beigefügt sind. Im allgemeinen haben sie ergeben, daß, wenn Kohle in Kontakt mit Wasserstoff und Stickstoff unter einer Temperatur von ungefähr 1800° gehalten wird, Cyanid nicht in merkbarer Menge erzeugt wird, und daß andererseits bei allen Temperaturen über ungefähr 1800° die Reaktion vor sich geht, HCN produziert und der als Elektrode dienende Kohlestab in deutlicher Weise angegriffen wird. Die verhältnismäßige Menge des gebildeten HCN nimmt mit steigender Temperatur (die Experimente wurden bis zu 2500° ausgeführt) rasch zu. Bei der Verwendung von Ammoniak wird die Erzeugung von HCN, wie zu erwarten, vermehrt, doch ist die Temperatur, bei welcher die Reaktion eintritt, nicht merklich niedriger als bei der Verwendung von Stickstoff und Wasserstoff. Die Erzeugung von HCN aus Gasgemengen, enthaltend CO, die Generatorgas entsprechen, geht in zufriedenstellender Weise vor sich, was in Hinsicht auf die Schwierigkeit und Kostspieligkeit der Erzeugung von reinem Stickstoff von praktischem Wert ist. Zur Verwertung dieser Ergebnisse in größerem Maßstabe haben Verff. nebenstehend veranschaulichten Apparat entworfen, in welchem das Gasgemenge (Stickstoff und Wasserstoff zusammen mit Kohlenmonoxyd) in Kontakt mit hoherhitzter Kohle gebracht wird und die Gase rasch aus der Zone höchster Temperatur entfernt werden, um einer Zersetzung des gebildeten HCN vorzubeugen. Der Apparat besteht aus einem Schamottezylinder F, der von einer großen wassergekühlten Eisenglocke umgeben ist.

Letztere ist unten durch einen Wasserverschluß gasdicht gemacht. In den Zylinder ragen 2 Kohleelektroden hinein, die von vermahler Kohle umgeben sind. In der oberen Elektrode ist ein Kanal zur Ableitung der Gase vorgesehen. In einem etwas abgeänderten Apparat sind beide Elektroden massiv, und die Ableitung der Gase erfolgt durch ein von außen in die Zone zwischen den Elektroden reichendes, wassergekühltes Rohr, sei es durch Absaugen oder durch den in dem Gefäß vorhandenen Druck. Bei C ist der Apparat mit einem Gasmesser verbunden, in welchen die für sich erzeugten Gase in den gehörigen Verhältnissen eingeführt werden. Das hauptsächliche Ergebnis der Arbeiten besteht



in dem endgültigen Beweis, daß die Bildung von HCN bei Temperaturen vor sich geht, die sehr weit unterhalb derjenigen des elektrischen Bogens liegen, und unter Verhältnissen, die nahezu mit Bestimmtheit die störende Einwirkung komplizierter elektrischer Effekte, wie solche für den Bogen charakteristisch sind, ausschließen. Die Bildung von Cyaniden durch gegenseitige Einwirkung von Kohle und Stickstoff in Gegenwart von Alkalien und alkalischen Erdoxyden läßt sich offenbar auch großenteils durch die direkte Erzeugung von Blausäure und ihre darauffolgende Verbindung mit dem Alkali erklären und nicht durch komplizierte Reaktionen, wie allgemein angenommen wird. D.

**J. D. Riedel. Zur Kenntnis der Chinazoline. II. Mitteilung.** (Riedels Berichte 1908, 17—37. Berlin.)

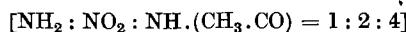
Nach weiteren Untersuchungen auf dem Chinazolin-gebiete sind Verff. zu folgenden Ergebnissen gelangt: Orthonitrobenzaldehyd kondensiert sich unter dem Einfluß gasförmiger Salzsäure glatt mit Amiden wie Formamid, Acetamid, Benzamid,

Salicylamid usw. Die entstandenen Kondensationsprodukte, welche auf je ein Molekül des Aldehyds zwei Moleküle des betreffenden Amids enthalten, lassen sich durch Reduktion leicht in ringförmige Chinazolinderivate überführen. o-Nitrobenzyliden-diformamid liefert hierbei Chinazolin, das — Diacetamid. Methylchinazolin; das — Dibenzamid wird zum Dihydrophenylchinazolin und Phenylchinazolin reduziert. Auf die oben beschriebene Weise läßt sich auch o-Nitroacetylvanillin mit Amiden kondensieren. Über die Reduktion der hierbei entstehenden Verbindungen, sowie die physiologischen Untersuchungen derselben werden Verff. an anderer Stelle berichten. Fr.

## II. 17. Farbenchemie.

**Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle.** (Nr. 199 080. Kl. 22a. Vom 13./7. 1904 ab. [By]. Zusatz zum Patente 172 168 vom 8./5. 1904<sup>1)</sup>.)

**Patentanspruch:** Abänderung des Verfahrens des Patentes 172 168, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des Mononitroacet-p-phenylen-diamins



anstatt mit Dioxynaphthalin- bzw. Aminonaphthols-disulfosäuren hier mit Substitutionsprodukten dieser Säuren kuppelt und aus den entstandenen Farbstoffen die Acetylgruppe abspaltet. —

Man verwendet beispielsweise die Glycin-, Alkyl- und Arylsubstitutionsprodukte. Die erhaltenen Farbstoffe haben die wertvollen Eigenschaften der Farbstoffe des Hauptpatents, sind aber von diesen durch eine Verschiebung der Nuance nach Tiefgrün und eine bessere Lichtechntheit unterschieden. Kn.

**Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen.** (Nr. 198 908. Kl. 22a. Vom 7./1. 1905 ab. George Nutt in Villememble, Hans Hold und Henri Rueegg in Paris. Priorität vom 16./7. 1904 auf Grund der Anmeldung in Frankreich.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Diazoverbindungen der leicht löslichen Sulfosäuren des Mono- $\alpha$ - und des Mono- $\beta$ -naphthylbenzidins mit Phenolen, Naphtholen, Aminophenolen, Aminonaphtholen oder deren Sulfo- bzw. Carbonsäuren kombiniert. —

Die Sulfosäuren werden erhalten, indem man Mononaphthylbenzidine (Merz u. Straßer, J. prakt. Chem. 60, 159) nach dem französischen Patent 344 844 mit anhydridhaltiger Schwefelsäure derart sulfuriert, daß sich wasserlösliche Sulfosäuren bilden. Die erhaltenen Farbstoffe färben Wolle in saurem Bade in satten Nuancen, die je nach den Komponenten braungelb oder braunrot bis schwärzlich-violett sind. Die Farbstoffe egalisieren gut. Die Färbungen sind säure- und alkaliecht und durch gute Lichtechntheit und namentlich Walkechtheit ausgezeichnet. Durch letztere Eigenschaft sind die Farbstoffe von den nach dem französischen Patent

333 212 aus den schwer löslichen Sulfosäuren der mononaphthylerten Benzidine erhaltenen Farbstoffen unterschieden. Kn.

**Verfahren zur Darstellung von sekundären Disazofarbstoffen.** (Nr. 199 175. Kl. 22a. Vom 11./4. 1907 ab. Zusatz zum Patente 198 102 vom 11./12. 1906. [By].)

**Patentanspruch:** Abänderung des durch Patent 198 102 geschützten Verfahrens zur Darstellung von sekundären Disazofarbstoffen, darin bestehend, daß man statt der diazotierten 1,8-Aminonaphtholsulfosäuren an erster Stelle hier die Schwefigsäure-ester dieser Diazoverbindungen oder des diazotierten 1,8-Aminonaphthols selbst verwendet und den Schwefigsäurerest entweder nach erfolgter Kupplung mit den Mittelkomponenten aus den Zwischenprodukten oder erst nach weiterer Kupplung mit den Endkomponenten aus den fertigen Disazofarbstoffen abspaltet. —

Das Verfahren hat vor dem des Hauptpatentes den Vorzug, daß durch die Inaktivierung der Hydroxylgruppe Nebenreaktionen bei der Kupplung mit den Mittelkomponenten leichter vermieden werden. Außerdem ermöglicht es die Benutzung des nicht sulfonierte 1,8-Aminonaphthols. Der Farbstoff aus letzterem mit Kresidin als Mittelkomponente und 2-Amino-5-naphthol-1,7-disulfosäure als Endkomponente färben ungebeizte Baumwolle blau. Die Farbstoffe aus den Sulfosäuren sind mit den entsprechenden des Hauptpatentes identisch.

Kn.

**Verfahren zur Darstellung blauer chromierbarer Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe.** (Nr. 198 909. Kl. 22b. Vom 28./5. 1907 ab. Zusatz zum Patente 189 938 vom 29./9. 1906<sup>1)</sup>. [Geigy].)

**Patentanspruch:** Weitere Ausbildung des durch das Patent 189 938 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man an Stelle der dort genannten Aldehyde den o-Chlorbenzaldehyd sowie folgende m- und p-Substitutionsprodukte des o-Sulfobenzaldehyds und des o-Chlorbenzaldehyds verwendet: 2,4-Disulfobenzaldehyd, 2,5-Disulfobenzaldehyd, 2,4-Disulfo-3-methylbenzaldehyd, 2,4-Disulfo-5-chlorbenzaldehyd, 2-Sulfo-nitrobenzaldehyd, 2-Sulfo-5-nitrobenzaldehyd, 2-Sulfo-4-chlorbenzaldehyd, 2-Sulfo-5-chlorbenzaldehyd, 2-Sulfo-4-chlor-5-methylbenzaldehyd, 2-Chlor-4-sulfobenzaldehyd, 2-Chlor-4-nitrobenzaldehyd, 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd, 2,4-Dichlorbenzaldehyd, 2,5-Dichlorbenzaldehyd, 2,4-Dichlor-5-nitrobenzaldehyd, 2,4,5-Trichlorbenzaldehyd. —

Die außer der o-Sulfo- oder o-Chlorgruppe eintretenden weiteren Substituenten üben einen geringen Einfluß auf die Nuance im Verhältnis zu den Unterschieden zwischen den Farbstoffen des o-Sulfobenzaldehyds einerseits und des o-Chlorbenzaldehyds andererseits aus. Die Anwesenheit einer Sulfo-gruppe ist für die Brauchbarkeit des Farbstoffs nicht unbedingt erforderlich. Die Farbstoffe aus o-Chlorbenzaldehyd und seinen Derivaten färben die Wolle im sauren Bade direkt nur ganz schwach, die o-Sulfobenzaldehydderivate dagegen auch direkt intensiv. Die chromierten Färbungen der letzteren sind echter gegen Alkali. Die nicht chromierten

<sup>1)</sup> Früheres Zusatzpatent 186 988. Diese Z. 20, 328 (1908).

1) Diese Z. 21, 651 (1908).

Färbungen sind bei den Sulfobenzaldehydderivaten rot, die nachchromierten blauviolett. Bei den Chlorbenzaldehydderivaten sind die nicht chromierten nahezu farblos oder schwach rötlich, die chromierten grün bis tiefblau. *Kn.*

**Verfahren zur Darstellung eines gelben Farbstoffs der Pyrazolonreihe.** (Nr. 198 708. Kl. 22a. Vom 3./2. 1907 ab. Basler chemische Fabrik in Basel.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung eines gelben Farbstoffs der Pyrazolonreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man das Natriumsalz der Di-oxyweinsäure mit der 1-Chlor-2-phenylhydrazin-4-sulfosäure erhitzt oder Oxalessigester mit der Chlorphenylhydrazinsulfosäure kondensiert und auf das Produkt diaziotierte Chlormetanilinsäure (1 : 2 : 4) einwirken läßt. —

Der erhaltene Farbstoff ist lichtecht und von gelberer Nuance als Naphtholgelb S. *Kn.*

**Verfahren zur Darstellung von 3-Oxy(1)thionaphthencarbonsäure und von 3-Oxy(1)thionaphthen.** (Nr. 198 712. Kl. 12o. Vom 10./8. 1905 ab. Zusatz zum Patente 192 075 vom 9./5. 1905<sup>1)</sup>. [K].)

**Patentanspruch:** Abänderung des durch Patent 192 075 geschützten Verfahrens zur Darstellung von 3-Oxy(1)thionaphthencarbonsäure und von 3-Oxy(1)thionaphthen, dadurch gekennzeichnet, daß man Phenylthioglykol-o-carbonsäure nicht mit Alkalien, sondern mit Essigsäureanhydrid mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat behandelt. —

Die Ringschließung erfolgt sehr rasch und glatt. Bei stärkerer Erwärmung wird gleichzeitig Kohlensäure abgespalten und 3-Oxy(1)thionaphthen gebildet. *Kn.*

**Verfahren zur Darstellung von Monochlormonobromindigo.** (Nr. 198 816. Kl. 22e. Vom 26./5. 1907 ab. Zusatz z. Patente 193 438 vom 27./1. 1907<sup>1)</sup>. Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.)

**Patentanspruch:** Abänderung des durch Patent 193 438 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Tri- und Tetrabromderivaten des Indigos, darin bestehend, daß man hier zwecks Gewinnung von Monochlormonobromindigo Monochlorderivate des Indigos unter Verwendung von Nitrobenzol als Suspensions- bzw. Lösungsmittel in der Wärme mit 2 Atomen Brom behandelt. —

Das Verfahren hat vor der Herstellung gemischter Monochlormonobromderivate des Indigos nach dem englischen Patent 11 022/01 aus Monochlorindigo mit Brom bei niedriger Temperatur in Gegenwart von Eisessig oder Schwefelkohlenstoff den Vorteil, daß man unter Verwendung der theoretischen Menge Brom einen glatten und quantitativen Reaktionsverlauf erhält, während bei dem älteren Verfahren die theoretische Menge bei gewöhnlicher Temperatur kaum eine Einwirkung ergibt, und selbst

bei großem Bromüberschuß nur Gemische von Monochlorindigo und Chlorbromindigo entstehen. *Kn.*

**Verfahren zur Herstellung roter Farbstoffe.** (Nr. 198 864. Kl. 22e. Vom 18./1. 1906 ab. [Kalle].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von unsulfurierten Farbstoffen der Thioindigoreihe, darin bestehend, daß man solche, eine freie Hydroxylgruppe nicht besitzenden p-disubstituierten Phenylthioglykolsäuren, welche mindestens 1 Halogenatom, und zwar in m-Stellung zur Thioglykolsäuregruppe S—CH<sub>2</sub>—COOH enthalten, mit Schwefelsäure bei mäßiger Temperatur behandelt. —

Während bei der Behandlung von Arylthioglykolsäuren bzw. Phenylthioglykol-o-carbonsäure mit Schwefelsäure (Patent 177 345 bzw. 177 346) zugleich eine Sulfonierung des entstandenen Farbstoffs eintritt, werden bei vorliegendem Verfahren nicht sulfonierte unlösliche Farbstoffe erhalten, die Substitutionsprodukte des Farbstoffs nach Patent 194 237 darstellen. In ihren physikalischen Eigenschaften sind sie letzterem ähnlich. Die erhaltenen Färbungen sind durch hervorragende Echtheit ausgezeichnet. Der Farbstoff aus p-Dichlorphenylthioglykolsäure färbt beispielsweise Baumwolle im schwefelnatriumhaltigen Bade blaurot, er kann auch zum Färben von Wolle verwendet werden. *Kn.*

**Verfahren zur Darstellung von Thioindigweißlösung.** (Nr. 198 692. Kl. 8m. Vom 28./8. 1906 ab. [M].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Thioindigweißlösung durch Oxydation der 3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure mit Hypochloriten, darin bestehend, daß Lösungen, die auf 1 Teil 3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure ungefähr 3 Teile freies Ätzalkali enthalten, mit Hypochloriten versetzt werden, bis eine bleibende Fällung des Thioindigos entsteht. —

Während in stark ätzalkalischer Lösung überhaupt keine Oxydation stattfindet, und in schwach alkalischer sofort der rote Farbstoff zur Abscheidung gelangt, wird nach vorliegendem Verfahren die Oxydation bei der Stufe des Leukokörpers festgehalten. *Kn.*

**Verfahren zur Herstellung von alkalilöslichen Präparaten von Sulfinfarbstoffen.** (Nr. 198 691. Kl. 8m. Vom 27./2. 1906 ab. [C].)

**Patentanspruch:** Verfahren und Herstellung von alkalilöslichen Präparaten von Sulfinfarbstoffen, darin bestehend, daß man die Pasten der möglichst reinen Farbstoffe mit Glucose, am besten im Vakuum, zur Trockne bringt. —

Das Verfahren ist nicht mit der beim Erhitzen von Sulfinfarben mit konz. Lauge und Glucose eintretenden Reduktion identisch. Vielmehr tritt eine Reduktion bei manchen Farbstoffen überhaupt nicht ein, bei anderen nur in unerheblichem Maße. Die Lösungen färben genau ebenso wie Schwefelalkalilösungen der betreffenden Farbstoffe Baumwolle direkt unter nahezu vollständiger Erschöpfung der Bäder. Die Benutzung der neuen Präparate ist wesentlich einfacher für den Färber, als die Herstellung von Leukoverbindungen durch Kochen von Glucose und Lauge. Außerdem besteht nicht die Gefahr einer zu weitgehenden Reduktion. *Kn.*

<sup>1)</sup> Diese Z. 21, 222 (1908); früheres Zusatzpatent: 196 016.

<sup>1)</sup> Diese Z. 21, 656 (1908).