

Rohres, welcher sich dort trichterförmig erweitert, findet durch einen eingeschliffenen Stöpsel statt, dessen Verlängerung *e* ein kleines Thermometer mit Theilung von 0 bis 30° bildet. Selbstverständlich findet die Theilung des Rohres erst nach dem Einschleifen des Stöpsels mit dem Thermometer statt. Den in den Wandungen des Rohres eingeschmolzenen Platinelectroden *c* ist die von Kohlrausch für dessen Knallgasvoltameter gewählte Form gegeben. Die äußere ist rechtwinklig um die innere gebogen; der Abstand der beiden Platten von einander beträgt nur einige mm und ist durch eingeschmolzene Glasperlen festgelegt. Der innere, durch die Entfernung der Platinelectroden von einander bedingte Widerstand ist daher gleich Null. Das seitliche Abflussrohr *s* ist rechtwinklig nach unten gebogen und verlängert, damit bei etwas stürmischer Gasentwicklung kein Knallgas mechanisch mit fortgerissen werden kann. Das cylindrische, etwa 50 cc fassende Gefäß *B*, durch Gummischlauch mit dem Abflussrohr *s* der Messröhre verbunden, ist an der Messingstange verschiebar zur Einstellung auf gleichen Flüssigkeitsstand.

Der Apparat wird mit verdünnter Schwefelsäure von 1,14 sp. Gew. (20 Proc. Schwefelsäurehydrat) in der Weise gefüllt, dass man dieselbe in *B* eingesetzt, dieses an der Stange hochschiebt und dann den Stöpsel in der Messröhre so lange lüftet, bis alle Luft bez. Gas verdrängt ist. Etwa austretende Säure bleibt in dem trichterförmigen Ansatz.

Für alle electrolytischen Arbeiten genügt die Bestimmung des Maasses der anzuwendenden Stromstärke in cc Knallgas durch Einstellung auf gleiche Höhe; bei genauen Stromstärkebestimmungen erfolgt die Reduction der abgelesenen cc Knallgas bei der beobachteten Temperatur und Barometerstände auf 0° und 760 mm nach der folgenden bekannten Formel unter Berücksichtigung der Tension der verdünnten Schwefelsäure; die für *f'* gefundenen Werthe (Tension des Wasserdampfes) sind mit 0,88 zu multipliciren.

$$V' = \frac{V \cdot 273 \cdot B - (f, 0,88)}{273 \cdot t, 760}$$

V' = Volumen bei 0° und 760 mm.

V = beobachtetes Volumen in cc.

B = beobachteter Barometerstand in mm.

t = beobachtete Temperatur in °.

f = Tension des Wasserdampfes bei *t*.

f, 0,88. Tension der verd. Schwefelsäure 1,14.

Die für *V'* erhaltenen cc Knallgas durch 10,436 dividirt (1 A. = 10,436 cc Knallgas bei 0° und 760 mm) ergibt die Werthe in Ampère.

Aus eigener, mehrjähriger Erfahrung kann ich allen denjenigen, die sich für Bestimmung der Stromstärken bei allen electrolytischen Arbeiten des Knallgasvoltameters bedienen, die eben beschriebene Form desselben angelegentlichst empfehlen. Alle Theile sind fest und hat man nur nötig, zur Einstellung auf gleichen Flüssigkeitsstand das Gefäß an der führenden Stange auf- und abzuschieben. Die zu den isolirten Klemmen führenden Leitungsschnüre sind zur Vermeidung von Übergangswiderständen an den Platindrähten der Electroden gleich angelöthet.

In vorzüglicher Ausführung wird dieses Voltameter von der Firma A. Krüss in Hamburg geliefert.

Brennstoffe.

Braunkohle von Lepeny, Siebenbürgen (Altertiär) enthielt nach Priwoznik (vgl. S. 299) vom Hangenden (I), von der Mittelbank (II), vom Liegenden des Flötzes No. III (III), vom Hauptschacht III (IV):

	I	II	III	IV
Wasser	3,60	2,30	3,90	4,00
Asche	3,75	10,40	4,20	8,15
Kohlenstoff	73,42	69,00	72,70	68,10
Wasserstoff	4,80	5,00	5,07	4,65
Sauerstoff u. Stickstoff	14,43	13,30	14,13	15,10

Braunkohle vom Berge Solim bei Novi Seher in Bosnien:

	I	II
Wasser	15,0	13,15
Asche	7,6	5,55
Kohlenstoff	54,15	58,46
Wasserstoff	3,69	3,85
Sauerstoff u. Stickstoff	19,56	18,99

Braunkohlenasche aus Trifail:

Kieselsäure	26,15
Thonerde	7,58
Eisenoxyd	9,97
Mangan	Spur.
Kupfer	Spur.
Zink	0,05
Kalk	23,96
Magnesia	8,98
Alkalien	5,39
Phosphorsäure	2,11
Schwefelsäure	15,38

Koksofen mit Wärmespeicher. Nach C. Otto & Co. (D.R.P. No. 42 473) ist jetzt über den Schächten *n* (Fig. 120 bis 122) der Seitenwände ein Längszug angebracht, welcher durch mindestens je einen Schacht *e* mit den Wärmespeichern *k* verbunden ist. Unabhängig davon können die Wärmespeicher mit den Sohlkanälen *v* unter den Öfen und den Luftkanälen über den Öfen verbunden werden.

Diejenigen Gase, welche nicht in den

Sohlkanälen v verbrannt sind, steigen in den Schächten n der Seitenwände auf und verbrennen ganz oder theilweise in dem Längszug z mit der Luft, welche durch die Schächte e unmittelbar aus den Wärme-

dung brennbarer Gase angeblich fast vollständig vermieden wurde. Unter diesen Bedingungen soll in dem Calorimeter nur wenig nicht verbraunter Kohlenstoff zurückbleiben; bei der Berechnung der erhaltenen

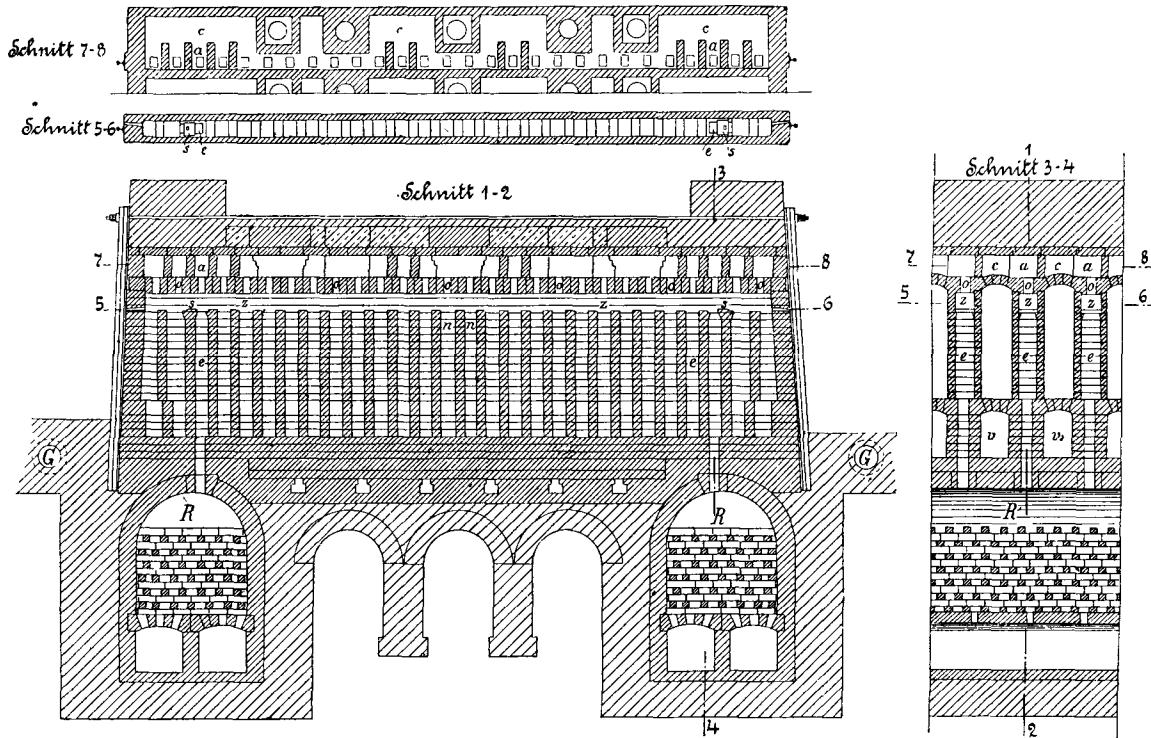


Fig. 120 bis 122.

speichern zugelassen wird. Die Menge dieser Luft wird durch Stellung der Schieber s geregelt.

Aus dem Längszuge z treten die Verbrennungsproducte durch die Öffnungen o in die Kanäle a und damit auch in deren Erweiterungen c , welche über den Gewölben der Öfen angeordnet sind.

Auf diese Weise kann der obere Theil der Regenerativ-Koksöfen durch die in z , sowie in den Kanälen a und c über den Gewölben stattfindende Verbrennung entweder ebenso hoch oder höher oder weniger hoch erhitzt werden als die Sohlkanäle, ganz wie das Bedürfniss des Verkokungsprocesses und die Eigenschaften der zu verkökenden Kohlen es erfordern.

Brennwerthbestimmungen von Steinkohlen. Scheurer-Kestner (C. r. 106 S. 1092 u. 1230) bestimmte den Brennwerth verschiedener Kohlenproben aus den Becken von Nord, Pas-de-Calais und Charleroi.

Die Proben wurden in kleinen Stücken in einem Strom von reinem Sauerstoff verbrannt, welcher so stark war, dass die Bil-

Wärmeeinheiten ist der nicht verbrannte Kohlenstoff oder der in der Asche verbleibende Koks berücksichtigt. Bei früheren Versuchen wurde die Kohle, zur Erlangung einer Mittelprobe, gepulvert; dies soll jedoch unnötig sein, da die verschiedenen Theile von Kohlenstücken aus demselben Lager in Betreff ihrer Verbrennungswärme nicht merklich von einander abweichen (? die Red.), wenn man die Aschengehalte berücksichtigt.

Benutzt wurde ein Calorimeter von Favre und Silbermann¹⁾. Die Resultate sind auf Wasserdampf als Verbrennungsproduct bezogen. Bei der Berechnung des Brennwerthes ist daher der Werth 29087 für Wasserstoff benutzt. Der Sauerstoff wurde feucht angewandt. Um die auf Wasser bezogenen Erfahrungswerte auf Wasserdampf umzurechnen, multipliziert man 5413, d. h. 34500—29087 mit dem Wasserstoffgehalt der Kohle und zieht das Ergebniss von den auf Wasser bezogenen W. E. ab;

¹⁾ Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 153 u. 398.

betrugen diese z. B. 9000 und der Wasserstoffgehalt 4, so hat man:

$$0,04 \cdot 5413 = 216,5 \\ 9000 - 216,5 = 8783,5 \text{ W. E.}$$

4 Proben aus dem Becken von Nord (I bis IV) und Charleroi (V bis X) ergaben:

- I. Fette Kohle von Auzin. Grube Lebret.
- II. Magere - - - Lambrecht.
- III. - - - Saint-Louis.
- IV. - - - Aniche.
- V. - - - Bascoup I.
- VI. - - - Sart-les-Moulins I.
- VII. Ungewaschene Kohle von Gilly-les-Charleroi u. Viviers.
- VIII. Mittelfette Kohle von Monceau-Fontaine-Martinez. Grube Monceau.
- IX. Magere Kohle von Bascoup II.
- X. - - - Sart-les-Moulins II.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Fester Kohlenstoff	77,2	86,2	82,2	84,8	84,42	84,13	86,71	82,71	82,79	85,74
Flüchtiger	-	7,3	6,0	1,8	4,6	7,66	3,01	3,75	0,57	2,11
Gesammt	-	84,5	92,2	84,0	89,4	92,08	87,14	90,46	83,28	84,90
Wasserstoff	-	4,2	4,0	3,7	4,0	6,04	6,31	3,76	3,98	4,58
Stickstoff	-	-	0,9	0,7	0,6	0,84	0,84	0,65	0,89	0,69
Sauerstoff	-	11,3	2,9	11,6	6,0	1,04	5,71	5,13	11,85	9,83
Flüchtige Stoffe	-	22,8	13,79	17,78	15,25	15,58	15,87	13,29	17,29	17,21
Koks	Fest	Pulv.	Fest	Pulv.						

Zusammensetzung des flüchtigen Theils:

Kohlenstoff	31,9	43,8	10,2	30,2	49,3	18,9	28,2	3,3	12,2	56,0
Wasserstoff	18,5	29,3	20,8	26,3	38,5	39,8	28,2	23,2	26,6	28,6
Sauerstoff u. Stickstoff	49,6	26,9	69,0	43,5	12,2	41,3	43,6	73,5	61,2	15,4
Brennwerth	9257	8664	8460	8522	8639	8460	8553	8499	8437	8435

Die Berechnung des Brennwerths ergibt:

A. d. Elementen	8048	8625	7861	8376	9199	8870	8406	7849	8194	8760
Nach Dulong	7641	8518	7441	8159	9161	8665	8221	7459	7844	8708
Nach Cornut	8276	8799	7916	8512	9119	8960	8549	7908	8259	8992

Kohlenproben aus dem Becken von Pas-de-Calais ergaben:

- I. Fette Kohle von Courrières.
- II. Mittelfette Kohle von Noeud. Grube I.
- III. Fette Kohle von Dourges I.
- IV. - - - Courcelles-les-Lens.
- V. Magere - - der Grube Douvrin (Lens).
- VI. Fette - - Dourges II.
- VII. - - - III.
- VIII. - - - Lens.
- IX. Magere - - Meurchin.
- X. Fette - - Béthune.
- XI. Magere - - Douvrin.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Fester Kohlenstoff	76,32	79,75	78,60	76,27	87,34	78,29	75,74	72,25	86,63	69,39	86,48
Flüchtig.	-	14,57	3,21	13,15	9,93	3,84	3,98	6,01	14,30	4,02	15,56
Gesammt	-	90,89	82,96	91,75	86,20	91,18	82,27	81,75	86,55	90,65	84,95
Wasserstoff	-	4,07	3,42	3,13	3,93	3,96	4,89	5,41	3,83	3,76	6,35
Stickstoff	-	0,94	0,64	0,91	0,93	0,41	0,89	0,79	0,91	0,69	0,90
Sauerstoff	-	4,10	12,98	4,21	8,94	4,45	11,86	12,05	8,71	4,90	7,80
Flüchtige Anteile	-	23,68	20,25	21,40	23,73	12,66	21,71	24,26	27,75	13,37	30,61
Koks	Aufgeblättert	Stücke	Aufgeb.	Aufgeb.	Pulv.	Aufgeb.	Aufgeb.	Aufgeb.	Pulv.	Aufgeb.	Pulv.

Zusammensetzung der flüchtigen Stoffe:

Kohlenstoff	61,7	67,5	61,5	42,1	30,5	18,4	24,7	51,7	30,0	50,9	7,8
Wasserstoff	-	17,3	15,7	14,7	16,5	31,6	23,0	22,3	13,7	28,0	20,5
Sauerstoff u. Stickstoff	-	21,0	16,8	23,8	41,4	37,9	58,6	53,0	34,6	42,0	64,2
Verbrennungswärme (gefunden)	-	8814	8790	8726	8647	8642	8634	8562	8446	8438	8360

Berechnung der Verbrennungswärme:

A. d. Elementen	8509	7694	8320	8104	8508	8091	8174	8103	8414	8704	8167
Nach Dulong	-	8274	7234	8170	7785	8337	7662	7754	7784	8237	8423
Nach Cornut	-	8963	7773	8725	8941	8620	8218	8357	8544	8535	9184

Leuchtgas. Aus dem dritten Jahresbericht des Board of Gas Commissioners of the Commonwealth of Massachusetts geht hervor, dass i. J. 1887 64 Gasfabriken in dem Staate in Thätigkeit waren, gegen 63 im Vorjahr. 10 stellten Ölgas her, 5 Wassergas, die übrigen Kohlengas. Bei einem Gesamtcapital von rund 12000000 \$ betrug die Einnahme etwas über 4½ Mill. \$. Nach Abzug sämmtlicher Unkosten, Gehälter u. dgl. blieben noch etwa 600000 \$ über. Es ist bemerkenswerth, dass trotz der fortschreitenden Entwicklung der elektrischen Beleuchtung die Einnahme für geliefertes Gas um 111000 \$ gestiegen ist. 1000 cbf

ger's Verfahren. Die Ölgasanstalten benutzten meistens Erdöl als Rohstoff, eine Naphta. Das Gesetz verlangt, dass das Gas nicht unter 15 Walrathkerzen Licht geben soll; 100 cbf (2,8 cbm) dürfen nicht über 20 Grän (1,3 g) Schwefel und 10 Grän (0,65 g) Ammoniak enthalten. Der Kohlenoxydgehalt darf 10 Proc. nicht überschreiten, ausserdem muss das Gas frei von Schwefelwasserstoff sein. Wird ein Gas bei drei aufeinander folgenden Untersuchungen diesen Vorschriften nicht entsprechend gefunden, so muss die betr. Anstalt 100 \$ zahlen. 4 Gasfabriken lieferten schwefelwasserstoffhaltiges Gas, 4 Gas mit übermässigem Schwefelgehalte, 9 Gas mit zu grossem Ammoniakgehalt, 4 Gasproben enthielten mehr als 10 Proc. Kohlenoxyd, und nur einmal im Jahre wurde Gas mit zu geringer Leuchtkraft gefunden. Die Leuchtkraft des Gases (ohne Ölgas) betrug im Mittel (Walrathkerzen):

	1885	1886	1887
höchster Werth	26,0	24,0	23,3
niedrigster	- 15,1	14,7	12,5
mittlerer	- 17,6	17,7	17,7

Die Leuchtkraft des Ölgases betrug in Mittel-Kerzen:

höchster Werth	61,3	58,6	59,7
niedrigster	- 20,0	23,0	22,1
mittlerer	- 30,6	30,3	30,3

100 cbf Gas (vgl. S. 49 d. Z.) enthielten im Mittel:

Schwefel (g)	I	II	III
höchster Gehalt	1,3	2,0	1,7
niedrigster	- 0,2	0,17	0,1
mittlerer	- 0,7	0,73	0,62

Ammoniak (g)	I	II	III
höchster Gehalt	2,7	4,1	3,0
niedrigster	- 0,07	0,07	0,07
mittlerer	- 0,22	0,28	0,23

Das Gas der Worcester Gas Light Company zu Worcester, mit einer Kerzenstärke von 18,2 enthielt:

	I	II	III
Schwere Kohlenw.	6,65	5,55	4,76
Methan	38,53	40,65	41,08
Wasserstoff	37,11	38,20	41,30
Kohlenoxyd	10,49	8,73	6,83
Sticksstoff	6,38	6,10	5,25
Sauerstoff	0,14	0,10	0,11
Kohlensäure	0,70	0,67	0,67

Hüttenwesen.

Zusammensetzung des Eisens. Erhitzt man nach F. Osmond (C.r. 106 S. 1156) die in der Industrie benutzten Eisensorten von 500° bis zum Schmelzpunkt, lässt sie darauf abkühlen und verfolgt die Zu- und Abnahme der Temperatur im Verhältniss zur Zeit mit einer aus Platin und Platinrhodium bestehenden Le Châtelier'schen thermo-elektrischen Nadel, so lassen sich

bemerkenswerthe Abweichungen nachweisen. Dieselben sind im Allgemeinen die Folge des Schmelzens oder Wiedererstarrens von bestimmten Verbindungen oder Legirungen von Eisen oder Mangan mit Kohlenstoff, Silicium und Phosphor.

Graue Hematitlegirung: Beim Erhitzen und Abkühlen sind 4 Punkte zu bemerken:

1. Schmelzpunkt: etwa 1240°.

2. Verminderung, bei der Erhitzung stärker hervortretend als bei dem Abkühlen, erreicht ihr Maximum im Mittel bei 1135°.

3. Gleichbleibender Zustand, mit oder ohne plötzliche Unterbrechungen, etwa bei 1100°.

4. Fortschreitende Verminderung, beim Erhitzen mit dem höchsten Werth gegen 785°, während dieser Punkt beim Abkühlen bei etwa 708° liegt.

Graue Legirung für Mühlen, mit 2,13 Proc. Silicium, 0,16 Proc. Phosphor und 2,12 Proc. Mangan, verhielt sich wie die vorhergehende Probe.

Phosphorreiche Legirung:

1. Schmelzpunkt (nicht bestimmt).

2. Verminderung, mit dem Maximum während der Abkühlung bei etwa 1070°.

3. Gleichbleibender Zustand, bei der Abkühlung etwa bei 1025°, während des Erhitzens bei etwa 1045°.

4. Gleichbleibender Zustand etwa bei 900°, eine Eigenthümlichkeit der phosphorreichen Legirungen, beruht auf der Verflüssigung eines Phosphoreisens oder wenigstens einer phosphorreichen Legirung.

5. Fortschreitende Verminderung während der Erhitzung mit dem Maximum bei 800°, während der Abkühlung bei 698°.

Ferro-Silicium. Erstarrung bei etwa 1130°. Das Schmelzen scheint bei einer bedeutend geringeren Temperatur einzutreten, was das Vorhandensein zweier übereinandergeschichteter Legirungen voraussetzt.

Silicium-Spiegeleisen:

1. Schmelzpunkt bei 1210°.

2. Verminderung, besonders beim Erwärmen, bei etwa 1110°.

3. Stillstand beim Erhitzen bei etwa 1040°.

4. Verminderung mit dem Maximum bei etwa 1000°.

5. Geringere Verminderung bei etwa 950°.

Ferro-Mangan, 20 proc.

1. Schmelzpunkt bei etwa 1085°.

2. Gleichbleibender Zustand bei etwa 1050°.

Ferro-Mangan, 50 proc.

1. Schmelzpunkt bei 1145°.

2. Stillstand bei etwa 1100°.

3. Abnahme, mit dem Maximum bei 1030°.

Ferro-Mangan, 80 proc.

1. Schmelzpunkt bei 1210°.

2. Verminderung, welche sich dem Schmelzpunkt sehr nähert (Graphitbildung?).

3. Sehr schwache Abnahme, mit dem Maximum bei 1090°.

4. Verminderung bei etwa 985°.

Die meisten der bezeichneten Punkte haben keine sehr feste Lage. Sie verändern

sich besonders durch den Einfluss einer Atmosphäre, welche oxydiren auf die Proben wirkt. Im Allgemeinen jedoch haben die Curven bei aufeinander folgenden Versuchen denselben Verlauf. (Vgl. Jahres. 1887 S. 365.)
—e.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Eisens in Eisenerzen löst H. Bya (Rev. univ. 1887 S. 611) 1 bis 2 g des fein gepulverten Erzes in Salzsäure, verdünnt auf 250 cc, bringt 50 cc der Lösung in eine Porzellanschale, erwärmt auf 60 bis 70°, setzt Zinnchlorürlösung bis zur völligen Reduction des Eisenchlorids hinzu und beseitigt den Überschuss von Zinnchlorür durch Zusatz von überschüssiger Quecksilberchloridlösung. Nun wird mit Kaliumbichromat (5 g in 1 l; 1 cc = 5,7 mg Eisen) versetzt, bis Kaliumeisencyanid bei der Tüpfelprobe keine Blaufärbung mehr gibt (vgl. Jahresb. 1885 S. 19).

Analysen aus dem Laboratorium des k. k. General-Probiramtes in Wien; von E. Priwoznik (nach gef. eing. Sonderabdr. a. d. Bergh. Jahrb. 1888).

Zur Untersuchung von Chromerz werden 0,5 g des sehr fein gepulverten Minerals mit 3 g Natronkalk aufs Innigste gemischt, die Mischung wird in einen Porzellantiegel von geeigneter Grösse gebracht und in der Muffel des Goldprobirofens eine Stunde lang der hellen Rothglühhitze ausgesetzt. Nach Ablauf dieser Zeit hat sich das vorhandene Chromoxyd seiner ganzen Menge nach unter dem Einflusse des Sauerstoffes der Luft zu Chromsäure oxydiert. Um diese quantitativ zu bestimmen, kocht man die aus dem Tiegel losgelöste, gesinterte und zerriebene Masse mit Wasser und überschüssiger Schwefelsäure vollständig aus, reducirt die Lösung mit einer genau gewogenen Menge Eisendoppelsalz und bestimmt aus der stark verdünnten Lösung maassanalytisch den Überschuss des letzteren durch Chamäleon. Schliesslich ergibt sich aus der zur Reduction der vorhandenen Chromsäuremenge wirklich verbrauchten Menge Eisendoppelsalz durch Rechnung der Chromoxydgehalt des untersuchten Erzes. Ein wesentlicher Vortheil dieses Verfahrens liegt in der Entbehrlichkeit aller oxydiren Salze bei der Aufschliessung der Erze, wodurch die Möglichkeit geboten ist, die maassanalytische Bestimmung der Chromsäure ohne zeitraubende Zwischenbehandlungen vorzunehmen.

Weisses Roheisen aus Eisenerz enthielt:

	I	II	III	IV
Kohlenstoff, geb.	3,431	3,338	3,594	3,556
Silicium	—	0,060	0,136	0,113
Mangan	1,312	1,095	1,382	0,948
Kupfer	Spuren	0,043	0,048	0,001
Schwefel	0,027	0,024	0,024	0,028
Phosphor	0,049	0,049	0,051	0,061

Die dazu gehörenden Schlacken enthielten nach F. Lipp und H. Peterson:

	I	II	III	IV
Kieselsäure	37,35	39,90	41,40	41,90
Titansäure	—	—	0,08	—
Thonerde	7,05	6,90	5,81	5,65
Manganoxydul	11,67	11,01	12,35	13,06
Eisenoxydul	1,35	1,80	2,06	2,70
Kupfer	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
Kalk	27,03	25,95	22,76	22,63
Magnesia	14,09	12,31	13,77	12,07
Kali u. Natr.	1,35	0,95	0,87	1,81
Schwefelcalcium	0,37	0,66	0,56	0,31
Phosphorsäure	0,025	0,02	0,027	0,023
	100,285	99,50	99,687	100,153

Zwei weitere Sorten weisses Roheisen derselben Hütte enthielten:

	I	II
Kohlenstoff, geb.	3,650	3,725
Graphit	0,220	—
Silicium	0,140	0,116
Mangan	1,650	0,695
Schwefel	0,017	0,022
Phosphor	0,059	0,073

Die dazu gehörenden Schlacken:

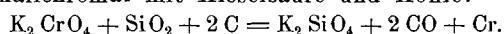
	I	II
Kieselsäure	38,15	42,85
Thonerde	8,50	12,37
Manganoxydul	12,01	11,99
Eisenoxydul	1,52	4,89
Kupfer	—	—
Kalk	22,43	16,98
Magnesia	14,55	9,02
Kali u. Natr.	0,97	1,57
Schwefelecalcium	0,762	0,40
Phosphorsäure	0,034	0,03
	99,526	100,10

Martin-Flusseisen vom basischen Prozesse in Donawitz bei Leoben enthielt:

	I	II
Kohlenstoff, geb.	0,050	0,065
Silicium	0,018	0,014
Mangan	0,025	0,310
Kupfer	0,010	0,004
Kobalt	0,006	Spur
Schwefel	0,022	0,044
Phosphor	0,036	0,055

Leukon, ein in den Handel gebrachtes angebl. reducirendes Schmelzmittel für Metalle, besteht aus 2 Th. Quarzpulver und 1 Th. Soda.

Zur Herstellung von Chrom glüht V. Rouff (D.R.P. No. 43 213) neutrales Alkalichromat mit Kieselsäure und Kohle:



Das Alkalisolat wird ausgelaugt. Mischt man vorher Eisen-, Kupfer- und dgl. Erze hinzu, so erhält man die entsprechenden Le-

girungen. Wird mehr Kieselsäure und Kohle verwendet, so soll Chromsilicium gebildet werden.

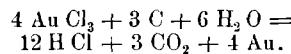
Chrombestimmung. J. O. Arnold und H. J. Hardy (Chem. N. 57 S. 153) haben das von denselben 1880 angegebene Verfahren zum Bestimmen von Chrom in Eisen oder Stahl abgeändert, indem das Chromoxyd, welches gewogen werden soll, durch mitgefällte Phosphate verunreinigt ist. Arnold und Hardy stellen fest, dass Chromoxyd bei Gegenwart der entsprechenden Menge Phosphorsäure, auch wenn diese im geringen Überschuss vorhanden ist, durch Ammoniak stets als basisch phosphorsaures Salz, $3\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$, gefällt wird, während die Niederschläge bei grossem Phosphorsäureüberschuss bald aus neutralen und bald aus neutralen und sauren Chromphosphaten bestehen.

Man verfährt zur Bestimmung des Chroms in folgender Weise: Die Probe — bei Stahl 2 g, bei Chromroheisen und andern chromreichen Legirungen 0,5 g im feingepulverten Zustande — wird in einem Becherglase durch 20 cc concentrirter Salzsäure gelöst, die Lösung vorsichtig zur Trockne verdampft. Man bringt den Salzrückstand in einen Porzellaniörser und spült dem Glase noch anhaftende Theilchen mit 2 bis 3 cc heißer Salzsäure in einen passenden Platinriegel, verdampft die Lösung, zerkleinert den Kuchen in dem Mörser und bringt das Pulver ebenfalls in den Tiegel. Dort mischt man dasselbe mit der 5fachen Menge eines geschmolzenen und zerkleinerten Gemisches von gleichen Theilen Natriumcarbonat und Kaliumnitrat, schliesst den Tiegel und erhitzt den Inhalt, zunächst schwach, dann 15 Minuten stark. Die Schmelze wird mit 100 cc heißem Wasser übergossen und nach dem Zergehen $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht, filtrirt und gewaschen. Man kann das Auswaschen vermeiden, wenn man z. B. 2,4 g löst, die Lösung der Schmelze mit dem Eisenoxyd zu 301 cc verdünnt und 250 cc = 2 g abfiltrirt.

Die gelbe Lösung wird in einem Becherglase mit etwa 20 cc Salzsäure gekocht. Die sich entwickelnde Salpetrigsäure reducirt die Chromsäure zu Chromoxyd, so dass es nicht nothwendig ist, Alkohol hinzuzufügen. Man setzt nun etwa 10 cc 10 proc. Natriumphosphatlösung hinzu, dann Ammoniak im geringen Überschuss, erwärmt bis nahe zum Siedepunkt und filtrirt die Phosphate ab. Dieselben werden ohne weiteres Auswaschen auf dem Filter durch Salzsäure gelöst und dieses mit kaltem Wasser nachgewaschen.

Die grüne Lösung wird eingekocht und schliesslich zur Trockne verdampft, der Rückstand dann mit etwas Salzsäure ausgekocht, die Lösung filtrirt und bis zu 200 cc mit Wasser verdünnt. Erhitzt man die Lösung bis nahe zum Siedepunkt und versetzt mit Ammoniak im geringen Überschuss, so fällt das basisch phosphorsaure Chromoxyd nieder, welches nach dem Filtriren, Auswaschen und Glühen gewogen wird. $\text{Cr}_6\text{P}_4\text{O}_{19}$ enthält 42,48 Proc. Chrom. — e.

Bei der Goldgewinnung mittels Chlor wirkt nach Cl. Th. J. Vautin (D.R.P. No. 43 232) ein höherer Druck von etwa 4 Atm. vortheilhaft, welcher nach dem Einleiten von Chlor durch Pressluft erzeugt werden soll. Die gewonnene Goldlösung wird durch gekörnte Holzkohle filtrirt:



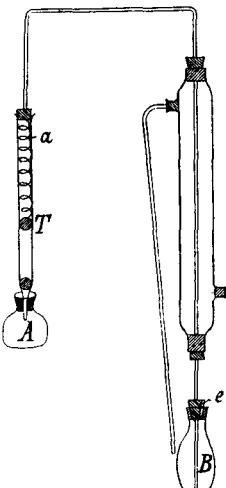
Apparate.

Einen verbesserten Church'schen Extraktionsapparat beschreibt A. Lumbsden (Chem. N. 57 S. 130). Ein Stück einer gewöhnlichen Verbrennungsrohre T (Fig. 123) ist am unteren Ende ausgezogen, damit es durch den Kork der Flasche A geführt werden kann. Es enthält die auszuziehende Probe, welche durch 2 Baumwollpausche eingeschlossen ist. Der obere derselben wird durch die Spirale a in seiner Lage festgehalten. Die Flasche A , deren Gewicht bekannt ist, ist kurz und weit und fasst 80 bis 90 cc. Von T geht eine etwa 0,6 cm weite Glasröhre bis fast auf den Boden

Fig. 123

von B . Der Kork e trägt einen kleinen V Einschnitt, dessen Öffnung sich nach oben erweitert, damit in den Gefässen beim Beginn der Destillation kein Überdruck entsteht.

Man bringt 2 bis 3 cc Äther in die Flasche A und füllt B bis zur Hälfte mit der gleichen Flüssigkeit. Diese Flasche wird durch ein Gefäß mit kaltem Wasser gekühlt, welches durch den Abfluss des Kühlers fortwährend erneuert wird. Man stellt nun A in eine Schale mit warmem Wasser und ersetzt diese, sobald sich der



Äther verflüchtigt hat, durch eine zweite mit kaltem Wasser. Sobald der Äther von *B* nach *A* übergestiegen ist, erhitzt man diese Flasche wieder, bis sich der grösste Theil des Äthers verflüchtigt hat und wieder in *B* befindet. Darauf kühlst man *A* ab u. s. f., bis die Probe in *T* vollständig entfettet ist.
—e.

Ebullioskop. Nach H. Kapeller (Österr. P. v. 31. Oct. 1887) wird das durch Deckel *d* (Fig. 124) geschlossene Gefäss *A*

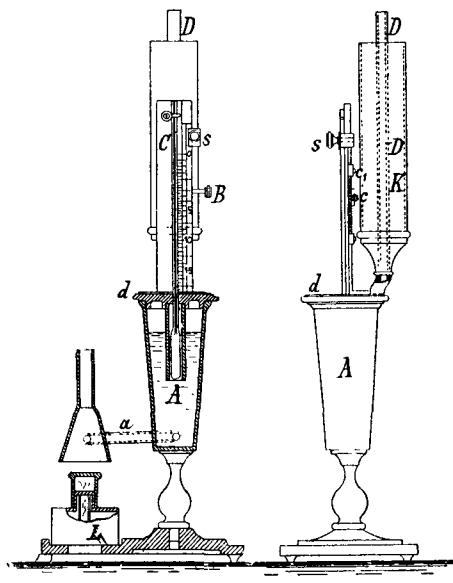


Fig. 124.

bis über die Kugel des Thermometers *t* mit destillirtem Wasser gefüllt, somit auch die ringförmige Siederöhre *a*, welche über die Flamme der Spirituslampe *L* reicht. Wenn beim Sieden des Wassers das Quecksilber im Thermometer feststeht, so wird durch ein in der Platte *C* gelagertes Zahnräderchen *c* und eine Zahnhülse *d* der mit Null bezeichnete Theilstrich derselben mit dem Ende der Quecksilbersäule in Übereinstimmung gebracht, worauf die Festlegung der Scale mittels der Klemmschraube *s* stattfindet. Da die Theilstriche der Scale sich in derartigen Entfernungen von dem mit Null bezeichneten Punkte befinden, dass das Quecksilber bei der Siedetemperatur einer bestimmten Alkoholmischung bis zu jenem Theilstriche steigt, dessen Index mit dem der Alkoholmischung entsprechenden Prozentgehalt an absolutem Alkohol übereinstimmt, so ist es nur nötig, nach der Feststellung des Nullpunktes, dessen Höhe sich mit dem Barometerstande ändert, in das Gefäss *A* die zu untersuchende alkoholische Flüssigkeit zu füllen und bei dem hierauf folgenden Erhitzen und Kochen die Zahl

abzulesen, die jenem Theilstriche entspricht, bis zu welchem das Quecksilber während des Versuches stieg. Während dieses zweiten Theiles der Messung wird in das Gefäss *K* kaltes Wasser gefüllt, um die sich entwickelnden Dämpfe des absoluten Alkohols beim Entweichen durch das Rohr *D* zu verflüssigen und in das Gefäss *A* zurückgelangen zu lassen, wodurch der Alkoholgehalt bis zum Sieden der ganzen Flüssigkeit erhalten bleibt. Hat die zu untersuchende Flüssigkeit einen grösseren Alkoholgehalt, als die Scale abzulesen gestattet, so wird einer bestimmten Menge der Flüssigkeit die gleiche Menge destillirten Wassers zugesetzt, dann werden die Volumprocente dieser Flüssigkeit bestimmt und das Resultat verdoppelt. (Vgl. Jahresb. 1887 S. 991.)

Die Ventilbürette von G. Kroupa (Österr. Zft. Bergh. 1888 S. 167) besteht aus dem Bürettenrohre *e* (Fig. 125) und dem unten mit eingeriebenem Glaskegel *g* versehenen Glasstab *f*. Die Messinghülse *a* trägt durch Schraube *b* den Glasstab und hat oben bei *p* das Muttergewinde eingeschnitten. Die Schraube *m* ist in der Hülse *l* befestigt, welche wieder an der Bürette durch Arm *n*

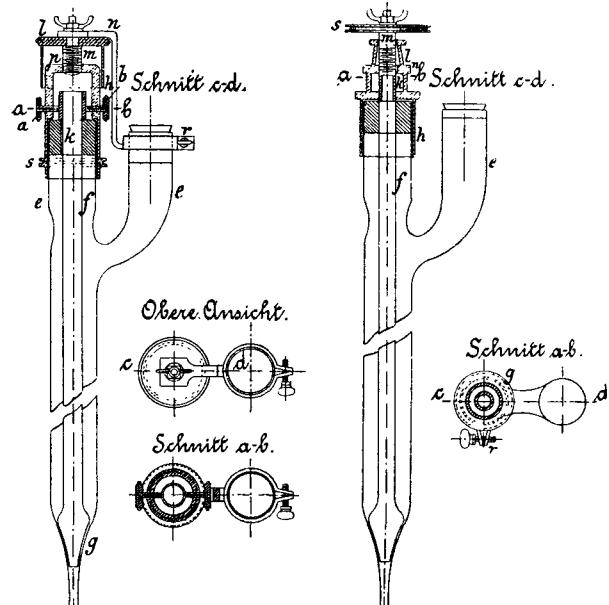


Fig. 125 u. 126.

und Ring *r* befestigt ist. Beim Drehen der Hülse *h* an dem Ringe *s* von links nach rechts wird der Glasstab gehoben und dadurch die Bürette geöffnet.

Bei der zweiten Vorrichtung ist auf der bei *r* (Fig. 126) aufgeschnittenen Hülse *h* der Kranz *g* nur auf etwa $\frac{1}{5}$ des Umfanges aufgelöhet und durch Schraube *r* angezogen.

Die auf dem Kranze *g* angelöthete Hülse *l* ist im mittleren Steg mit Gewindegängen versehen. Der Schraubenbolzen wird bei *k* ausgebohrt und mit Lack mit dem Glasstab fest verbunden. Durch Drehen des Stellrades *s* wird der Glasstab gehoben und gesenkt.

Unorganische Stoffe.

Zur Trennung der Borsäure von fast allen unorganischen Stoffen und zur Bestimmung derselben verwenden H. N. Morse und W. M. Burton (Chem. No. 57, S. 158) die Unempfindlichkeit des Tropäolins 00 dieser Säure gegenüber, und die Löslichkeit derselben in wasserfreien Alkohol.

Befindet sich die Borsäure in Lösung, so wird diese mit Kaliumhydrat schwach alkalisch gemacht und in einer Porzellschale von mindestens 10 cm Durchmesser auf dem Wasserbade bis zu 10 oder 12 cc eingeengt. Scheiden sich hierbei Salze aus, so ist dies von keiner Bedeutung für den weiteren Fortgang des Verfahrens. Sind die Stoffe, welche die Borsäure enthalten, in Wasser unlöslich, z. B. Silicate, so führt man dieselben z. B. durch Schmelzen mit Kaliumhydrat in lösliche Verbindungen über. Etwa 4 g reinstes Kaliumhydrat werden in einem Nickeltiegel bis zum klaren Fluss geschmolzen. Man lässt erkalten und breitet die fein zerkleinerte Probe gleichmässig auf der Oberfläche der erstarrten Masse aus, erhitzt dieselbe 2 Stunden lang mit kleiner Flamme, welche eben im Stande ist, das Kaliumhydrat im Schmelzen zu erhalten; man röhrt mit einem Platinspatel die Masse durcheinander, und zieht dieselbe nach dem Erkalten mit heissen Wasser aus. Das Filtrat wird auf 10 bis 12 cc eingeengt. Enthält die Schmelze Eisenoxyd, so erhitzt man sie längere Zeit mit wenigstens 400 cc Wasser auf dem Wasserbade und ersetzt das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit.

Die Lösung wird nun mit 2 Tropfen Tropäolin versetzt und darauf mit Schwefelsäure, bis eine deutliche, bleibende saure Reaction eintritt. Man neutralisiert den geringen Säureüberschuss durch sehr verdünnte Kaliumhydratlösung und vermischt die Flüssigkeit (welche nicht über 20 cc betragen soll) mit entwässertem Kupfersulfat und trägt Sorge, dass die Temperatur nicht beträchtlich steigt. Nachdem die Masse fest geworden ist, zerkleinert man dieselbe mit einem Spatel und zieht sie mit Alkohol aus. Der Auslaugeapparat besteht aus einem Erlenmeyer'schen Kolben von etwa 150 cc Inhalt und einem graden Chlorcalciumrohr,

welches durch einen Stopfen darauf gesetzt und etwas grösser ist, wie es die ausziehende Masse verlangt. Durch ein Glasrohr wird die Verbindung mit einer Luftpumpe hergestellt. In den Kolben bringt man eine verdünnte Baryumhydratlösung, deren Gehalt 25 cc Schwefelsäure — 1 cc = 0,02 g Ba CO₃ — entspricht, füllt das Chlorcalciumrohr, zunächst mit einem Baumwollpausch, dann mit der Kupfersulfatmasse, sorgt dafür, dass diese möglichst dicht gelagert wird, wäscht das betr. Gefäß mit Alkohol nach und bringt diesen ebenfalls in das Rohr. Man setzt die Pumpe in Thätigkeit, bis die Masse mit Alkohol durchzogen ist und lässt sie 15 Minuten lang einweichen. 5 Mal lässt man darauf je 15 cc Alkohol durchfiltriren undachtet darauf, dass erst dann neuer Alkohol aufgegeben wird, wenn der alte vollkommen durchgegangen ist. Schliesslich fällt man das überschüssige Baryumhydrat, indem man Kohlensäure in den Kolben einleitet, bringt den Inhalt in ein gewogenes Platingefäß, verdampft, glüht und wiegt den aus Metabaryumborat und Baryumcarbonat bestehenden Rückstand.

Es verhält sich nun die Differenz der Molekulargewichte von Borsäure und Kohlensäure zu dem Molekulargewicht von Borsäure, wie das Gewicht des Rückstandes vermindert um das als Carbonat berechnete Baryumhydrat zu dem gesuchten Gewicht der Borsäure. Man multipliziert also die Differenz des Gewichts des Rückstandes um 0,50 g mit 2,697 oder 2,702, je nachdem man das von Clarke oder Meyer und Seubert angegebene Molekulargewicht nimmt. — e.

Beim Messen der Verdampfungswärme verflüssigter Gase gleicht E. Mathias (C. r. 106, S. 1146) die durch Verflüchtigung des Gases hervorgerufene Abkühlung des Calorimeters mit Hülfe einer bekannten Wärmequelle aus, indem er eine gewogene Menge concentrirter Schwefelsäure nach und nach mit dem Wasser des Calorimeters mischt.

Während des Versuches beträgt die Temperatur im Calorimeter, und in Folge dessen auch die des Gases, zu Anfang t°: die Vergasung vollzieht sich immer bei t° und unter dem Drucke p. Ist nun: P das Gewicht der vergasten Flüssigkeit; Q die Wärme im Calorimeter (unter Berücksichtigung der Abkühlung), λ_t die gesuchte Verdampfungswärme bei t°, so hat man

$$\lambda_t = \frac{Q}{P}.$$

Der Haupttheil des Apparates besteht in einem kupfernen Cylinder, welcher unten

verschlossen und oben mit einer 1 m langen Schlange in Verbindung steht, welche um ihn gewunden ist. Das Ganze steht in einem Berthelot'schen Calorimeter. Der Cylinder muss einen Druck von 100 At. aushalten können. Die Schlange ist durch einen aus Nickel hergestellten Hahn *A* verschlossen, welcher mit einem zweiten Hahn *B* und einem empfindlichen Druckmesser in Verbindung steht. Durch *B* tritt das Gas aus, ein Glycerin-Verschluss erlaubt ein Regeln der Vergasung.

Sobald der Cylinder und das Calorimeter die Temperatur des Versuchsräumes angenommen haben, öffnet man den Hahn *A* und hält *B* verschlossen. Der Druckmesser zeigt p bei der Temperatur t . Man öffnet nun vorsichtig den Hahn *B* und regelt die Gasentwicklung für den Druck $p - \varepsilon$, wobei ε beliebig klein sein kann. Am Ende des Verfahrens schliesst man schnell *B*. Der Druck steigt in Folge dessen plötzlich, erreicht jedoch nicht den ursprünglichen Werth p , sondern nur $p - \varepsilon'$ für die im Cylinder herrschende Temperatur t' , welche ein wenig geringer ist als die constante Temperatur des Calorimeters; nachdem sich der Cylinder wieder erwärmt hat, erreicht der Druck den Werth p . Die Kenntniss der Grösse ε erlaubt die Berechnung der Differenz $t - t'$, um welche die Temperatur im Cylinder geringer ist als die des Calorimeters. Bei den von Mathias ausgeführten Versuchen betrug $t - t'$ nicht über $0,3^\circ$.

Während der ganzen Zeit, in der die Vergasung vor sich geht, lässt man die concentrirte Schwefelsäure in das Wasser des Colorimeters eintropfen und sorgt für gutes Mischen. Bei einiger Vorsicht lässt sich die Temperatur des Wassers mit höchstens $0,05^\circ$ Unterschied auf gleicher Höhe erhalten; es ist jedoch nothwendig, das Einfliessen der Säure so zu regeln, dass der Unterschied bald positiv bald negativ ist, damit die mittlere Temperatur t^0 bleibt. — Nachdem man die Temperatur der Mischung durch Versuch bestimmt hat, kann man mit Hülfe der verbrauchten Menge Schwefelsäure Q berechnen. P ergibt die Gewichtsabnahme des Cylinders *R*. Es sind somit die Werthe bekannt, welche zur Berechnung von λ_t erforderlich sind.

Mathias prüfte sein Verfahren an der Schwefligsäure:

t^0	Vergaste Säure	W. E.	Berechnet
5,74	30,987 g	89,3	89,67
9,44	11,936 -	88,0	88,24
10,525	25,960 -	87,1	
10,50	33,798 -	87,4	87,84
10,445	20,314 -	87,3	

Die Verdampfungswärme nimmt demnach ab, wenn die Temperatur zunimmt. Das Verfahren soll sich besonders für solche Stoffe eignen, welche wie z. B. Äthylen, Kohlensäure und Stickoxydul, den kritischen Punkt bei gewöhnlicher Temperatur haben.

Zur maassanalytischen Bestimmung von gebundener Schwefelsäure fällt J. T. White (Chem. No. 57, S. 165) die betreffende Lösung durch Chlorbaryum und den Überschuss des Fällungsmittels durch Ammoniumcarbonat, verdünnt zu einem bestimmten Volumen, filtrirt einen entsprechenden Theil ab, dampft ein und glüht den Rückstand schwach. Es soll eine den schwefelsauren Alkalien gleiche Menge von Chloralkalien zurückbleiben. Dieselben werden gelöst und das Chlor durch eine Lösung salpetersauren Silber bestimmt.

Ist Phosphorsäure neben Schwefelsäure vorhanden, so fällt man die erstere durch Magnesiamischung, welche mit Chlormagnesium bereitet ist, aus, verdünnt mit ammoniathigem Wasser zu einem bestimmten Volumen, filtrirt einen gemessenen Theil ab und verdampft zur Trockne. Nach dem Glühen löst man den Rückstand und theilt die Flüssigkeit in zwei Theile; in dem einen bestimmt man das Chlor, den zweiten behandelt man in der oben beschriebenen Weise. Die Differenz der Chlorgehalte ist für Schwefelsäure umzurechnen.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure, welche in der dreibasischen Form mit Alkalien verbunden ist, versetzt White die Lösung mit einer gemessenen Menge von Silbernitratlösung und titrit den Überschuss derselben mit Chlorammoniumlösung zurück. Etwa vorhandene freie Säure wird mit kohlensaurer Kalk neutralisiert.

— e.

Organische Verbindungen.

Zum Nachweis von Magenta in Orseille und Cudbear verwendet Ch. Rawson (Chem. N. 57 S. 165) die Nichtfällbarkeit derselben durch basisch essigsaurer Blei unter Zusatz von Ammoniak, während dadurch die sämmtlichen Pflanzenfarbstoffe vollständig niedergeschlagen werden.

1 bis 2 g Cudbear oder die entsprechende Menge Orseille werden mit 50 cc Alkohol gekocht und dann mit 100 cc Wasser verdünnt. Zu der Mischung setzt man 15 bis 20 cc einer Lösung von basisch essigsaurer Blei (spec. Gew. 1,25) und dann eine entsprechende Menge Ammoniak. Man filtrirt und wäscht den Niederschlag, falls die Magenta auch quantitativ bestimmt werden soll, mit einer Mischung von 1 Th. Ammoniak, 5 Th. Alkohol und 10 Th. Wasser aus. Bei reinem Cudbear ist das Filtrat farblos, bei Anwesenheit von Magenta farblos bis blassroth, der Menge entsprechend. Setzt man der Flüssigkeit Essigsäure zu, so bleibt sie im ersten Fall wiederum farblos, während

— e.

im zweiten die bekannte Magentafärbung eintritt. Zu weiterem Nachweis kann man ein Stück Wolle in der Lösung färben und mit Salzsäure, Kalilauge und einem Gemisch von Salzsäure und Zinnchlorid behandeln.

Rawson hat durch dies Verfahren 1 Th. Magenta in 100 000 Th. Cudbear nachgewiesen. Zur quantitativen Bestimmung der Magenta dient ein colorimetrisches Verfahren. Als Vergleichslösigkeit wird mit Essigsäure versetzte reine Magentalösung benutzt, welche im Liter 10 mg Farbstoff enthält.

Primuline, eine von G. Green (J. Chem. Ind. 1888 S. 179) zuerst dargestellte Amidosulfosäure, kommt als gelbes Pulver im Handel vor, welches in heissem Wasser leicht löslich ist. Dasselbe färbt ungebeizte Baumwollstoffe direct aus neutralem oder alkalischen Bade hellgelb. Die Haftbarkeit des Farbstoffes auf der Faser wird durch Hinzufügen von Natriumsulfat, -nitrat, -carbonat und -chlorid zum Bade erhöht. Das Gelb wird von Alkalien nicht verändert, von Säuren goldgelb gefärbt. Reducirende Stoffe sind ohne Einfluss auf den Farbstoff, während derselbe von oxydirenden Reagentien verändert wird, und zwar durch Chromsäure in Olive und durch Bleichkalk in Orange. Durch Behandeln des Primulines mit Salpetrigsäure unter Verwendung von Phenolen und Aminen bilden sich Azofarbstoffe, welche außerordentlich haftbar und dauerhaft sein sollen, wenn sie auf der Faser erzeugt werden und in dieser Hinsicht die Benzidinfarben übertreffen und den Alizarinfarben gleichen sollen.

Zur Herstellung derselben färbt Green die Baumwolle zunächst aus einem mit Kochsalz versetztem Primulinebade, wäscht mit kaltem Wasser gut aus und zieht den Stoff darauf durch ein Bad von salpetrigsaurem Natrium, welches etwa 250 g Na NO₂ auf 40 bis 80 l Wasser enthält und durch Schwefelsäure angesäuert ist. Die Bildung der Diazo-verbindung geht sofort vor sich; die gelbe Farbe wird orange. Ohne Zeitverlust wird nun die Baumwolle in die mit den sog. Farbenentwicklern versehenen Bäder gebracht und die gewünschten Farben: roth, blau oder braun, erzeugt.

Auch zum Färben von Wolle, Seide und Leinen verwendet Green die Farbstoffe in der bereits beschriebenen Weise.

Diese Azofarbstoffe werden durch unterschweifigsaures Natron wieder in Primuline zurückgeführt.

e.

Das Pfeilgift der Comalis von der Ostküste von Afrika wird nach Arnaud

(C. r. 106 S. 1011) aus dem wässerigen Auszuge des Holzes und besonders der Wurzeln des Ouabaio gewonnen, eines Baumes, welcher zur Familie der Apocynen gehört und mit Carissa Schimperi von Abyssinien Ähnlichkeit besitzt. Arnaud dampft den stark braun gefärbten Auszug, nach dem Fällen mit Bleiacetat und Behandeln mit Schwefelwasserstoff, im luftverdünnten Raume bis zur Syrupsdicke ein, verdünnt mit der 6 fachen Menge 85 proc. Alkohol, lässt kochen, filtrirt und breitet die Flüssigkeit auf Platten aus. Nach einigen Tagen hat man eine mit Krystallen durchzogene gefärbte Masse. Man löst die Krystalle mit 85 proc. Alkohol, filtrirt und lässt abermals krystallisiren. 1 k Holz ergab etwa 3 g Ouabaïne.

Dasselbe wirkt, ins Blut gebracht, äußerst giftig durch Einwirkung auf die Herzthätigkeit. Im Magen ist es nicht allein unschädlich, sondern Verdauung befördernd. Die Krystalle, welche vollkommen weiss sind, haben keinen Geruch und keinen bitteren Beigeschmack. Das Gift ist ein Glycosid, wird durch Tannin gefällt, dreht die Polarisationsebene $[\alpha]_D = -34^\circ$ und hat die folgende Zusammensetzung: C₃₀H₄₆O₁₂, wenn bei 140° getrocknet. Aus wässriger Lösung krystallisiert es mit 7 Mol. H₂O.

— e.

Verschiedenes.

Die Erdölproduction Galiziens gibt L. Syroczynski für d. J. 1886 zu 499 729 hk an. H. Höfer (Österr. Ztg. Bergh. 1888 S. 192) hält diese Angabe für viel zu niedrig. An Erdwachs lieferte Galizien i. J. 1886 139 254 hk. (Vgl. H. Höfer und Ferd. Fischer: Die Erdölindustrie (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn).

Production der Kohlenzechen, des Erzbergbaues, der Hochöfen, Eisengiessereien u.s.w. im Deutschen Reiche einschl. Luxemburg i. J. 1887 (Statist. Febr. 1888).

	1887		1886	
	t	Werth in je 1000 M.	t	Werth in je 1000 M.
Steinkohlen	60 350 917	310 860	58 020 612	300 727
Braunkohlen	15 872 372	40 127	15 616 984	40 270
Eisenerze	9 299 462	33 816	8 489 231	29 612
Kupfererze	507 587	14 552	495 756	14 415
Roheisen.				
Holzkohlen-Roh-eisen	29 845	3 537	30 682	3 650
Koks-Roheisen, so-wie Roheisen aus gemischtem Brennstoff . . .	3 851 073	155 996	3 458 784	136 733
Roheisen	3 880 918	159 533	3 489 466	140 383
Eisengiesserei (2. Schmelzung) . .	703 319	113 336	672 862	109 123
Schweißseisen	1 507 092	169 734	1 290 775	144 219
Flusseisen (einschl. Tiegel-Gussstahl) . .	1 685 406	198 705	1 360 620	165 385

Mineralölausfuhr aus Amerika von Januar bis December 1886 und 1887. Zusammengestellt von dem statistischen Bureau zu Washington.

	1886	1887	1887 Werth. Doll.
	hl ¹⁾	hl	
Rohöl	289 320	305 640	5 140 737
Benzin	54 223	46 786	10 439 195
Leuchttöl	1 793 750	1 759 108	35 401 044
Schmier- und Pa- raffinöl	52 111	77 091	3 504 942
Rückstände	7 556	11 325	141 350

Der Gesammtwerth betrug für:

1886 47 016 095 \$ oder rund 199 818 000 M.
 1887 45 231 988 \$ - - 192 236 000 M.
 100 l Rohöl ergeben im Mittel 76 l Leuchtoöl, 12 l Gasolin, Benzin u. dgl., 3 l Schmieröl und 9 l Rückstand.

Bekanntmachung, betreffend die Untersuchung von Farben, Gespinnsten und Geweben auf Arsen und Zinn. Vom 10. April 1880. (Centr.-Bl. f. d. D. R. S. 131.) Auf Grund der Vorschriften im § 1 Absatz 3 und § 7 Absatz 2 des Gesetzes, betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen, vom 5. Juli 1887 (R.-G.-Bl. S. 277) bestimme ich, dass bei der Feststellung des Vorhandenseins von Arsen und Zinn in den zur Herstellung von Nahrungs- und Genussmitteln verwendeten Farben und bei der Ermittlung des Arsengehalts der unter Benutzung arsenhaltiger Beizen hergestellten Geispinnste und Gewebe nach Massgabe der beiliegenden Anleitung zu verfahren ist.

Berlin, den 10. April 1888.

Der Stellvertreter des Reichskanzlers. von Boetticher.

Anlage. Anleitung für die Untersuchung von Farben, Gespinnsten und Geweben auf Arsen und Zinn (§ 1 Abs. 3, § 7 Abs. 2 des Gesetzes, betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 5. Juli 1887.)

A. Verfahren zur Feststellung des Vorhandenseins von Arsen und Zinn in gefärbten Nahrungs- oder Genussmitteln (§ 1 des Gesetzes.)

I. Feste Körper.

1) Bei festen Nahrungs- oder Genussmitteln, welche in der Masse gefärbt sind, werden 20 g in Arbeit genommen, bei oberflächlich gefärbten wird die Farbe abgeschabt und ist soviel des Abschabsels in Arbeit zu nehmen, als einer Menge von 20 g des Nahrungs- oder Genussmittels entspricht. Nur wenn solche Mengen nicht verfügbar gemacht werden können, darf die Prüfung auch an geringeren Mengen vorgenommen werden.

2) Die Probe ist durch Reiben oder sonst in geeigneter Weise fein zu zertheilen und in einer Schale aus echtem Porzellan mit einer zu messen-

den Menge reiner Salzsäure von 1,10 bis 1,12 spec. Gewicht und soviel destillirtem Wasser zu versetzen, dass das Verhältniss der Salzsäure zum Wasser etwa wie 1 zu 3 ist. In der Regel werden 25 cc Salzsäure und 75 cc Wasser dem Zweck entsprechen.

Man setzt nun 0,5 g chlorsaures Kalium hinzu, bringt die Schale auf ein Wasserbad und fügt — sobald ihr Inhalt die Temperatur des Wasserbades angenommen hat — von 5 zu 5 Minuten weitere kleine Mengen von chlorsaurem Kalium zu, bis die Flüssigkeit hellgelb, gleichförmig und dünnflüssig geworden ist. In der Regel wird ein Zusatz von im Ganzen 2 g des Salzes dem Zweck entsprechen. Das verdampfende Wasser ist dabei von Zeit zu Zeit zu ersetzen. Wenn man den genannten Punkt erreicht hat, so fügt man nochmals 0,5 g chlorsaures Kalium hinzu und nimmt die Schale alsdann von dem Wasserbade. Nach völligem Erkalten bringt man ihren Inhalt auf ein Filter, lässt die Flüssigkeit in eine Kochflasche von etwa 400 cc völlig ablaufen und erhitzt sie auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Chlor nahezu verschwunden ist. Das Filter sammelt dem Rückstande, welcher sich in der Regel zeigt, wäscht man mit heissem Wasser gut aus, verdampft das Waschwasser im Wasserbade bis auf etwa 50 cc und vereinigt diese Flüssigkeit sammelt einem etwa darin entstandenen Niederschlage mit dem Hauptfiltrate. Man beachte, dass die Gesammtmenge der Flüssigkeit mindestens das Sechsfaache der angewendeten Salzsäure betragen muss. Wenn z. B. 25 cc Salzsäure verwendet wurden, so muss das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat mindestens 150, besser 200 bis 250 cc betragen.

3) Man leitet nun durch die auf 60 bis 80° C. erwärmte und auf dieser Temperatur erhaltene Flüssigkeit 3 Stunden lang einen langsamem Strom von reinem, gewaschenem Schwefelwasserstoffgas, lässt hierauf die Flüssigkeit unter fortwährendem Einleiten des Gases erkalten und stellt die dieselben enthaltende Kochflasche, mit Filtrirpapier leicht bedeckt, mindestens 12 Stunden an einen mässig warmen Ort.

4) Ist ein Niederschlag entstanden, so ist der selbe auf ein Filter zu bringen, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser auszuwaschen und dann in noch feuchtem Zustande mit mässig gelbem Schwefelammonium zu behandeln, welches vorher mit etwas ammoniakalischem Wasser verdünnt worden ist. In der Regel werden 4 cc Schwefelammonium, 2 cc Ammoniakflüssigkeit von etwa 0,96 spec. Gewicht und 15 cc Wasser dem Zweck entsprechen. Den bei der Behandlung mit Schwefelammonium verbleibenden Rückstand wäscht man mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus und verdampft das Filtrat und das Waschwasser in einem tiefen Porzellanschälchen von etwa 6 cm Durchmesser bei gelinder Wärme bis zur Trockne. Das nach der Verdampfung Zurückbleibende übergiesst man, unter Bedeckung der Schale mit einem Uhrglase, mit etwa 3 cc rother, rauchender Salpetersäure und dampft dieselbe bei gelinder Wärme behutsam ab. Erhält man hierbei einen im feuchten Zustande gelb erscheinenden Rückstand, so schreitet man zu der sogleich zu beschreibenden Behandlung. Ist der Rückstand dagegen dunkel, so muss er von

¹⁾ 1 Fass = 42 Gallons = 159 l.

Neuem so lange der Einwirkung von rother, rauchender Salpetersäure ausgesetzt werden, bis er in feuchtem Zustande gelb erscheint.

5) Man versetzt den noch feuchten Rückstand mit fein zerriebenem kohlensaurem Natrium, bis die Masse stark alkalisch reagirt, fügt 2 g eines Gemenges von 3 Theilen kohlensaurem mit 1 Theil salpetersaurem Natrium hinzu und mischt unter Zusatz von etwas Wasser, so dass eine gleichartige, breiige Masse entsteht. Die Masse wird in dem Schälchen getrocknet und vorsichtig bis zum Sintern oder beginnenden Schmelzen erhitzt. Eine weitergehende Steigerung der Temperatur ist zu vermeiden. Man erhält so eine farblose oder weisse Masse. Sollte dies ausnahmsweise nicht der Fall sein, so fügt man noch etwas salpetersaures Natrium hinzu, bis der Zweck erreicht ist.¹⁾

6) Die Schmelze weicht man in gelinder Wärme mit Wasser auf und filtrirt durch ein nasses Filter. Ist Zinn zugegen, so befindet sich dieses nun im Rückstande auf dem Filter in Gestalt weissen Zinnoxyds, während das Arsen als arsensaures Natrium im Filtrat erhalten ist. Wenn ein Rückstand auf dem Filter verblieben ist, so muss berücksichtigt werden, dass auch in das Filtrat kleine Mengen Zinn übergegangen sein können. Man wäscht den Rückstand einmal mit kaltem Wasser, dann dreimal mit einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und Alkohol aus, dampft die Waschflüssigkeit so weit ein, dass das mit dieser vereinigte Filtrat etwa 10 cc beträgt, und fügt verdünnte Salpetersäure tropfenweise hinzu, bis die Flüssigkeit eben sauer reagirt. Sollte hierbei ein geringer Niederschlag von Zinnoxydhydrat entstehen, so filtrirt man denselben ab und wäscht ihn wie oben angegeben aus. Wegen der weiteren Behandlung zum Nachweise des Zinns vergleiche No. 10.

7) Zum Nachweise des Arsens wird dasselbe zunächst in arsenmolybdänsaures Ammonium übergeführt. Zu diesem Zwecke vermischt man die nach obiger Vorschrift mit Salpetersäure angesäuerte, durch Erwärmung von Kohlensäure und salpetriger Säure befreite, darauf wieder abgekühlte, klare (nöthigenfalls filtrirte) Lösung, welche etwa 15 cc betragen wird, in einem Kochfläschen mit etwa gleichem Raumtheile einer Auflösung von molybdänsaurem Ammonium in Salpetersäure²⁾ und lässt zunächst 3 Stunden ohne Erwärmung stehen. Enthielte nämlich die Flüssigkeit in Folge mangelhaften Auswaschens des Schwefelwasserstoff-Niederschlages etwas Phosphorsäure, so würde sich diese als phosphormolybdänsaures Ammonium abscheiden, während bei richtiger Ausführung der Operationen ein Niederschlag nicht entsteht.

8) Die klare bzw. filtrirte Flüssigkeit erwärmt

¹⁾ Sollte die Schmelze trotzdem schwarz bleiben, so röhrt dies in der Regel von einer geringen Menge Kupfer her, da Schwefelkupfer in Schwefelammonium nicht ganz unlöslich ist.

²⁾ Die oben bezeichnete Flüssigkeit wird erhalten, indem man 1 Theil Molybdänsäure in 4 Theilen Ammoniak von etwa 0,96 spec. Gewicht löst und die Lösung in 15 Theile Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht giesst. Man lässt die Flüssigkeit dann einige Tage in mässiger Wärme stehen und zieht sie, wenn nöthig, klar ab.

man auf dem Wasserbade, bis sie etwa 5 Minuten lang die Temperatur des Wasserbades angenommen hat.³⁾ Ist Arsen vorhanden, so entsteht ein gelber Niederschlag von arsenmolybdänsaurem Ammonium, neben welchem sich meist auch weisse Molybdänsäure ausscheidet. Man giesst die Flüssigkeit nach einstündigem Stehen durch ein Filterchen von dem der Hauptsache nach in der kleinen Kochflasche verbleibenden Niederschläge ab, wäscht diesen zweimal mit kleinen Mengen einer Mischung von 100 Theilen Molybdänlösung, 20 Theilen Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht und 80 Theilen Wasser aus, löst ihn dann unter Erwärmung in 2 bis 4 cc wässriger Ammonflüssigkeit von etwa 0,96 spec. Gewicht, fügt etwa 4 cc Wasser hinzu, giesst, wenn erforderlich, nochmals durch das Filterchen, setzt $\frac{1}{4}$ Raumtheil Alkohol und dann 2 Tropfen Chlor-magnesium - Chlorammonium - Lösung hinzu. Das Arsen scheidet sich sogleich oder beim Stehen in der Kälte als weisses, mehr oder weniger kristallinisches arsensaures Ammonium-Magnesium ab, welches abzufiltriren und mit einer möglichst geringen Menge einer Mischung von 1 Theil Ammoniak, 2 Theilen Wasser und 1 Theil Alkohol auszuwaschen ist.

9) Man löst alsdann den Niederschlag in einer möglichst kleinen Menge verdünnter Salpetersäure, verdampft die Lösung bis auf einen ganz kleinen Rest und bringt einen Tropfen auf ein Porzellanschälchen, einen anderen auf ein Objektglas. Zu ersterem fügt man einen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Silber, dann vom Rande aus einen Tropfen wässriger Ammonflüssigkeit von 0,96 spec. Gewicht; ist Arsen vorhanden, so muss sich in der Berührungszone ein rothbrauner Streifen von arsensaurem Silber bilden. Den Tropfen auf dem Objektglase macht man mit einer möglichst kleinen Menge wässriger Ammonflüssigkeit alkalisch; ist Arsen vorhanden, so entsteht sogleich oder sehr bald ein Niederschlag von arsensaurem Ammon-magnesium, der, unter dem Mikroskop betrachtet, sich als aus spießigen Kryställchen bestehend erweist.

10) Zum Nachweise des Zinns ist das, oder sind die das Zinnoxyd enthaltenden Filterchen zu trocknen, in einem Porzellantiegelchen einzuschern und demnächst zu wägen⁴⁾. Nur wenn der Rückstand (nach Abzug der Filterasche) mehr als 2 mg beträgt, ist eine weitere Untersuchung auf Zinn vorzunehmen. In diesem Falle bringt man den Rückstand in ein Porzellanschiffchen, schiebt dieses in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase, welche vorn zu einer langen Spalte mit feiner Öffnung ausgezogen ist, und erhitzt in einem Strom reinen, trocknen Wasserstoffgases bei allmählich gesteigerter Temperatur, bis kein Wasser mehr auftritt, bis somit alles Zinkoxyd reduziert ist. Man

³⁾ Am sichersten ist es, das Erhitzen so lange fortzusetzen, bis sich Molybdänsäure auszuscheiden beginnt.

⁴⁾ Sollte der Rückstand in Folge eines Gehaltes an Kupferoxyd schwarz sein, so erwärmt man ihn mit Salpetersäure, verdampft im Wasserbad zur Trockne, setzt einen Tropfen Salpetersäure und etwas Wasser zu, filtrirt, wäscht aus, glüht und wägt erst dann.

lässt im Wasserstoffstrom erkalten, nimmt das Schiffchen aus der Röhre, neigt es ein wenig, bringt wenige Tropfen Salzsäure von 1,10 bis 1,12 spec. Gew. in den unteren Theil desselben, schiebt es wieder in die Röhre, leitet einen langsamem Strom Wasserstoff durch dieselbe, neigt sie so, dass die Salzsäure im Schiffchen mit dem reduzierten Zinn in Berührung kommt, und erhitzt ein wenig. Es löst sich dann das Zinn unter Entbindung von etwas Wasserstoff in der Salzsäure zu Zinnchlorür. Man lässt im Wasserstoffstrom erkalten, nimmt das Schiffchen aus der Röhre, bringt nöthigenfalls noch einige Tropfen einer Mischung von 3 Theilen Wasser und 1 Theil Salzsäure hinzu und prüft Tropfen der erhaltenen Lösung auf Zinn mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid und Schwefelwasserstoff, und zwar mit letzterem vor und nach Zusatz einer geringen Menge Bromsalzsäure oder Chlorwasser.

Bleibt beim Behandeln des Schiffchen-Inhalts ein schwarzer Rückstand, der in Salzsäure unlöslich ist, so kann derselbe Antimon sein.

II. Flüssigkeiten, Fruchtgelées u. dgl.

11) Von Flüssigkeiten, Fruchtgelées und dergleichen ist eine solche Menge abzuwegen, dass die darin enthaltene Trockensubstanz etwa 20 g beträgt, also z. B. von Himbeersyrup etwa 30 g, von Johannisbeergelée etwa 35 g, von Rothwein, Essig oder dergleichen etwa 800 bis 1000 g. Nur wenn solche Mengen nicht verfügbar gemacht werden können, darf die Prüfung auch an einer geringeren Menge vorgenommen werden.

12) Fruchtsäfte, Gelées und dergleichen werden genau nach Abschnitt I mit Salzsäure, chlorsaurem Kalium u. s. w. behandelt; dünne, nichtsauer reagirende Flüssigkeiten concentrirt man durch Abdampfen bis auf einen kleinen Rest und behandelt diesen nach Abschnitt I mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium u. s. w.; dünne, sauer reagirende Flüssigkeiten aber destillirt man bis auf einen geringen Rückstand ab und behandelt diesen nach Abschnitt I mit Salzsäure, chlorsaurem Kalium u. s. w. — In das Destillat leitet man nach Zusatz von etwas Salzsäure ebenfalls Schwefelwasserstoff und vereinigt einen etwa entstehenden Niederschlag mit dem nach No. 3 zu erhaltenden.

B. Verfahren zur Feststellung des Arsengehalts in Gespinnsten oder Geweben (§ 7 des Gesetzes).

13) ⁵⁾ Man zieht 30 g des zu untersuchenden

⁵⁾ Es bleibt dem Untersuchenden unbenommen,

Gespinnstes oder Gewebes, nachdem man dasselbe zerschnitten hat, drei bis vier Stunden lang mit destillirtem Wasser bei 70 bis 80° C. aus, filtrirt die Flüssigkeit, wäscht den Rückstand aus, dampft Filtrat und Waschwasser bis auf etwa 25 cc ein, lässt erkalten, fügt 5 cc reine concentrirte Schwefelsäure hinzu und prüft die Flüssigkeit im Marsh'schen unter Anwendung arsenfreien Zinks auf Arsen.

Wird ein Arsenpiegel erhalten, so war Arsen in wasserlöslicher Form in dem Gespinnste oder Gewebe vorhanden.

14) Ist der Versuch unter Nr. 13 negativ ausgefallen, so sind weitere 10 g des Stoffes anzuwenden und dem Flächeninhalt nach zu bestimmen. Bei Gespinnsten ist der Flächeninhalt durch Vergleichung mit einem Gewebe zu ermitteln, welches aus einem gleichartigen Gespinnste derselben Fadestärke hergestellt ist.

15) Wenn die nach Nr. 13 und 14 erforderlichen Mengen des Gespinnstes oder Gewebes nicht verfügbar gemacht werden können, dürfen die Untersuchungen an geringeren Mengen, sowie im Fall der Nr. 14 auch an einem Theile des nach Nr. 13 untersuchten, mit Wasser ausgezogenen, wieder getrockneten Stoffes vorgenommen werden.

16) Das Gespinnst oder Gewebe ist in kleine Stücke zu zerscheiden, welche in eine tubulirte Retorte aus Kaliglas von etwa 400 cc Inhalt zu bringen und mit 100 cc reiner Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht zu übergießen sind. Der Hals der Retorte sei ausgezogen und in stumpfem Winkel gebogen. Man stellt dieselbe so, dass der an den Bauch stossende Theil des Halses schief aufwärts, der andere Theil etwas schräg abwärts gerichtet ist. Letzteren schiebt man in die Kühlrohre eines Liebig'schen Kühlapparates und schliesst die Berührungsstelle mit einem Stück Kautschukschlauch. Die Kühlrohre führt man luftdicht in eine tubulirte Vorlage von etwa 500 cc Inhalt. Die Vorlage wird mit etwa 200 cc Wasser beschickt, und, um sie abzukühlen, in eine mit kaltem Wasser gefüllte Schale eingetaucht. Den Tubus der Vorlage verbindet man in geeigneter Weise mit einer mit Wasser beschickten Pélidot'schen Röhre.

[Schluss folgt.]

vorweg mit dem Marsh'schen Apparate an einer genügend grossen Probe festzustellen, ob überhaupt Arsen in dem Gespinnste oder Gewebe vorhanden ist. Bei negativem Ausfalle eines solchen Versuchs bedarf es nicht der weiteren Prüfungen nach Nr. 13 u. s. w., 16 u. s. w.

Angelegenheiten der Deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie.

Zum Eintritt haben sich gemeldet:

Dr. Ehrenfried Corleis, Chemiker an der Gussstahlfabrik, Essen a. d. Ruhr.

Dr. Kaysser, Inhaber eines Laboratoriums, Dortmund.

W. Mielcke, Assistent a. d. landw. Versuchsstation, Bonn.

Karl Reinecke, Director der Hannoversch. Kunstdüngerfabrik in Linden.

Dr. F. E. Scheele, Techn. Director d. Anglo-Continente Guano-Werke, Emmerich a. Rh.

Dr. Karl Stammer, Chemiker, Braunschweig.

Albert Ungerer, Fabrikdirector, Passau.

M. B. Vogel, Fabrik chem. Produkte, Leipzig-Lindenau.

Der Vorstand: **Schmitt**,
Wiesbaden.