

verdankt, auch die Galvanostegie in der bekannten Sammlung vertreten zu sehen, vermag der Referent nicht zu entscheiden. Er persönlich vermag den Wert des Buches nur in der Zusammenstellung der neueren Literatur zu sehen; im übrigen würde er in theoretischen Fragen lieber zum *Foerster*, in praktischen zum *Langbein* greifen.

bel. [BB. 46.]

## Aus anderen Vereinen und Versammlungen.

### 7. Hauptversammlung des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker.

Berlin, 17. u. 18.11. 1911 (Papierhaus).

Vors.: Dr. Max Müller, Finkenwalde.

Vor Eintritt in die Tagesordnung richtete der Vorsitzende einige Worte an Prof. Klason, Stockholm, und überreichte ihm das Diplom als Ehrenmitglied des Vereins. Prof. Klason war bereits im Vorjahr zum Ehrenmitglied ernannt worden, konnte aber das Diplom nicht erhalten, da er infolge einer Erkrankung verhindert war, an der Sitzung teilzunehmen. Dr. Müller pries die Verdienste des neuen Ehrenmitgliedes auf dem Gebiete der Zellstoff- und Papierchemie. Er wies darauf hin, welche praktische Bedeutung die Arbeiten Klasons für die schwedische Papierindustrie gewonnen hätten, und zeigte auch, daß Prof. Klason einer der eifrigsten Förderer des Vereins gewesen ist. Mit Worten des Dankes überreichte er ihm das Diplom. Prof. Klason erwiderte mit herzlichsten Dankesworten.

Hierauf erstattete Prof. Dr. Carl Schwalbe, Darmstadt, den *Bericht des Vorstandes über das abgelaufene Vereinsjahr*. Er berichtete, daß von den geplanten Arbeiten die Literaturübersicht über den Sulfitzellstoff von Dr. Max Müller bereits veröffentlicht worden sei. Die zwei weiteren Arbeiten, die Arbeit von Dr. Häuser, „Das Färben von Papier auf der Papiernmaschine“, sowie die Arbeit von Dr. Paul Klemm und Hartung über den Einfluß der fettsauren Salze auf den Bleichprozeß werden demnächst erscheinen, da die Autoren an der vollständigen Abschließung der Arbeiten verhindert waren.

Sodann berichtete Dr. Ferenczi über die Lage des Vereins und teilte mit, daß die Mitgliederzahl im abgelaufenen Jahre um 100 gestiegen ist. Der Verein besitze jetzt 350 Mitglieder, davon 213 in Deutschland und 137 im Auslande. Dr. Ferenczi betont, daß nach wie vor der internationale Charakter des Vereins gewahrt sei, ja durch die Gründung von Zweigvereinen im Auslande ein weiterer Schritt auf diesem Gebiete getan worden sei.

Nachdem M. Müller über die wirtschaftliche Lage des Vereins berichtet hatte, und die Vorstandswahlen erledigt waren, erstattete Prof. Dr. Schwalbe den *Bericht des Fachausschusses über Preisarbeiten und Vereinsaufgaben*. In der Zeit vom 1.9. bis zum 1.11., auf welche sich die Berichterstattung erstreckt, wurden Anfragen über die Verwendung von argentinischem Flachsstroh gestellt. Die Literaturangaben hier-

über sind durchaus widersprechend. Es werden Ausbeuten von 10—55% gerechnet. Kritisch betrachtet lassen sich aus der Literatur folgende Einwände erheben. 1. Die Sammlung von Flachsstroh ist mühsam, seine Stappelung sehr schwierig, ferner stellt es eine minderwertige Faser dar, denn meistens wurde bei der Fragestellung wohl die Samenpflanze mit der Faserpflanze verwechselt. Verschiedene Departements haben daher auch ihr Urteil dahin abgegeben, daß eine Verwendung des Flachsstrohs sich kaum lohnen würde. Weitere Nachfragen bestrafen den Metallnachweis im Papier. Es wurde auf das Verfahren des Nachweises mittels Chlors verwiesen, es wird Chlor auf das Papier einwirken gelassen und dann mit Ferrocyanikum Eisen und Kupfer nachgewiesen. Ferner wurde auf das Verfahren mit Silberemulsion verwiesen. Eine größere Anzahl von Anfragen betraf Literatur, so über Streichpapiere und Sulfitsprit. Im Vorjahr wurde für Trockenzyylinder ein Anstrich mit Celluloseacetat empfohlen. Infolgedessen hat die Resinitgesellschaft dem Fachausschuß Proben ihrer Lacke zugesandt. Diese Lacke sollen angeblich besseres leisten für den genannten Zweck als das Celluloseacetat. Versuche, die damit angestellt wurden, haben jedoch keine wesentlichen Unterschiede ergeben. Es wäre wünschenswert, wenn in der Praxis Versuche im Großen mit diesen Resinitlacken unternommen würden, um ein endgültiges Urteil über sie abgeben zu können. Bei dem Preisausschreiben wäre zu erwähnen, daß die eine Frage, die von Geheimrat Draesel gestellt wurde, über Regeneration der Laugen bei dem Sulfatzellstoffprozeß, zurückgezogen wurde. Auf die Preisfrage, welches sind die chemischen Vorgänge beim Dämpfen und Kochen von Holz, ist eine Arbeit eingelaufen, der jedoch der Preis nicht zuerkannt werden konnte. Einstimmig wurde jedoch der außerordentliche Fleiß, mit welchem die gesamte Literatur des Gebietes zusammengetragen ist, anerkannt. Im Verlaufe der Jahre sind zwei Fachberichte erschienen, der von Prof. W. Herzberg über Papierprüfung und von Dr. Viehweg über wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiete der Cellulosechemie. Im Vorstand gelangte auch eine Neuorganisation der Fachberichte zur Beratung, doch wurde ein endgültiger Beschuß hierüber nicht gefaßt. Dr. Ferenczi fordert die Versammlung auf, dafür zu sorgen, daß sich die Mitarbeiter der einzelnen Gebiete der Papiertechnik melden möchten.

Prof. Dr. Schwalbe erstattete sodann auch noch einen Bericht: „Über das Arbeitsprogramm für 1912.“ An den Literaturauszügen soll wesentlich nicht verändert werden, sie sollen ergänzt werden durch die Aufnahme von Dissertationen, Bücheranzeigen und Kritiken. Neue Preisarbeiten sollen nicht ausgeschrieben werden, die alten bleiben aufrecht. Für den Preiswettbewerb wird eine Anzahl von Themen empfohlen, und zwar beziehen sie sich auf den Bleichprozeß, insbesondere auf das Verbleiben der organischen Inkrusten. ferner werden Arbeiten über die neuen Fasern, wie Bambus, Schilf und Sisal vorgeschlagen, ferner wird darauf hingewiesen, daß in jüngster Zeit die Arbeiten auf dem Gebiete des Strohs stark vernachlässigt wurden, und daß gerade auf diesem Gebiet Aufklärung über das Verbleiben des Stick-

stoff notwendig wäre. Wenn der Stickstoff sich in Ammoniak umwandelt, was noch nicht festgestellt ist, dann wäre auch eine technische Verwertung des Produktes ins Auge zu fassen. Ebenso wären chemische Untersuchungen über die Natur des Wachses beim Stroh erwünscht, um dann eventuell auch dafür eine praktische Verwendung zu finden.

Dr. P. Klemm, Berlin, erstattete nun ein kurzes Referat über seine Arbeiten: „Über den Einfluß von fetsaurem Kalk und fetsaurem Eisen auf den Bleichprozeß.“ Die Arbeiten wurden gemeinsam mit Dr. Hartung, Cöthen, ausgeführt. Als ihr Ergebnis ist zu betrachten, daß die fetsauren Salze von Calcium und Eisen die hauptsächlichste Quelle für die Unregelmäßigkeit in sind, die beim Bleichen zu beobachten sind. Für die Versuche wurden zunächst die Salze in reiner Form dargestellt und ihre Eigenschaften geprüft, dann wurden Stoffe von verschiedenen Längen mit diesen Salzen beladen, und nun der Einfluß, den sie auf den Bleichprozeß ausüben, geprüft. Durch die Einwirkung von Säuren werden die Substanzen nur an der Oberfläche zersetzt, und es bildet sich eine Schicht von Fetten, die die weitere Einwirkung der Bleichflüssigkeit hindert. Durch Erwärmung werden die Substanzen zu Klumpen zusammengeballt, und auf diese Weise wird die Bleichwirkung ebenfalls erschwert. Von Kochmitteln ist die Natronlauge dem Ätzkalk bei weitem überlegen. Im Anschluß an diesen Vortrag fand eine lebhafte Debatte über einen Antrag des Vorstandes statt, der dahin zielt, daß vergleichende Leimversuche mit den im Handel befindlichen Harzleimen und Harzersatzstoffen vorgenommen werden, und zwar unter Benutzung der Versuchspapiermaschine der technischen Hochschule in Darmstadt. Die Kosten dieser Versuche wurden auf 5000 M veranschlagt. Das Ergebnis der langen Debatte, in welcher die Wichtigkeit der Versuche anerkannt wurde, war, daß eine Kommission beauftragt wurde, ein Arbeitsprogramm für diese Versuche auszuarbeiten. In diese Kommission wurden gewählt Prof. Schwalbe, Kommerzienrat Zanders, Prof. Herzberg, Dr. Paul Klemm und Dr. Max Müller.

Sodann wurden die im Fragekasten eingetroffenen Fragen beantwortet.

Frage 1 lautete: Mit welchen geringsten Harzmengen ist bei der Leimung gewöhnlicher Schreibpapiere auszukommen? Dr. Müller meinte, daß die Mindestgrenze für Schreibpapiere oft viel zu hoch mit 3% angegeben werde. Heigis führte aus, daß es ihm mit 1,5% Harz möglich gewesen sei, Schreibpapier herzustellen. Schacht betonte, daß es schwierig sei, die Frage erschöpfend zu beantworten, denn auch die Mengen des angewandten Aluminiumsulfats müssen für die Tintenfestigkeit des Papiers berücksichtigt werden.

Frage 2 lautete: Welche Erfahrungen liegen mit Mischlichtürmen aus Ton, Eisenbeton und Granatit oder ähnlichen Materialien an Stelle von Holz vor? Dr. Fischer beschreibt ausführlich Granatittürme, deren Vorteile namentlich in der Widerstandsfähigkeit gegen chemische Beeinflussung und in unbegrenzter Haltbarkeit liegen. Türme aus Stampfbeton dürften wohl nicht ausgeführt

worden sein, auch äußert Dr. Fischer erhebliche Bedenken, da das Material nicht säurefest, nicht temperaturfest und nicht wasserdicht sei. Er bemerkt, daß er in der Praxis einen Turm aus gewöhnlichen Backsteinen gesehen habe, der sich bewährt haben soll.

Frage 3 lautete: Hat sich die Klassonsche Mineralleimung mit Sulfitlauge bewährt, und sind Mittel gefunden, um die gelbliche Papierfärbung dabei zu verhindern? Zu dieser Frage lagen keinerlei Erfahrungen vor.

Frage 4 lautete: Haben Fachgenossen Versuche mit Phenanthren bei der Harzleimbereitung gemacht, und welche Erfolge sind damit erzielt? Prof. Schwalbe weist darauf hin, daß im Fachausschuß auf eine verfallene Patentschrift von Dr. Carl Dreher verwiesen worden sei. Die Frage sei, ob sich Harzseifen haltbar damit emulsionieren lassen. Es könnten 20 000 t Phenanthren gewonnen werden, doch spricht der Verfall des Patentes nicht für die praktische Brauchbarkeit.

Frage 5 lautete: Auf welche Weise nimmt man am zuverlässigsten Trockenproben, wenn es sich um die Bestimmung des Trockengehaltes in einzelnen Ballen handelt? Es handelt sich um trockene Sulfitcellulose, welche mit Trockengehaltsberechnung für jeden einzelnen Ballen geliefert wird. Bei den Stichproben kommt es aber auf zuverlässige Probeentnahme an. Prof. Schwalbe bemerkt hierzu, daß diese Frage schon vor Jahren seitens des Fachausschusses beantwortet worden sei, zu jener Zeit sei aber die Beantwortung der Fragen noch nicht öffentlich erfolgt, weshalb die damals erteilte Beantwortung auch heute nicht bekannt gegeben werden könne.

Frage 6 lautete: Ist die vom K. Bezirksamt in Kehlheim auf gutachtliche Anregung seitens des Revisionsvereins diktierte Maßnahme, Kochermäntel in Abständen von 1 m längs und quer anzubohren, um etwaige Undichtheiten des Mauerwerks festzustellen und diese Bohrlöcher nicht mehr zu verschließen, gut zu heißen? Herrn Spiro wie Dr. Klein erscheint diese Maßregel als sehr bedenklich.

Frage 7 lautete: Worauf ist es zurückzuführen, daß beim Abrösten von Schwefelkies (Stückkies) einige Arten nach dem Aufwerfen unter explosionsartigem Knallen zerspringen, während dies bei anderen nicht der Fall ist? Der Fragesteller selbst bemerkt hierzu, er habe gefunden, daß dieses explosionsartige Knallen und Zerspringen bei besonders harten Kiesel stattfindet, bei weichen dagegen nicht. Dr. Klein führt die Erscheinung einfach auf Dekrepitation zurück. Dr. H. Klemm meint, die Erscheinung habe wohl nichts mit der Härte zu tun; der gleichen Ansicht ist auch Dorenfeld. Prof. Klassen bezeichnet die Anwesenheit von Zeolithen als Ursache. Zeolithe erleiden bei erhöhter Temperatur Umlagerungen, die mit Wärmeentwicklung verbunden sind.

Frage 8 lautete: Welche Erfahrungen liegen vor bei der Verwendung von Bisulfat an Stelle von Sulfat in der Natronzellsstoffindustrie, und wie läßt sich Bisulfat am besten verwenden; macht die im Bisulfat enthaltene freie Schwefelsäure irgendwelche Schwierigkeiten? Prof. Schwalbe führt aus, daß der Fachausschuß diese Frage selbst beant-

worten müsse, da es auf verschiedene Fragen ankomme.

Frage 9 lautete: Ist es in größerem Maßstabe versucht, mit der aus den modernen Meierhöfen billig abgegebenen mit Separatoren entfetteten Milch zu leimen? Es wäre das als Caseinleimung zu bezeichnen und für Glanzpapiere, eventuell auch für Papier und Karton aus Edelfaser und Abfällen als Hilfsmittel zu verwenden; wird diese Blaumilch nicht bisher meistenteils nur als Schweinefutter abgegeben? (In Rußland kann es vorkommen, daß diese Milch auch an Krankenhäuser oder Irrenanstalten geliefert wird.) Dr. Müller führt aus, daß die Wirksamkeit des Caseins bekannt sei, doch müssen mit Magermilch erst weitere Erfahrungen gemacht werden.

Die letzte Frage lautete: Ist es wahr, daß die von der Papierindustrie den Flüssen zugeführten Überreste auf weite Entfernung die Luft verderben? Dr. Müller führt aus, daß diese in der Papierzeitung erwähnte Frage sich auf die Stellungnahme des Vereins der deutschen Kaliinteressenten beziehe, und daß man diese Verdächtigung zurückweisen müsse. Während die Papierindustrie die Ablägen durch Verdampfen zu beseitigen strebe, weigere sich die Kaliindustrie, das Gleiche mit ihren Ablägen zu tun.

Beim Punkte Vorführung von Neuheiten und Aussprachen darüber, demonstrierte Dr. Alfred Schopper, Leipzig, einen neuen Schnellpapierprüfer. I. Bernheim von der Société de l'Ondulium in Paris, besprach das Ondulium, einen neuen Pack- und Baustoff. Das Ondulium ist wesentlich ein verbessertes Wellpapier, das sich durch seine besondere Festigkeit auszeichnet. Für Bauzwecke dient es namentlich für schallsichere Telephonzellen und kann für den Zweck auch wasser- und säuredicht gemacht werden. Ferenczi führte einen Sack aus Textilose vor. Textilose ist ein Produkt, das erhalten wird, indem man auf eine Papierrolle einseitig ein dünnes Baumwollfließ aufklebt, die diese Papierrolle dann aufwickelt und beim Aufwickeln gleichzeitig in dünne Streifen zerschneidet, die dann versponnen werden. Das Produkt wird von der Textilosegesellschaft in Oppeln hergestellt und soll große Zukunft haben. Gleichzeitig zeigte Ferenczi den größten handgeschöpften Zeichenpapierbogen, der bis jetzt hergestellt wurde.

Dr. C. Wurster sprach: „Über das Zerfasern von Abfällen in der Papierstoffherzeugung.“

Prof. Dr. C. Schwalbe, Darmstadt, sprach sodann: „Über Zellstoffbleiche.“ Nachdem der Vortr. sich allgemein über den Zweck der Bleiche und über die Vorbereitungsprozesse geäußert hatte, geht er zur Besprechung der einzelnen Agenzien über. Das zu verwendende Wasser muß eisenfrei sein, da das Eisen eine Gilbung bewirkt. Je weicher das Wasser ist, desto besser ist es. Es dürfen im Wasser keine organischen Substanzen vorhanden sein und namentlich nicht solche, die mit Chlor gefärbte Substanzen geben. Das Bleichen mit Chlorgas ist obsolet geworden und kommt höchstens noch für Flaschenabfälle in Verwendung. Beim Bleichen kommt in Frage die Verwendung von Calciumhypochlorit und Chlorkalk, ferner das Natriumhypochlorit und in England auch noch das Mag-

nesiumhypochlorit; Permanganat und Peroxyde sind im allgemeinen zu teuer, sie kommen höchstens bei der Vollendung der Bleiche in Frage. Unangenehm beim Bleichen mit Chlorkalk sind die Rückstände, die Spuren von Chlor enthalten, wenn auch das Auslaugen schon bis auf 0,2% Chlor geschieht; aber der Ätzkalk ist durchaus nicht harmlos, bei der Beseitigung dieser Rückstände erwähnt der Vortr. auch kurz das Verfahren von Reinitzer. (Siehe diese Z. S. 1851 [1911].) Für die Haltbarkeit der Bleichlösung ist es von Vortcil, wenn man sie keiner Bewegung aussetzt; denn man zerstört eine Haut aus Calciumcarbonat, welche vor Luftzutritt schützt. Ebenso ist die Bleichlösung vor Licht zu schützen. Die Metalle sind schädlich, wie Nickel, Kupfer, ganz besonders Mangan, Eisen, Blei und Chrom. Durch Erwärmung kommt es zur Chloratbildung, ebensowenig ist ein hohes Alter vorteilhaft. An Fremdsalzen ist besonders schädlich das Magnesiumchlorid, welches die Zersetzung der Bleichung beschleunigt, da sich Salzsäure bildet, welche unterchlorige Säure frei macht. Aus diesem Grunde ist ein Alkalizusatz stets von Vortcil. Die Apparatur, in der der Bleichprozeß vor sich geht, ist meist der Bleichholländer, in England hat man es auch mit Bleichtürmen versucht. Als Material kommen in Frage Zement, Glas und Ton. Die Steinzeugindustrie ist ja heute so weit fortgeschritten, daß diese Anlage ohne jedes metallisches Bindestück durchgeführt werden könnte. Für die Propeller kommt Bronze in Frage, eventuell auch Hartblei. Bei Blei muß man vorsichtig sein, da das Bleioxyd im Stoff sehr schädlich wirken kann. Die Temperatur für den Prozeß wird am günstigsten zwischen 30 und 40° angegeben. Alkali wirkt zwar stark verzögernd, aber günstig, da es eine Quellung der Cellulose herbeiführt. In der Textilindustrie hat man zwar nachträglich dann eine neue Gilbung beobachtet, was daher kommen soll, daß der Faden, der nicht ganz durchgebleicht ist, sich dreht. Durch Einwirkung von Essigsäure zwingt man den Faden aber wieder zur Schließung. Säure muß gleichfalls zugesetzt werden, um die alkalischen Bestandteile des Stoffes zu beseitigen, namentlich den Ätzkalk und im Sulfitstoff die organischen Basen. Die billigste und bequemste Säure ist wohl die Kohlensäure der Luft, die in der Luft zwar nur in geringer Konzentration vorhanden ist, die aber durch die Bewegung im Holländer in genügender Menge zugefügt wird. Die geringe Konzentration hat dann ferner noch den Vorteil, daß eine lokale Überkonzentration, welche dann zu einer Oxydation der Cellulose durch das Chlor führt, ausgeschlossen erscheint. Man hat es auch verschiedentlich versucht, die Kohlensäure der Luft durch Zufuhr filtrierter Rauchgase zu vermehren. Die gewöhnlich verwendete Schwefelsäure muß naturgemäß in höheren Konzentrationen als dies bei der Kohlensäure möglich ist, angewandt werden und führt daher leicht zur Bildung von Hydrocellulose. Der Vortr. meint, daß es theoretisch denkbar wäre, den Stoff im Holländer zunächst auf 30—40° anzuwärmen, dann mit der notwendigen Menge Säure zu versetzen und schließlich die Bleichflüssigkeit zuzufügen. Er bittet, mitzuteilen, ob ein derartiges Verfahren schon in der Praxis ausgeführt wurde. Es ist dem Vortr. nie-

mals gelungen, über der Bleichflüssigkeit Chlor nachzuweisen, der sogenannte Bleichgeruch kommt nicht von freiem Chlor, sondern von Chloraminen. Ferner meint der Vortr., daß man sich vielleicht dazu äußern könnte, ob man nicht einen Vakuum-holländer mit Vorteil beim Auswaschen verwenden könnte. Da auch die letzte Spur von Chlor durch das Auswaschen beseitigt ist, so muß die Probe mit Jodkalipapier mit der Faser ausgeführt werden. Als Antichlor wird ja häufig Natriumthiosulfat angewendet, seine Anwendung ist jedoch nicht immer unbedenklich, da es leicht zur Bildung von feinverteiltem Schwefel kommt, der wieder zu Schwefelsäure oxydiert werden kann und so wieder zu Hydrocellulosebildung führen kann. Für die Kontrolle der Bleichlösung empfiehlt der Vortr., von der Bestimmung mit dem Aräometer abzusehen. Die Titration mit arseniger Säure sei leicht durchführbar, und es sei ganz gut möglich, für diese Zwecke einen Laboranten anzulernen. Schwieriger sei die Bestimmung der Acidität, die jedoch bei elektrolytischer Bleiche unerlässlich ist, doch läßt sich auch hierfür ein Laborant verwenden. Bei der Besprechung der Kosten erwähnt der Vortr. eine jüngst erschienene Arbeit von Engelhardt, nach welcher die elektrolytische Bleiche billiger sein soll, als die Verwendung von Chlorkalk, doch ist bei den Berechnungen die Lizenzgebühr nicht mit in Rechnung gezogen worden. In der Diskussion bespricht Dr. Müller die Bleiche mit Chlorgas, die sich in einer Fabrik bewährt haben soll. Dr. Dohrenfeld fragt nach der Ursache der Entstehung der sogenannten Harzflecken, die Prof. Schwalbe darauf zurückführt, daß freie Harzsäuren etwa mit Magnesiumchlorid klebrige Partikel bilden, die dann als Harzflecken sichtbar werden.

Dir. O. Heigis sprach kurz über: „Die Verwendung von Jute in der Feinpapierfabrikation.“ Nach den Angaben des Vortr. kann man Jute so bleichen, daß sie namentlich für Werkdruckpapiere zweckmäßig verwendet werden kann. Die Jutepapiere zeichnen sich dadurch aus, daß sie sehr voluminös sind. Über das Verfahren der Bleichung selbst spricht sich der Vortr. nicht näher aus, er gibt nur an, daß sich die Kosten für 100 kg Papier auf rund 21 M stellen.

Prof. Dr. Klasen, Stockholm, sprach über: „Ein neues Verfahren zur Bestimmung von Selen in Schwefel und Schwefelkiesen.“ In längerer Einleitung behandelt der Vortr. zunächst seine Arbeiten über das Lignin und zeigt, wie sich aus diesem die Notwendigkeit einer genauen Selenbestimmung ergeben hat. Bereits  $\frac{1}{2}$  mg Selen im Liter Kochsäure ist, wie sich der Vortr. ausdrückt, für diese die tödliche Dosis, während für Schwefel diese 200 mg beträgt. Das einzige in der Literatur angegebene Verfahren zur Selenbestimmung erwies sich bei näherer Nachprüfung als nicht zweckmäßig. Das Klasen'sche Verfahren beruht auf der Einwirkung von Jodwasserstoff auf selenige Säure, wobei Jod frei wird, welches dann mit Hilfe der schärfsten analytischen Reaktion, der Blaufärbung der Stärke nachgewiesen wird. Für die Versuche diente ein Rohr, ähnlich dem, das in der Zuckeranalyse für die Kupferoxydbestimmung benutzt wird. Zunächst mußte reines Selen dargestellt

werden, dann wurde die Methode an Schwefel, dem bekannte Mengen Selen zugesetzt wurden, geprüft. Das Ergebnis war, daß sich die selenige Säure noch in Mengen von  $\frac{1}{10}$  mg genau nachweisen ließ. Dann wurden die Versuche auf Kiese ausgedehnt, wobei an Stelle des Glasrohres Quarzglas verwendet wurde. Es wurde festgestellt, daß sowohl in den Röstgasen wie in den Abbränden Selen vorhanden ist. In Minimum verbleiben 30% des Selens in den Abbränden. Je höher die Temperatur ist, desto mehr Selen geht in die Röstgase, je höher der Kupfergehalt ist, desto mehr Selen verbleibt in den Abbränden. Interessant waren auch historische Reminiscenzen, die der Vortr. einflocht. Die erste schwedische Schwefelsäurefabrik, deren Hauptaktionär Berzelius war, scheiterte an dem Selengehalt. Die Untersuchungen über den Selengehalt führten auch zur Untergrabung der Gesundheit von Berzelius. Es gelang Klasen, 0,025 mg Selen in der Kochsäure mit einer Genauigkeit von 92% noch nachzuweisen. In der Diskussion fragte Dohrenfeld den Vortr., ob er Vergleiche mit der Methode von Fresenius gemacht habe, was der Vortr. verneint.

Prof. Dr. Carl Schwalbe sprach sodann über: „Natronzellstoffkochung.“ Die Natronzellstoffkochung ist die älteste Form der Aufschließung von Fasern. Infolge der geringen Ausbeute, die sie liefert, ist sie jedoch dem Sulfatverfahren unterlegen. Ihr Vorteil besteht darin, daß der Natronzellstoffkochung alle Fasern zugänglich sind. Durch die Sulfatkochung wurde die Natronlösung wieder konkurrenzfähig gemacht, aber das Sulfatverfahren wird durch den Geruch stark beeinträchtigt. Gemeinsam mit Diplomingenieur Cristiansen hat nun Schwalbe systematische Untersuchungen der Natronkochung vorgenommen. Es wurde die Lauge in Abständen von halben Stunden analysiert, ferner verschiedene Konzentration und verschiedene Temperatur angewandt. Im Verlauf der Kochung von 6 Stunden kommt man zu 2 Konzentrationspunkten, nach etwa 4 Stunden bleibt die Lauge etwa durch  $\frac{1}{2}$  Stunde konstant, erst dann tritt wieder ein Verbrauch ein. Je höher die Temperatur ist, desto schneller wird dieser Punkt erreicht. Nach seiner Überschreitung kann man mit einer vollständigen Zerfaserung rechnen. Als günstigste Temperatur kann man  $140^\circ$  anwenden, in dem Temperaturintervall von  $140$ – $180^\circ$  erzielt man Kraftzellstoff, bei  $170^\circ$  bleichfähigen Stoff. Es wurden Ausbeuten von 45–75% erzielt. Die Bleichfähigkeit des Stoffes hängt mit der Zuckerbildung des Alkalis zusammen. Es wurde nun versucht, durch Entfernen der braungewordenen Laugen den Stoff bleichfähiger zu machen. Die Versuche mit dieser umständlichen Arbeitsweise ergaben jedoch keine durchdringlichen Resultate. In der Diskussion erwähnt Prof. Klasen, daß die Geruchsbelästigung durch Sulfatfabriken so unangenehm geworden sei, daß eine Fabrik Versuche mit der Rückkehr zum Alkaliverfahren gemacht habe. Um die Wirkung der Weißlauge zu hindern, habe man bestimmte Mengen Kochsalz zugesetzt und so erreicht, daß das Produkt den Eigenschaften des Sulfatstoffes näher komme. Die Schwarzlauge wird im Vakuum eingedampft und mit Kalk kaustiziert. Die Rückstände werden trocken destilliert und aus ihnen

Aceton und Alkohol gewonnen. Es soll möglich sein, pro Tonne Cellulose 30 kg Aceton zu gewinnen. Es ist ferner jede Qualität Holz verarbeitbar, so namentlich Kiefer, die harzreicher ist, wobei man das Harz, welches als flüssiges Harz in den Handel kommt, wieder gewinnen kann. Dr. Müller beschreibt eingehend eine derartige Anlage, wie sie Prof. Klasen vorhin erwähnte. In der braunen Lauge sind 2 Gruppen organischer Substanzen zu unterscheiden, eine schwachsaure Gruppe, die mit Kohlensäure füllbaren Humussäuren und ferner die Huminsäuren. Die letzteren machen jedoch nur wenige Prozente aus. Aus der Lauge werden nun die Humusstoffe durch Kohlensäure ausgedämpft, filtriert, die Lauge mit Kalk kaustisiert, wobei man eine vollständig reine Lauge wieder erhält. Die Art der trockenen Destillation der Humussäure sei natürlich Fabriksgenimmnis. Auf etwa 100 g Natronlauge werden 50 g Kochsalz gerechnet. Prof. Schwab bezeichnet, daß man demnach für die genannten Zwecke sehr gut Laugen, die nach dem Chlorkaliverfahren gewonnen wurden, verwenden könne. Und man könne so Lauge- und Chlorgewinnung sehr gut miteinander verknüpfen. Spiro weist darauf hin, daß die Wiederverwendung der Lauge praktisch durch die Anwesenheit der Huminsäuren begrenzt sein müsse. Hierauf entgegnet Dr. Müller, daß 99% der vorhandenen Huminsäure durch den Kalk ausgefällt würden.

[K. 928.]

### Physiologische Gesellschaft zu Berlin.

Vorsitzender: Geheimrat Rübner.

In der Sitzung vom 1./12. sprach Prof. W. Löb, Berlin, über „Milz- und Ovarialenzyme und über die Frage über Glykolyse.“ Die Untersuchungen über die Enzyme der Milz und der Ovarien wurden an Präparaten angestellt, welche von der chemischen Fabrik Rhenania geliefert worden waren. Die Organe wurden dem Tiere schlagfrisch entnommen, entblutet und bei niedriger Temperatur getrocknet, dann mit Benzin extrahiert, abermals getrocknet und schließlich in einer Kugelmühle zu Pulver vermahlen. Das wässrige Produkt erwies sich als hämoglobinfrei. Der Vortr. hat gemeinsam mit den Herren Guttmann und Tanaka eine ganze Reihe von Enzymen isoliert, so in der Milz Katalase, Oxydase, Inulase, Lipase, Trypsin und Urease. Im Ovarialpulver wurde eine äußerst wirksame Diastase aufgefunden; es wurde nach dem Verfahren von Michaelis und Ronai mit kolloidalem Eisenoxyd enteiweißt, im Filtrat wurde der Fortgang des Prozesses mit Hilfe der Biuretreaktion kontrolliert. Die diastatische Wirkung war am stärksten, wenn die Biuretreaktion nurmehr schwach rotstichig war. Wurde über diesen Punkt hinaus noch enteiweißt, dann verschwand die Diastasewirkung. Aus diesen Versuchen folgert der Vortr., daß die Diastase nicht zu den Eiweißkörpern, wohl aber zu den tiefen Abbauprodukten der Eiweißkörper zu rechnen ist.

Ferner verfügte der Vortr. über eine äußerst wirksame Diastase aus Pankreaspulver. 1 g derselben war in 24 Stunden imstande, 215 1/10%ige Stärkelösung zu spalten. Der Vortr. hat nun Versuche über die Beeinflussung der Glykolyse durch

Phosphationen angestellt und dabei feststellen können, daß die Phosphationen sich hierbei im Gegensatz zu den anderen von Sörensen angegebenen Regulatoren als Katalysatoren verhalten. Das Wirkungsoptimum zeigt sich bei der Konzentration, die der Blutalkaleszenz entspricht. Diese Versuche wurden gemeinsam mit Herrn Biesel angestellt, sie erstreckten sich auf Zucker, Glykolaldehyd und Formaldehyd. Die zahlenmäßigen Resultate gibt der Vortr. an der Hand einer Tabelle.

In der Diskussion verwies Ronai darauf, daß man entsprechend den Versuchsergebnissen auch eine eventuelle Beeinflussung durch die Regulatoren mit berücksichtigen müsse. Er verwies aber auch gleichzeitig auf seine Arbeiten, die bekanntlich zeigten, daß die roten Blutkörperchen bei der Glykolyse im Blute die Hauptrolle spielen.

[K. 943.]

### Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 21./12. 1911.

- 8k. St. 15 875. Aus der Ablauge von **Sulfitecellulosefabriken** einen Teil der Farbstoffe zu entfernen. A. Stutzer, Königsberg i. Pr. 31. 12. 1910.
- 8m. C. 20 966. Färben der halogenierten **Indigofarbstoffe** auf pflanzlicher Faser. [C]. 7./8. 1911.
- 10a. F. 31 263. Aufzug für **Kokslochgruben**. Fa. Carl Francke, Bremen. 4./11. 1910.
- 10a. M. 43 476. Vorr. zum Abstreichen von **Koks** von einer sich drehenden, mit Löschrohren ausgestatteten Scheibe, in deren Umfassungswand eine ausschwenkbare Klappe angebracht ist. Franz Mégui & Co. A.-G. u. W. Müller, Dillingen, Saar. 23./1. 1911.
- 12h. D. 23 150. Vorr. zur Ausführung von Gasreaktionen im elektrischen **Flammenbogen**. Dynamit-A.-G. vorm. Alfred Nobel & Co., Hamburg. 4./4. 1910.
- 12i. C. 20 100. Zur Wasserstoffsuperoxydbereitung dienender, gegen die Einflüsse von Zeit und Temperaturen beständige Tabletten aus **Persalzen**. Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Charlottenburg. 6. 12. 1910.
- 12a. V. 9966. **Carbaminsäureester** tertärer Alkohole; Zus. z. Anm. V. 9527. Ver. Chimfabriken Zimmer & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M. 5./1. 1911.
- 12p. C. 19 948. Hochkonzentrierte, feste, flüssige oder pastenförmige **Indigweißpräparate**. [Heyden]. 27. 10. 1910.
- 12p. C. 20 105. Beständ. Kohlensäureadditionsprodukte von **Indigweißpräparaten**; Zus. z. Anm. C. 19 948. [Heyden]. 8. 12. 1910.
- 12p. F. 31 703. Freie Hydroxylgruppen enthalt. **Pyrazolonderivate** der Benzolreihe. [By]. 28./1. 1911.
- 12p. F. 32 473. **Methylenleotarnin**. M. Freund, Frankfurt a. M. 2./6. 1911.
- 12p. H. 44 985. Jod und Quicksilber enthalt. Derivate der **Eiweißstoffe** und deren Abbauprodukte. D. Holde, Zehlendorf, Wannseebahn, u. J. Marcussohn, Groß-Lichterfelde-W. 22. 10. 1908.
- 12g. A. 19 775. **Acetonchloroformacetylsalicylsäureester**. R. Wolfenstein, Berlin. 28./11. 1910.
- 12g. F. 31 327. **Dimethylphenylbenzylammoniummonosulfosäure**, Zus. z. Pat. 234 915. [M]. 21. 11. 1910.
- 12r. St. 16 537. Abdest. von **Benzolkohlenwasser**.