

derart ab, dass diese Auffassung als eine der möglichen Ursachen immerhin in Betracht gezogen werden könnte.

Zur weiteren Aufklärung erscheint es zunächst erforderlich, von verschiedenen Hochöfen Reihen genauer Gasanalysen auszuführen.

Ferd Fischer.

Brennstoffe.

Verkohlung. Zur Herstellung von Kohle, namentlich solcher, welche zur Sprengstofffabrikation verwendet werden soll, will H. Güttler in Reichenstein (D.R.P. No. 42 470) Holz, Torf, Stroh, Baumwolle, Hanf u. dgl. durch solche Gase verkohlen und auch kühlen, welche nicht darauf einwirken z. B. Kohlensäure, sauerstofffreie Verbrennungsgase u. dgl.

Die hierfür bestimmte Muffel *M* (Fig. 76

Feuerbrücke *v* und erwärmen abwärtsziehend die Muffel *M* von aussen, um dann durch die Füchse *f* nach der Esse *E* zu entweichen. Der Verkohlungs-cylinder *C* ist mit Wärme- und Druckmesser versehen, um Temperatur und Spannung controliren zu können. Nach Vollendung des Verkohlungsprocesses werden die in den Muffelverschlussdeckeln *V* befindlichen Löcher *l* geöffnet und wird ein die directe Verbindung des Raumes zwischen *M* und *C* vermittelnder, vorher geschlossener Schieber geöffnet, so dass in den Raum zwischen Muffel und Verkohlungs-cylinder kalte Luft zum Zwecke energischer Kühlung eingesaugt wird. Gleichzeitig wird das Feuer vom Roste durch Ausziehen der Roststäbe entfernt und kaltes, die Verkohlung unterbrechendes Gas durch ein die directe Verbindung mit dem, kaltes Gas enthaltenden Gasbehälter vermittelndes Rohr *n* dem Innern des Verkohlungs-cylinders zugeführt.

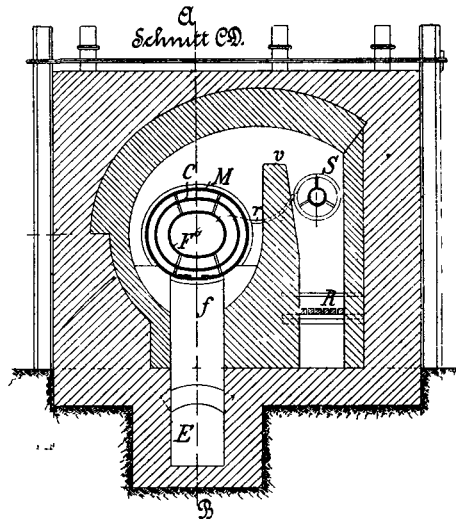
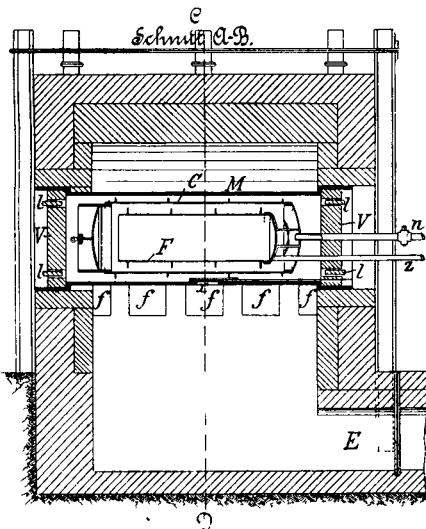


Fig. 76 u. 77

u 77) enthält den Verkohlungs-cylinder *C*, welcher wiederum die zur Aufnahme des zu verkohlenden Stoffes bestimmte Trommel *F* umschliesst. Um bequemes Ein- und Ausbringen des Rohstoffes bez. der fertigen Kohle zu sichern, benutzt man zweckmässig eine zweite aus *F* entfernbare durchlöchernte Trommel, wie auf der Zeichnung angedeutet. *C* sowohl wie *F* sind mit entsprechenden, den gegenseitigen Abstand bestimmenden Rippen oder Bolzen versehen. Im eigentlichen Feuer-raum liegt der Überhitzungsapparat, hier eine Rohrschlange *S*, welcher das zu erhitze Gas zugeführt wird, worauf es durch Rohr *r* in den Verkohlungs-cylinder tritt. Die Gase entweichen durch Rohr *z*. Die auf dem Roste *R* entwickelten Verbrennungsgase erhitzen die Rohrschlange *S*, übersteigen die

Naphtagas aus Erdöl und dessen Rückständen hergestellt schwankt nach L. Jawein und S. Lamansky (Dingl. 267 S. 416) sehr in seiner Zusammensetzung, was durch das spec. Gew. festgestellt wurde. Solches von 0,685 sp. G. gab bei einem stündlichen Verbrauch von 93 l 31 Kerzen, mit 5 Proc. Luft gemischt 25, mit 20 Proc. 15 Kerzen. Gemische von Naphtagas mit Luft sind explosiv, wenn auf 1 Vol. Gas 5,6 bis 17,7 Vol. Luft kommen.

Wirkung der Kohlensäure auf die Leuchtkraft des Kohlegases. Nach J. Sheard (J. of Gaslight. 50 S. 493) bewirkt je 1 Proc. Kohlensäure im Leuchtgas eine Abnahme der Leuchtkraft um 2,3 Proc.

beim Argandbrenner, 5,6 Proc. beim Flachbrenner und 9,9 Proc. beim Bray'schen Brenner.

Paraffinbestimmung. Nach R. Zalloziecki (Dingl. 267 S. 274) sind bei 16 bis 18° zum Lösen von 1 Th. Paraffin 450 000 Th. Äthylalkohol, 370 Th. Amylalkohol oder 12 000 Th. einer Mischung aus gleichen Theilen Amylalkohol und Äthylalkohol von 75° Tr. erforderlich. Zur quantitativen Bestimmung des Paraffins in Rohölen u. dgl. löst er dementsprechend 10 bis 20 cc der Probe in der fünffachen Menge Amylalkohol, setzt die gleiche Menge Äthylalkohol von 75° Tr. zu, lässt einige Stunden möglichst kühl stehen, filtrirt, wäscht mit einem Gemisch von 2 Th. Amylalkohol und 1 Th. Äthylalkohol nach, löst das gesammelte Paraffin in einem einfachen Auslaugapparat (vgl. S. 200) in Benzin, verdunstet das Lösungsmittel bei 125° und wägt.

Man kann auf diese Weise auch das Paraffin neben Fettsäuren, Neutralfetten, Harzen und Harzölen, aber nicht neben Wachs bestimmen.

Hüttenwesen.

Winderhitzer. Der steinerne Winderhitzer von F. W. Lürmann in Osnabrück (D.R.P. No. 42051 und 42579) unterscheidet sich wesentlich dadurch von dem Cowperschen, dass der Verbrennungsschacht fortfällt. Das Gas steigt durch Schacht *b* auf und tritt oben durch Öffnungen *c* in den Verbrennungsraum *A* (Fig. 78 u. 79). Die Verbrennungsluft tritt unten bei *d* in den Rundkanal *e*, steigt aus diesem durch die Schächte *f* auf und tritt durch die Öffnungen *h* und *a*, welche in verschiedenen, zu den Gasaustrittsöffnungen *c* passenden Ebenen des Kuppelgewölbes angeordnet sein können, in den Verbrennungsraum *A*. — Die heißen Verbrennungsprodukte speichern die in *A* erzeugte Wärme auf ihrem Wege durch die Schächte *i* in der Steinausfüllung des Wärmespeichers auf und gelangen so abgekühlt durch die 4 Öffnungen *m* in einen Schornsteinkanal, welcher gemauert und unter dem Winderhitzer oder, wie hier gezeichnet, als ein hochliegendes Rohr *n* angeordnet ist und zum Schornstein führt. Der kalte zu erhitzende Wind tritt in die Leitung *m* bei *o* ein, steigt durch die Schächte *i* des Wärmespeichers auf. Der heisse Wind sammelt sich in dem Raum *A*, fällt durch die Öffnungen *h* und *a* und die Schächte *f* nieder und sammelt sich wieder in dem Rohr *v*, welches in derselben Höhe wie die zum Hoch-

ofen führende Heisswindleitung *R* liegt. Der Schacht *c* ist, für die Gaszuführung von unten, aus feuerfesten Steinen hergestellt, welche

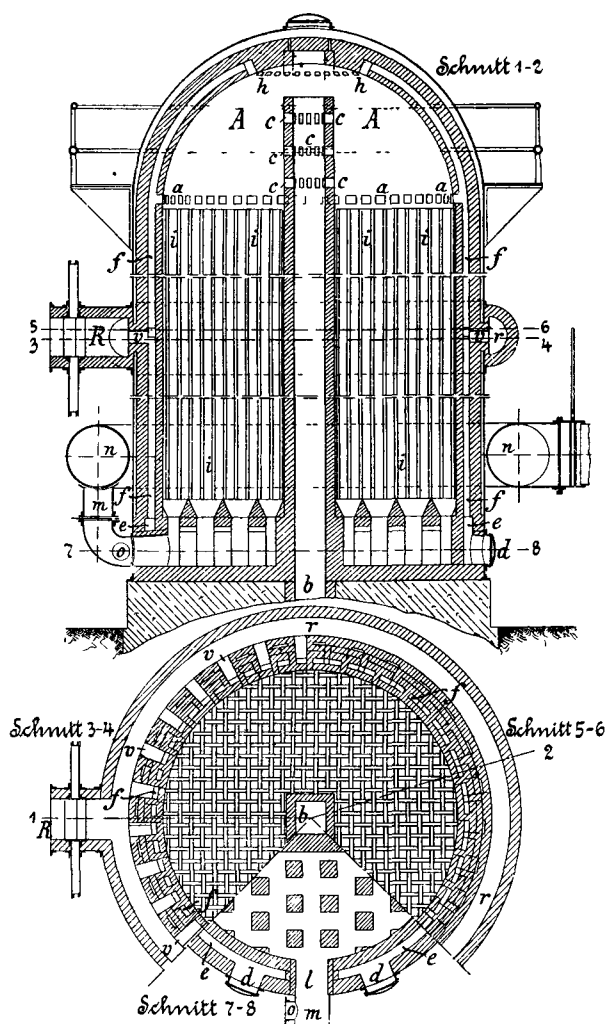


Fig. 78 u. 79.

so construirt sind, dass Risse in dem Mauerwerk ausgeschlossen sind. (Vgl. Jahresb. 1888 S. 310.)

Eisen und Stahl unmittelbar vor dem Giessen mit etwas Natrium versetzt, soll nach T. Nordenfeldt (Engl. P. 1886 No. 13 920) eben so scharfe Güsse liefern, als nach einem Aluminiumzusatz.

Mitis. Die Wirkung des früher von Nordenfeldt empfohlenen Aluminiumzusatzes bei den sog. Mitisgüssen ist nach J. W. Spencer (Iron Age v. 22. Dec. 1887) wesentlich auf die Beseitigung des Sauerstoffes berechnet. Bei einem Gehalte an 0,1 Proc. Aluminium wird das Eisen bereits spröder. Die wirklichen Mitisgüsse nach Nordenfeldt's Verfahren enthalten kein

Aluminium, wie H. M. Howe (Engl. Min. J. 44 S. 314) angibt, dasselbe hat also nur durch seine Verbrennung genützt. Einer allgemeineren Anwendung des Aluminiums steht sein hoher Preis entgegen.

Lufterhitzung an Schmelzöfen. Die Vorrichtung von F. A. Herbertz in Köln (D.R.P. No. 42580) um die Hitze des Ofenschachtes zur Erhitzung von Luft nutzbar zu machen, besteht aus einer oder mehreren als Lufterhitzer dienenden Kammern, welche oben auf dem Schachte als Fortsetzung desselben oder oben an dem Schacht an Stelle bisheriger Chamotteausmauerung angebracht sind und entweder durch ein System von innerhalb oder ausserhalb der Ausmauerung angeordneten Röhren, oder durch einen oder mehrere Kanäle mit der Schmelzzone in Verbindung stehen.

Bei dem Kupolofen (Fig. 80 bis 82) be-

rische Luft durch die ringförmige Lufteinströmungsöffnung *o* eintreten.

Im oberen Theile des Schachtes befindet sich statt der Chamotteausmauerung ein eiserner Luftkasten *W*. Von der Bodenplatte dieses Luftkastens gehen eiserne Rohre *r* nach unten und münden in Düsen *v*, welche von aussen mit der Schmelzzone in Verbindung stehen und durch eine Klappe geöffnet und geschlossen werden können. Im oberen Theile des Luftkastens sind die Lufteinströmungsöffnungen *e* angebracht. Sobald der Dampfstrahl in Thätigkeit ist und die ringförmige Lufteinströmungsöffnung *o* je nach der gewünschten Hitze entweder ganz geschlossen oder nur wenig geöffnet ist, wird die äussere atmosphärische Luft durch die oberen Lufteinströmungsöffnungen *e* des Luftkastens und von da durch die Rohre *r* und Düsen *v* in den Ofen treten.

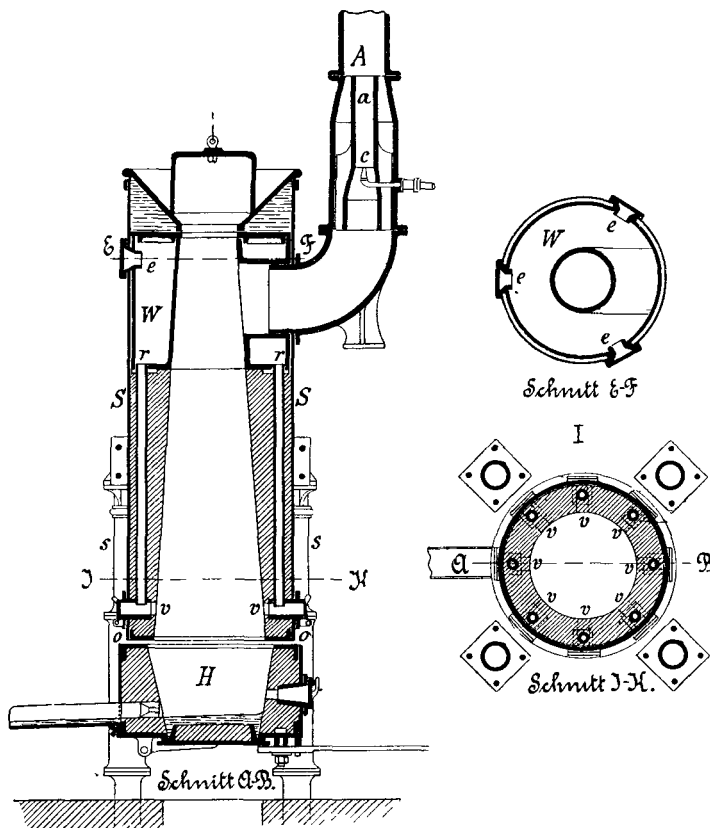


Fig. 80 bis 82

findet sich z. B. unter dem durch vier Säulen *s* getragenen Schachte *S* der Herd *H*, welcher durch vier Spindeln und kegelförmige Zahnradvorgelege innerhalb der Säulen an den Säulen auf- und abbewegt werden kann. Durch die Absaugerohre *Aa* und Dampfstrahl *c* wird die äussere atmosphä-

Einheitliche analytische Verfahren für Eisenhüttenlaboratorien empfiehlt M. A. v. Reis (Stahleisen 1888 S. 93 u. 186). Er erinnert daran, dass G. Lunge in Verbindung mit der Sodaindustrie für dieselbe einheitliche

Untersuchungsverfahren ausgearbeitet hat (bekanntlich hat auch die Cementindustrie ihre Normen; vgl. Jahresb. 1888 S. 827 d. Ref.) und bezeichnet es als wünschenswerth, wenn wenigstens die Analysen gleichartig durchgeführt würden, welche in verschiedenen Laboratorien ausgeführt und doch miteinander verglichen werden sollen. Im Laboratorium des Stahlwerkes zu „Rothe Erde“ haben sich folgende Verfahren bewährt.

Silicium. Für Roheisen werden 2 g, für Stahl bis zu 10 g eingewogen und in Salpetersäure von 1,2 sp. G. gelöst, für je 1 g 15 cc. Nach der Lösung folgt ein Zusatz von Schwefelsäure (1:2) von

25 bis 50 cc. Die Lösung wird in eine Schale gebracht, verdampft, bis alle Salpetersäure vertrieben ist, mit 100 bis 200 cc Wasser versetzt, bis zur Lösung des Eisensalzes gekocht, filtrirt, mit verdünnter Salzsäure (1:3) und heissem Wasser gewaschen. — Soll jedoch die Analyse schon in wenig

Stunden abgeliefert werden, so wird nach M. Esser nach erfolgter Lösung des Eisens für jedes g Eisen 10 cc conc. Salzsäure und 30 cc Schwefelsäure (1:1) zugefügt. Die in einem Becherglase von etwa 750 cc befindliche Lösung wird auf einer Asbestplatte so lange gekocht, bis die flüchtigen Säuren vertrieben sind, und Eisensalz anfängt sich auszuscheiden. Man lässt den Rückstand etwas abkühlen, fügt vorsichtig Wasser zu und behandelt weiter, wie oben.

Zur Bestimmung von Kohlenstoff werden 2 bis 5 g Eisen in einem langhalsigen, etwa 500 cc fassenden 35 cm hohen Kolben mit 5 cc Chromsäurelösung (1:1) für je 1 g Eisen übergossen, dann 200 cc mit Chromsäure gesättigte Schwefelsäure von 1,65 sp. G. den Wänden des Kolbens entlang vorsichtig eingegossen und auf diese 50 cc Schwefelsäure von 1,1 sp. G. geschichtet. Die Flüssigkeit im Kolben wird nun zum Kochen erhitzt und die sich entwickelnden Gase durch folgende Vorrichtung geleitet: Der Pfropfen des Kolbens ist zweifach durchbohrt; durch das eine Loch geht ein mit Glashahn versehenes Rohr bis zum Boden des Kolbens; dieses Rohr steht mit einem mit Natronkalk beschickten U-Rohr und einem Fläschchen mit Kalilauge in Verbindung. In der zweiten Durchbohrung steht eine 20 cm hohe, mit 8 bis 10 Windungen versehene Spirale von 5 mm Weite. An diese schliesst sich ein Verbrennungsrohr mit einer 30 cm langen Schicht von Kupferoxyd, festgehalten von Asbestpfropfen, welches in einem Verbrennungssofen in Rothglut gehalten wird. Die Gase durchziehen dann eine kleine Waschflasche mit Schwefelsäure, darauf ein mit einem feuchten Baumwollpfropfen versehenes U-Rohr mit Chlorcalcium. Auf dieses folgt das Absorptionsrohr, ein U-Rohr, dessen einer Schenkel und etwa ein Viertel des andern mit ausgeglühtem Bimsstein gefüllt ist, auf das eine Schicht kleiner Kieselsteine und darauf Chlorcalcium sich lagert. Der Bimsstein wird mit etwa 5 cc möglichst concentrirter Kalilauge benetzt. An das Absorptionsrohr reiht sich ein mit Natronkalk und Chlorcalcium beschicktes Schutzrohr und zuletzt der Aspirator. (Vgl. Z. 1 S. 312.) Das Verfahren ist gut aber zeitraubend, so dass für den täglichen Gebrauch das Verfahren von Wiborgh (Z. 2 S. 12) vorzuziehen ist. Für Stahluntersuchungen wird das colorimetrische Verfahren angewendet.

Zur Bestimmung des Phosphors wird 0,5 bis 1 g Roheisen in einer Schale mit 25 cc Salpetersäure von 1,2 sp. G. versetzt, zur Trockne eingedampft, die Säure durch

Glühen vertrieben, dann abgekühlt, mit 10 cc concentrirter Salzsäure versetzt und bis zum Syrup eingedickt. Nunmehr werden 10 cc concentrirte Salpetersäure und nach einigen Minuten heisses Wasser zugefügt. Hierauf wird filtrirt und mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird mit einem Überschuss von Ammoniak versetzt, der Überschuss mit Salpetersäure weggenommen und der kochenden Flüssigkeit 50 cc Molybdänlösung zugefügt. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen bei 70 bis 80° kann filtrirt werden. — Stahl wird in der früher (Z. 2 S. 248) beschriebenen Weise behandelt.

Zur Bestimmung des Arsens wird wie bei der Phosphorbestimmung verfahren. Da beim Glühen der Rückstand von 5 oder 10 g Stahl feste Kuchen am Boden bildet, welche sehr schwer von der Salzsäure angegriffen werden, müssen sie vorher mit einem Platinspatel möglichst zerkleinert werden. Da die Verbindung der Arsen- mit Molybdänsäure sich sehr langsam abscheidet, muss der gelbe Niederschlag wenigstens 24 Stunden bei 40 bis 50° Zeit zum Absetzen haben; ebenso lange muss der Magnesia-Niederschlag stehen. Dieser wird abfiltrirt, gewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst, erhitzt, mit Schwefelwasserstoff gefällt und das ausgeschiedene Schwefelarsen filtrirt und gewaschen. Dieses wird nun in ein kleines Becherglas gespült, mit Hülfe von chloresäurem Kalium und Salzsäure oder von Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd oxydirt, wieder mit Magnesia lösung gefällt, nach 24 Stunden filtrirt und gewogen.

Zur Bestimmung von Schwefel werden 5 g Eisen in einem Destillirkolben von etwa 500 cc Fassungsraum mit 100 cc Wasser übergossen. Durch den Pfropfen des Kolbens geht ein Gaszuleitungsrohr und ein mit Hahn versehener Trichter, aus dem nach und nach 50 cc concentrirte Salzsäure zugeführt werden. Die Gase durchziehen zuerst ein etwa 100 cc fassendes Kölbchen, dann ein mit Kugel von etwa 100 cc versehenes Leitungsrohr mit feiner Öffnung, das in ein Becherglas von etwa 300 cc führt. Dieses ist mit 50 cc Wasserstoffsuperoxyd und 50 cc 2,5 proc. Ammoniak beschickt. Wenn die Gasentwicklung nach dem Säurezusatz allmählich aufgehört hat, wird langsam erwärmt, eine Zeit lang gekocht und dann der Rest der Gase mittels eines Kohlensäurestroms in den Becher getrieben. Die Flüssigkeit im Becherglase wird 5 Minuten lang gekocht, mit Salzsäure angesäuert und mit 10 cc Chlorbaryum gefällt. — Für schnelle Bestimmungen ist das

Verfahren von Wiborgh (Jahresb. 1886 S. *32) beachtenswerth.

Die Bestimmung des Mangans geschieht nach dem Verfahren von Wolff (Jahresb. 1885 S. 12) mit der von Brand (Z. 2 S. 14) angegebenen Abänderung.

Zur Bestimmung von Titan im Eisen versetzt A. Classen (Ber. deutsch. G. 1888 S. 370) die salzsaure Auflösung mit etwa 50 cc Wasserstoffsuperoxyd und 25 cc Kalilauge von 1,3 sp. G., verdünnt auf 500 bis 1000 cc und lässt das Eisenhydrat absetzen. Da letzteres die Poren des Filters verstopft und die Filtration sehr unangenehm verzögert, so empfiehlt sich Verdünnung zu einem bestimmten Volumen, Überführung der Flüssigkeit in ein Becherglas und Filtration eines gemessenen Theils der abgeklärten und abgeheberten Lösung. Bei geringen, leicht filtrirbaren Eisenmengen benutzt man als Waschflüssigkeit eine Mischung von Wasserstoffsuperoxyd mit Kalilauge, von welcher man etwa 50 cc zu 0,5 l Wasser hinzufügt und setzt das Auswaschen des Niederschlages so lange fort, bis einige cc des Filtrats nach dem Übersättigen mit Salzsäure nicht mehr gelblich gefärbt erscheinen. Zur Bestimmung des Eisens in dem Niederschlage ist es am zweckmässigsten, denselben in der geringsten Menge verdünnter Schwefelsäure zu lösen und das Eisen in oxalsaures Ammoniumdoppelsalz überzuführen. Durch Elektrolyse desselben erhält man reines, metallisches Eisen und, falls das Eisenhydrat nicht völlig frei von Titan war oder Thonerde enthielt, letztere in Form von Titansäure bez. Aluminiumhydroxyd in der Flüssigkeit suspendirt.

Die alkalische, Titantrioxyd und Wasserstoffsuperoxyd enthaltende Lösung erhitzt man, zur Zersetzung des letzteren, im bedeckten Glase im Wasserbade, wobei ein Theil des Trioxyds, mit Titansäure gemengt, als gelblicher Niederschlag ausgeschieden wird. Ist die Gasentwicklung vorüber, so säuert man mit Salzsäure oder Salpetersäure an, erhitzt, bis die gelbroth gefärbte Flüssigkeit vollständig entfärbt ist, und versetzt mit Ammoniak in höchst geringem Überschuss. Der Titansäureniederschlag wird abfiltrirt, mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Enthält die Eisenlösung oder auch das Wasserstoffsuperoxyd Kieselsäure, so geht mehr oder weniger in den Titanniederschlag über. Zur Entfernung derselben befeuchtet man den geglühten Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure und setzt den Tiegelinhalt in einem Bleitopf der Einwirkung

von Fluorwasserstoffsäure aus. Der Rückstand wird wiederholt geglüht und gewogen.

Zinkgewinnung in Schachtöfen. Steger (Z. Bergh. 1888 S. 26) bespricht unter Bezugnahme auf die Gasanalysen von F. Fischer (Jahresb. 1880 S. 186) die Reduction des Zinkoxyds und empfiehlt dann einen Versuch zur Zinkgewinnung in liegenden Schachtöfen. Ein gerader Cylinder mit kreisförmiger oder elliptischer Grundfläche wird durch einen Schnitt durch die Achse so halbirt, dass die Grundfläche der entstandenen Halbcylinder entweder ein Halbkreis oder eine Halbellipse mit halbirter grosser oder kleiner Achse ist. Der Halbcylinder wird mit der Schnittfläche durch die Achse auf den Boden hingelegt. In der Tangentiallinie, welche am Cylindermantel beim Berühren einer zur Bodenfläche parallelen Ebene gebildet wird, befinden sich die Füllöffnungen mit Fülltrichtern, an den seitlich liegenden Halbkreis- bez. Halbellipse-Grundflächen sind die Ausräumöffnungen und über ihnen, durch einen aufgemauerten Bogen gestützt, die Vorlagen angebracht. Diese letzteren werden durch einen passenden Aufbau wie von einer Nische umschlossen, damit sie vor zu grosser Wärmeausstrahlung bewahrt sind. Die Formen sind entsprechend der Ofenausdehnung rings vertheilt. In diesen Ofen wird reichlich mit Kohle gemengtes zinkisches Beschüttungsmaterial von oben durch die Füllöffnungen mit Hilfe von Fülltrichtern eingetragen, darauf werden die Öffnungen, sowie die Ausräumlöcher mit Steinen versetzt und verklebt. Nun beginnt unter dem Einflusse des zugeführten sehr heissen Gebläsewindes die Füllung des Ofens in lebhaftes Glühen zu kommen, und es wird durch die Kohle das Zink aus seinen Erzen reducirt. Zugleich wird aber auch neben den Zinkdämpfen Kohlenoxyd und Kohlensäure gebildet, deren Mengen je nach der Temperatur, der Kohlenmenge im Ofen und der Mächtigkeit des Gebläses zu einander in verschiedenem Verhältnisse stehen. Die Umstände mit einander so in Einklang zu bringen, dass möglichst wenig Kohlensäure gebildet und aller Sauerstoff des Gebläsewindes durch Kohle in Kohlenoxyd verwandelt wird, ist nun die Hauptaufgabe des Hüttenmannes.

Von rohen Silberbarren wurden nach F. C. Blake (J. Anal. Chem. 1888 S. 71) 3 Proben entnommen, nahe der Oberfläche A, nahe dem Boden B und von den Seiten C. Der erste Barren einer Schmelze zeigte folgende Unterschiede:

Silbergehalt:	B	mehr wie A	1,12 Proc.
-	C	- - A	0,94 -
Kupfergehalt:	B	weniger - A	2,60 -
-	C	- - A	3,20 -

Der letzte Barren ergab jedoch Folgendes:

Silbergehalt:	B	mehr wie A	1,60 Proc.
-	C	- - A	1,48 -
Kupfergehalt:	B	weniger - A	2,70 -
-	C	- - A	3,30 -

Während demnach der Unterschied des Silbergehaltes gestiegen ist, zeigt der Kupferunterschied fast keine Veränderung.

Unter Berücksichtigung des Blei- und Kupfergehaltes der Barren fand Blake das Folgende:

a. Bleigehalt beträgt $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{3}$ des Kupfers:

Silbergehalt:	B	mehr wie A	1,25 Proc.
-	C	- - A	1,05 -
Kupfergehalt:	B	weniger - A	1,80 -
-	C	- - A	1,90 -

b. Der Blei- und Kupfergehalt ist gleich

Silbergehalt:	B	mehr wie in A	1,30 Proc.
-	C	- - A	1,03 -
Kupfergehalt:	B	weniger - A	1,20 -
-	C	- - A	1,60 -

d. Der Bleigehalt ist $1\frac{1}{2}$ bis 2 mal grosser wie der Kupfergehalt:

Silbergehalt:	B	mehr wie in A	1,47 Proc.
-	C	- - A	1,41 -
Kupfergehalt:	B	weniger - A	3,30 -
-	C	- - A	3,90 -

e. Der Bleigehalt ist 4 mal grosser wie der Kupfergehalt:

Silbergehalt:	B	mehr wie in A	1,02 Proc.
-	C	- - A	1,08 -
Kupfergehalt:	B	weniger - A	4,20 -
-	C	- - A	4,20 -

f. Der Bleigehalt ist 8 mal so gross wie der Kupfergehalt.

Silbergehalt:	B	mehr wie in A	0,30 Proc.
-	C	- - A	0,15 -
Kupfergehalt:	B	weniger - A	2,30 -
-	C	- - A	2,00 -

Im Allgemeinen ist der Silber- wie der Kupfergehalt der Proben C etwas geringer wie der Bodenproben. — e

Zinn, welches 1,3 Proc. Quecksilber enthielt und aus Abfallzinn zusammengesmolzen fälschlich als englisches Zinn in den Handel gebracht war, veranlasste nach R. Kayser (Bayer. Gew. Ztg. 1888 S. 61) chronische Quecksilbervergiftungen der Arbeiter, welche dieses verunreinigte Zinn verschmolzen.

Quantitative Analyse durch Elektrolyse. A. Classen (Ber. deutsch. G. 1888 S. 359) empfiehlt zur Reduction von Stromstärken die Verwendung von einmaschigem Neusilberdrahtnetz. Der Strom der Batterie tritt bei *a* (Fig. 83) ein, durchzieht den Neusilberwiderstand *N* und geht bei *b* zur Batterie zurück. Zur Ausführung von Elek-

trolysen kann man die als negative Elektrode dienende Platinschale beliebig mit den Polschrauben 1 bis 20 verbinden, während das als positive Elektrode dienende Platin-

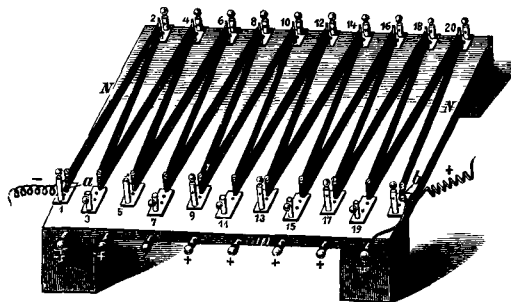


Fig. 83.

blech mit den mit + bezeichneten Polschrauben verbunden wird. Der Apparat gestattet demnach die Ausführung von 8 verschiedenen Versuchen gleichzeitig.

Zur Messung der Stromstärke ist folgende Form des Voltameters empfehlenswerth. Die Theilung der 40 cc fassenden Röhre *A* (Fig. 84) beginnt unter dem Hahn *a*.

Untenerweitert die Röhre sich derartig, dass sie bequem die 31 mm langen und 13 mm breiten Platinelektroden, in 20 mm Abstand von einander, aufzunehmen vermag. Das dadurch entstehende cylindrische Gefäss *c* verjüngt sich alsdann wieder und steht durch einen Gummischlauch mit dem Standrohr *B* in Verbindung. Von den Platinelektroden führen

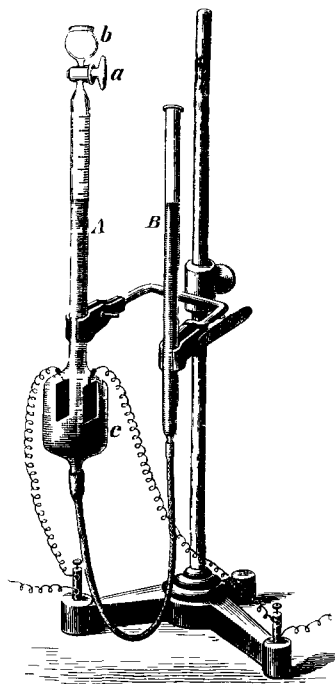


Fig. 84.

durch die Wandung von *c* Platindrähte, deren Enden ösenförmig umgebogen sind. Das Voltameter wird mit Schwefelsäure von 1,22 sp. G. gefüllt, und durch Heben der Standröhre *B* und Öffnen des Hahnes *a* die Säure bis zur Nullmarke gedrängt. Der kleine Trichter *b* nimmt die etwa über den Gashahn steigende Säure auf. Nachdem *a* geschlossen ist, verbindet man

die Elektroden mit den Elementen und entwickelt Knallgas, dessen Menge man nach Unterbrechung des Stromes und Einstellen erfährt.

Zur Aufnahme von Anode und Kathode sind jetzt Ring und Arm an einer Glasstange *G* (Fig. 86) verstellbar befestigt,

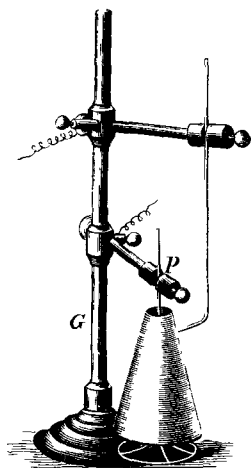


Fig. 85.

n wird mit dem negativen, *p* mit dem positiven Pole verbunden. Die positive Elektrode selbst wird bei *e* befestigt. Will man statt einer Platinschale einen Platinkegel zur Abscheidung eines Metalls verwenden, so befestigt man an der Glasstange zwei Arme, wie dies aus Fig. 85 ersichtlich ist. Diese Anordnung ist besonders zweckmässig, wenn es sich darum handelt, aus sauren Lösungen Metalle auszuscheiden. Anstatt mit Hilfe zweier Heber das Auswaschen des Metalls ohne Unterbrechung des Stroms zu bewirken (was zur Bestimmung anderer Metalle Eindampfen grosser Flüssigkeitsmen-

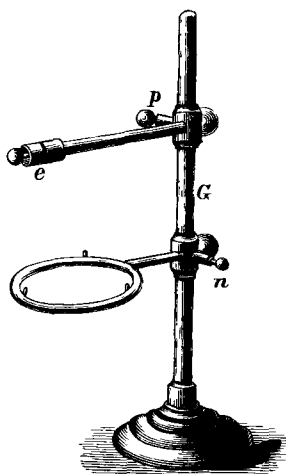


Fig. 86.

gen nach sich zieht), hebt man das Gestell mit den Elektroden rasch aus der Flüssigkeit heraus, senkt dasselbe in ein geeignetes, theilweise mit Wasser gefülltes Glas und entfernt alsdann das Wasser an der negativen Elektrode durch Aufspritzen von Alkohol. Die in Hüttenlaboratorien jetzt fast ausschliesslich angewendete elektrolytische Bestimmung des Kupfers gibt in Gegenwart von Arsen zu hohe Zahlen. Aus geschwefelten Erzen lässt sich nun das Arsen durch wiederholtes Erwärmen mit einigen Kubikcentimetern Brom in genügender Menge entfernen, um das Kupfer frei von Arsen abscheiden zu können. In gerösteten Erzen dagegen gelingt die Entfernung mit reinem Brom nicht, wohl durch mehrmaliges Eindampfen derselben mit einer Lösung von Brom in Salzsäure.

Zur Trennung von Kupfer und Blei ist es zweckdienlich, die Elektrolyse mit einem Strome, entsprechend 0,1 cc Knallgas in der Minute einzuleiten und denselben auf etwa 3 cc Knallgas zu verstärken, sobald sich eine ziemlich starke Schicht von Bleisuperoxyd auf der Platinschale abgeschieden hat. Nach beendeter Ausfällung fügt man zur Bedeckung des Bleisuperoxyds etwa 10 cc Wasser hinzu und lässt den Strom noch etwa eine Stunde lang einwirken. Schliesslich wäscht man zur Entfernung der Salpetersäure mit Wasser, ohne Unterbrechung des Stroms, aus entfernt das Wasser von Schale und Platinblech durch Alkohol und trocknet das Superoxyd bei 110° bis zum festen Gewicht. Das Bleisuperoxyd haftet sehr fest, wie ein Metallüberzug, an der Platinschale, selbst wenn die Menge desselben weit mehr als 0,2 g beträgt.

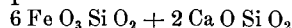
Bleischlacken bestehen nach W. Iles (Chem. N. 57 S. 7) hauptsächlich aus Eisen- und Kalksilicaten, neben kleinen und grösseren Mengen von Mangan, Zink, Thonerde, Baryt und Magnesia. Zuweilen enthalten dieselben Vanadin und, falls die Bleierze silberhaltig sind, immer Silber. Bei der Analyse dieser Schlacken sind des Bleigehaltes wegen Platintiegel zu vermeiden. Man schmilzt die fein zerkleinerte Probe mit Natriumhydrat in einem mit Gold überzogenen Platintiegel, oder verfährt in folgender Weise: Zur Probenahme wird ein Stahlstab einige Centimeter in den Schlackenstrom getaucht und die daran hängende Masse durch Eintauchen in Wasser abgekühlt. Etwa 1 g der zerkleinerten Probe wird mit Salzsäure, der einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt sind, zur Trockne verdampft und zur Bestimmung der Kieselsäure benutzt. Im Filtrat wird der Kalk niedergeschlagen.

Die Eisenbestimmung wird in einer zweiten Probe ausgeführt, indem die Lösung nach dem Reduciren — die Kieselsäure braucht nicht abgeschieden zu werden — mit Chamäleonlösung titirt wird. Zur Manganbestimmung werden 1 bis 2 g der Schlacke in Salzsäure, welcher etwas Salpetersäure zugefügt ist, gelöst. Man fügt nun Schwefelsäure zu und vertreibt durch Kochen die beiden genannten Säuren vollkommen. Nachdem nun die Lösung auf etwa 150 cc verdünnt ist, fällt man dieselbe durch Zinkoxyd aus, filtrirt den Niederschlag ab und bringt das Filtrat auf 500 cc. Je 100 cc werden zum Kochen erhitzt und mit Permanganatlösung (5,686 g zu 1 l) titirt. Multiplicirt man das dem

Permanganat entsprechende Eisen in Proc. mit 0,2946, so erhält man den Mangan-gehalt.

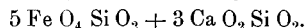
Um den Schwefel zu bestimmen, werden 1 bis 2 g der Schlackenprobe mit 25 g Kaliumhydrat in dem vergoldeten Platintiegel geschmolzen. Dem wässrigen Auszuge der Schmelze werden 30 cc Bromwasser zugefügt, dann Salzsäure bis zur sauren Reaction. Man kocht den Bromüberschuss fort und verföhrt in bekannter Weise.

C entspricht der Formel



und der Zusammensetzung Si O₂ 10,61, Fe O 55,10 und Ca O 14,29 Proc. Da aber 10 Proc. für die übrigen Stoffe in Rechnung zu ziehen sind, so erhält man die in der oberen Tabelle befindlichen Zahlen.

D nähert sich der Formel



Die Summe für Kieselsäure, Eisenoxydul und Kalk beträgt bei dieser Schlacke, deren

	Unz. Ag	Pb Proc.	Si O ₂ Proc.	Fe O Proc.	Fe ₂ O ₃ Proc.	Ca O Proc.	Mn O Proc.	Al ₂ O ₃ Proc.	Mg O Proc.	Pb O Proc.	S Proc.	Analyst.
1.	2,00	3,00	28,10	43,92	4,33	5,60	5,58	1,85	3,54	5,23	0,98	Iles
2.	3,00	4,50	28,50	42,21	9,48	4,50	5,21	0,62	3,06	6,51	0,82	-
3.	2,50	3,00	37,60	41,54			5,02	4,45				-
4.	1,00	1,25	30,20	36,19		22,80	3,81	4,29	0,14	2,36	0,62	-
5.			31,32	39,16		8,52	7,96	5,79	7,79		(2,50 Pb S)	Ballard
6.	Spuren	1,00	33,50	49,88								Iles
7.	0,50	0,90	33,40	34,71		25,10	2,00	2,44	Spur	1,57	0,71	James
8.			31,20	40,35		19,90	2,35	2,78		3,79	0,55	-
9.	1,75	2,25	35,80	41,65		12,40	3,35	2,13	Spur	3,24	0,86	Iles
10.	1,46	2,16	36,00	41,14		13,20	3,54	2,04		3,23	0,85	-
11.	Spur	1,75	35,40	38,18		13,50	2,75					Page
12.	1,79	1,60	34,79	37,69		13,68	3,87					Boggs
13.	5,00	6,50	29,00	43,00								-
14.	12,00	1,75	25,80	43,80		10,10						-
15.	Spur	1,00	31,80	33,70		25,20	1,10		Spur	1,60	1,62	-
16.	3,80	2,10	33,25	31,90		19,40						Page
17.	5,10	3,10	32,00	42,70		14,20						-
18.	1,25	1,25	34,00	23,04		14,80	12,70					-
19.	3,00	3,00	31,00	41,52		15,00	1,93					-

1 Unze = 0,0007 g.

Die in der vorstehenden Tabelle zusammengestellten Analysen umfassen den Zeitraum von 1879 bis 1884.

Es finden sich die folgenden Grenzwerte:

Kieselsäure	26 bis 38 Proc.
Eisen (Fe) und Mangan (Mn)	18 bis 35 -
Kalk (CaO)	5 bis 25 -

Bei einer normalen Schlacke sollten diese Werthe nur die folgenden Abweichungen zeigen: 31 bis 34; 24 bis 27; 14 bis 25.

Es lassen sich 7 Typen für Bleischlacken aufstellen, welche die folgenden proc. Zusammensetzungen haben:

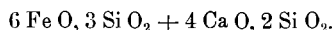
Type	Ca O	Fe O u. Mn O	Si O ₂
A	6	52	32
B	10	45	35
C	12	50	28
D	16	34	34
E	20	40	30
F	24	33	33
G	28	27	35

A. (a Fig. 87) ist wenig empfehlenswerth und bringt einen grossen Verlust an Silber und Blei hervor. Analysen dieser Schlacken sind unter 1 und 2 mitgetheilt.

B. Analyse 9 (und a') bildet kleine rhombische Platten.

Krystallform unter 6 dargestellt ist, nur 84 Proc., so dass 16 Proc. für die übrigen Stoffe bleiben.

E (c Fig. 87) hat die Formel



Ausser Kieselsäure, Eisen und Kalk sind 10 Proc. für andere Stoffe bei der Berechnung zu berücksichtigen.

F. (d Fig. 87) bildet durchsichtige Prismen. Diese Schlacke enthält nur sehr geringe Mengen Silber und Blei.

G (e Fig. 87) enthält 25 bis 30 Proc. Kalk.

Wie bereits gesagt, ist Schlacke A zu vermeiden, B

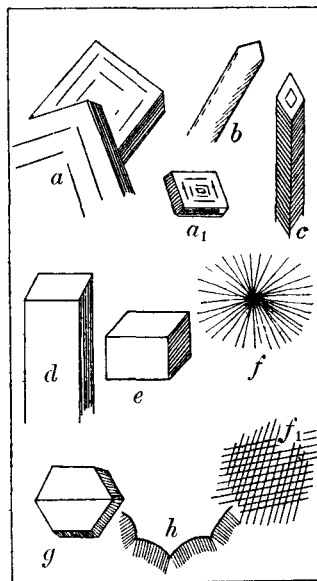


Fig. 87.

soll man nur da zulassen, wo nicht genügend Kalkstein vorhanden ist. Bei stark zinkhaltigen Erzen soll die Schlacke der Formel C gleichen, während bei kiesel-säurereichen Erzen D, E und F in Frage kommen. Enthalten die Erze viel Silber, so ist G zu empfehlen. Schlacken, welche hexagonale Platten bilden, (g Fig. 87) enthalten zu viel Kalk. Werden sehr kiesel-säurereiche Erze nur mit Kalk verhüttet, so entstehen Bilder wie *f*, *f'* und *h*. Diese sind frei von Blei, enthalten jedoch viel Silber.

Der Kalkgehalt ist für die Krystallform massgebend, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Schlacke mit	3 bis	5 Proc. Ca O	a	Fig. —
-	8	12	-	<i>a'</i> - -
-	15	18	-	<i>b</i> - -
-	19	22	-	<i>c</i> - -
-	23	25	-	<i>d</i> - -
-	25	27	-	<i>e</i> - -
-	30	35	-	<i>g</i> - -

e.

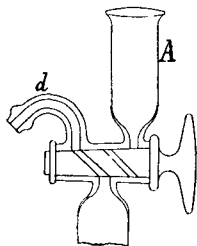


Fig. 88.

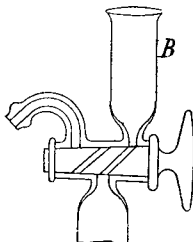


Fig. 89.

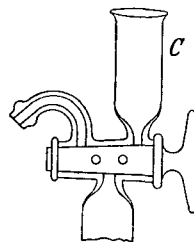


Fig. 90.

Hüttenrauch. E. W. Prevost (Landw. Vers. 35 S. 25) fand in von Schwefligsäure stark beschädigten Blättern weniger Schwefelsäure als in anscheinend gesunden. Er erklärt dieses dadurch, dass die kranken Blätter durch einen kurz vor der Einsammlung stattgefundenen starken Regen ausgelaugt und dass die anscheinend gesunden thatsächlich bereits gelitten hatten. Allerdings enthielten die Nadeln von Pinus, wie nachfolgende Analysen zeigen (vgl. auch S. 210), auffallend viel Schwefelsäure:

	Asche Proc.	SO ₂ i. d. Asche Proc.
Birne, gesund	7,19	5,52
- krank	4,60	4,54
Pinus austriaca, ges.	3,08	9,08
- krank	1,96	8,38

Apparate.

Für das Nitrometer empfiehlt G. Lunge (Ber. deutsch. G. 1888 S. 376) die Glas-hähne von Greiner & Friedrichs in Stützerbach (vgl. Jahresb. 1887 S. 617). Um das Nitrometer zur Analyse von Nitrose, Salpeter, Nitroglycerin u. s. w. zu verwenden, wobei

die Reaction innerhalb des Messrohres stattfindet, stellt man zuerst wie bei C, bringt die Probe in den Becher, führt sie in der Stellung B in das Rohr ein, schliesst wieder wie bei C und führt die Analyse aus. Nach Beendigung derselben stellt man wie bei A und lässt durch Heben des Standrohrs das Gas und dann die Säure durch das gekrümmte Ansatzrohr *d* ausfliessen. Dies hat gegenüber der bisherigen Art der Handhabung den grossen Vortheil, dass das aus *d* austretende Stickoxyd keinerlei Nachtheil verursacht, während bisher das Stickoxyd und die Säure zuerst in den Becher zurückstiegen, wo sich durch den Luftsauerstoff wieder etwas Nitrose bildete, die man durch Auswaschen entfernen musste (Fig. 88 bis 90).

Zum Gebrauche für diejenigen Fälle, wo die Reaction in einem angehängten Zersetzungsfläschchen vor sich geht, also für Analyse von Wasserstoffsuperoxyd, Chamäleon, Chlorkalk, Braunstein, zur Ammoniak-, Harn-

stoff- und Kohlensäurebestimmung u. s. w. wird das Fläschchen an den Ansatz *d* gehängt, in der Stellung A; dann wird einen Augenblick die Stellung B gegeben, um das Quecksilber bez. Wasser im Messrohr auf 0° einzustellen, nun wieder wie in A gestellt und die Analyse ausgeführt.

Auslagevorrichtung. Bei dem sog. Extractionsapparate von F. Schmidt & Hänsch in Berlin (D.R.P. No. 42 753) ist der Cylinder C (Fig. 91) oben mit dem Kühler in Verbindung und läuft unten in das Rohr *f* aus, welches in den Kolben A eintaucht; das seitliche Verbindungsrohr *d* verbindet *f* mit dem oberen Theile von C. Vermittels des Stopfens *g* ist das Abtropfrohr *b*, welches oben sehr schräg abgeschnitten ist, verschiebbar eingesetzt. Über dieses Abtropfrohr *b* wird auf den Stopfen *g* das oben geschlossene Aufsteigerrohr *c* aufgesetzt, welches nicht mit *g* schliesst, sondern kleine Auskröpfungen hat, durch die es mit seiner Umgebung in Verbindung bleibt. Ausserdem trägt *c* direct über diesen Auskröpfungen eine dünne und fein durchlochte Metallscheibe *a* von der Grösse, dass sie bequem

in *C* hineingeht, und hierauf eine stärkere, ebenso grosse Filzscheibe *h*.

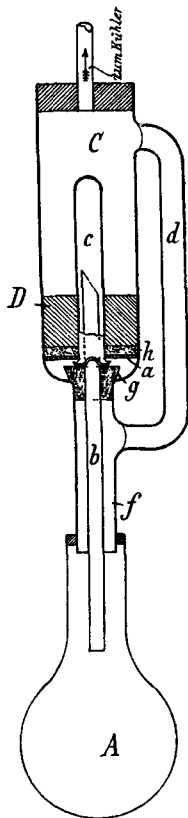


Fig. 91

Der Apparat zur Untersuchung von Gasen von J. T. Willard (Anal. 1888 S. 57) bildet eine Vereinigung des Elliot'schen mit dem Frankland'schen Apparate (vgl. Z. 2 S. 343).

Die auszulauende Probe *D* wird auf *h* gethan und das Abtropfrohr so gestellt, dass der unterste Punkt seiner Schräge hiermit gleichsteht. Jetzt wird die Flüssigkeit im Kolben erhitzt, sie verdampft und geht durch *d* in den Kühler, von wo sie verflüssigt auf die Masse fällt. Infolge der Capillarattraction, die durch die Auskröpfungen von *c* ermöglicht ist, steigt die Flüssigkeit zwischen *b* und *c* und tropft durch das Abtropfrohr *b* ab. (Vgl. S. 55.)

Das Druckrohr *A* (Fig. 92) ist in mm eingetheilt; das Messrohr *B* hält ungefähr 120 cc und ist vom Vierweghahn *F* an bis zu 100 cc in 0,1 cc eingetheilt. Explosionsrohr *C* und Explosionsrohr *D* sind nicht getheilt. Auf Rohr *D* kann ein Trichter zum Einlassen

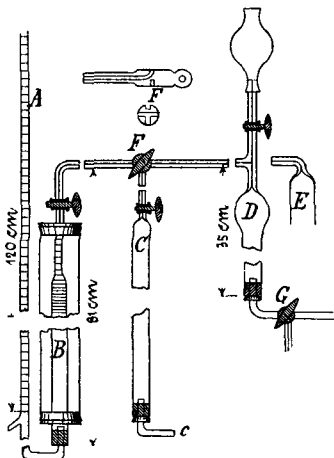


Fig. 92

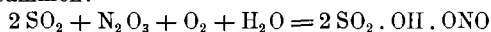
der Flüssigkeiten gesetzt werden, es kann aber auch durch das einfache Rohr *E* ersetzt werden. Verwendet man Wasser als Sperrflüssigkeit, so ist das Druckrohr *A* überflüssig.

Beim Messen bringt man das Gas stets auf dasselbe Volumen oder auf einen Theil des ersten Volumens. Soll die Explosion unter vermindertem Drucke vor sich gehen, so füllt man Rohr *C* mit Quecksilber und senkt das bei *b* mit dem Explosionsrohr verbundene Gefäß. Durch den vierten Weg des Hahnes *F* entfernt man die in *D* gebrauchten Reagentien, und führt durch denselben die Gase ein. (Vgl. jedoch Z. 2 S. *147.)

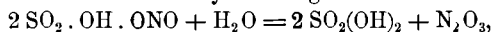
Unorganische Stoffe.

Theorie des Bleikammerprocesses. G. Lunge (Ber. deutsch. G. 1888 S. 67) widerlegt die Theorie von Raschig (Z. 2 S. 43), welcher der Dihydroxylaminsulfonsäure eine wesentliche Rolle beim Bleikammerprocess zuschreibt. Lunge verwirft ferner alle Theorien der Schwefelsäurebildung, welche auf der Reduction der Salpetergase zu Stickoxyd fussen.

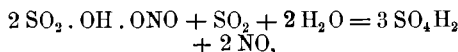
Die Bildung der Schwefelsäure in der Bleikammer beruht der Hauptsache nach auf der intermediären Bildung von Nitrosylschwefelsäure. Diese tritt aus Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Salpetrigsäure zusammen:



und wird gleich darauf, indem sie auf überschüssiges Wasser trifft, in Schwefelsäure und Stickstofftrioxyd zerlegt:



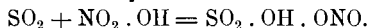
welches mit Wasser zusammen von neuem Salpetrigsäure bildet und den Process von vorn beginnen lässt. Dabei ist es nicht absolut nöthig anzunehmen, dass N_2O_3 als Gas existiren könne; will man jedoch das Gegentheil annehmen, so zwingen freilich die Kammergasanalysen bei jeder Theorie zu der nicht sehr wahrscheinlichen Annahme, dass gar kein Theil des durch den Zerfall von N_2O_3 entstehenden Stickoxyds Zeit finde, sich durch den in ungeheurem Überschuss vorhandenen Sauerstoff zu oxydiren, ehe es von neuem mit Schwefligsäure in Reaction tritt. Bei der geringen Wahrscheinlichkeit hiervon ist die Annahme vorzuziehen, dass das N_2O_3 auch in Gasform existirt und die bekannte gelbrothe Farbe des Kammergases bewirkt. — Für den vorderen Theil des Kammerystems muss diese Theorie noch dahin erweitert werden, dass hier ein Theil der Nitrosylschwefelsäure durch Schwefligsäure denitrirt wird:



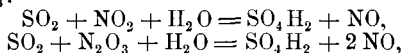
und dass das auf diesem Wege gebildete Stickoxyd mit Sauerstoff, Schwefligsäure und Wasser direct Nitrosylschwefelsäure bildet:



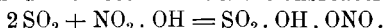
Als Nebenreaction kann letztere auch noch durch Einwirkung von (ursprünglich eingeführter oder frisch gebildeter) Salpetersäure auf Schwefeldioxyd entstehen:



Die directe Bildung von Schwefelsäure aus Schwefligsäure durch Reduction von NO_2 und N_2O_3 :



geht gewiss nur in unbedeutendem Grade vor sich, obwohl man in neuerer Zeit fast allgemein diese Reactionen für die eigentlichen Hauptreactionen gehalten hat. Um so mehr muss hervorgehoben werden, dass schon i. J. 1812 H. Davy die Bildung der Kammerkrystalle als ein nothwendiges Zwischenglied des Bleikammerprocesses aufgefasst hat, dass ihm darin verschiedene ältere Chemiker, z. B. L. Gmelin und zuletzt Cl. Winkler gefolgt sind; aber seitdem war man fast durchgängig wieder davon abgegangen. Lunge's jetzige Ansichten über den Haupttheil des Kammerprocesses weichen davon nur in einem, allerdings wesentlichen, Stücke ab. Während sie nämlich Alle als weiteres Zwischenglied des Processes die Bildung von Stickoxyd und Untersalpetersäure annehmen und das Stickoxyd sich durch Luftsauerstoff zu Untersalpetersäure oxydiren lassen, hat Lunge nachgewiesen, dass diese Annahme nicht nur überflüssig, sondern ganz ausschliessen ist. Untersalpetersäure kommt im normalen Kammerprocesse gar nicht vor, und Stickoxyd tritt nur Anfangs durch eine secundäre Reaction auf, um darauf in die directe Condensationsreaction:



einzutreten. Er fasst eben den Kammerprocess nicht als eine abwechselnde Reduction und Oxydation von Stickstoffoxyden auf, sondern als eine Condensation der Salpetrigsäure, oder auch des Stickoxydes, mit Schwefligsäure und Sauerstoff zu Nitrosylschwefelsäure und Wiederabspaltung der Salpetrigsäure aus der letzteren durch Einwirkung von Wasser.

Lunge bespricht dann die abnormen Erscheinungen, welche zuweilen im Kammerprocesse auftreten. Bekanntlich entsteht unter gewissen Umständen Stickoxydul als Reactionproduct von Schwefligsäure auf Salpetrigsäure. Diesem Vorgange wird wohl allgemein der „chemische“ Verlust von Salpeter bei der Schwefelsäurefabrikation zugeschrieben, gegenüber den „mechanischen“ Verlusten durch unvollständige Absorption im Gay-Lussacthurm, durch den Stickstoffgehalt der Kammersäure u. s. w. Dass die Reduction

des Stickoxyds unter sehr ungünstigen Umständen sogar bis zu Stickstoff gehen kann, ist theoretisch nicht zu leugnen, für die Praxis aber ganz unerwiesen. Zuerst von R. Weber, dann von Lunge (Jahresb. 1881 S. 163) ist bestimmt nachgewiesen worden, dass die Reduction von Stickoxyd durch Schwefligsäure zu N_2O nur bei Gegenwart von Wasser oder einer verdünnteren Schwefelsäure eintritt, als sie in der Bleikammer vorkommt. Daher kann in dieser eine Bildung von N_2O nur an solchen Stellen geschehen, wo ein Überschuss von Wasser vorhanden ist; dies ist aber nur an wenigen Stellen der Fall, und bei guter Arbeit ist der „chemische“ Verlust an Salpeter sehr gering, wahrscheinlich unter 0,5 Th. Salpeter auf 100 Schwefel.

In der Praxis führt eine andere abnorme Reaction häufig zu weit mehr Salpeterverlusten, nämlich die Bildung von Untersalpetersäure im letzten Theile des Kammersystems. Diese bewirkt das Auftreten von Salpetersäure in der Bodensäure der letzten Kammer, aber nicht, oder nur sehr selten, in der „Nitrose“ des Gay-Lussacthurms, weil sie hier durch den Koks, vielleicht auch unter Mitwirkung der letzten Spuren von Schwefligsäure reducirt wird. In der Praxis will man unter solchen Umständen auch wahrnehmen, dass aus dem Gay-Lussacthurm unabsorbirte rothe Dämpfe entweichen. Lunge (Jahresb. 1884 S. 285) hat gezeigt, dass die Bildung von NO_2 ganz unabhängig von der Menge des anwesenden Sauerstoffs ist, und dass sie sowohl bei abnorm niedrigem, wie bei normalem und bei abnorm hohem Sauerstoffgehalt auftritt. Ihr Auftreten wird nur verursacht durch eine abnorm grosse Zufuhr von Salpeter. Alsdann ist der Schwefelsäurebildungsprocess beendet, noch ehe die Gase die Kammern verlassen haben; im letzten Theile des Systems ist kein Nebel von Schwefelsäure, noch auch eine merkliche Menge von Schwefligsäure mehr vorhanden. Jetzt fehlen also die Bedingungen, wie sie oben für den normalen Process entwickelt worden sind. Die Salpetrigsäure, welche jetzt keine Stoffe mehr antrifft, mit denen sie stabile Verbindungen eingehen kann, dissociirt sich nun allmählich in dem grossen Luftüberschusse und oxydirt sich in demselben theilweise zu NO_2 . Das NO_2 tritt in Reaction mit der Bodensäure und gibt mit dieser gleiche Moleküle Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure. Ein anderer Theil des NO_2 geht natürlich mit den Austrittsgasen in den Gay-Lussacthurm, und man hat früher behauptet, dass sie hier von der Schwefelsäure nicht absorbirt werde. Dies

ist zwar als durchaus irrig erwiesen worden; aber es ist leicht zu verstehen, dass der für gewöhnlich ausreichende Koksthurm gerade unter solchen Umständen nicht genügend wirkt, weil ja jetzt ein Überschuss von Salpetergasen da ist, auf den er nicht berechnet ist, weshalb etwas Salpetergas in die Luft gehen wird. Das wäre also der abnorme Kammergang bei Überschuss von Salpetergasen.

Viel ungünstiger ist der Verlauf des Kammerprocesses bei ungenügender Zufuhr von Salpeter, sei es, dass man von vorn herein zu wenig davon anwendete, oder dass in Folge von nicht ausreichender Grösse des Gay-Lussacthurms die Wiedergewinnung der Salpetrigsäure zu unvollständig von statuten geht. Alsdann wird die Bildung von Schwefelsäure im hinteren Theile des Systemes ebenfalls stocken, aber nicht, wie im vorigen Falle, weil die Schwefligsäure schon erschöpft wäre, sondern weil noch zu viel davon vorhanden ist. Jetzt muss also an dieser unrichtigen Stelle eine Denitrirung der Nitrosylschwefelsäure nach:

$$2 \text{SO}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{ONO} + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 3 \text{SO}_4 \text{H}_2 + 2 \text{NO}$$

vor sich gehen, und es wird viel Stickoxyd gebildet, wodurch die Kammeratmosphäre ihre gelbrothe Farbe theilweise, in ganz schlimmen Fällen vollständig, einbüsst. In allen Fällen sinkt hier zugleich die Temperatur weit unter die für ein Kammer system normale, d. h. für den Schwefelsäureprocess günstige; daher wird trotz der Anwesenheit von viel Sauerstoff die Verbindung von Stickoxyd und Schwefligsäure nur träge stattfinden. Oft wird daher auch noch Wasser im Überschuss in der Kammerluft sein, und es ist dann gar kein Grund mehr vorhanden, warum nicht das Stickoxyd mit Sauerstoff und dem Wasser Salpetersäure bilden sollte, welche, da hier die Temperatur viel niedriger und denn doch viel weniger Schwefligsäure als im vorderen Theile des Kammer systems vorhanden ist, theilweise unreducirt in die Bodensäure gelangt und damit die Kammeratmosphäre noch ärmer macht. Trotzdem ist die Bodensäure nicht „salpetrig“ im Sinne des Fabrikanten, d. h. sie entwickelt mit warmem Wasser keine rothen Dämpfe, weil es an Nitrosylschwefelsäure fehlt. Ebenso wird, da jetzt Schwefligsäure vorherrscht und in der Kammerluft fast gar keine Schwefelsäure, sondern nur noch Wasser vorhanden ist, die Bildung von Stickoxydul in hohem Grade eintreten müssen. Dies bedeutet natürlich einen völligen Verlust von Salpeter; aber ebenso verloren ist die in der Bodensäure enthaltene Salpetersäure, wenn man die Säure direct verbraucht, und das noch unverändert

in den Gay-Lussacthurm gelangende Stickoxyd. Zwar trifft dieses hier noch immer mit Sauerstoff zusammen; aber nicht allein ist dessen Menge verhältnissmässig geringer als sonst, sondern die ja noch überschüssige Schwefligsäure wirkt hier am unrechten Orte denitrirend und kann selbst schon vorhandene Nitrosylschwefelsäure noch zerstören. Das aus dem Thurm entweichende Stickoxyd bildet beim Austritt an die Luft rothe Dämpfe, während die „Laterne“ des Thurmes weiss ist, wie man oft beobachten kann. Alles zusammen führt nicht nur zu grossem Verlust an Schwefligsäure, also schlechtem Ausbringen an Schwefelsäure, sondern auch zu grossem Verlust an Salpeter und potenziert fortschreitende Verarmung der Kammern an ihrem Kapital von Sauerstoffüberträgern. Daher die bekannte, neuerdings von Eschellmann (Jahresb. 1884 S. 297) wieder festgestellte Erscheinung, dass, wenn man zu sehr am Salpeter gespart hat und obige „Krankheit“ der Bleikammern eingetreten ist, man ein Mehrfaches des „ersparten“ Salpeters zugeben muss, um auf einen normalen Zustand zurückzukommen.

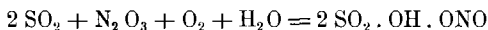
Wesentlich ist es bei diesen Vorgängen, dass sie sich am Ende des Kammer systems abspielen. Dies erklärt, warum das Stickoxyd nicht die Reaction

$$2 \text{SO}_2 + 2 \text{NO} + 3 \text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{SO}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{ONO}$$

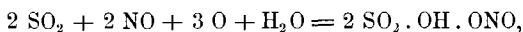
eingeht, obwohl selbst bei schlechtem Kammergange wohl fast immernoch genügend Sauerstoff vorhanden ist, um die Schwefligsäure in H_2SO_4 überzuführen. Aber erstens ist hier die Temperatur schon zu niedrig, vermuthlich weit unter dem Optimum, da ja die Hauptreaction sich gerade an der heissesten Stelle des Systemes vollzieht; zweitens ist jetzt nicht mehr Zeit genug dafür gegeben, dass die nun in einer grossen Menge von Stickstoff vertheilten Moleküle von Sauerstoff in genügender Menge mit den übrigen Stoffen zusammentreffen können; lange ehe der Sauerstoff ganz erschöpft ist, kommt das Gasgemenge am Ende des Systemes an, und es entweichen daselbst Stickoxyd, Schwefeldioxyd und Sauerstoff, alle vertheilt in einem grossen Überschuss von Stickstoff, und daher unverbunden, in die äussere Luft.

Nichts ist in der Praxis der Schwefelsäurefabrikation bestimmter erwiesen, als dass der Process nur bei grossem Überschuss von Sauerstoff und von Salpetrigsäure (welcher letztere im Gay-Lussacthurm grösstentheils wiedergewonnen wird) regelrecht von statuten geht; bei geringerem Überschuss geht stets Schwefligsäure in die Luft. Selbst bei grösstem Überschuss von Sauerstoff ist eine absolut vollständige Oxydation der Schwefligsäure

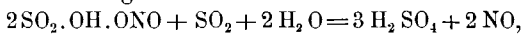
nicht möglich, und scheint man an der praktisch besten Grenze angelangt, wenn die Austrittsgase etwa noch 0,5 Proc. der ursprünglich vorhandenen Schwefligsäure enthalten (vgl. Jahresb. 1882 S. 240). Wir haben es hier mit einer jener umkehrbaren Reactionen zu thun, deren Gang nur durch bestimmte äussere Bedingungen, namentlich durch Massenwirkung einer der Bestandtheile, nach einer bestimmten Richtung hin gelenkt, aber selten auch dann absolut vollständig gemacht werden kann. Bei Überschuss von Sauerstoff und Salpetrigsäure überwiegen die Condensationsreactionen:



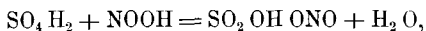
und



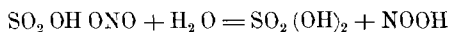
also das als Hauptreaction des ganzen Processes bezeichnete Zusammentreten von SO_2 , $\text{N}_2 \text{O}_3$ und O [bez. von SO_2 , NO und mehr O] und H_2O zu $\text{SO}_2 \text{OH ONO}$; bei einem, wenn auch nur relativen Überschuss von Schwefligsäure dagegen überwiegt die Denitrirungsreaction:



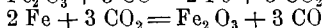
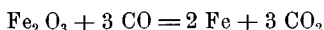
durch welche die Kammerkrystalle von Schwefligsäure wieder in $\text{H}_2 \text{SO}_4$ und NO gespalten werden. Das Stickoxyd kann am Ende des Systems nicht weiter in Reaction treten und entweicht somit unbenutzt nach aussen, da der Gay-Lussachthurm es nicht zurückhalten kann. Diese umkehrbare Reaction entspricht ja der, dass bei Überschuss von Schwefelsäure die Reaction:



bei Überschuss des Wassers dagegen die Reaction:



zu Stande kommt. Im Bleikammerprocess ist mithin ein verhältnissmässig grosser Überschuss von Sauerstoff und Salpetrigsäure ebenso nothwendig, wie im Hochofenprocess ein grosser Überschuss von Kohlenoxyd, damit von den beiden Reactionen:



die erstere Sieger bleibt.

Nun erklärt es sich, warum nach praktischer Erfahrung bis zu einem gewissen Grade grösserer Kammerraum und grössere Salpeterzufuhr einander ersetzen können. Wenn unter den übrigen Voraussetzungen des zuletzt geschilderten Kammerganges, mit ungenügender Salpeterzufuhr, der Kammerraum in einem Falle grösser als im anderen ist, so werden im ersteren Falle doch immer noch mehr Moleküle von Schwefligsäure mit den nöthigen Mengen von Sauerstoff und Stickstoffoxyden zusammentreffen können,

als im letzteren, weil mehr Zeit zur Durchmischung gegeben ist; es wird also dann der erforderliche Überschuss der beiden letzteren Bestandtheile ein kleinerer zu sein brauchen. Bekanntlich muss man in der Praxis auch die Zufuhr des Sauerstoffs durch Herstellung des richtigen Zuges und Änderung desselben je nach Änderung der atmosphärischen Bedingungen auf's Genaueste regeln.

Die Praxis der Schwefelsäurefabrikation kann heutzutage von der Theorie nicht viel lernen. Man ist in der Ausnutzung des Schwefels schon fast oder ganz bis zu der äussersten Grenze gelangt, welche ihr durch die Umkehrung der Reaction gesetzt wird, und der Verbrauch von Salpeter kann wohl auch kaum mehr irgend erheblich unter den kleinen Betrag verringert werden, mit dem heut die besteingerichteten und sorgfältigst geleiteten Fabriken arbeiten. Man könnte vielleicht auch noch das Verlangen aufstellen, in der Kammer selbst gleich zu concentrirter Säure zu gelangen; aber dem widersetzen sich Theorie und Praxis in gleicher Weise (Jahresb. 1882 S. 242), und es ist auch diesem Wunsche die Spitze abgebrochen, seitdem man allgemein im Gloverthurm oder anderweitig durch Benutzung von sonst verlorener Wärme auf Säure mit 80 Proc. Hydrat kommt. Nur in einer Beziehung scheint noch ein Fortschritt denkbar. Wie der Kammerprocess jetzt ausgeführt wird, beansprucht die Schwefelsäurebildung eine sehr lange Zeit und als directe Folge davon einen gewaltigen Raum, eben das Bleikammersystem. Sollte es nicht möglich sein, diese beiden Factoren zu verringern? Es scheint nicht, als ob eine Verringerung an Zeit und Raum für die Schwefelsäurebildung durch irgend welche Abänderung der Temperatur zu erreichen sei. Dagegen liessen sich folgende Umstände vielleicht zu Gunsten dieser Verringerung abändern. Die Schwefelsäurebildung liesse sich vermuthlich sehr beschleunigen, wenn ein wirklich brauchbares System zur fortwährenden und gründlichen Mischung der Gase erfunden würde; wenn also das abwechselnde Spiel der Reactionen in weit kürzeren Zwischenräumen eintrete. Noch mehr würde dies beschleunigt werden, wenn die Verdünnung der Gase mit Stickstoff fortfiel, wenn man also mit reinem Sauerstoff statt mit atmosphärischer Luft arbeiten könnte. Dann wäre auch eher als jetzt an höheren Druck zu denken, der wohl die Reaction intensiver und schneller machen würde. Leichter zu erfüllen wäre wohl die Bedingung, einen häufigen Anprall der Gase an feste Flächen

zu verursachen, wodurch die als Nebel in der Kammeratmosphäre schwebenden Theilchen viel schneller zu einer Flüssigkeit verdichtet zu Boden sinken würden; die schnellere Entfernung des Reactionsproductes könnte die Vereinigung der übrigen Mittel begünstigen, und auch die Mischung der Gase würde dadurch augenscheinlich sehr befördert werden. Wie man durch einen solchen Anprall eine entsprechende condensirende Wirkung hervorbringen kann, haben u. A. Pelouze und Audouin in ihrem Apparate zur Abscheidung von Theer aus Gas, und Lunge selbst (Z. 2 S. *218) durch seinen Apparat zur Condensation von Gasen und Dämpfen durch Flüssigkeiten gezeigt. (Vgl. auch Jahresb. 1885 S. *217.)

Bleichen durch Elektrolyse. E. Hermite, E. J. Paterson und Ch. F. Cooper verwenden zur Herstellung von Bleichlösungen für Papierzeug u. dgl. einen Behälter *A* (Fig. 93 bis 95), dessen Zwischen-

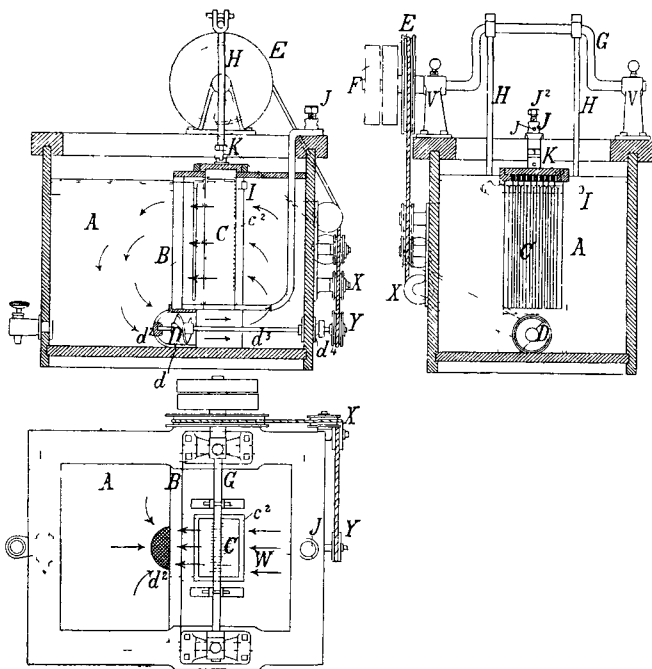


Fig. 93 bis 95.

wand *B* zwei Öffnungen hat. In der unteren Öffnung steckt ein mit Sieb *d* versehenes Rohr, in welchem eine auf Welle *d*₂ bis *d*₄ befestigte Schnecke *D* durch Schnurbetrieb *X Y E* in Umdrehung versetzt wird. Die als negative Elektroden dienenden Zinkplatten sind in einer Deckplatte befestigt, die als positive Elektroden dienenden Platinplatten in einem Blocke, dessen mittlere Erhebung *K* mit dem betreffenden Pole des Elektricitätserzeugers verbunden ist. Der

von dem anderen Pole kommende Leiter ist mittels der Schraube *J*² und durch das Loch *j* befestigt. Letzterer steht in Verbindung mit der Zinkstange *W*, welche in entgegengesetzter Weise gekröpft und mit den unteren Enden der Zinkelemente verbunden ist. Der Rahmen *I* trägt Messer, welche die Zinkplatten umfassen und bei Drehung der Welle *G* durch die Stangen *H* auf und ab bewegt werden, um die Ablagerungen auf dem Zink abzuschaben.

Beim Betriebe wird Behälter *A* mit einer Lösung von Chlorcalcium oder Chlormagnesium gefüllt. Durch die Bewegung der Schraube *D* wird die Flüssigkeit in der Pfeilrichtung durch die Wände *c* der Elektrodengruppe *C* getrieben und so elektrolytisch zerlegt.

Hurter (Z. 2 S. 73) zeigte bereits, dass die Elektrolyse des Chlormagnesiums theures Chlor liefert. K. W. Jurisch (Chem. Ind. 1888 S. 100) berechnet nun für die elektrolytische Herstellung von 1 k Chlorkalk aus Chlorcalcium einen Aufwand von 18,3 bis 41 k Kohlen. Da man mit Weldon's Process nur 1 k und mit dem Hurter-Deacon'schen Process gar nur 0,5 k Kohle für 1 k Chlorkalk verbraucht, so ist die Fabrikation von Chlorkalk mittels der Elektrolyse des Chlorcalciums — so lange es sich dabei um Dampfmaschinenbetrieb handelt, — völlig aussichtslos. Die Versuche zeigen ferner, dass es für die elektrolytische Chlordarstellung vortheilhaft ist, ein Diaphragma anzuwenden und das entwickelte Chlor sofort abzuleiten.

Die Zersetzung von Chlorammonium mit Phosphorsäure nach dem Verfahren von O. N. Witt (Jahresb. 1886 S. 283) ist nach Jurisch (Dingl. 267 S. 424) zwar vollkommen, für die Technik aber bis jetzt unbrauchbar, weil kein Ofen- und Gefäßmaterial bekannt ist, welches den Angriffen der Phosphorsäure widersteht.

Zinnchlorür siedet nach H. Bilz und V. Meyer (Ber. deutsch. G. 1888 S. 22) bei 606°; die Dampfdichte führt zur Formel SnCl₂.

Eisenchlorid beginnt nach V. Meyer und W. Grünwald (Ber. deutsch. G. 1888 S. 687) schon bei 518° in Chlorür überzugehen. Die Dampfdichtebestimmung führt zur Formel FeCl_3 . Für Aluminiumchlorid haben Nilson und Pettersson (Zft. physik. Ch. 1 S. 459) die Formel AlCl_3 festgestellt.

Pyrophosphorsaure Salze untersuchten G. v. Knorre und E. Oppelt (Ber. deutsch. G. 1888 S. 770). Saures Natriumpyrophosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 6\text{aq}$ erhalten durch Einwirken von Eisessig auf $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ gibt mit Chlorcalcium



Constitution der Lösungen. Versuche von F. Rüdorff (Ber. deutsch. G. 1888 S. 4) ergeben, dass Doppelsalze sich in der Lösung als solche befinden.

Organische Verbindungen.

Calciumkupferacetat krystallisirt nach F. Rüdorff (Ber. deutsch. G. 1888 S. 279) leicht aus einer Lösung, welche auf 1 Mol. Kupferacetat 3 Mol. Calciumacetat enthält. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Zum Nachweis von Blutflecken auf Geweben zerschneidet Ferry de la Bellone (Arch. de pharm. 1888 S. 115) die betreffenden Stücke, zieht die einzelnen Theile auf einen Faden und hängt das Bündel in eine 0,1 proc. Kochsalzlösung. Nach einigen Stunden prüft man die rothe Flüssigkeit mit dem Spectroskop. Sind die Absorptionsstreifen des Hämoglobins nachgewiesen, so versetzt man die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Chloral und entfernt die klare Lösung, sobald sich der rothe Niederschlag abgesetzt hat. Etwas von demselben bringt man auf ein Objectglas und zieht dasselbe einige Male über einer Flamme hin und her. Es bildet sich ein röthliches Coagulum und eine farblose Flüssigkeit, welche mit Fliesspapier entfernt wird. Das Coagulum wird mit Fuchsin gefärbt, mit Wasser gewaschen, dann mit einem Tropfen Essigsäure versetzt und mit einem Deckglase bedeckt. Die Masse wird augenblicklich durchsichtig; das Fuchsin ist von den Blutkörperchen niedergeschlagen und diese können nun leicht unter dem Mikroskop erkannt werden.

Befindet sich das Blut auf hölzernen, eisernen oder steinernen Gegenständen, so kratzt man die betreffenden Stellen ab und

zieht das Pulver mit der Kochsalzlösung aus. Ist das Blut mit Erde gemischt, so nimmt man zunächst unter dem Mikroskop eine Trennung der gefärbten und ungefärbten Theile vor und behandelt die ersteren wie es bereits angegeben ist.

—e.

Chrysarobin aus Goapulver wirkt nach C. Liebermann (Ber. deutsch. G. 1888 S. 447) durch Sauerstoffentziehung. Da die Leukoverbindungen der Anthrachinonfarbstoffe in alkalischer Lösung ebenfalls kräftig Sauerstoff aufnehmen, so wurden auch diese versucht; thatsächlich zeigen sie dieselben Heilwirkungen. Die aus den technischen Alizarinfarbstoffen durch Behandeln mit Zinkstaub in verdünntem Ammoniak hergestellten Leukoverbindungen, für welche die Bezeichnung Anthrarobine vorgeschlagen wird, haben sich bereits gegen Herpes u. dgl. bewährt.

Sulfamincarbonsäure. C. Fahlberg und R. List (Ber. deutsch. G. 1888 S. 242) zeigen, dass bei der Oxydation der o-Sulfamide der aromatischen Kohlenwasserstoffe drei verschiedene Oxydationsproducte entstehen, je nachdem die Oxydation in alkalischer, neutraler oder saurer Lösung stattfindet, während die m- und p-Sulfamide bekanntlich nur ein Oxydationsproduct liefern. Das ursprüngliche Oxydationsproduct bei den o-Sulfamiden ist das Sulfimid, welches bei der Oxydation in alkalischer Lösung in die entsprechende Sulfamincarbonsäure, bei der Oxydation in saurer Lösung in die entsprechende Sulfocarbonsäure übergeht.

Constitution gemischter Azoverbindungen. Versuche von V. Meyer (Ber. deutsch. G. 1888 S. 11 u. 536) ergeben, dass bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf substituierbare aliphatische Verbindungen die Reaction in verschiedenem Sinne verlaufen kann, und dass in jedem einzelnen Falle zu ermitteln ist, welches die Constitution der stickstoffhaltigen Gruppe sei. So bleibt z. B. die Frage, ob die „Tartrazine“ Azokörper oder Hydrazide sind, noch eine offene. Während bei den normalen aromatischen Azofarbstoffen offenbar die Azogruppe — N:N — vorhanden ist, welche wir in den Benzolazoderivaten der Nitroäthane wiederfinden, tritt bei der Bildung von Benzolazoderivaten des Acetessigäthers und seiner Homologen und — höchst wahrscheinlich — auch bei denen des Malonsäureäthers ein Bindungswechsel in dem Sinne ein, dass Hydrazide gebildet werden.

Für Moleculargewichtsbestimmungen nichtflüchtiger Stoffe eignet sich das Verfahren von Raoult, welches darauf beruht, die Erniedrigung der Erstarrungstemperatur eines Lösungsmittels (Wasser, Benzol, Eisessig u. a.) durch ein bestimmtes Gewicht eines darin aufgelösten Stoffes zu messen und aus dieser Grösse, welche nach de Coppet und Raoult eine Function des Moleculargewichts der zugesetzten Substanz ist, auf dieses selbst zu schliessen.

Congoroth ist nach E. Brücke (Monat. Chem. 1888 S. 31) für die organische und unorganische Maassanalyse im Allgemeinen unbrauchbar.

Ewer & Pick in Berlin (D.R.P. No. 42874) geben ein Verfahren zur Darstellung einer Monosulfosäure des Acetnaphtalids und zur Überführung derselben in α -Naphtylaminsulfosäure.

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung einer acetylierten Monosulfosäure des α -Naphtylamins durch Behandeln des α -Acetnaphtalids mit rauchender Schwefelsäure.

2. Überführung der acetylierten Sulfosäure in eine α -Naphtylaminsulfosäure durch Erwärmen derselben mit Säuren oder Alkalien.

Darstellung von α -Pyridylacrylsäure und α -Pyridylmilchsäure von C. F. Böhringer & Söhne in Waldhof (D.R.P. No. 42987).

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung eines neuen Condensationsproductes von α -Picolin und Chloral bez. Bromal von der Formel $C_5H_4N - CH_2 - CH(OH) - CCl_3$ bez. $C_5H_4N - CH_2 - CH(OH) - CBr_3$, darin bestehend, dass gleiche Moleküle reines α -Picolin und Chloral (bez. Bromal) 10 bis 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt werden und das in der Regel verharzte Einwirkungsproduct durch Überführung in das salzsaure Salz zur Krystallisation gebracht wird.

2. Verfahren zur Umwandlung des im Patent-Anspruch 1. genannten Condensationsproductes in eine neue Säure (α -Pyridylacrylsäure) von der Formel $C_5H_4N - CH = CH - COOH$, darin bestehend, dass man das Condensationsproduct mit starker alkoholischer Kalilauge bei Wasserbadtemperatur bis zur vollendeten Abscheidung von Chlorkalium digerirt und das so entstandene Kaliumsalz der α -Pyridylacrylsäure mit Salzsäure zersetzt.

3. Verfahren zur Darstellung einer Säure von der Formel $C_5H_4N - CH_2 - CH(OH) - COOH$ (α -Pyridyl- α -Milchsäure), darin bestehend, dass man das in dem Patent-Anspruch 1. genannte Condensationsproduct mit einer wässrigen Lösung von kohlen-saurem Kali (1,5 Th.) bis zum Eintritt der vollständigen Lösung kocht, dann eindampft, mit absolutem Alkohol extrahirt, das so erhaltene

Kaliumsalz der neuen Säure in das schwer lösliche Kupfersalz überführt, letzteres durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die filtrirte Lösung zur Krystallisation eindampft.

Zur Darstellung von Tetrahydroparaoxychinolin erwärmt die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen (D.R.P. No. 42871) eine Reductionsmischung von 400 g Zinn und 800 g Salzsäure mit 100 g Paraoxychinolin während 12 Stunden auf 100 bis 105°, verdünnt mit viel Wasser und entfernt das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Die Filtrate vom Schwefelzinn werden concentrirt und lassen nach genauer Neutralisation mit Natriumcarbonat das Tetrahydroparaoxychinolin als weisses Pulver fallen. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist kann dasselbe dann weiter gereinigt werden.

Das Tetrahydroparaoxychinolin schmilzt bei 148°; es löst sich in Alkalien und Säuren gleich leicht auf. Sein Acetylalkömmeling bildet schöne weisse Nadeln und schmilzt bei 82°.

Zur Überführung des Tetrahydroparaoxychinolins in seinen Methylester, das Thallin, kann man sich der bekannten Methylierungsverfahren bedienen. Zweckmässig erhitzt man das Tetrahydroparaoxychinolin in holzgeistiger Lösung mit der berechneten Menge Jodmethyl und Natronhydrat am Rückflusskühler, scheidet schliesslich das entstandene Thallin durch Wasserzusatz ab und reinigt dasselbe durch Krystallisation aus Alkohol oder Lignoïn.

Patent-Ansuruch: Verfahren zur Darstellung des Tetrahydroparaoxychinolins vom Schmelzpunkte 148°, darin bestehend, dass man Paraoxychinolin (1 Th.) mit einer Reductionsmischung von 4 Th. Zinn und 8 Th. concentrirter Salzsäure während 12 Stunden auf 100 bis 105° erhitzt.

Darstellung rothvioletter bis schwarzvioletter Azofarbstoffe. Nach A. F. Poirrier, Z. Roussin und D. A. Rosenstiehl in Paris (D.R.P. No. 42992) werden 10 k metasulfanilsaures Natron in 200 l Wasser und 13 k Salzsäure von 20° B. gelöst und dieser Lösung alsdann unter Umrühren und Abkühlen eine Lösung von 3,4 k salpetrigsaurem Natron in 10 l Wasser hinzugesetzt. Die erhaltene Flüssigkeit enthält die Diazoverbindung; man vermischt dieselbe mit einer Lösung von 4 k salzsaurem α -Naphtylamin in 250 l Wasser.

Sobald die Reaction beendet ist, filtrirt man; das gesammelte Product wird mit 500 l Wasser verrührt und dieser Lösung 13 k Salzsäure und hernach eine Lösung von 3,4 k salpetrigsaurem Natron in 10 l

Wasser hinzugesetzt. Die niedergeschlagene Diazoverbindung sammelt man auf dem Filter und schüttet sie darauf in eine Lösung von 5,4 k Metaphenylendiamin in 500 l Wasser, wobei man eine hinreichende Menge kohlen-sauren Natrons zusetzt, damit die Flüssig-keit nach der Reaction schwach alkalisch bleibt. Schliesslich fällt man den Farbstoff durch Kochsalz.

Man verfährt in derselben Weise, wenn man das Metaphenylendiamin durch die äquivalente Menge Metatoluylendiamin oder Resorcin ersetzt. Die vom Resorcin her-rührenden Farbstoffe sind rothviolett, alle übrigen schwarzviolett.

Alle diese Farbstoffe besitzen die Eigen-schaft, Baumwolle im alkalischen Bade, Wolle und Seide im neutralen, alkalischen oder sauren Bade zu färben und mit den allgemein in der Färberei angewendeten verschiedenen Beizen oder Salzen lebhafter zu werden.

Patent-Anspruch: Das Verfahren zur Darstel-lung von Azofarbstoffen, darin bestehend, dass die Diazoderivate der Metasulfanilsäure, der Para-sulfanilsäure, der Ortho- und Paratoluidinsulfosäure mit α -Naphtylamin combinirt, darauf von neuem diazotirt und alsdann mit Metaphenylendiamin, Metatoluylendiamin oder Resorcin combinirt werden.

Blaue Tetrazofarbstoffe, welche Baumwolle ohne Anwendung von Beizmitteln luft-, licht- und seifenecht färben, erhält die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen (D.R.P. No. 42011) durch Verbindung des Tetrazophenyls mit 2 Mol. Alphanaphtolalphamonosulfosäure oder 1 Mol. derselben und 1 Mol. Betanaphtolalphamo-nosulfosäure. Dagegen sind die früher be-schriebenen Farbstoffe des Paraphenylen-diamins technisch unverwerthbar. (Ber. deutsch. G. 17 S. 343, 603, 876, 1350, R. 525; 18 R. S. 627.)

Zur Darstellung der genannten Farbstoffe geht man von dem Griess'schen Amido-diazobenzol (Ber. 17 S. 603) oder zweck-mässiger von der acetylirten Diazoverbin-dung, dem Nietzki'schen Diazoacetanilid (Ber. 17 S. 343), der Diazoverbindung des Monacetylparaphenylendiamins aus und lässt zunächst diese Diazoverbindungen auf je 1 Mol. Alphanaphtolalphamonosulfosäure einwirken. Wendet man die acetylirte Dia-zoverbindung an, so erhält man entsprechend acetylirte Amidoazoverbindungen, aus wel-chen man dann die Acetylgruppe durch Kochen mit kaustischen Alkalien oder ver-dünuter Schwefelsäure ausscheidet. Die so erhaltene Amidoazoverbindung, welche im Nachstehenden als p-Amidobenzolazoalphanaphtol-

naphtol-alphamonosulfosäure bezeichnet wer-den soll, wird dann diazotirt und mit 1 Mol. Alphanaphtol-alphamonosulfosäure, Beta-naphtylaminmonosulfosäure oder Betanaph-tol-alphadisulfosäure vereinigt.

Zur Darstellung der zweiten Farbstoff-verbinding kann man indessen auch zuerst die Betanaphtol-alphadisulfosäure in den bereits bekannten Amidoazofarbstoff, die p-Amidobenzol-azo-betanaphtol-alphadisulfo-säure (Ber. 17 S. 343, 603) überführen, diesen Farbstoff dann diazotiren und schliesslich auf 1 Mol. Alphanaphtol-alphamonosulfosäure einwirken lassen.

15 k Acetylparaphenylendiamin (p-Ami-doacetanilid) werden z. B. in einer Mischung von 45 k 32proc. Salzsäure, 200 k Wasser und 200 k Eis gelöst. Zu dieser Lösung setzt man 7 k Natriumnitrit, in der drei-fachen Menge Wasser gelöst, hinzu, rührt 1 Stunde lang und trägt dann die Lösung des entstandenen Diazoacetanilids in eine Lösung von 25 k Alphanaphtolalphamono-sulfosäure und 30 k calcinirter Soda in 2000 k Wasser ein. Die Alphanaphtol-alphamonosulfosäure wendet man zweck-mässig in der Form ihrer Lösung an, wie man solche durch Umsetzung der Diazo-naphtionsäure erhält, und bestimmt deren Gehalt durch Titration mit Diazobenzol in bekannter Weise. Nach 24stündigem Stehen wird der entstandene Farbstoff durch Koch-salz ausgefällt, die Mischung darauf aufge-kocht und erkalten gelassen. Die krystalli-nisch ausgeschiedene Azoverbindung wird dann filtrirt, gepresst und noch feucht weiter verarbeitet.

Zur Abtrennung der Acetylgruppe wer-den je 40 k der in dem Pressteig enthalte-nen trockenen Verbindung mit 60 k Natron-lauge (40° B.) und 500 k Wasser mehrere Stunden unter Ersatz des verdampften Was-sers gekocht, bis eine Probe nach dem Dia-zotiren und Übersättigen mit Soda eine rein blaue Färbung annimmt.

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstel-lung der p-Amidobenzol-azo-alphanaphtol-alpha-monosulfosäure, darin bestehend, dass man Diazo-acetanilid (die Diazoverbindung des Monacetylpa-raphenylendiamins) mit Alphanaphtolalphamono-sulfosäure combinirt und darauf die Acetylgruppe durch Behandlung mit Alkalien oder Säuren ab-spaltet.

2. Verfahren zur Darstellung der unter 1 ge-nannten Amidoazoverbindung durch Combination des p-Amidodiazobenzols (Griess, Ber. 17 S. 607) mit Alphanaphtol-alphamonosulfosäure.

3. Verfahren zur Darstellung von blauen Azo-farbstoffen, darin bestehend, dass man die unter 1. genannte p-Amidobenzol-azo-alphanaphtol-alphamo-nosulfosäure diazotirt und mit Alphanaphtol-alpha-

monosulfosäure bez. mit Betanaphthol-alphadisulfosäure combinirt.

4. Verfahren zur Darstellung des nach dem Verfahren 3. erhältlichen blauen Azofarbstoffes, darin bestehend, dass man den Amidoazofarbstoff aus p-Amidodiazobenzol und Betanaphthol-alphadisulfosäure (Ber. 17 S. 608) diazotirt und mit Alphanaphtolalphamonosulfosäure combinirt.

Violette Tetrazofarbstoffe erhält man nach dem Zusatzpat. No. 42 814 in folgender Weise. 15 k Acetparaphenylendiamin werden in einer Mischung von 45 k 32 proc. Salzsäure, 200 k Wasser und 200 k Eis gelöst oder fein vertheilt und dann mit 7 k Natriumnitrit (gelöst in der dreifachen Menge Wasser) diazotirt. Nachdem die Diazoverbindung völlig in Lösung gegangen ist, setzt man dieselbe zu einer Lösung von 25 k Alphanaphtolalphamonosulfosäure, 30 k calcinirter Soda und 2000 k Wasser. Nach 24 Stunden fällt man mit Salz, erhitzt auf 70°, um den ausgeschiedenen Farbstoff in eine dichtere Form zu bringen, lässt dann erkalten, filtrirt und presst.

Von dem Pressrückstand wird eine Menge, welche 40 k trockenen Farbstoffes entspricht, mit 60 k Natronlauge von 40° B. und 500 k Wasser unter zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, bis eine Probe, in bekannter Weise diazotirt, beim Übersättigen mit verdünnter Sodalösung eine rein blaue Färbung annimmt. Die Lösung des so entstandenen Amidoazofarbstoffes wird nach dem Erkalten auf 4000 k mit Wasser verdünnt und nach Zusatz von 1000 k Eis mit 120 k 32 proc. Salzsäure ausgefällt. Zur Umwandlung des in fein vertheiltem Zustande ausgeschiedenen Farbstoffes (Amidobenzol - azo - alphanaphtol - alphamonosulfosäure) werden sodann 7 k Natriumnitrit, in der dreifachen Menge Wasser gelöst, hinzugesetzt. Man rührt während 24 Stunden bei 0°, oder so lange, bis eine Probe nach dem Übersättigen mit Soda die vorerwähnte blaue Färbung zeigt.

Die Diazoverbindung wird darauf in eine 25 bis 30° warme Lösung von 15 k Alphanaphtylamin, 15 k 32 proc. Salzsäure und 1000 k Wasser eingetragen. Zur Vervollständigung der Farbstoffbildung wird 24 Stunden lang gerührt, dann zum Kochen erhitzt, filtrirt und der Farbstoff wiederholt heiss ausgewaschen. Schliesslich wird derselbe unter Zusatz von Soda kochend gelöst und die filtrirte Lösung ausgesalzen.

Der Farbstoff befestigt sich auf ungebeizter Baumwolle mit schwärzlich violetter Farbe; die Färbungen sind seifenbeständig, sie werden durch Essigsäure nicht verändert, durch Soda blauviolett.

Die ebenso dargestellte Diazoverbindung der Amidobenzol - azo - alphanaphtol - alphamonosulfosäure wird in eine Lösung von 15 k Alphanaphtol, 30 k calcinirter Soda in 3000 k Wasser eingetragen; zur Vervollständigung der Farbstoffbildung wird 24 Stunden lang gerührt und der Farbstoff wie üblich ausgesalzen. Der Farbstoff geht auf ungebeizte Baumwolle mit violetter Farbe, von rötherem Ton als der oben beschriebene. Die Färbungen sind seifenbeständig; sie werden durch Essigsäure nicht verändert, durch Soda blauviolett.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von violetten Tetrazofarbstoffen, darin bestehend, dass man die von 1 Mol. Paraphenylendiamin einerseits und von 1 Mol. Alphanaphtol-alphamonosulfosäure andererseits sich ableitende Paraamido-benzol-azo-alphanaphtol-alphamonosulfosäure diazotirt und mit 1 Mol. Alphanaphtylamin oder mit 1 Mol. Alphanaphtol combinirt.

Alkylirte Azofarbstoffe (vgl. S. 60) erhalten die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld (D.R.P. No. 42 771), wenn sie die durch Einwirkung der Tetrazoverbindungen oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren auf Naphtylamine oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren entstehenden Farbstoffe in neutraler oder alkalischer Lösung mit Alkylchloriden, -Bromiden oder -Jodiden in offenen oder geschlossenen Gefässen behandeln.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung alkylirter, direct färbender Farbstoffe durch Einwirkung von Methyl- oder Äthylchloriden, -Bromiden oder -Jodiden auf die Farbstoffe, welche aus Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl auf β -Naphtylamin- β -Monosulfosäure und β -Naphtylamin- δ -Monosulfosäure entstehen.

O. Korschelt in Zittau (D.R.P. No. 42 670) empfiehlt die Herstellung eines Blauholz-extractes von bedeutend höherem Färbvermögen unter Zusatz von Boraten, Phosphaten oder Silicaten der festen Alkalien entweder zu dem Wasser, mit welchem das geraspelte Blauholz ausgezogen wird, oder zu der beim Ausziehen des geraspelten Blauholzes mit Wasser erhaltenen Flotte, oder endlich zum gewöhnlichen Blauholz-extract, welcher vorher in wenig Wasser aufgelöst worden ist, und Concentration der so erhaltenen Lösung, sowie das Behandeln der concentrirten Lösung des Blauholzfarbstoffes bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur mit den erwähnten Zusätzen. (Vgl. S. 152 d. Z.)

Faserstoffe, Färberei.

Schwefligsäurelösung für Holzzellstofffabrikation wollen R. P. Pictet in Genf und G. L. Brelaz in Lausanne (D.R.P. No. 41703) dadurch herstellen, dass die im Schwefel- oder Pyritofen *B* (Fig. 96) ent-

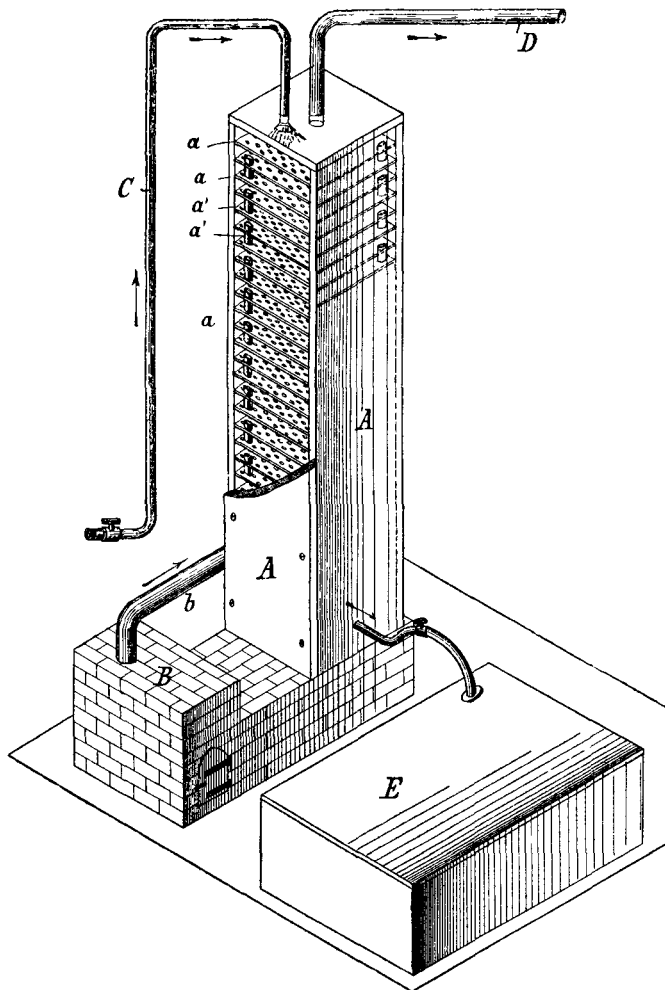


Fig. 96.

wickelten Gase durch Rohr *b* in den rechteckigen Holzkasten *A* geleitet werden. Das durch Rohr *C* zugeführte Wasser rieselt über die mit Überlauf *a*₁ versehenen Siebplatten *a*, die gebildete Schwefligsäurelösung fließt in den Behälter *E* ab, während die nicht gelösten Gase durch Rohr *D* entweichen.

Bei Verwendung dieser Flüssigkeit werden zwei Kocher verwendet, von denen aber jedesmal nur einer geheizt wird. Beide werden mit der Schwefligsäurelösung gefüllt; die auf den Inhalt des einen Kochers wirkende Hitze treibt aus letzterem die Schwefligsäure aus, welche durch ein im oberen Theil des Kochers angebrachtes Rohr nach dem

Boden des anderen, nicht geheizten Kochers übergeleitet wird. Die Flüssigkeit des letzteren löst das Gas, während das seines Gases entledigte Wasser am Boden des geheizten Kochers abfließt. Letzterer wird dann von neuem mit einer schwachen Flüssigkeit angefüllt, die ebenfalls ihr Gas an den nicht erhitzten Kocher abgibt, dessen Inhalt sich also mit dem gesammten, im anderen Kocher entwickelten Schwefligsäuregase bereichert. Auf diese Weise nimmt die Flüssigkeit des nicht geheizten Kochers einen Konzentrationsgrad von ungefähr 10 Proc. an, was für ihre weitere Verwendung als genügend erscheint.

Vor Beginn der Sättigungsarbeit wird der nicht geheizte Kocher mit der zu behandelnden Masse Holz angefüllt, worauf dann die Holzfasern allmählich mit der Schwefligsäure der nach und nach reicher gewordenen Lösung getränkt werden und sich die Gewinnung des Holzzellstoffes in bekannter Weise (Jahresb. 1884 S. 1147) vollzieht.

Ist die Einwirkung beendet, so vertauscht man die beiden Kocher, indem man die Heizung des vorher geheizten Kochers unterbricht, ihn von neuem mit schwacher Lösung anfüllt und den Boden desselben mit dem oberen Theile des anderen Kochers in Verbindung setzt, wodurch aus demselben alle während des Erhitzens angesammelten Schwefligsäuredämpfe übergeführt werden, um dann den behandelten Holzzellstoff ohne Ausdünstung herausnehmen zu können. Vorher hat man eine neue Füllung zu behandelnder Holzstücke in den anderen

Kocher eingebracht, in welchem dann von neuem eine Erhitzung durch Dämpfe erfolgt, die zuerst von dem Rückstande der vorhergehenden Erhitzung, dann aber beim Durchleiten der schwachen Flüssigkeit durch den Kocher entwickelt wurden, der geheizt und in dem eine zu diesem Zweck genügende Wärme aufrechterhalten wird.

Reagenspapier zum Nachweise geringer Mengen freier Schwefligsäure erhält man nach A. Frank (Papierzg. 1888 S. 178) durch Kochen von 2 g Weizenstärke mit 100 cc Wasser und Zumischen einer Lösung von 0,2 g jodsaurem Kalium in 5 cc Wasser.

Mit dieser Flüssigkeit wird das Papier getränkt.

Durch Schweflignsäure einer Zellstofffabrik beschädigtes Gras bez. Heu (vgl. S. 199) ergab nach E. Mach und Portele (Landw. Vers. 35 S. 53) folgende Untersuchungsergebnisse (berechnet auf Trockensubstanz):

	Rohasche	Kohlen- säuregehalt derselb.	Schwefel- säuregehalt derselb.
	Proc.	Proc.	Proc.
Heu, stark beschäd.	8,92	6,19	10,87
- etwas -	10,10	6,28	8,10
- nicht -	10,52	7,16	5,41
- - -	9,25	6,66	5,93

Gährungsgewerbe.

Weingährung. L. Portes (Arch. de pharm. 1888 S. 105) liess 60 k schwarze Trauben mit Füßen austreten und dann auspressen. Der Most wurde in 10 gleiche Theile getheilt, die zerkleinerten und sorgfältig gemischten Träber in 9. Eben so viele Gefässe von je 4 l Inhalt, mit hydraulischen Verschlüssen versehen, wurden mit 1 Theil Most und 1 Theil Träber gefüllt und so oder nach Zusatz anderer Stoffe (s. d. Tabelle) der Gährung überlassen.

Der 10. Theil des Mostes wurde analysirt und ergab für 1000 cc: Spec. Gew. 1,068; Extract 198,60 g; Zucker 174 g; Weinstein 7,60 g; Weinsteinsäure Spuren; Tannin Spuren; Säure 7,83; Saccharometergrade — 37°; Asche 3,40 g, darin Chlor 0,035 g; Schwefelsäure 0,81 g; Phosphorsäure 0,304; Magnesia 0,147; Kalk 0,234; Kali 1,155 g; Thon-

erde- und Eisenphosphat 0,025 g; Kohlensäure und Verlust 0,81 g.

Zu No. 3 und 4 (s. Tabelle) wurden je 1 g Weinsteinsäure für 1 l Flüssigkeit zugesetzt; No. 5 erhielt für 1 l 4 g Calciumtartrat und No. 6 ausserdem noch 1 g Weinsteinsäure. Für 1 l No. 7 und 8 wurden 4 g schwefelsaures Calcium, für No. 8 ausserdem 1 g Weinsteinsäure beigemischt. No. 9 erhielt 4 g phosphorsaures Calcium. — c.

Ob *Saccharomyces ellipsoideus* eine besondere, selbständige Art ist oder aus der Bierhefe durch den Einfluss des Traubenmostes entstehen und in dieselbe zurückgeführt werden kann, suchte G. Jacquemin (C. r. 106 S. 643) zu beantworten. Derselbe versetzte reine Malzwürze, in welcher Kaliumbitartrat gelöst war, und schliesslich Bierwürze mit elliptischer Hefe; er konnte jedoch nach längerer Zeit, selbst bei der dritten Versuchsreihe noch keine Veränderungen der Hefe wahrnehmen. 100 l Malzwürze mit 0,25 Proc. saurem, weinsaurem Kalium versetzt, ergaben durch elliptische Hefe vergohren einen Malzwein von folgender procentischer Zusammensetzung:

Alkohol	4,80
Zucker	1,00
Dextrin	3,00
Eiweiss	1,28
Glycerin	0,20
Bernsteinsäure	0,04
Essigsäure	0,02
Kaliumbitartrat	0,25
Mineralstoff der Gerste	0,23
Wasser	89,18

Der Zusatz von Kaliumbitartrat soll die Entwicklung vorhandener Milchsäurefermente

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
	Einfache Gährung	Einfache Gährung mit Luftzuführung	Einfache Gährung mit Zusatz von						
			Weinstein- säure	Weinstein- säure und Luft	weinstein- saur. Cal- cium	Weinstein- säure und weinst. Cal- cium	schwefels. Calcium	schwefels. Calcium u. Weinstein- säure	phosphors. Calcium
Alkohol	9,3°	9,1°	9,3°	9,2°	9°	9,2°	9°	9,1°	9°
Extract	26,20	26,40	26,40	26,30	26,40	26,25	27,80	28,60	28,40
Asche	2,72	2,60	2,46	2,52	2,56	2,46	4,36	4,25	4,50
Glykose	0,882	1,02	1,45	1,42	1,02	1,02	1,13	1,00	1,26
Sulfate	0,10	0,09	0,10	0,11	0,10	0,12	3,00	3,40	0,15
Weinstein	3,30	3,20	3,15	3,50	2,80	3,00	3,60	3,90	3,00
Weinsteinsäure	—	—	Spur	Spur	0,96	0,95	Spur	Spur	—
Tannin	1,18	1,24	1,20	1,18	1,26	1,21	1,30	1,26	1,20
Gummi	2,80	3,05	3,00	2,90	2,80	2,70	2,50	2,20	3,05
Säure	5,76	5,70	6,13	6,06	5,95	6,10	6,33	6,65	5,80
Saccharometer-Grade	0,4°	0,2°	± 0°	± 0°	± 0°	0,3°	+ 0,2°	+ 0,1°	± 0°
Chlor	0,024	0,024	0,025	0,025	0,026	0,024	0,025	0,025	0,024
Schwefelsäure	0,052	0,050	0,051	0,051	0,050	0,050	1,425	1,435	0,050
Phosphorsäure	0,420	0,385	0,410	0,411	0,415	0,410	0,565	0,440	1,605
Magnesia	0,159	0,159	0,158	0,160	0,158	0,159	0,150	0,167	0,150
Kalk	0,168	0,167	0,179	0,168	0,161	0,178	0,280	0,283	0,204
Kali	1,170	1,170	1,165	1,165	1,167	1,166	1,565	1,565	1,985
Thonerde- und Eisenphosphat	0,051	0,051	0,052	0,051	0,053	0,052	0,061	0,055	0,105
Kohlensäure und Verlust	0,676	0,594	0,419	0,488	0,529	0,421	0,278	0,278	0,376

in der Würze verhindern und die Zusammensetzung der letzteren der von Most nähern.

Dieser Malzwein ist nahrhafter wie Traubenwein; er enthält mehr Phosphate und Eiweisssubstanzen. Tannin ist nicht vorhanden. Soll der Alkoholgehalt, den Traubenweinen entsprechend, auf 8 bis 10^o erhöht werden, so ersetzt man einen Theil des Malzes durch einfach zerkleinerte Gersten- oder Weizenkörner und fügt Malzzucker hinzu. Allerdings wird dann der Extractgehalt geringer sein.

Die Weinhefe, welche während 18 Monaten zu diesen Versuchen benutzt wurde, zeigte die grösste Beständigkeit; sie ist ein Alkoholferment, welches gänzlich von der Bierhefe verschieden ist. Dies bewiesen auch die Ergebnisse der Destillationen der verschiedenen durch Saccharomyces ellipsoideus erhaltenen Weine. Die Cognacs hatten stets einen sehr guten Geschmack, während die unter gleichen Bedingungen durch Bierhefe erhaltenen Brantweine ungeniessbar waren.

e.

Nahrungs- und Genussmittel.

Milchproben, welche P. Vieth (Anal. 1888 S. 46) i. J. 1887 bei fast 13 000 Analysen untersuchte, ergaben im Mittel folgende Zusammensetzung:

1887	Spec. Gew.	Fett	Nichtfett	Trocken- substanz
Januar	1,0324	3,77	9,14	12,91
Februar	1,0324	3,75	9,15	12,90
März	1,0325	3,69	9,17	12,86
April	1,0323	3,62	9,09	12,71
Mai	1,0324	3,75	9,13	12,88
Juni	1,0323	3,71	9,11	12,82
Juli	1,0318	3,66	8,98	12,64
August	1,0315	3,87	8,95	12,82
September	1,0318	4,12	9,07	13,19
October	1,0324	4,01	9,20	13,21
November	1,0325	4,01	9,23	13,24
December	1,0325	3,89	9,21	13,10
Mittel	1,0322	3,82	9,12	12,94

Ausserdem wurden 171 Proben bei der Ankunft in der Stadt untersucht und dann dieselben Proben, nachdem die Wagen ihre Rundfahrt beendet hatten. In 2 Fällen war eine Fettzunahme von 0,32 bis 0,34 Proc. eingetreten, in 8 Fällen eine solche von 0,2 bis 0,3 Proc. und in 20 Fällen von 0,1 bis 0,2 Proc.

Abgerahmte Milch enthielt von 0,15 bis 0,40 Proc. Fett, nur in seltenen Fällen über 0,40.

10 Butterproben ergaben die folgenden

	Grenzwerthe:	Mittel:
Fett	82,57 bis 88,34	85,14
Wasser	9,54 - 14,39	12,93
Protein	0,44 - 1,26	0,90
Asche + Na Cl . .	0,09 - 3,15	1,03
Unlös. Fettsäuren .	87,40 - 88,86	88,08.

Zwei Proben Butterfett, welche 1 Jahr dem Licht und der Luft ausgesetzt waren und ein wachsartiges Aussehen erlangt hatten, enthielten 85,97 und 84,41 Proc. unlösliche Fettsäuren, während sie im normalen Zustande 88,33 und 87,61 Proc. enthalten hatten.

Vieth untersuchte auch einige andere Fette:

	Schmelzpunkt:	Unlös. Fettsäuren:
Rindertalg	49 ^o	95,23
Hammeltalg	49 ^o	94,82
Schmalz	41 ^o	95,04
Olivöl		95,18.

Eine Probe Cheddarkäse ergab: 38,31 Proc. Wasser, 29,13 Proc. Fett, 29,47 Proc. Casein u. dgl.; ausserdem 3,09 Proc. Asche und 0,37 Proc. Chlor. Diese Zahlen entsprechen einer normalen Zusammensetzung. Das Fett ergab jedoch bei weiterer Untersuchung 92,76 Proc. unlösliche Fettsäuren, ausserdem verbrauchte das Destillat von 2,5 g 0,9 cc $\frac{1}{10}$ Normalalkalilösung zum Sättigen. Der Käse war demnach ein Kunstprodukt. —e.

Zum Nachweis von Hydronaphtol (β -Naphtol), welches zum Conserviren von Nahrungsmitteln verwendet werden soll, dampft A. L. Beebe (Anal. 1888 S. 52) den Ätherauszug zur Trockne und nimmt den Rückstand mit heissem Wasser auf. Die Lösung wird mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und nach dem Erkalten mit verdünnter Salpetersäure eben angesäuert; gibt man jetzt einen Tropfen rauchende Salpetersäure oder eine Nitritlösung hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit schön roth. Ammoniak und Salpetersäure dürfen nur bis zum geringen Überschuss zugegeben werden, auch muss die Säure so verdünnt sein, dass kein Erwärmen der Flüssigkeit eintritt. Ist dies nicht der Fall, so entsteht auf Zusatz der Nitritlösung eine schmutzig gefärbte Flüssigkeit, in welcher das Bezeichnende der Naphtolreaction verloren geht. Selbst 0,01 Proc. Naphtol können noch so nachgewiesen werden.

—e.

Für die Untersuchung von Butter sind vom amerikanischen Ackerbauministerium die folgenden Verfahren officiell vorgeschrieben (Chem. N. 57 S. 83). Mikroskopische Prüfung. Ein kleines Stück der frischen Probe, welches aus der Buttermasse entnommen ist, wird auf ein

Glas gebracht, mit einem Tropfen Speiseöl vermischt, dann mit einem Deckglase versehen und mikroskopisch untersucht; andere Proben werden im polarisirten Lichte betrachtet. Reine, frische Butter zeigt weder Krystalle, noch gefärbte Streifen, was gewöhnlich bei andern Fetten der Fall ist, welche nach dem Schmelzen und Erkalten mit Naturbutter gemischt sind (vgl. S. 89).

Bestimmung des spec. Gew. Eine Piknometerflasche, deren Stopfen ein Normalthermometer trägt, wird gewogen, dann mit destillirtem Wasser gefüllt, in ein Wasserbad gesetzt und dieses vorsichtig erhitzt. Sobald das Thermometer 40° zeigt, entfernt man die Flasche aus dem Bade, trocknet sie ab, setzt einen Haarröhrchenverschluss auf und wiegt, nachdem das Wasser bis auf die Zimmertemperatur abgekühlt ist. Nachdem man so den Inhalt der Flasche ermittelt hat, entleert man dieselbe und füllt sie nach dem Trocknen mit geschmolzenem und filtrirtem Butterfett, erhitzt wieder auf 40° , lässt abkühlen und wiegt wie oben.

Zur Schmelzpunktbestimmung sind folgende Apparate nothwendig: Ein in Zehntelgrade eingetheiltes Normalthermometer; ein anderes zum Messen der Luftwärme; ein Becherglas von 35 cm Höhe mit 10 cm Durchmesser; Versuchsröhrchen, 30 cm hoch mit 3,5 cm Durchmesser; Glasstäbe und ein Gebläse. Das geschmolzene und filtrirte Fett lässt man aus einem Tropfgefäß 15 bis 20 cm hoch auf ein Stück Eis herunterfallen, welches frei auf Wasser schwimmt, bis ein Kuchen von 1 bis 1,5 cm Durchmesser entsteht. Derselbe wiegt etwa 200 mg. Presst man das Eis an den Boden des Wassergefäßes, so löst sich der Fettkuchen leicht ab, schwimmt auf der Oberfläche und kann durch einen Platinspatel herausgehoben werden. Man kocht nun 10 Minuten destillirtes Wasser und 95 proc. Alkohol, füllt eins der Versuchsröhrchen halb mit dem heissen Wasser und schichtet nun den heissen Alkohol vorsichtig darüber. Das Röhrchen wird in das mit kaltem Wasser gefüllte Becherglas gehängt und der Inhalt bis auf 10° abkühlen gelassen. Man bringt den Fettkuchen in das Proberöhrchen; derselbe sinkt, bis er in eine seiner Dichtigkeit entsprechende Schicht kommt und bleibt dann frei in der Flüssigkeit schweben. Nachdem man nun das Normalthermometer in das Röhrchen gebracht hat, und zwar so, dass sich der Quecksilberbehälter eben über dem Kuchen befindet, erhitzt man das Wasser in dem Becherglas und rührt dasselbe mit Hülfe des Luftstroms aus dem Gebläse um. Sobald die Temperatur der

Alkoholmischung bis auf 6° dem Schmelzpunkt der Fettprobe nahe gekommen ist, schrumpft der Kuchen zusammen. Man senkt nun das Thermometer ein wenig, bis sich der Behälter mitten in der Fettmasse befindet und bewegt es pendelartig hin und her. Die Wärmeregulirung soll zuletzt so eingerichtet werden, dass zur Erhöhung von 2° 10 Minuten nothwendig sind. Das Fett nimmt nach und nach Kugelform an, und sobald als diese erreicht ist, liest man den Schmelzpunkt ab. Man entfernt das Röhrchen, ersetzt es durch ein zweites, welches ebenfalls Wasser und Alkohol enthält und durch Eiswasser gekühlt ist, und wiederholt sofort den Versuch, da das in dem Becherglas befindliche Wasser durch die Versuchsröhrchen genügend abgekühlt wird. Es kommt darauf an, die Erwärmung des Wassers so zu leiten, dass dieselbe am Ende des Versuchs um etwa $1,5^{\circ}$ höher ist, als der Schmelzpunkt des Fettes.

Mit 2 Röhren sollen sich 3 Bestimmungen in einer Stunde ausführen lassen. Hebt man die Fettkugeln vorsichtig heraus, so können die Röhren sofort mit der Wasser- und Alkoholmischung wieder benützt werden.

Bestimmung der flüchtigen Säuren. Eine gewogene Menge des filtrirten Fettes, etwa 2,5 g, wird in eine 200 cc haltende Kochflasche gebracht, mit 2 cc Kaliumhydratlösung, 0,5 g KOH im cc, und 2 cc 95 proc. Alkohol versetzt und unter Schütteln im Wasserbade erwärmt. Wenn die Verseifung beendet ist, entfernt man den Alkohol, lässt erkalten, setzt durch 20 cc Phosphorsäure (200 g Phosphorsäureanhydrid zu 1 l) die Fettsäuren in Freiheit und fügt noch 70 cc Wasser hinzu. Man verbindet nun die Flasche mit einem Kühler durch ein 20 cm langes Rohr, welches nahe der Biegung zu einer Kugel ausgeblasen ist, die mit Glaswolle gefüllt wird, und destillirt bis sich in der Vorlage 50 cc befinden. Dieselben werden mit $\frac{1}{10}$ Natronlauge unter Anwendung von Phenolphthalein titirt.

Für die Bestimmung der löslichen und unlöslichen Fettsäuren sind erforderlich: halbnormale Salzsäure und zehntelnormale Natronlauge; annähernd halbnormale alkoholische Kalilauge, welche durch Lösen von 40 g carbonatfreiem Kaliumhydrat in 1 l 95 proc. Alkohol hergestellt wird; 1 proc. Phenolphthaleinlösung in 95 proc. Alkohol.

Etwa 5 g des filtrirten, von Wasser und Salz befreiten Butterfettes bringt man in eine mit Patentverschluss versehene Bierflasche, fügt 50 cc der alkoholischen Kalilauge hinzu, verschliesst dieselbe und erhitzt sie unter Schütteln im Dampfbade, bis das

Fett verseift ist. Nach dem Erkalten giesst man den Inhalt in einen 250 cc fassenden Erlenmeyer'schen Kolben, spült mit 95-proc. Alkohol nach und erwärmt auf dem Wasserbade, bis aller Alkohol verjagt ist. Auch erhitzt man 50 cc der alkoholischen Kalilauge in einer Schale, bis der Alkohol verflüchtigt ist und titirt den Rückstand mit der Salzsäure unter Verwendung von Phenolphthalein. Man versetzt nun die Seife in dem Kolben mit 1 cc mehr halbnorm. Salzsäure, als zum Sättigen der 50 cc Kalilauge nothwendig sind, verschliesst die Flasche mit einem Stopfen, der ein 1 m langes Glasrohr trägt, und erhitzt auf dem Wasserbade, bis die Säuren klar auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen. Man kühlt durch Eiswasser und filtrirt in eine Literflasche indem man Sorge trägt, dass der Fettsäurekuchen nicht zerbricht und in dem Kolben bleibt, wäscht 3 mal mit je 200 bis 300 cc heissem Wasser aus, indem man den Kolben mit wieder aufgesetztem Rohr so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Kuchen geschmolzen ist. Man kühlt und filtrirt in dieselbe Flasche. Nach dem Erkalten füllt man die Filtrate zu 1 l auf, mischt und titirt 100 cc mit zehntelnorm. Natronlauge. Bei der Berechnung hat man die im Überschuss zugesetzte Salzsäure zu berücksichtigen. 1 cc zehntelnorm. Natriumhydratlösung entspricht 0,0088 g Buttersäure.

Die unlöslichen Fettsäuren in dem Kolben und auf dem Filter trocknet man zunächst 12 Stunden lang an der Luft, bringt den Kuchen und die dem Filter anhängenden Fettsäurestückchen in eine gewogene Schale, wäscht das Filter und den Kolben mit heissem Alkohol, gibt die Waschwasser mit in die Schale und verflüchtigt den Alkohol auf dem Wasserbade. Nachdem nun die Fettsäuren 2 Stunden bei 100° getrocknet sind, wiegt man sie, trocknet nochmals 2 Stunden und bestimmt wiederum das Gewicht. Bei geringer Zunahme nimmt man das erste Resultat als richtig an und berechnet daraus den Procentgehalt an unlöslichen Säuren.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl bringt man etwa 2,5 g filtrirtes und getrocknetes Butterfett in eine mit Patentverschluss versehene Flasche, gibt 25 cc der alkoholischen Kalilauge zu, verschliesst und erhitzt im Wasserbade bis das Fett verseift ist. Den Inhalt titirt man darauf mit halbnorm. Salzsäure mit Hülfe von Phenolphthalein. Subtrahirt man nun die für 25 cc der Kalilauge erforderlichen cc Salzsäure von der gefundenen Zahl und bezeichnet die Differenz

mit N, so findet man die Verseifungszahl nach der Formel $(2W:N)$, worin W das Gewicht des verseiften Fettes in mg angibt.

Der Wassergehalt wird aus dem Gewichtsverlust berechnet, welchen 2 g Butter erleiden, wenn diese in einer mit geradem Boden versehenen flachen Platinschale, welche zu $\frac{2}{3}$ mit Sand gefüllt ist, 2 Stunden bei 105° getrocknet werden.

Zur Bestimmung des Salzes werden 5 bis 10 g, welche von verschiedenen Theilen der Probe entnommen sind, mit etwa 20 cc heissem Wasser in einen Scheidetrichter gespült, geschüttelt und einige Zeit stehen gelassen. Sobald sich das Fett auf der Oberfläche gesammelt hat, lässt man das Wasser in ein Gefäss abfließen. Das Auswaschen wird 10 bis 15 mal wiederholt mit je bis 20 cc heissem Wasser. Das Kochsalz wird schliesslich mit Silbernitrat in bekannter Weise titirt.

Zur Caseinbestimmung werden nach Babcock 10 g der getrockneten Butter mit Petroleumäther entfettet. Der Rückstand wird dann zur Bestimmung des Stickstoffs entweder mit Natronkalk verbrannt oder nach dem Kjeldahl'schen Verfahren behandelt.

Analyse von Viehfutter. Bestimmung der Feuchtigkeit: 2 bis 3 g der Probe werden bei 100° getrocknet.

Aschenbestimmung: Die bei schwacher Rothglut verkohlte Probe wird mit Wasser ausgezogen, der Auszug verdampft und verascht. Die Asche wird mit der des Rückstandes vereinigt, bei 110° getrocknet und gewogen. Nach Abzug der Kohlensäure, des Sandes und der Kohle erhält man die „Reinasche“.

Ätherauszug: Die lufttrockene Probe wird zerkleinert, dann werden 5 g von dem Pulver bei 100° getrocknet und je 2 g mit Äther von 0,720 bis 0,725 spec. Gew. 8 Stunden lang ausgezogen. Der Rückstand des Auszuges wird bei 100° im Wasserstoffstrom bis zum beständigen Gewicht getrocknet.

Rohprotein: Man bestimmt den Stickstoff nach dem Verfahren von Kjeldahl und multiplicirt das Ergebniss mit 6,25.

Albuminoid - Stickstoff: Nach Stutzer's Vorschrift werden 100 g Kupfersulfat in 5 l Wasser gelöst, mit 2,5 cc Glycerin und so viel verdünnter Natronlauge versetzt, bis die Flüssigkeit alkalisch ist. Der Niederschlag wird filtrirt, in Wasser wieder aufgeschüttelt, welches 5 cc Glycerin im Liter enthält und durch Decantiren mit diesem Gemisch gewaschen, bis keine alkalische Reaction mehr vorhanden ist. Man

vermischt den Niederschlag nun mit Wasser, welches 10 Proc. Glycerin enthält und verarbeitet alles in einem Mörser zu einer dünnen gleichmässigen Paste. Man bestimmt nun die Menge Kupferoxydhydrat, welche 1 cc des Gemisches enthält.

Etwa 1 g der Probe und 100 cc Wasser werden zum Kochen erhitzt oder nur 10 Minuten lang im Wasserbade erwärmt, falls die Probe reich an Stärke ist, mit 0,7 bis 0,8 g Kupferoxydhydrat vermischt, tüchtig gerührt und nach dem Erkalten filtrirt. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen und sammt dem Filter in die Schwefelsäure gebracht, wie sie beim Kjeldahl'schen Verfahren vorgeschrieben ist. Filter aus schwedischem Papier oder von Schleicher & Schüll No. 589 sollen nur so wenig Stickstoff enthalten, dass derselbe vernachlässigt werden kann.

Besteht der zu untersuchende Stoff aus Samen, Samenrückständen, wie z. B. Ölkuchen oder anderen Stoffen, welche reich an Alkaliphosphaten sind, so versetzt man das Gemisch von Substanz und Wasser vor dem Zusatz des Kupferoxydhydrats mit einigen Cubikcentimetern einer starken Alaunlösung und fällt die in Lösung gegangenen Phosphate als phosphorsaure Thonerde.

Zur Bestimmung der Rohfaser sind 2 Verfahren zulässig: nach dem Weender Verfahren werden 2 g der vom Fett befreiten Probe mit 200 cc 1,25 proc. heisser Schwefelsäure in einem Erlenmeyer'schen Kolben übergossen und 30 Minuten gekocht, wobei der Kolben fortwährend gedreht wird, damit alle Theile der Probe mit der Säure in Berührung kommen. Man filtrirt durch feines Leinen, wäscht mit kochendem Wasser aus und bringt den Rückstand in den Kolben zurück und kocht denselben 30 Minuten mit 200 cc 1,25 proc. Natronlauge, indem man wiederum dafür sorgt, dass alle Theile mit der Flüssigkeit gehörig in Berührung kommen. Nach dem Filtriren wäscht man den Rückstand recht tüchtig mit kochendem Wasser, dann mit Alkohol und endlich mit Äther, trocknet bei 110° und wiegt. Man verascht, wiegt die Asche und erhält aus der Differenz der beiden Zahlen das Gewicht der Rohfaser.

Nach Cl. Richardson werden 2 g der Probe mit Äther entfettet und der Rückstand nach dem Entfernen des Äthers in eine mit Patentverschluss versehene Bierflasche gebracht, dazu 200 cc einer 4 proc. Salzsäure. Man verschliesst die Flasche und wartet, bis alle Theilchen mit Salzsäure durchzogen sind und nicht mehr auf der Flüssigkeit schwimmen, bringt das Gefäß

nun in ein Wasser- oder Dampfbad, welches ein gleichmässiges Erhitzen der ganzen Flasche, mit Ausnahme des Kopfes, zulässt. Alle 5 Minuten gibt man der Flasche eine drehende Bewegung, damit die Flüssigkeit etwa im Halse festsitzende Theilchen bespült. Man erhitzt eine Stunde lang, filtrirt durch ein Leinenfilter, wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser, bringt ihn in die Flasche zurück, gibt 200 cc 4 proc. Natronhydratlösung hinzu, verschliesst die Flasche, erhitzt wieder eine Stunde, filtrirt und behandelt den Niederschlag wie bei dem Weender Verfahren.

e.

Fettindustrie, Leder u. dgl.

Zur Bestimmung von Schwefel in Ölen verwendet H. Allen (Anal. 1888 S. 43) einen ähnlichen Apparat, wie er bei der Schwefelbestimmung in Leuchtgas im Gebrauch ist (vgl. S. 50 d. Z.). Die Lampe A, Fig. 97, enthält ein Gemisch von 5 g des

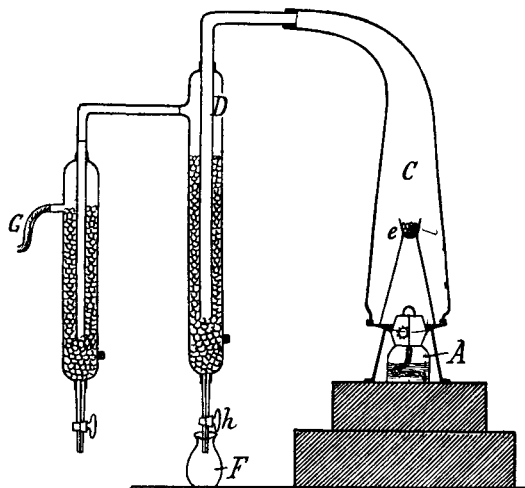


Fig. 97.

Öles, z. B. Creosotöl, und 45 g Spiritus, der mit Ammoniumcarbonat gesättigt ist. Die Verbrennungsgase gelangen durch den Helm C in den mit Glaskugeln gefüllten Kühler D. Das Wasser, welches sich in demselben verdichtet, wird von Zeit zu Zeit durch den Hahn h nach dem Gefäß F abgelassen. Dasselbe enthält den Schwefel des Öles als Sulfat und Sulfit in Lösung. Aus Vorsicht ist D noch mit einem zweiten Kühler verbunden, welcher durch Rohr G mit einer Luftpumpe in Verbindung steht. Die Lampe darf nur mit kleiner Flamme brennen, weil dieselbe sonst raucht; auch ist der Kopf der Lampe mit Kupfergaze zu umgeben, um zu starkes Erhitzen zu vermeiden.

Das Ergebniss des ersten Versuchs war 0,087 Proc. Schwefel, bei einer Wiederholung wurden 0,088 Proc. gefunden.

Auch in Rapsöl wurde so der Schwefel bestimmt, doch wurde das Ammoniumcarbonat in dem Behälter *e* über die Flamme gesetzt. Die Probe enthielt 0,017 Proc. Schwefel.
—e.

Die Bestimmung des Tannins nach dem Verfahren von Ch. Collin und L. Benoist (Mon. sc. 1888 S. 364) gründet sich auf die Fällbarkeit des Leims durch Tannin. Die vollständige Ausfällung soll von der Zusammensetzung der Leimlösung, von der Temperatur, bei welcher die Fällung vorgenommen wird und endlich von dem Kalkgehalt derselben abhängen. Zum Erkennen der Endreaction benutzen Collin und Benoist die Fähigkeit des Leims, gewisse Anilinfarben beim Fällen vollständig mit niederzuschlagen. — 5 g reines und trockenes Tannin werden in destillirtem Wasser gelöst, die Lösung wird darauf mit 0,5 cc einer 10 proc. Quecksilberjodidjodkaliumlösung versetzt und zum Liter aufgefüllt. Andererseits werden 5 g Gelatine in 1 l destillirtem Wasser gelöst, die Lösung wird bis zum Sieden erhitzt und durch Zusatz einer entsprechenden Menge Eiweiss geklärt, dann mit 0,5 cc der bereits erwähnten Quecksilberlösung versetzt und durch einige Tropfen Natriumhydratlösung schwach alkalisch gemacht. Zur Herstellung der Kalkacetatlösung werden 50 g des reinen und getrockneten essigsauren Kalkes in 1 l destillirtem Wasser gelöst, filtrirt und mit einigen Tropfen der Quecksilberjodidlösung versetzt. 3 Anilinfarbenlösungen sind bereit zu halten: 1. eine 1 proc. Methylblaulösung, 2. 4 proc. Lösung von Nicholsonsblau BB und 3. 1 proc. Schwarzbau NBI Lösung. Das Methylblau wird bei nicht gefärbten Tanninlösungen verwandt, während die beiden andern bei gefärbten Lösungen und Auszügen Anwendung finden.

Die Hahnbüretten müssen so eingerichtet sein, dass 4 Tropfen 0.1 cc ausmachen. Die Titration wird in einer durch Glasstopfen verschliessbaren Versuchsflasche vorgenommen, welche 3 cm Durchmesser hat und bei 60 cc Inhalt eine Marke trägt. Zur Ausführung des Verfahrens wird 1 cc der Gelatinelösung in dieselbe gebracht, dann werden 2 Tropfen Methylblau und 5 cc der Calciumacetatlösung hinzugefügt und darauf das Gefäss bis zur Marke mit Wasser gefüllt. Man lässt nun einige Tropfen der Tanninlösung aus einer der erwähnten Büretten zu der Mischung fliessen, schliesst die Flasche, schüt-

telt, und lässt sie einige Zeit stehen. Der Niederschlag steigt rasch an die Oberfläche der Flüssigkeit. Man fährt nun mit dem Zusatz der Tanninlösung, unter häufigem Schütteln so lange fort, bis die Flüssigkeit vollkommen ungefärbt erscheint und liest dann die verbrauchte Menge ab. Man wiederholt nun den Versuch genau in der gleichen Weise mit der unbekannten Tanninlösung und berechnet den Gehalt derselben, indem man die erste Lösung zu Grunde legt.

Sind die Lösungen sehr concentrirt, so verdünnt man sie entsprechend und versetzt dieselben, falls sie sauer reagiren, mit Natriumhydratlösung, so dass nur noch ein sehr schwacher Säuregehalt zurückbleibt.

Die mit Quecksilberjodid versetzten Normallösungen sollen ihre Titer nicht ändern. Verdünnung der Tanninlösung hat auf das Resultat keinen nachtheiligen Einfluss; so verbraucht z. B. 1 cc Leimlösung 2,39 cc 1 proc. Tanninlösung, 4,60 cc 0,5 proc., und 9,20 cc 0,25 proc. Lösung. Ebenfalls sollen die in Gerbebrühen u. s. w. enthaltenen organischen Stoffe, wie Butyrate, Gallate u. dgl. und Salze das Ergebniss nicht verändern, wie auch aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht:

1 cc Leimlösung verbraucht	3,25 cc Tanninl.
- u. 0.1 g Gallussäure	-
- - 2,0 g Chlornatrium	-
- - 1,0 g Magnesiumsulfat u. Kalkphosphat	-
- - 1,0 g Natrium- u. Kaliumphosphat	3,26 cc -
- - 0,02 g Oxalsäure	3,24 -
- - 0,02 g Pflanzenasche	3,25 -

Enthalten die Lösungen viel Gallussäure im Verhältniss zur Gerbsäure, so erhält man nur dann brauchbare und gleichmässige Resultate, wenn entsprechende Mengen reiner Tanninlösungen vor dem Titriren zugefügt werden. Bei der Berechnung des Ergebnisses sind dieselben natürlich zu berücksichtigen.
e.

Leder mit 5 Proc. Chlorbaryum beschwert beobachtete R. Kayser (Bayer. Gew. Ztg. 1888 S. 91). Bei anderen Lederarten war die Fleischseite mit soviel Thonappretur versehen, dass der Aschengehalt bis 3 Proc. betrug.

Säurebestimmung in Gerbebrühen. R. Koch (Dingl. 267 S. 459) vertheidigt sein bez. Verfahren gegen Meerkatz (Z. 2 S. 295).

Beider gewichtsanalytischen Säurebestimmung in Gerbbrühen mit Magnesia bilden sich nach F. Simand (Gerber 1888 S. 39) nicht, wie R. Koch angibt, basische Salze der organischen Säuren. Koch's Angabe, dass nach diesem Verfahren die gefundene Säuremenge um so kleiner wird, je mehr Magnesia zur Ausfällung der Gerbstoffe verwendet ist, kann sich nur auf unreine Magnesia beziehen. Wie wenig sie für reine Magnesia zutrifft, zeigt folgende Versuchsreihe:

Zum Fallen des Gerbstoffes undgt verwendete Menge Mg O	Verwendete ee Magnesia	Gefundene Säuremenge auf Essigsäure gerechnet	Farbe des Mg O Filtrates
2g	25 50	0,860 g 0,866	braun
3	25 50	0,866 0,861	hellbraunlich
4	25 50	0,875 0,868	hellgelb
5	25 50	0,869 0,863	hellgelb
6	25 50	0,890 0,884	hellgelb
7	20 50	0,884 0,876	hellgelb

Gerbstoffbestimmung. F. Simand (Gerber 1888 S. 65) widerspricht den Angaben von v. Schröder (D. Gerb. Ztg. 1887 No. 33) und C. Counciler (das. 1888 No. 14), dass bei der gewichtsanalytischen Gerbstoffbestimmung (Z. 1 S. 210) ein Theil des vorhandenen Gerbstoffes beim Abkühlen der warm bereiteten Lösung ausfalle und so der Analyse sich entziehe. Folgende Versuche mit Fichten- und Cayotarinde zeigen, dass selbst bei einer Concentration, welche annähernd dem zum Löwenthal'schen Verfahren erforderlichen entspricht, keine anderen Zahlen erhalten werden, als wenn man die drei- bis vierfache Concentration wählt:

ausgezogene Menge auf 1 Liter	g	Gesamt-extract Proc.	Davon			von letzteren sind
			Asche Proc.	Organische Stoffe Proc.	Gerbstoffe Proc.	Nichtgerbstoffe Proc.
Fichtenrinde	25	22,64	0,40	22,24	11,04	11,20
	50	23,32	0,64	22,68	10,96	11,72
	75	22,76	0,60	22,16	10,84	11,32
Cayotarinde	15	36,80	1,67	35,13	20,16	15,07
	30	37,33	1,40	35,93	20,60	15,33
	60	35,93	1,13	34,80	19,87	14,93

Bezügliche Versuche mit Extracten ergaben:

Extract aus	Abgewogene Menge auf 1 Liter	Wassergehalt	Aschengehalt	Gerbstoffe Proc.	Nichtgerbstoffe Proc.	Unlösliche Stoffe Proc.
Fichtenrinde	10,090	40,76 Proc.	1,62 Proc.	23,89	28,24	5,49
	20,032			23,63	28,29	5,70
	39,978			23,55	28,28	5,79
Eichenholz	15,050	58,77 Proc.	0,87 Proc.	22,86	16,68	0,82
	30,050			22,89	16,70	0,77
	59,963			22,68	16,68	1,00
	120,00			22,80	16,47	1,09

Altrömisches Leder, welches bei Mainz gefunden wurde, ist nach F. Knapp (Dingl. 267 S. 181) ursprünglich lohgar gewesen, in dem torfigen Boden ist aber der Gerbstoff durch Humusstoffe ersetzt.

Reiner Knochenleim, welcher in durchsichtigen Tafeln in Kunsthandlungen für Zwecke der Kupferstecher, Photographen und Kunstdrucker zu kaufen ist, wurde von E. Hartig (Civiling. 1887 S. 655) auf seine Festigkeit geprüft; einmal bei 15° und 50 Proc. Luftfeuchtigkeit, 2 $\frac{1}{2}$ Jahr später bei 23° und 59 Proc. Luftfeuchtigkeit. Die absolute Festigkeit für 1 qmm betrug 5,63 und 6,61 k, der Elasticitätscoefficient für 1 qmm 285 und 528 k. (Vgl. Z. 1 S. 297.)

Neue Bücher.

P. Jeserich: Die Mikrophotographie auf Bromsilbergelatine bei natürlichem und künstlichem Lichte unter ganz besonderer Berücksichtigung des Kalklichtes. 245 S. mit 60 Textfig. u. 4 Tafeln in Lichtdruck (Berlin, Julius Springer) 1888; Pr. 7 M.

Nach Besprechung der Lichtarten, der Beleuchtungsapparate, Mikroskope, mikrophotographischen Apparate, der Präparate und der Aufnahme folgt die eingehende Besprechung der bei Herstellung der Photographien zu beachtenden Umstände. Das Buch wird allen willkommen sein, welche mikrophotographische Aufnahmen zu machen haben, sei es für wissenschaftliche Zwecke, sei es zum Nachweis von Verfälschungen u. dgl.

Fr. Böckmann: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden der Grossindustrie, der Versuchsstationen und Handelslaboratorien. 2. Aufl.; 1214 S. mit 103 Abb. (Berlin, Julius Springer) 1888 Pr. 22 M.

Das vorliegende Handbuch enthält eine Anzahl recht guter Abhandlungen von Barth (Wein), Benedikt (Seife, Fette), Bischof (Thon), Gutt-