

## Die wichtigsten Fortschritte auf dem Gebiete der anorg. Großindustrie im Jahre 1908.

Von Dr. H. v. KÉLER.

(Vortrag, gehalten auf der Wanderversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Köln am 27./3. 1909.)

(Schluß von Seite 1408.)

Wir kommen nun zur Industrie des Ammoniaks.

Für eine billige, technische Gewinnung von Ammoniak besteht heute das größte Interesse. Sollte das Problem erfolgreich gelöst werden, so würde der Stickstoffaktivierung durch den Flammenbogen ein sehr gefährlicher Konkurrent geschaffen sein, da ja, wie bekannt, die Umwandlung des Ammoniaks in Stickoxyde keinerlei Schwierigkeiten bereitet, aber viele Vorteile bietet.

Von neuen Ammoniakgewinnungsverfahren wären zu erwähnen:

Das Verfahren von Gilbert Ward und Herbert Stanley<sup>54)</sup>. Die Erfinder benutzen hierbei den Torf als Reaktionsvermittler. Der Torf wird, so wie er aus dem Moore kommt, einem starken Druck in dünner Oberfläche unterworfen. Dadurch wird der Wassergehalt auf etwa 65% herabgemindert. In dieser Form wird er in Retorten eingebracht und dort unter Erhitzen der Einwirkung von Luft und Wasserdampf ausgesetzt. Dieses Verfahren deckt sich ganz mit dem Woltreck-schen.

Wichtiger ist das neue Verfahren von Dr. Karl Kaiser-Wilmersdorf<sup>55)</sup>. Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bindung des atmosphärischen Stickstoffs durch Cyanamide. Es wird unter Ausschluß von Wasser und von Sauerstoff ein Gemenge von Wasserstoff und Stickstoff über erhitztes Cyanamid des Calciums, Bariums oder anderer Metalle geleitet. Die Cyanamide werden rein oder besser mit Kohle gemischt in eine solche Form gebracht, daß sie den Gasen eine möglichst große Oberfläche bieten; so kann man sie in fein verteilt Zustand auf Asbest aufpinseln. In einem geeigneten Gefäß, z. B. in einem Rohre, wird dann erhitzt und Wasserstoff und Stickstoff werden entweder gemischt oder getrennt über die Masse geleitet. In beiden Fällen wird an der Auslaßöffnung des Apparates ein ununterbrochener Strom von Ammoniak erhalten. Man kann das Verfahren mit dem im Handel befindlichen Kalkstickstoff durchführen, aber auch vom Calciumcarbid ausgehen und dieses durch Erhitzen im Stickstoffstrom zunächst in Cyanamid und Kohle umwandeln.

Nach einem Patentzusatz soll die Reaktion glatt verlaufen, wenn man den Cyanamiden frisch ausgeglühten Kalk, etwas Magnesium und Natrium zusetzt.

Die B. A. S. F.<sup>56)</sup> will Ammoniak aus Cyanstickstoff-Titan gewinnen. Es ist bekannt, daß durch Erhitzen eines Gemenges von

Titansäure und Kohle im Stickstoffstrom Cyanstickstoff-Titan,  $Ti_{10}C_2N_8$ , entsteht. Bisher war es nicht gelungen aus dieser Verbindung den Stickstoff in Form von Ammoniak wieder herauszubekommen. Die B. A. S. F. hat nun gefunden, daß dies leicht möglich ist, wenn man das Cyanstickstofftitan mit Bisulfat schmilzt, oder mit der zehnfachen Menge konz. Schwefelsäure kocht, in diesem Falle erhält man das Ammoniak in Form von Ammoniumsulfat. Ammoniak als solches gewinnt man, wenn das Cyanstickstofftitan mit Kupferoxyd, Eisenoxyd, Braunstein und Natronlauge erhitzt wird. Die B. A. S. F. hat im Laufe des Jahres ihr Ammoniakgewinnungsverfahren weiter ausgearbeitet. Man ersieht dies aus mehreren Zusatzpatenten und zwar:

a) Die Herstellung von Cyanstickstofftitan erfolgt leichter, wenn man dem Gemisch von Titansäure und Kohle noch ein Alkalisalz, z. B. Natriumsulfat zusetzt und erst dann den Stickstoff einwirken läßt.

b) An Stelle von Cyanstickstofftitan kann auch aus Titanitrid, nach dem im Hauptpatente angegebenen Wege, Ammoniak gewonnen werden.

c) Die Gewinnung von Ammoniak, sei es aus Cyanstickstofftitan oder Nitrid, verläuft sehr glatt, wenn man diese Körper mit Soda oder Ätznatron mischt und im Wasserdampfstrom auf 400—500° erhitzt.

d) Man kann aus Cyanstickstofftitan oder Titanitrid an Stelle von Ammoniak auch Gemische von Ammoniak mit Stickoxiden erhalten, wenn man die Behandlung des Cyanstickstofftitans oder des Nitrids mit oxydierenden Mitteln in Gegenwart von Kontaktkörpern, die Ammoniak in Stickoxyde überführen, vornimmt.

Am wichtigsten erscheint das Verfahren von Dr. O. Serpeck-Madulain<sup>57)</sup> (Graubünden), das auf Gewinnung und nachheriger Zersetzung von Aluminiumnitriden beruht. Diese Nitride gewann Serpeck zuerst dadurch, daß er auf ein Gemenge von 4 Teilen Tonerde und 2 Teilen Kohle und 0,5 Teilen Kupfer bei hohen Temperaturen Stickstoff einwirken ließ. Er preßte dieses Gemenge in Stücke und brachte diese in einen elektrischen Ofen. Die Elektroden waren so angeordnet, daß der elektrische Strom die Stücke durchfließen mußte. Es beginnt bald eine starke CO-Entwicklung, worauf man N zuleitet.

Später hat Serpeck das Verfahren wesentlich verbessert. Er läßt Stickstoff auf ein Gemenge von Tonerde und Calciumcarbid einwirken. Dabei erhält man, je nach der Reinheit der Ausgangsstoffe, ein Endprodukt mit einem Stickstoffgehalt bis zu 17%, woraus sich ergibt, daß die Reaktion fast quantitativ verläuft. Eine Beschleunigung der Stickstoffaufnahme erzielt man durch einen geringen Zusatz von  $CaCl_2$ . Durch Wasserdampf wird dann aus den erhaltenen Nitriden das Ammoniak ausgetrieben.

Wesentlich ist auch bei diesem schönen Verfahren, daß es nur mit reinem Stickstoff arbeiten kann. Interessant ist daher ein Patent von Dr. A. Frank-Charlottenburg, und Nicodem Caro, nach dem es leicht gelingen soll, reinen Stickstoff aus Generatorgasen herzu-

<sup>54)</sup> Chem. Ind. 1908, 64.

<sup>55)</sup> D. P. A. 12k Kl. 35 962 v. 20./8. 1908.

<sup>56)</sup> Nr. 202 563, 204 204, 204 475 u. 204 847; diese Z. 21, 2375 (1908); 22, 168 u. 457 (1909).

<sup>57)</sup> Nr. 183 702; diese Z. 21, 790 (1908).

stellen. Das in einem Generator gewöhnlicher Konstruktion erzeugte Gas wird durch Sekundärluft verbrannt. Die Verbrennungsgase leitet man direkt oder nach erfolgter Abkühlung durch eine Retorte, welche mit einem Gemenge von Kupfer und Kupferoxyd oder ähnlich wirkenden Metalloxyden gefüllt ist. Hierbei wird der Sauerstoff durch das Metall zurückgehalten, während das CO und die KW unter Einwirkung des Metalloxydes, das zu Metall reduziert wird, verbrennen.

Aber auch mit Luftstickstoff soll es möglich sein, Metallnitride und daraus Ammoniak herzustellen.

**Leonhardt Roth-Cauth**<sup>58)</sup> b. Breslau soll dies gelungen sein.

Um den schädlichen Einfluß des den Stickstoff begleitenden Sauerstoffs auf die nitridbildenden Gemische auszuschalten, wird die Luft, bevor sie mit dem Gemisch in Berührung gebracht wird, der Dialyse unterworfen, indem man sie durch feste Membranen hindurch diffundieren läßt. Infolge des verschiedenen Diffusionsvermögens des Sauerstoffs und des Stickstoffs kommt der Stickstoff eher zur Einwirkung als der spez. schwerere Sauerstoff. Der Stickstoff wird daher von der jenseits der Membran liegenden Masse unter Nitridbildung gebunden.

In der Praxis erhitzt man z. B. ein Gemisch von Siliciumcarbid und Eisen unter Luftabschluß in geeigneten Öfen, in die eine 60 mm starke Membran aus gebranntem Ton eingebaut ist.

Neuerungen in der Apparatur zum Abtreiben des Ammoniaks aus Gaswasser patentiert die Berlin-Anhaltische Maschinenbau-A.-G.<sup>59)</sup>. Sie bestehen darin, daß die Abtriebapparate in der Wandung des Schornsteins für Gaserzeugungsöfen eingebaut sind.

Die Absorption des Ammoniaks in Schwefelsäure zwecks Herstellung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ändert Erlwein so ab, daß er nur einen Teil der zur Bindung des Ammoniaks nötigen Schwefelsäure dem Bade in konz. Form kontinuierlich zuführt und den Rest der Säure verdünnt und im Überschuß auf die aus dem Bad entweichenden Ammoniakdämpfe einwirken läßt.

Von den Fortschritten in der Fabrikation von Ammoniumsalzen ist nur der des Ammoniumthiosulfats interessant. Es ist lange bekannt, daß die Lösungen des Ammoniumthiosulfates zum Fixieren photographischer Halogensilberschichten sehr geeignet sind. Sie besitzen vor den Natriumthiosulfatlösungen vor allem den Vorteil des rascheren Arbeitens. Bei der bisherigen, umständlichen Herstellungsweise — man gewann erst Calciumthiosulfat und setzte dieses mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  um — war der Preis zu hoch. Man verwandte daher eine Mischung von 1 Molekül Natriumthiosulfat und 1 Molekül  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Die Chemische Fabrik auf Aktien vorm. Schering<sup>60)</sup> hat nun gefunden, daß es durch Einwirkung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  auf Natriumthiosulfat bei geeigneter Temperatur und Konzentration, trotz

der leichten Löslichkeit der in Betracht kommenden Salze, möglich ist, eine nahezu vollständige Umsetzung zu erhalten. Es resultiert eine Lösung von  $\text{NH}_4\text{-Thiosulfat}$ , die nur ganz wenig Natriumsalz enthält. Die Temperatur liegt zwischen 95 und 100°.

Das Natriumthiosulfat wird geschmolzen und mit festem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in der berechneten Menge vermischt. Der Bodensatz besteht hauptsächlich aus Kochsalz, die klare Lauge ist nach passender Verdünnung ohne weiteres zur Fixierung photographischer Halogensilberschichten brauchbar. Durch ein Zusatzpatent schützt Schering die Verwendung anderer  $\text{NH}_4$ -Salze an Stelle des  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

### Cyan und Cyanverbindungen.

Hier wäre zunächst das Erlweinsche<sup>61)</sup> Cyangewinnungsverfahren zu erwähnen. Die Bildung von Cyan im Eisenhochofenbetriebe infolge Anwesenheit von Kohle, Kohlenstoff und Alkalien ist bekannt.

Die vorliegende Erfindung ist vom Eisenofenbetriebe unabhängig und ist dadurch gekennzeichnet, daß man Stickstoff allein oder in Mischung mit Wasserdampf über glühendes Eisen, das mit C ge-

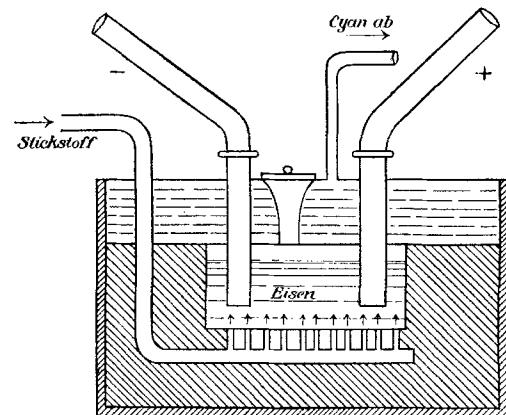


Fig. 14.

sättigt erhalten wird, leitet. Das gekohlte Eisen wird im elektrischen Ofen auf Temperaturen gebracht, an die im Hochofen nie zu denken ist. Infolgedessen sind die Ausbeuten an Cyan bedeutend höher. Praktisch arbeitet man wie folgt:

Auf flüssiges Roheisen werden Koks oder andere Kohlenarten geschichtet und durch die flüssige Eisenmasse bei 1500—1800° Stickstoff geblasen (Fig. 14). Das entstehende Cyan wird nach bekannten Methoden auf Cyanid verarbeitet.

Die Fabrikation der Cyanide selbst hat einige Neuerungen gebracht:

Die chemische Fabrik Schlempf G. m. b. H. - Frankfurt a. M.<sup>62)</sup> bringt transportfähige, nicht geschmolzene Cyanide in den Handel, die dadurch gewonnen sind, daß man den Lösungen der Cyanide vor dem Krystallisieren etwas Alkali zusetzt und die Krystalle zu Briketts preßt. Die Briketts werden im Vakuum bei 70° getrocknet,

<sup>58)</sup> Nr. 197 393; diese Z. 21, 1371 (1908).

<sup>59)</sup> Nr. 204 858 u. 208 254; diese Z. 22, 208 u. 790 (1909).

<sup>60)</sup> Nr. 202 503; diese Z. 22, 28 (1909).

<sup>61)</sup> Nr. 199 973; diese Z. 21, 1805 (1908).

<sup>62)</sup> Nr. 192 884 u. 194 446; diese Z. 21, 787 (1908).

verlieren dabei ihr Wasser und werden steinhart. Sie lösen sich besser wie geschmolzenes Cyanid.

Die B. A. S. F.<sup>63)</sup> fabriziert Cyanide der Alkalien mit Zuhilfenahme von Cyanstickstofftitan. Sie hat die überraschende Beobachtung gemacht, daß alle Stickstoffverbindungen des Titans, das Kohlenstoffstickstofftitan, das Cyanstickstofftitan, und die Titanitride in glatter Reaktion Cyanide, resp. Cyanamide liefern, wenn sie mit Oxyden, Carbonaten, Sulfaten oder anderen Salzen der Alkalien in Gegenwart von Kohlenstoff mit oder ohne Zusatz von Flußmitteln zusammen erhitzt oder geschmolzen werden. Die Alkalien liefern dabei nur Cyanide, ersetzt man die Alkalien durch Erdalkalien, z. B. Bariumsalze, so erhält man Gemenge von Bariumcyanid und Cyanamid.

Reines Bariumcyanid<sup>64)</sup> gewinnt dieselbe Firma aus Bariumcyanamid. Zur Fabrikation des Cyanids wurden früher Gemenge von BaO oder BaCO<sub>3</sub> mit Kohle im Stickstoffstrom erhitzt. Hierbei stieg wohl mit steigender Temperatur der Stickstoffgehalt, aber nicht dementsprechend der Gehalt an Cyanid, weil das Cyanid dabei in Bariumcyanamid übergeht. Es ist dies das alte Verfahren von Margueritte und Sourdeval. Die B. A. S. F. geht nun direkt vom Bariumcyanamid aus und führt dieses durch mit kohlenstoffhaltigen Gasen, wie Kohlenoxyd, Methan, Ätylen, Acetylen, Benzol bei Temperaturen von 600—800° in das Cyanid über. An Stelle des Cyanamides kann man auch vom Bariumoxyd ausgehen. Man muß dieses dann nach Margueritte und Sourdeval mit Kohle im Stickstoffstrom möglichst hoch erhitzen und das gebildete Cyanamid dadurch in Cyanid umwandeln, daß man ersteres während der Abkühlung mit kohlenstoffhaltigen Gasen behandelt.

In der Fabrikation von Calciumcyanamid sind weitere Fortschritte gemacht worden.

Die Cyanidgesellschaft-Berlin<sup>65)</sup> nimmt an Stelle der bisher üblichen Zusätze von Chlorcalcium oder Fluorcalcium fertiggebildetes Calciumcyanamid. Dieses soll genau so wie Chlorcalcium die Stickstoffaufnahme wesentlich erleichtern und bietet den Vorteil, daß das fertige Produkt frei von Nebensubstanzen ist.

Die Lagerbeständigkeit des Calciumcyanamides erhöht die Cyanidgesellschaft dadurch, daß sie es mit geringen Mengen animalischer oder vegetabilischer oder mineralischer Öle versetzt. Dadurch wird wohl an und für sich die Wasseranziehungsfähigkeit des Kalkstickstoffs nicht gehoben, wohl aber infolge des Fließens der Öle, die beim Anziehen des Wassers eintretende lokale Temperaturerhöhung und dadurch bewirkte Ammoniakabspaltung verhindert.

Die Industrie der

#### Carbide und Silicide

hat auch verschiedene Verbesserungen erfahren.

Ein Verfahren zur ununterbrochenen Herstellung von Calciumcarbid hat A. Johann Pettersson-Alby<sup>66)</sup> (Schweden) ausge-

arbeitet. Bisher wurden bei der Fabrikation von Carbid die Beschickungssteile Kohle und Kalk getrennt eingeführt, wobei der Strom hauptsächlich durch die von Kalk umbettete Kohle geleitet wird. Pettersson bezweckt, die Fabrikation nun derartig kontinuierlich zu gestalten, daß er beide Beschickungssteile mittels eines geeigneten Trichters unterbrochen von oben in den elektrischen Ofen so einführt, daß sie senkrechte Schichten bilden und die Kohle den in unmittelbarer Berührung mit den Elektroden kommenden Teil der Beschickung ausmacht. Diese wird dadurch in solchem Grade erhitzt, daß der Kalk in der Übergangsschicht zwischen Kalk und Kohle reduziert wird, wobei Carbid entsteht und Kohlenoxyd entweicht. Das Carbid sammelt sich in geschmolzenem Zustand am Boden des Ofens und wird von dort abgestochen.

Dr. E. Erlein-Berlin und V. Engelhardt-Charlottenburg<sup>67)</sup> patenter ein Verfahren zur Gewinnung von Calciumcarbid durch Induktionserhitzung. Die Erhitzung des Carbidbindungsgemisches geschieht durch elektrische Induktionströme und zwar in der Weise, daß das Carbidbildungsgemisch in die Schmelzrinne des Induktionsofens kommt. Die Erhitzung der Charge wird dadurch eingeleitet, das entweder in das Gemisch gut leitende, in sich geschlossene, an der Reaktion teilnehmende Kohlenringe eingebettet oder auf den Grund der Schmelzrinne geschlossene Ringe von flüssigem oder festem Carbid gebracht werden. Die Kohlen- oder die Carbidringe kommen zuerst ins Glühen, erhitzen die benachbarten Teile des Reaktionsgemisches, machen es leitend und dadurch der Induktionswirkung, bzw. heizenden Stromwirkung in fortschreitendem Maße zugänglich.

Eine ganze Reihe von weiteren Verbesserungen hat Hermann Hartenstein<sup>68)</sup>, Vereinigte Staaten, eingeführt. Zunächst hat er einen neuen Brennofen für Kalk konstruiert. Es ist ein schräg angeordneter, zylindrischer Drehofen. Der ungebrannte Kalk wird am höher gelegenen Ende in den Ofen eingeführt, rutscht in ihm herab, wird gebrannt und der gebrannte Kalk wird am anderen Ende kontinuierlich abgezogen. Um eine Abkühlung des gebrannten Kalkes auf dem Transport vom Brennofen zum elektrischen Ofen zu verhüten, setzt er dem Kalk sofort nach dem Verlassen des Brennofens etwas MnO<sub>2</sub>, Kohle, Al und KClO<sub>3</sub> zu. Als kohlenstoffhaltigen Zuschlag zum Kalk verwendet Hartenstein eine Mischung von Anthracitkohle und Koks. Außerdem gibt er der Schmelzladung etwas bituminose Kohle zu, um die Teerbestandteile derselben als Bindemittel auszunutzen. Die Güsse der verschiedenen Carbidschmelzöfen vereinigt er in einem Mischgefäß. In diesem wird die Temperatur der Schmelzmasse beibehalten und durch die Masse ein Gasstrahl geblasen. Er gewinnt so ein sehr gleichmäßiges Produkt.

Abfallcarbid verwendet Hartenstein dadurch, daß er auf den Boden der Gußform das

<sup>63)</sup> Nr. 200 986; diese Z. 21, 2040 (1908).

<sup>64)</sup> Nr. 190 955; diese Z. 21, 789 (1908).

<sup>65)</sup> D. P. A. Kl. 12k C. 15 969 v. 14/9. 1908;

<sup>66)</sup> Nr. 194 880 u. 195 189; diese Z. 21, 789 u.

1093 (1908).

<sup>67)</sup> Nr. 206 175; diese Z. 22, 550 (1909).

<sup>68)</sup> Nr. 189 224, 185 324 u. 202 954; diese Z. 21, 116, 411 u. 2477 (1908).

Nr. 205 259, 205 578 u. 206 176; diese Z. 22, 230, 456 u. 550 (1909).

Abfallcarbid ausbreitet und nun das geschmolzene Carbid einlaufen läßt. Ist das Abfallcarbid ebenfalls geschmolzen, so wird die Form umgerührt, hierauf wieder neues Abfallcarbid eingeworfen, geschmolzenes Carbid zulaufen gelassen und so bis zur Füllung der Form verfahren.

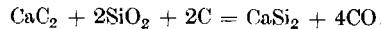
Die Zerkleinerung der fertigen Carbide wird nach einem Vorschlag von Amme, Giesecke und Komogen zweckmäßig in Vermahlungsmaschinen vorgenommen, in deren Inneres keine Luft eindringen kann. Man bewirkt dies, indem man in die Zerkleinerungsmaschine vollständig getrocknete Luft einbläst, und darin einen geringen Überdruck erhält.

Borreiche Carbide gewinnt Samuel Auchmuty Tucker-Newyork<sup>69)</sup>

Kohlenstoff und eine Borverbindung, z. B. Borsäureanhydrid, werden ohne sonstige Zusätze gemischt und unter Druck im elektrischen Ofen erhitzt. Dort wird die Erhitzung zunächst so weit getrieben, daß das Borsäureanhydrid schmilzt und eine glassartige Masse entsteht. Jetzt wird die Mischung umgerührt und die Temperatur auf 2500° gesteigert. Die erkalteten Massen haben einen metallischen Glanz und bestehen, praktisch genommen aus reinem Borcarbid von der Zusammensetzung  $B_6C$ .

Th. Goldschmidt-Essen<sup>70)</sup> hat im Gegensatz zu Moissan konstatiert, daß zur Gewinnung von Calciumsilicid beim Zusammenschmelzen der Reaktionsmasse im elektrischen Ofen ein Überschuß von Kalk im Verhältnis zum Silicium notwendig ist. Er arbeitet mit Mischungen von 2 Gew.-Teilen Kalk und einem Gew.-Teil Silicium. Man erhält dann eine Calcium-Siliciumlegierung von 40 Teilen Calcium und 60 Teilen Silicium. Die Hinzufügung eines Flußmittels ist auch hier von großem Vorteil. Goldschmidt verwendet eine Mischung von Fluorcalcium und Chlorecalcium. Die Schmelzung der Reaktionsmasse kann auch in Tiegeln, Muffeln, Flammenöfen, Gebläseöfen vorgenommen werden.

La Cie. Générale d'Électro-Chimie de Bozel-Paris<sup>71)</sup>ersetzen den Kalk durch Calciumcarbid und schmelzen mit einem Gemisch von Kieselsäure und Kohle:



Dieses Verfahren, welches die Bildung der schwer reduzierbaren Silicate verhindert, soll außerordentlich leicht auszuführen sein.

Hiermit wären die Fortschritte auf den verschiedenen Gebieten der eigentlichen Großindustrie besprochen und es erübrig noch, der Fortschritte zu gedenken, die in der Fabrikation kleinerer Produkte gemacht worden sind. Aus der großen Zahl dieser Produkte hebe ich nur die wichtigsten hervor. Zunächst das

#### Wasserstoffsperoxyd und die Persalze.

Ein neues Fabrikationsverfahren für Wasserstoffsperoxyd ist Kahlbau, chemische Fabrik-Berlin<sup>72)</sup> patentiert worden. In einem

<sup>69)</sup> Nr. 206 177; diese Z. 22, 550 (1909).

<sup>70)</sup> Nr. 204 567; diese Z. 22, 208 (1909).

<sup>71)</sup> D. P. A. Kl. 12i C. 16 659 v. 29./10. 1908.

<sup>72)</sup> Nr. 197 023; diese Z. 21, 1244 (1908).

Dampfkessel erzeugter Dampf wird zunächst innig mit Luft gemischt und tritt dann aus einer Düse oder einem System von Düsen mit einer Geschwindigkeit aus, die über 1 m in der Sekunde beträgt. Außerhalb dieser Düse, aber dicht vor ihr, trifft nun der wasserdampfhaltige Gasstrahl auf glühend gehaltene Stifte oder auf elektrische Lichtbögen oder Funkenstrecken oder auch auf Flammen brennender Gase, z. B. H. Hierbei entsteht nun Wasserstoffsperoxyd. Durch Kühlvorrichtungen wird dann das Wasserstoffsperoxyd mit dem Wasserdampf als wässrige Lösung kondensiert. Das Verfahren kann auch so abgeändert werden, daß man, anstatt das Gas zu bewegen, die Heizquellen bewegt.

Dr. Gustav Teichner-Wien<sup>73)</sup> arbeitet ähnlich, nur mit dem Unterschiede, daß er den Wasserdampf nach Passieren der Heizzone nur teilweise kondensiert, den Rest des Dampfes mit dem darin enthaltenen Wasserstoffsperoxyd wieder auf den nötigen Druck bringt, ihn neuerdings durch eine Heizzone drückt und dann wieder teilweise kondensiert, zum drittenmal durch eine Heizzone schickt usw. usw. Durch diese Teilung soll ein bedeutend höheres Ausbringen an Wasserstoffsperoxyd erzielt werden.

Reines, hochkonzentriertes Wasserstoffsperoxyd gewinnt die Chém. Fabrik Flörsheim, Dr. H. Nördlinger<sup>74)</sup> durch Destillation des techn. 3%igen Wasserstoffsperoxydes bei gleichzeitigem Durchleiten eines indifferenten Gasstromes. Man geht in der Temperatur bis auf 80°.

Auf die Haltbarmachung des techn. verdünnten Wasserstoffsperoxydes sind mehrere Patente genommen:

E. Merck<sup>75)</sup> will dies durch Zusatz einer kleinen Menge von Harnsäure, Josef Arndt-Paderborn<sup>76)</sup> durch Zusatz geringer Mengen Tannin oder Ratanhia-gerbsäure erreichen.

Um Wasserstoffsperoxyd in Mischung mit anderen Substanzen haltbar zu machen, benutzt M. Alfred Queisser-Hamburg<sup>77)</sup> Stärkekleister oder auch Tragant oder Gummi arabicum. Da das Wasserstoffsperoxyd auch heute noch fast ausschließlich in nur 3%igen Lösungen in den Handel kommt, so stellen sich auch für größere Entfernung die Transportkosten zu hoch, um dem sonst so idealen Oxydationsmittel eine allgemeine Verbreitung zu verschaffen.

Was dem Wasserstoffsperoxyde fehlte, war eine billige, handliche Form, wie wir sie z. B. für die Chlorbleichmittel im Chlorkalk, den Hypochloriten und Chloraten besitzen. Wie immer, war es auch hier wieder die Konkurrenz, die einen Wandel schaffte und dem Wasserstoffsperoxyd durch die technische Darstellung des Natriumsperoxydes einen gefährlichen Rivalen an die Seite stellte

Hand in Hand ging auch hiermit die Entstehung und Entdeckung anderer Peroxyde und der Persalze, und diese Produkte haben heute eine große Bedeutung gewonnen.

<sup>73)</sup> Nr. 205 262; diese Z. 22, 269 (1909).

<sup>74)</sup> D. P. A. Kl. 12i C. 15 196 v. 30./7. 1908.

<sup>75)</sup> D. P. A. Kl. 12i M. 33 574 v. 18./6. 1908.

<sup>76)</sup> Nr. 196 370; diese Z. 21, 1084 (1908).

<sup>77)</sup> Nr. 196 700 u. 196 701; diese Z. 21, 1520 u. 1521 (1908).

Ein hydratisiertes, Natriumsperoxyd enthaltendes Produkt bringt die chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer in den Handel<sup>78)</sup>. Sie mischt Natriumsperoxyd mit hydrathaltiger Kieselsäure und setzt die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur feuchter Luft aus.

Die Eigenschaften des erhaltenen Produktes sind verschieden von denen des Natriumsperoxydes. Es läßt sich im Gegensatz zu Natriumsperoxyd ohne nennenswerte Gasentwicklung oder Temperaturerhöhung in kaltem Wasser zerteilen.

Eine neue Alkalisuperoxydpatrone fabriziert Max Haase - Berlin<sup>79)</sup>.

An Stelle des Stearins als Material zur Herstellung des zur Aufnahme des Superoxydes bestimmten Hohlkörpers wird ein bei niederer Temperatur schmelzender, wie z. B. Paraffin, verwendet, um durch bloßes Hineinwerfen der Patrone in heißes Wasser oder Seifenlösung ein selbsttätiges Öffnen zu erzielen.

Sehr wichtig sind die Natriumperborate geworden, weil diese Körper bei ihrem hohen Gehalt an aktivem Sauerstoff (10,4%) durch Wasser in Wasserstoffsperoxyd und den kein Gewebe angreifenden Borax zerfallen.

Die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt<sup>80)</sup> gewinnt Perborate durch einfache Umsetzung von Alkalipercarbonaten mit Boraten.

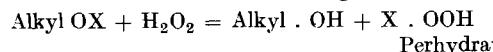
Sehr einfach ist die Gewinnungsmethode von C. v. Gisewald<sup>81)</sup>: Er läßt auf Metaborate Wasserstoffsperoxyd einwirken und salzt das entstehende Perborat durch Kochsalz aus.

Eine Verbesserung in der Fabrikation von Natriumperborat bringt auch das Patent von Louis Blumer-Zwickau<sup>82)</sup>, der ohne Zuhilfenahme von Mineralsäure, ausschließlich durch Einwirkung von Borsäure auf Natriumsperoxyd Perborat darstellt. Er läßt zunächst 2 Mol. Borsäure auf 1 Mol. Natriumsperoxyd einwirken:



Nach der Trennung des Perborates von der Mutterlauge wird letztere mit der nötigen Menge Borsäure versetzt und das darin gelöste Metaborat in Borax übergeführt. Vorteil ist, daß man durch fortwährende Verwendung der Mutterlaugen, die wegen der Abwesenheit fremder Salze möglich ist, hohe Ausbeuten an Perborat erhält.

Auch Perhydratbasen hat man in dem verflossenen Jahre in den Handel gebracht. Richard Wolffenstein-Berlin<sup>83)</sup> hat die Beobachtung gemacht, daß sich die Perhydrate der Alkalien und der alkalischen Erden bilden, wenn man die Alkoholate mit Wasserstoffsperoxyd behandelt. Die Reaktion verläuft folgendermaßen:



<sup>78)</sup> D. P. A. Kl. 12i C. 16 583 v. 17./9. 1908.

<sup>79)</sup> Nr. 191 878 (Zusatzpatent zu Nr. 190 140, vgl. Chem. Zentralbl. 1907, II. 1946); Chem. Zentralbl. 1908, I. 182.

<sup>80)</sup> Nr. 193 722; diese Z. 21, 930 (1908).

<sup>81)</sup> Nr. 204 279; diese Z. 22, 74 u. 884 (1909), Referat.

<sup>82)</sup> D. P. A. Kl. 12i B. 49 641 v. 20./7. 1908.

<sup>83)</sup> Nr. 196 369; diese Z. 21, 1465 (1908).

Da die Perhydrate starke Basen sind, die in üblicher Weise dargestellt werden können, so kann man durch Sättigen des Natriumperhydrates mit Kohlensäure in der Kälte das kohlensaure Salz  $\text{NaHCO}_4$  darstellen. Die Produkte sollen zu Bleichzwecken und als therapeutische Mittel Verwendung finden.

In Gewinnung der Persulfate durch Elektrolyse von  $\text{NaHSO}_4$  bringen die chem. Werke A.-G.-Charlottenburg<sup>84)</sup> Neuerungen. Bei der Elektrolyse von Bisulfaten ohne Diaphragma werden die Ausbeuten von Persulfaten wesentlich gesteigert, wenn dem Elektrolyten Verbindungen, welche die Cyangruppe enthalten, zugesetzt werden. Als solche können angewendet werden: Cyankalium, Ferrocyanikalium und nach einem Zusatzpatent auch Rhodansalze und Cyanate.

Dieselbe Firma erreicht eine Abscheidung des Persulfates in körniger Form, wenn dem Elektrolyten geringe Mengen  $\text{KCl}$  oder  $\text{K}_2\text{SO}_4$  zugesetzt werden.

Schließlich wäre zur Verwendung des Wasserstoffsuperoxydes noch zu erwähnen, daß sich Dr. Richard Wolffenstein-Berlin<sup>85)</sup> die Benutzung von Zinnapparaten, resp. verzinkten Apparaten bei Bleichoperationen mit alkalisch reagierenden Wasserstoffsperoxydlösungen hat patenter lassen.

Sehr wichtige Präparate, deren Fabrikation heute auch die Großindustrie übernommen hat, sind die

#### Hydrosulfite.

Sie wissen, daß die hauptsächlich durch die B. A. S. F. zur Bedeutung gebrachten Reaktionsmittel in der Färberei und Druckerei eine ausgedehnte Verwendung finden. Die Neuerungen in der Fabrikation dieses wichtigen Präparates sind nach der erfolgreichen Bearbeitung, die sie durch die genannte Firma erfahren haben, keine besonders einschneidenden.

Die B. A. S. F.<sup>86)</sup> scheidet das Hydrosulfit aus seinen Lösungen durch Sättigen mit Ammoniakgas in der Kälte aus. Der durch Abpressen von Mutterlauge möglichst befreite Krystallbrei wird dadurch in ein haltbares Produkt umgewandelt, daß man denselben unter Durchleiten eines Ammoniakstromes im gelinden Vakuum trocknet.

Haltbare Hydrosulfite erhält die B. A. S. F.<sup>87)</sup> auch durch möglichst kurzes Erhitzen auf hohe Temperaturen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß ein solches kurzes Erhitzen, ein sehr rasches Trocknen weit weniger gefährlich für die Zersetzung des Natriumhydrosulfites ist, als das früher geübte Verfahren: langes Erhitzen auf niedere Temperaturen.

Praktisch wird die Trocknung so ausgeführt, daß man die Natriumhydrosulfithydratpfeilkuchen in dünner Schicht auf eine mit starkem Dampfdruck von innen auf über 100° erhitzte, hohle Platte aufträgt. Die Masse schmilzt nicht etwa zu einer klaren Flüssigkeit, sie wird vielmehr augenblicklich breiig,

<sup>84)</sup> D. P. A. 12i Kl. V. 7103 v. 7./9. 1908.

<sup>85)</sup> D. P. A. Kl. 8i 28 128 v. 22./10. 1908.

<sup>86)</sup> Nr. 204 063 u. 207 593; diese Z. 22, 223 u. 647 (1909).

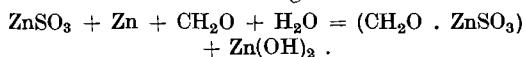
<sup>87)</sup> Nr. 200 291; diese Z. 21, 2231 (1908).

da sich anhydritisches Salz abscheidet, Hydratwasser wird frei, verdunstet bei der hohen Temperatur rapid, bis schließlich eine harte Masse von sehr hohem Gehalt an Hydrosulfit zurückbleibt.

Ein festes haltbares Zinkhydrosulfit<sup>88)</sup> gewinnt dieselbe Firma durch Einleiten von SO<sub>2</sub> in ein erhitztes Gemisch von Zinkstaub und Alkohol. Das sich ausscheidende Zinkhydrosulfit wird im Vakuum getrocknet.

Aldedithydsulfoxylate<sup>89)</sup> fabriziert sie durch Einwirkung von Zinkstaub oder eines anderen Reduktionsmittels auf ein Gemisch von Bisulfit und Formaldehyd in der Hitze. Durch Filtration vom Zinkschlamm und Eindampfen des Filtrates im Vakuum erhält man eine porzellanartige, weiße, nicht hygrokopische Masse von ca. 87,5% Sulfoxylat.

An Stelle des Bisulfits kann auch das neutrale Zinkulfit einer Umsetzung mit Zinkstaub und Formaldehyd unterzogen werden. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.<sup>90)</sup> gewinnen eine feste, haltbare und leichtlösliche Verbindung von Zinkhydrosulfit und NH<sub>4</sub>Cl durch Einwirkung von Zinkstaub auf Alkalibisulfit und ein Ammonsalz bei Gegenwart einer Säure.

91. Hochkonzentrierte Hydrosulfatlösungen<sup>91)</sup> erhalten sie dadurch, daß sie in eine Mischung von Zinkstaub mit einer Lösung von Alkalien oder Alkalosalzen solcher Säuren, die keine stärkere Acidität besitzen als die schweflige Säure selbst, so lange gasförmige SO<sub>2</sub> einleiten, bis in der Mischung so viel SO<sub>2</sub> absorbiert ist, als dem Verhältnis von 2 Mol. Alkalihydroxyd zu 3 Mol. SO<sub>2</sub> entspricht.

Eine neue Darstellungsmethode des Alkalihydrosulfits ist die aus Zinkhydrosulfit oder dessen Doppelsalzen und komplexen Verbindungen.

Im Gegensatz zu dem Natriumhydrosulfit lösen sich das Zinkhydrosulfit und dessen Doppelsalze leicht in Ammoniak. Versetzt man nun eine solche konz. ammoniakalische Lösung mit einer ihrem Gehalt an hydroschwefiger Säure entsprechenden Menge einer Natrium- oder Kaliumverbindung<sup>92)</sup>, so fällt Natrium- oder Kaliumhydrosulfit als krystallinisches Pulver aus, während das Zink in Lösung bleibt.

Die Farbwerke Höchst<sup>93)</sup> patentieren ein Verfahren zur Fabrikation von krystallisiertem Natriumhydrosulfithydrat.

Die Natriumhydrosulfatlösungen werden im Vakuum bei Temperaturen unter 48° nur so weit eingedampft, daß nach Abscheiden des Hydrosulfits noch Krystallisationslauge bleibt. Zur Durchführung des Verfahrens im großen Maßstabe haben sich dünnwandige Kessel mit flachen, sehr breiten Böden und hohem Dom sehr zweckmäßig erwiesen.

<sup>88)</sup> D. P. A. Kl. 12i B. 45 088.

<sup>89)</sup> Nr. 202 242; diese Z. 21, 2335 (1908).

<sup>90)</sup> Nr. 203 846; diese Z. 21, 2471 (1908).

<sup>91)</sup> D. P. A. Kl. 12i F. 24 645 v. 16./7. 1908.

<sup>92)</sup> D. P. A. Kl. 12i F. 24 869 v. 16./7. 1908.

<sup>93)</sup> Nr. 191 594; diese Z. 21, 788 (1908).

Diese Anordnung ermöglicht ein Steigen der destillierenden Flüssigkeit, also eine sehr rasche, mehr einer Verdunstung nahe kommende Destillation.

Ferner patentieren die Höchster Farbwerke<sup>94)</sup> ein Verfahren zur Darstellung von Ketonsulfoxylaten.

Es werden Gemenge von Aceton und Methylacetylketon mit Bisulfiten oder SO<sub>2</sub> bei mäßiger Temperatur mit Oxydationsmitteln behandelt. Die so erhältlichen Ketonsulfoxylate unterscheiden sich von den Formaldehydsulfoxylaten dadurch, daß sie unbeständiger sind und Indigosulfosäure schon in der Kälte reduzieren.

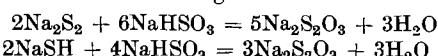
Schließlich wäre noch zu erwähnen ein Verfahren zur Haltbarmachung von Hydrosulfiten von Dr. Wilh. Majert - Berlin<sup>95)</sup>.

Er versetzt die Lösungen des Hydrosulfits mit 5—10% Soda, Phosphat oder Ätzkali, Ätznatron und dampft im Vakuum bis zur Trockene ein.

Wichtige Neuerungen in der Fabrikation der Alkalialsalze sind nicht zu verzeichnen. Zu erwähnen wäre die Herstellung einer nicht ätzenden, die Faser konservierenden Wasch- und Bleiflüssigkeit nach Dr. Max Vogtherr-Berlin und Hans Knorr-Charlottenburg<sup>96)</sup>.

Sie behandeln eine Sodalösung bis zur eben beginnenden Kohlensäureentwicklung mit Chlor, unterbrechen dann die Kohlensäureentwicklung und setzen bis zur deutlichen alkalischen Reaktion Natronlauge zu. Hierauf neutralisiert man den Überschuß von Natron durch weiteres Einleiten von Kohlensäure. Die Flüssigkeit besteht nun aus Bicarbonat, Natriumhypochlorid und Kochsalz, übt also keine ätzenden Wirkungen aus und zeigt die Fähigkeit, Schmutz und Schweiß zu lösen.

Alkalithiosulfate gewinnen Destré & Co., Haren<sup>97)</sup> (Belgien) und zwar durch Einwirkung von Bisulfit auf Bisulfide oder Sulfhydrate. Dabei scheidet sich kein Schwefel ab. Die Reaktion verläuft nach den Gleichungen:



Die Bisulfide gewinnen sie durch Lösen der nötigen Menge S in den Monosulfiden oder aus geeigneten Mischungen von Monosulfiden und Polysulfiden.

Die Sulfhydrate und Bisulfite werden wie üblich dargestellt. Die günstigste Temperatur für die Reaktion beträgt 60°. Man fügt die Lösung des Bisulfits langsam hinzu und zwar so lange, bis keine Reaktion auf Bleiacetatpapier eintritt.

#### Verbindungen der Erdalkalien.

Die Fabrikation von BaO hat Verbesserungen erfahren.

Um bei der bei Weißglut stattfindenden Zersetzung des Bariumcarbonates in BaO und Kohlensäure eine Umkehrung der Reaktion zu verhindern, hat man dem Carbonat zwecks schneller Fortführung der Kohlensäure Stoffe zugesetzt, die in der Hitze Gase entwickeln. Max Herzberg-

<sup>94)</sup> Nr. 188 700; diese Z. 21, 128 (1908).

<sup>95)</sup> D. P. A. Kl. 12i M. 26 582 v. 21./9. 1908.

<sup>96)</sup> Nr. 207 258; diese Z. 22, 649 (1909).

<sup>97)</sup> Nr. 208 633; diese Z. 22, 886 (1909).

Hagen i. W.<sup>98)</sup> wendet mit Vorteil als solche BaO<sub>2</sub> an. Erhitzt man ein Gemisch von BaO<sub>2</sub> und BaCO<sub>3</sub> schnell zur Weißglut, so gibt BaO<sub>2</sub> seinen Sauerstoff ab, der im Entweichen die Kohlensäure mitnimmt.

Bei der Fabrikation von porösem BaO durch Glühen eines Gemisches von BaCO<sub>3</sub>, BaO und Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> treten leicht Explosionen ein. Um dies zu verhindern, arbeiten die Gebr. Siemens & Co. Lichtenberg<sup>99)</sup> so, daß das durch ein Bindemittel plastisch gemachte und in Stäbe oder Stränge geprägte Gemisch allmählich in den Reaktionsraum eingeführt wird. Hierdurch wird ein fortwährender Betrieb ermöglicht und die Menge der jeweils in Reaktion zu bringenden Masse kann genau reguliert werden.

Bariumnitrat und Strontiumnitrat fabrizeieren Train & Hellmers-Köln<sup>100)</sup> durch Umsetzung von Kalksalpeter unter Druck mit dem Oxalat oder Phosphat des Bariums oder Strontiums.

Nach einem späteren Patent durch Umsetzung des Kalksalpeters unter Druck mit den Sulfiden oder Hydrosulfiden des Bariums und Strontiums.

Die Chem. Werke von Dr. Heinr. Byk-Charlottenburg<sup>101)</sup> erzeugen Barium- und Strontiumnitrat durch Umsetzung des Kalksalpeters mit den Oxyden, resp. Hydroxyden des Bariums oder Strontiums.

Bei Verbindungen der

### Schwermetalle

ist zu erwähnen ein Verfahren zur Darstellung von Zinnoxyd von Hermann Mühlinghaus-Wiesbaden und Th. Goldschmidt-Essen<sup>102)</sup>.

Zinnhaltige Materialien aller Art, vorzugsweise minderhafte Zinnerze oder Zinnschlacken werden mit einem Reduktionsmittel innig gemischt und brikkettiert. Die Briks werden in einem Schachtofen mit weiterem Brennmaterial erhitzt und durch Düsen Luft eingeblasen. Es verlaufen die Reduktion des Zinnoxydes und die Oxydation des Zinns gewissermaßen nebeneinander und es tritt die auffallende Erscheinung ein, daß selbst das feinst verteilte, von der Schlacke umschlossene Zinn als Zinnoxyd mit den Gasen fortgeführt wird.

Wasserfreies Zinnchlorid gewinnt Goldschmidt-Essen<sup>103)</sup> aus zinnoxydhaltigen Materialien dadurch, daß er die Operation in zwei getrennte Phasen teilt, indem in der ersten Phase das Oxyd mit Hilfe reduzierender Substanzen zu fein verteilt, metallischem Zinn, besonders in Form von Sinterkörnern reduziert und in der zweiten Phase dieses so gewonnene Zinn mit Chlor unter Druck in wasserfreies Zinnchlorid übergeführt wird. Die aus dem Glühofen kommende und gesinterte Zinnmasse wird unmittelbar in eiserne Gefäße gebracht und nach Abkühlung mit Chlor behandelt.

Guignet-Grün fabrizieren Dr. Wöhler und W. Becker-Karlsruhe<sup>104)</sup>

durch Erhitzen von Chromoxydhydrat, wie man es z. B. durch Fällen von Chromsalzen mit Alkalien erhält, in Autoklaven auf Temperaturen über 100°. Dabei vollzieht sich die Umwandlung des mißfarbigen Chromoxydhydrates in das schöngefärbte Guignet-Grün.

Die Oxyde des Mangans will Dieffenbach<sup>105)</sup> hydratisieren und zwar durch Erhitzen mit alkalischen Laugen unter Druck.

Lichteche Lithopone fabrizieren Dr. W. Ostwald-Groß Bothen und Dr. E. Brauer<sup>106)</sup> dadurch, daß sie den gesamten Brenn- und Abschreckprozeß in Abwesenheit von freiem Sauerstoff ausführen.

Dr. H. Allendorf-Bad Wildungen<sup>107)</sup> will lichteche Lithopone durch Zumischen von Seifen der Erdalkalien oder des Aluminiums erhalten. Diese Seifen können in irgend einem Stadium der Fabrikation oder aber auch der fertigen Lithopone zugemischt werden.

Schließlich wäre noch zu erwähnen ein Verfahren zur Darstellung von Stickstoffwassersäure von Stolle<sup>108)</sup>.

Hydrazinhydrat oder Hydrazinsalze werden mit Salpetrigsäureestern oder mit salpetriger Säure und Alkohol in alkalischer Lösung behandelt.

## Katalytische Oxydations- und Reduktionsreaktionen der organischen Verbindungen<sup>1)</sup>.

Von S. FOKIN.

(Eingég. d. 15./1. 1909.)

### A. Oxydationskatalyse.

#### I. Allgemeiner Teil.

Obwohl ich mich in dieser Arbeit bei den Oxydationsreaktionen in der Hauptsache nur mit vegetabilischen Ölen, also den Glyceriden der ungesättigten Fettsäuren mit einer, zwei oder drei Doppelbindungen beschäftige, so soll mich das doch nicht hindern, einen allgemeinen Schluß über die Gesetze der katalytischen Oxydations- und Reduktionsreaktionen bei organischen Verbindungen überhaupt zu ziehen, um so weniger, als schon zurzeit eine Analogie im Mechanismus beider Prozesse (der Oxydation und Reduktion) zu verzeichnen ist, wie ich im folgenden zeigen werde.

In meiner kurzen Abhandlung<sup>2)</sup> über das Eintröcknen von Ölen habe ich Versuche nicht angegeben. Diesmal möchte ich jedoch nicht ohne Belege vortreten und werde daher die vorliegende Frage durch Tabellen und Daten illustrieren.

Ich will zunächst auf zwei Versuche hinweisen,

<sup>105)</sup> Nr. 195 524; diese Z. **21**, 1081 (1908).

<sup>106)</sup> Nr. 202 420 u. 202 705; diese Z. **21**, 2331 u. 2376 (1908).

<sup>107)</sup> Nr. 202 253; diese Z. **21**, 2376 (1908).

<sup>108)</sup> Nr. 205 633; diese Z. **22**, 362 (1909).

<sup>1)</sup> Referat auf dem Mendelejew-Kongreß in Petersburg am 6./1. 1908. Übersetzt von Dr. Ch. Chorow, Karlsruhe.

<sup>2)</sup> Journal russ. Phys.-chem. Ges. 1907, Heft 4.

<sup>98)</sup> Nr. 195 287; diese Z. **21**, 789 (1908).

<sup>99)</sup> Nr. 200 987; diese Z. **21**, 2040 (1908).

<sup>100)</sup> Nr. 204 479 und 205 167; diese Z. **22**, 363 u. 551 (1909).

<sup>101)</sup> D. P. A. Kl. 12m C. 16 051 v. 20./2. 1908.

<sup>102)</sup> D. P. A. Kl. 12n M. 30 489 v. 23./12. 1907.

<sup>103)</sup> D. P. A. Kl. 12n G. 24 758 v. 16./4. 1908.

<sup>104)</sup> D. P. A. Kl. 22/ W. 29 726 v. 24./9. 1908.