

einwirkt. Ein Gemisch von 100 k schwefelsaurem m-Toluyldiamin mit 200 k Alkohol von 50 Proc. und 25 k Benzaldehyd wird z. B. einige Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Das Salz des m-Toluyldiamins löst sich nach und nach auf, und es scheidet sich schwefelsaures Tetraamidoditolylphenylmethan als sandiges Krystallpulver ab. Letzteres Salz hat die Zusammensetzung  $C_{21}H_{24}N_4 \cdot 2H_2SO_4$  und kann direct für die Darstellung des Hydrodiamidodimethylphenylacridins benutzt werden. Zu diesem Zwecke werden 100 k schwefelsaures Tetraamidoditolylphenylmethan in 360 k Salzsäure von 16,5 Proc. gelöst und mehrere Stunden im Druckkessel auf  $160^\circ$  erhitzt. Die erhaltene Hydrobase wird in oben angegebener Weise weiter verarbeitet.

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Tetraamidderivaten des Triphenylmethans und seiner Homologen durch Einwirkung von Benzaldehyd auf die neutralen Salze der im Haupt-Patente im Anspruch 1. aufgezählten aromatischen Metadiamine.

### Brennstoffe.

Den Feuchtigkeitsgehalt der Grubenwetter bestimmte R. Nasse (Z. Bergh. 1888 S. 179); er zeigt, dass die eingeführte Frischluft in Folge der Erwärmung stark austrocknend wirkt.

Schlagwetter untersuchte B. Franke (J. pr. Ch. 37 S. 113) nach einem mangelhaften Verfahren. Auffallend ist auch die Art und Weise, wie derselbe aus einem Gasgemenge die Kohlensäure nach unten, das Methan nach oben wandern lässt.

Zur Herstellung von Wassergas sind nach Quaglio (Verh. Gew. Sitzungsber. 1888 S. 123) zur Zeit 24 Generatoren im Betriebe (vgl. Jahresb. 1888 S. 174).

Erdöl aus Argentinien enthält nach C. Engler und G. Otten (Dingl. 268 S. 375) Cumol, was in so fern von Bedeutung ist, als die Anwesenheit aromatischer Kohlenwasserstoffe auf die Mitwirkung höherer Temperaturgrade bei der Bildung des Erdöles schliessen lässt.

Zur Bildung des Erdöles gibt C. Engler (Ber. deutsch. G. 1888 S. 1816; Sonderabdr.) werthvolle Beiträge. H. Hoefer<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Hoefer in Bolley's Technologie „Die Mineralölindustrie“ von H. Hoefer und F. Fischer, I. Lieferung, S. 101.

kommt aus geologischen Gründen zu dem Schluss, dass das Erdöl thierischen Ursprungs sein müsse und dass zu seiner Bildung die Thierreste früherer geologischer Epochen, insbesondere also Fische, Saurier, Korallenthier, Tintenfische, Muscheln und andere Weichthiere beigetragen haben. Engler hat nun Versuche über die Zersetzung thierischer Fette unter starkem Überdruck ausgeführt.

Krey, Director der Fabriken der Riebeck'schen Montanwerke zu Webau, hatte die Freundlichkeit es zu gestatten, dass diese Versuche mittels des ihm patentirten Apparates, der die Destillation unter einem Drucke von bis zu 10 Atmosphären ermöglicht, ausgeführt wurden.

In dem Apparat (D.R.P. No. 37 728; Jahresb. 1886, 1100) wurden 492 k braun-blanker nordamerikanischer Fischthran (vom Menhaden-Fisch, *Clupea tyronn.*, an der Westküste Nordamerika's gefangen) von 0,930 spec. G. der Destillation unterworfen. Unter einem Anfangsdruck von etwa 10 Atm., der aber allmählich auf 4 Atm. sank, und einer Temperatur von anfänglich  $320^\circ$ , gegen Ende etwas über  $400^\circ$ , ging neben brennbaren Gasen ein Destillat über, welches sich in eine untere wässrige und eine obere ölige Schicht schied. Letztere wurde in Fractionen aufgefangen und davon diejenigen, welche bei der Vorprüfung noch erhebliche Mengen von ungesättigten Fetten bez. Fettsäuren aufwiesen (im Ganzen 217 k des Destillates), einer nochmaligen Druckdestillation unterworfen. Es wurden im Ganzen 299 k öliges Destillat erhalten, was einer Ausbeute von rund 60 Proc. entspricht. An wässrigem Destillat wurden etwa 20 k aufgefangen, doch liess sich nicht vermeiden, dass mit dem zeitweise sehr kräftigen Gasstrom erhebliche Mengen Wasserdampfs und leichtsiedender Öle mitfortgerissen wurden. Immerhin war die Kühlung so gut, dass das Öl nach oberflächlicher Reinigung schon bei  $34^\circ$  zu sieden begann.

Das Rohöldestillat ist von bräunlicher Farbe, in dünneren Schichten durchsichtig, von stark grüner Fluorescenz und riecht nicht unangenehm; der stechende Geruch des Acroléins fehlt. Spec. G. 0,8105. Beim Durchschütteln gibt es ab:

an Wasser . . . . .	0,4 Vol.-Proc.
- Kalilauge . . . . .	4,8 - -
- Engl. Schwefelsäure . . . . .	20,8 - -
- Gemisch v. gewöhnl. und rauchender Schwefelsäure . . . . .	9,6 - -

Eine fractionirte Destillation von 100 cc = 81 g des Rohöles ergab an Hauptfractionen:

	unter 150°	150 – 300°	über 300°
Volum.-Proc.	29,5	57,5	13
Gew.-Proc.	25,9	58,0	16,1
Spec.Gew.	0,712	0,817	—

Zunächst wurde der unterhalb 150° siedende Theil einer näheren Untersuchung unterworfen. Behufs Reinigung behandelte man nacheinander und jeweils wiederholt mit concentrirter Schwefelsäure, dann einer Mischung von 2 Th. gewöhnlicher und 1 Th. rauchender Schwefelsäure, zuletzt mit Natronlauge und mit Wasser. Es verschwanden durch Ausschütteln mit Schwefelsäure 37 Vol.-Proc., was, da die unter 150° siedenden Fettsäuren sich vorwiegend im wässerigen Destillate finden müssen, einen ungefähren Anhaltspunkt für das Mengenverhältniss der in dieser Ölfraction enthaltenen gesättigten Kohlenwasserstoffe abgibt. Folgende Verbindungen wurden bis jetzt isolirt.

Normales Pentan mit dem Siedepunkt 36 bis 38°, normales Hexan, Siedepunkt 68 bis 70°, Heptan, Siedepunkt 97 bis 99°, Octan und Nonan. Es unterliegt ausserdem keinem Zweifel, dass auch Kohlenwasserstoffe der secundären Reihe vertreten sind, kurz, dass wir es hier ganz mit dem Material zu thun haben, welches von Schorlemmer als das „unentwirrbare Gemisch“ der Kohlenwasserstoffe des Erdöles bezeichnet wird.

Da der Fischthran ein Gemisch von Triglyceriden hauptsächlich der Ölsäure, ausserdem noch der Palmitinsäure, der Stearinsäure und kohlenstoffärmerer Fettsäuren ist, musste es von Interesse sein, das Verhalten der einzelnen Glyceride in reinem Zustande unter gleichen Bedingungen kennen zu lernen. Es wurde deshalb vorerst Triolöin und Tristearin einer Druckdestillation in kleinem Maassstabe unterworfen. Die Glyceride waren aus reiner Ölsäure bez. Stearinsäure mit reinem Glycerin nach dem Berthelot'schen Verfahren künstlich dargestellt und gereinigt.

Triolöin gibt neben Wasser ein leichtflüssiges, öliges Product, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur Gase entwickelt, bei etwa 30° deutlich zu sieden beginnt und rund 50 Gew.-Proc. unter 300° siedender Theile enthält. Der Destillationsrückstand ergibt bei wiederholter Behandlung im zugeschmolzenen Rohr neuerdings leichtflüchtigere Öle, so dass man das Triolöin durch wiederholte Behandlung nahezu vollständig in Producte der trockenen Destillation umwandeln kann.

Tristearin, in gleicher Weise behandelt, gibt etwa 60 Proc. unter 300° siedender Öle. Erhitzt man die freien Fettsäuren auf 350°, so erhält man bei der Ölsäure sehr

bald neben Wasser ganz ähnliche leichte Kohlenwasserstofföle wie bei Olöin und Thran, und fast die gleichen Resultate ergibt die Erhitzung der Stearinsäure.

Wie verschieden das Verhalten des zu den obigen Versuchen benutzten Thrans beim Erhitzen auf niedrigere Temperatur ist, zeigte eine Destillation desselben im luftverdünnten Raum. Der Thran destillirt zu  $\frac{4}{5}$  seines Gewichtes über, unter Entwicklung brennbarer Gase und das Destillat erstarrt zu einer hellgelben butterartigen Masse, welche nur etwa 10 Proc. Kohlenwasserstoffe enthält, im Übrigen noch vollständig verseifbar ist; Wasser tritt in nur äusserst geringen Mengen auf.

Durch das beobachtete Verhalten thierischen Fettes beim Erhitzen unter Druck auf nicht allzuhohe Temperatur und insbesondere durch das überraschende Resultat, dabei 60 Proc. vom Gewicht des Fettes an Rohöl zu erhalten, welches zu mehr als  $\frac{9}{10}$  aus Kohlenwasserstoffen besteht, scheint eine neue Stütze für die Richtigkeit der Theorie über die Bildung des Erdöles aus thierischen Resten gefunden zu sein.

Wie Fischthran durch Erhitzen auf 350° in geschlossener Röhre, und zwar ohne eine zur Condensation der gebildeten Öle dienende Verlängerung, grösstentheils in Kohlenwasserstofföle, Wasser und Nebenproducte zerfällt, so mag die Thiersubstanz früherer geologischer Epochen, von undurchlässigen Schichtungen umgeben, in geschlossenem Behälter jenem erhöhten Druck unterlegen haben. Angesichts der über Petroleumlagern abgelagerten Sedimentärschichten fehlt es uns nicht an positiven Anhaltspunkten für einen solchen Druck, worauf auch schon Hoefer hinweist. Die mit Erdöl angefüllten Orthoceratitenkammern bei Packenham sind solche Behälter in kleinem Maassstabe. Es erscheint auch nicht ausgeschlossen, dass in einzelnen Fällen noch der Druck des über den Schichtungen stehenden Meerwassers mitgewirkt hat, wofür die von Fraas beobachteten Korallenbänke von Djebel-Zeit mit ihren Ausschwitzungen von Erdöl einen Anhaltspunkt darzubieten scheinen.

Das Fehlen einer Reihe von chemischen Verbindungen, welche wie z. B. Acrolöin, Allylverbindungen, Fettsäuren mit niederem Kohlenstoffgehalt als Producte der Fettzersetzung anscheinend vorhanden sein müssten, kann nicht Wunder nehmen, wenn man in Rücksicht zieht, dass schon bei Jahrtausende langer Berührung des Erdöles mit Wasser jene in Wasser löslichen Stoffe längst ausgelaugt sein müssen, abgesehen davon, dass das Glycerin sehr wohl schon vor der Um-

wandlung in Erdöl abgespalten und fortgeführt worden sein kann. Eine Untersuchung von rohem Erdöl in dieser Richtung von zweifellos primärer Fundstätte wäre von höchstem Interesse.

Auffällig dagegen scheint auf den ersten Blick das angebliche Fehlen des Stickstoffs in den Erdölen. Dieses Fehlen wäre aber, wenn auch nicht ganz in gleichem Grade, so aber immerhin doch auch als auffällig zu bezeichnen, wenn das Erdöl aus Pflanzenresten entstanden sein sollte, denn wenn diese letzteren auch erheblich weniger Stickstoff enthalten, so wissen wir doch, dass in den Producten ihrer trocknen Destillation nicht unerhebliche Mengen Stickstoff-Verbindungen enthalten sind. Abgesehen von den im eigentlichen Theer enthaltenen Basen, stammt ja doch fast der gesammte Stickstoff unseres Ammoniaks und seiner Salze aus Kohlen, also aus solchen Pflanzenresten. Aber der Stickstoff kann durchaus nicht als sämtlichen Erdölen fehlend aufgeführt werden, er ist vielmehr in einer Reihe solcher Öle nachgewiesen worden. Wenn auch in der chemischen Natur der die Thierstoffe und die Pflanzenstoffe zusammensetzenden chemischen Verbindungen ein ganz scharfer genereller Unterschied nicht besteht, die Pflanzen z. B. ebensoviel stickstoffhaltige Stoffe, Fette u. s. w. als für ihr Leben und für ihre Fortpflanzung wesentliche Bestandtheile führen, wie die Thiere, so ist doch klar, dass es sich bei den organischen Stoffen der Thierwelt viel mehr um die Anwesenheit zweier gewissermassen gegensätzlicher Stoffe handelt, als bei den Pflanzen; denn während diese ihrer Hauptmasse nach eine gewisse Einheitlichkeit zeigen, bestehen jene ihrer Hauptmasse nach aus concurrirenden Theilen stickstoffhaltiger Muskelsubstanz und stickstofffreiem Fett, zumal die hier in erster Reihe in Betracht kommenden Seethiere. Die Dauerhaftigkeit dieser beiden Stoffe ist aber eine völlig verschiedene; die stickstoffhaltigen Stoffe unterliegen rasch der Fäulniss und dem Zerfall, die Fette nicht. Es ist gewiss nicht unberechtigt anzunehmen, dass bei den angehäuften Thierleichen der Vorwelt die Zersetzung jeweils in zwei Hauptphasen vor sich ging: dass zuerst die stickstoffhaltigen Stoffe zerfielen, der Stickstoff dabei sich als solcher oder in Gestalt von Ammoniak und seinen Verbindungen verflüchtigte oder auch noch durch Wasser weggeführt wurde, dass also das Fett zurückblieb und erst in späterer Zeit durch Druck und Wärme, vielleicht auch durch ersteren im Wesentlichen allein, seine Umwandlung in Erdöl erfuhr. Die Bildung von sog. „Adi-

pocire“ oder Fettwachs, welches im Wesentlichen aus Fettsäuren besteht, zeigt die Dauerhaftigkeit thierischer Fette, gleichgültig, ob das Glycerin schon abgespalten ist oder nicht.

Denken wir uns nun Sedimentärgestein von solchen Fettmassen, den Resten verfaulter Thierleiber, durchsetzt und sie nachträglich unter starken Druck, bez. auch noch in Wärme gebracht, so ist damit eine Erklärung der Bildung des Erdöles gegeben. Möglich, dass das Ammoniak des Erdöles von Siary und das Ammoniumcarbonat der Erdgasquellen von Pittsburg ausnahmsweise erhalten gebliebene Reste der Stickstoffsubstanz vorweltlicher Thiere sind; eine nothwendige Folge der Bildung aus Thierresten ist ein Stickstoffgehalt des Erdöles jedenfalls nicht.

Mit der Theorie der Bildung des Erdöles aus organischen Stoffen nicht in Einklang hat man bisher bringen können das Fehlen kohliger Reste in dem Erdöl selbst oder doch in genetischer Beziehung damit. Dieser Umstand spricht jedoch ungleich mehr zu Ungunsten der Bildung aus pflanzlichen als der aus thierischen Substanzen. Nehmen wir die Cellulose ( $C_6 H_{10} O_5$ ) als Repräsentanten der ersteren an, so haben wir darin 44,4 Proc. Kohlenstoff, 6,2 Proc. Wasserstoff und 49,4 Proc. Sauerstoff. Lassen wir von diesen Elementarstoffen auch nur einen kleinen Theil unter Bildung von Wasser zusammentreten, so hinterbleibt ein Rest, der so arm an Wasserstoff und so reich an Kohlenstoff ist, dass ohne Kohlenstoffausscheidung an eine Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffe oder auch nur der Reihe  $C_n H_{2n}$  nicht mehr zu denken ist. Aus allgemeinen Gründen aber ist es wahrscheinlich, dass je höher der Druck und je niedriger entsprechend die Temperatur, um so mehr Wasser und um so weniger Kohlensäure bei der Dissociation gebildet werden. Je mehr Wasser aber aus der Holzsubstanz ausgetrieben wird, um so mehr Kohle muss nothwendigerweise zurückbleiben. Dass trotzdem aus Cellulose Kohlenwasserstoffe sich bilden können, bleibt damit selbstverständlich unbestritten, nur halte ich es für ausgeschlossen, dass sie entstehen, ohne dass kohlige oder kohlenstoffreiche Reste hinterbleiben.

Ganz anders bei den Thierfetten oder den durch Glycerinabspaltung daraus entstandenen Fettsäuren. Es enthalten:

	Tri- stearin	Tripal- mitin	Triolein	Stearin- säure	Palmi- tinsäure	Ölsäure
C	76,6	75,9	77,4	76,1	75,0	76,6
H	12,4	12,2	11,8	12,7	12,5	12,1
O	11,0	11,9	10,8	11,2	12,5	11,3

Auch der Thran hält sich in seiner

Elementarzusammensetzung ungefähr innerhalb obiger Grenzen. Scheidet man aus diesen Fetten bez. besser den Fettsäuren den gesammten Sauerstoff mit dem dazu nöthigen Wasserstoff als Wasser, so hinterbleiben Kohlenstoff und Wasserstoff immer noch in einem Verhältniss (rund 87 Proc. Kohlenstoff und 13 Proc. Wasserstoff), welches der Gesamttzusammensetzung unserer rohen Erdöle auffallend nahe steht.

Aus diesen Betrachtungen erklärt sich nun aber auch, weshalb wir in Verbindung mit den Erdöllagern keine kohligen Reste wahrnehmen. Die Zersetzung der Fette bez. der Fettsäure unter sehr hohem Druck erfolgt eben ohne die Bildung solcher Rückstände; wobei an die Wahrnehmung erinnert sei, dass die Umwandlung von Fettstoffen im zugeschmolzenen Glasrohr unter Druck oftmals vor sich ging, ohne dass eine irgend erhebliche Bildung von kohligen Rückständen stattfand.

Erdöl von Seefeld. M. v. Isser (Bergh. J. 1888 S. \*1) beschreibt eingehend die Bitumenschätze von Seefeld, nordwestlich von Innsbruck. Die Ölsteinschichten enthalten etwa 20 Proc. Bitumen, welches aus schweren und leichten Ölen besteht. Dieselben werden schon seit d. J. 800 in kleinen Mengen gewonnen und unter der Bezeichnung „Thürsenöl“ als Heilmittel verwendet.

Zur Gewinnung desselben wurde auf einem Herdgestell eine etwa 0,75 m weite und 0,3 m tiefe Grube mit Thon ausge-

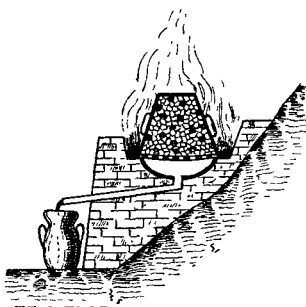


Fig. 160.

schlagen und vom Boden derselben eine Rinne nach Aussen geführt. Über diese Grube wurde ein etwa 1 m hoher Thontiegel, welcher mit dem zerschlagenen Ölstein gefüllt und mit einer gelochten Eisenplatte bedeckt war, gestülpt und dann rundherum mit Thon gedichtet. Nun wurde ein Kohlenfeuer um den Tiegel unterhalten, so dass das Öl durch das Rohr abfloss. Neuerdings verbindet man meist 6 grössere Tiegel durch ein gemeinschaftliches Abflussrohr.

Durch dieses mangelhafte Verfahren wer-

den aus dem verarbeiteten Gestein nur etwa 1,25 Proc. Rohöl gewonnen.

Die neu errichtete Maximilianhütte hat zwei Schweißöfen mit je 4 eisernen Retorten, welche je 25 hk Ölstein als Einsatz erhalten. Das Ausbringen beträgt 12 Proc. Rohöl. Das aus stehenden Destillirkesseln abgetriebene Steinöl wird in Hamburg auf Ichthyol verarbeitet (vgl. Jahresb. 1886 S. 467).

Das mechanische Äquivalent der Wärme bestimmte Dieterici (Ann. Phys. 33 S. 417) auf elektrischem Wege zu  $426,36 \pm 0,17$  elektr. E. — Aus dem spec. Vol. der gesättigten Dämpfe berechnet A. Perot (Ann. chim. phys. 13 S. 145) das mechanische Wärmeäquivalent zu  $424,63 \pm 0,34$  Meterkilogramm.

### Hüttenwesen.

**Kohlenstoffbestimmung.** Zum Abfiltriren von Kohlenstoff, welcher in einem Porzellanrohr verbrannt werden soll, verwendet Th. M. Drown (Chem. N. 57 S. 223) Trichter, bei denen der äussere Durchmesser der Trichterröhren etwas kleiner als der innere Durchmesser der Verbrennungsröhren ist; beträgt der letztere z. B. 15 mm, so ist der erstere 12 mm. Der Trichter wird mit Asbest gefüllt. Zur Unterstützung desselben dient ein Platin- oder Kupferdraht, dessen eines Ende zu einer flachen Spirale gewunden ist, welche eben in den Trichterhals hineinpasst, während das andere Ende grade durch die Röhre hindurchgeht und aus der unteren Öffnung hervorragt. Man verbindet den Trichter mit der Luftpumpe, vertheilt den zerpfückten Asbest in Wasser und füllt den Trichter  $\frac{1}{4}$  mit Asbest an; dann filtrirt man die Kohlenstoff enthaltende Lösung. Ist keine Pumpe vorhanden, so füllt man den Trichter  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{2}{3}$  mit losem Asbest an. Vermöge der weiten Röhre geht die Filtration rasch von statten. Sobald der Kohlenstoff abfiltrirt und ausgewaschen ist, trocknet man und entfernt den Draht, indem man denselben an dem hervorstehenden Ende aus der Röhre hervorzieht, steckt diese in die Verbrennungsröhre und bringt den Trichterinhalt mit Hülfe eines Glasstabes in dieselbe. An den Wandungen haftenbleibende Theile schiebt man mit einigen losen Asbeststopfen nach.

Zur Gesamtkohlenstoffbestimmung in Eisen, Stahl u. dgl. mit Hülfe von saurer Kupferchloridlösung lässt Drown 100 bis 150 cc einer fast gesättigten Lösung von Ammonium-Kupferchlorid Tropfen auf Tropfen über die Eisenspäne fliessen, welche sich

auf dem Asbest in dem Trichter befinden, wodurch alles Eisen aufgelöst und entfernt wird. Der in dem Asbest verbleibende Rückstand, welcher allen Kohlenstoff enthält, wird mit etwas Salzsäure gewaschen, getrocknet und in der eben beschriebenen Weise in die Verbrennungsröhre gebracht.

-e.

Zur Bestimmung des Mangans in Eisen empfiehlt A. Friedmann (Stahleisen 1888 S. 315) die Chloraufschliessung. Fig. 161

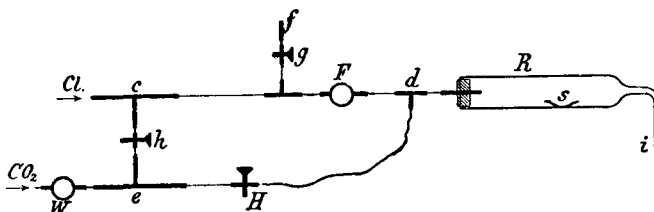


Fig. 161.

zeigt die Anordnung der Glashähne  $g$   $h$   $H$ , der Dreiwegstücke  $c$   $d$   $e$  und der Waschflaschen  $F$  und  $W$ ; letztere enthalten Schwefelsäure und sind durch Drehung des oberen Theiles  $a$  (Fig. 162) völlig absperrbar. Das 15mm weite Verbrennungsröhr  $R$  wird in einem Verbrennungsofen oder, nach dem Einwickeln in Drahtnetz, durch einen Reihenbrenner erhitzt. Die Rohrenden  $F$  und  $i$  münden in Kalkmilch. Das Chlor wird aus Chlorkalkwürfel von Trommsdorff in Erfurt erzeugt.

Ist die Probe in dem Porzellanschiffchen  $s$  in das Röhr  $R$  eingesetzt, so öffnet man den Kohlensäureentwickler, ferner  $W$  und Hahn  $h$   $g$ , verdrängt die Luft durch Kohlensäure, schliesst  $g$  und öffnet  $F$ ; ist hier die Luft vollständig verdrängt, so schliesst man  $h$   $W$ , öffnet  $H$  und erwärmt das Verbrennungsröhr, bis sicher alle Feuchtigkeit entfernt ist. Während dieser Zeit setzt man den Chlorentwickler in Thätigkeit und lässt das Chlor durch Öffnen von Hahn  $g$  in das bei  $F$  befindliche Kalkmilchgefäss. Ist hier auch die Luft verdrängt und das Verbrennungsröhr trocken, so schliesst man  $H$   $W$  und den Kohlensäureentwickler, schliesst auch Hahn  $g$ , dafür öffnet man  $F$  und lässt das Chlor in das Verbrennungsröhr treten, wobei man vor dem Schiffchen dasselbe erhitzt, aber nicht zu heftig, damit das zurückbleibende Manganchlorür nicht schmelze, sonst hüllt es leicht Eisentheilchen ein. Nach beendeter Verbrennung sperrt man Flasche  $F$  und den Chlorentwickler ab, öffnet den Kohlensäureapparat,  $W$  und  $H$  und verdrängt das Chlor durch Kohlensäure.

Ist das Röhr genügend abgekühlt, so kann man sofort ein zweites einschalten,

braucht jetzt nur zu trocknen und Kohlensäure durchzuleiten, und die zweite Verbrennung kann sofort beginnen. Die erste Aufschliessung dauert ungefähr 2 Stunden, die nächsten sind in je einer Stunde fertig.

Das Schiffchen enthält alles Mangan, Graphit, Kupfer, Kobalt, Nickel, Schlacke. Eisen ist nicht zugegen, sofern die Späne rostfrei sind. Man laugt mit Wasser aus und filtrirt. Im Filtrat ist jetzt alles Man-



Fig. 162.

gan und, sofern alle obigen Stoffe vorhanden waren, Kupfer, Kobalt, Nickel und etwas Kalk. Sind diese nicht zugegen oder nur in Spuren, so kann das Mangan mit kohlensaurem Ammon direct gefällt und als Manganoxyduloxyd gewogen werden; sind jedoch alle diese Stoffe vorhanden, so setzt man Ammon, essigsäures Natron oder Ammon zu, fällt mit Schwefelammon, übersättigt mit Essigsäure und kocht; es scheiden sich aus Kupfer, Kobalt und Nickel; man filtrirt ab und fällt im Filtrat das Mangan mit Ammon und Schwefelammon und wägt es nach Rose als Mangansulfür, in welchem Falle also auch etwa vorhandene Kalkspuren entfernt werden.

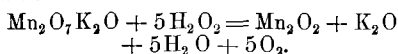
Ist die Aufschliessung nicht ganz gelungen, so dass auch Spuren von Eisen da sind, so kann vor der Entfernung des Kupfers, Kobalts, Nickels mit Ammon und essigsäurem Ammon diese Spur Eisen ausgefällt und filtrirt werden, sodann verfährt man wie früher.

Manganbestimmung. L. Schneider<sup>1)</sup> empfiehlt die Überführung des Mangans in Übermangansäure durch Wismuthtetraoxyd in Gegenwart von Salpetersäure. Bei einer Verdünnung von 1 mg Mangan auf etwa 2 cc Salpetersäure von 1,2 sp. G. erhält man nach Zusatz von Wismuthtetraoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Minuten eine vollständige Oxydation. Ein sanftes Brausen von entweichendem Sauerstoff begleitet die Reaction, und ist ein

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wiss. in Wien. Math.-nat. Cl. 17. März 1888; gef. einges. Sonderabdr.

Überschuss des Tetraoxydes vorhanden, so kennzeichnet das Aufhören desselben zugleich die Vollendung der Oxydation. Nun lässt man die Flüssigkeit einige Minuten ruhig stehen. Das Wismuthtetraoxyd setzt sich zu Boden, während die darüber stehende Lösung alles Mangan als Übermangansäure enthält. Letztere wird durch ein Asbestfilter vom Rückstande getrennt und durch Titration die Menge desselben bestimmt.

Wasserstoffsuperoxyd entzieht der Übermangansäure den Sauerstoff, indem es derselben gegenüber als energisches Reduktionsmittel auftritt, während es anderseits der oxydirenden Wirkung der Salpetersäure vollkommen widersteht. Beim Zusammenbringen mit Übermangansäure verbinden sich seine Wasserstoffatome mit dem Sauerstoff dieser Säure, während sein Sauerstoffmolekül frei wird.



Die Reduction geht augenblicklich vor sich, ohne Zwischenproducte zu bilden, und die Titration kann mit jeder Menge Mangan in der Lösung, wie sie durch die Oxydation mit Wismuthtetraoxyd erhalten wird, vorgenommen werden. Man bestimmt den Gehalt der käuflichen Wasserstoffsuperoxydlösungen mit Chamäleon, und verdünnt hiernach mit so viel Wasser, dass man eine etwa 0,5 Proc. Wasserstoffsuperoxyd haltende Titerflüssigkeit erhält. Von einer derartigen Lösung entspricht 1 cc nahezu 3 mg Mangan. Sie ist in dieser Verdünnung ziemlich gut haltbar, so dass man eine solche Lösung mehrere Monate benützen kann. Nach einiger Zeit muss ihr Wirkungswerth mit Chamäleonlösung von bekanntem Titer aufs Neue bestimmt werden.

Für die Titerprüfung des Wasserstoffsuperoxydes gibt man zu einer genau gemessenen Menge Chamäleon so viel verdünnte Salpetersäure, dass 1 mg Mangan in etwa 2 cc Salpetersäure von 1,2 spec. G. enthalten ist, und lässt nun unter häufigem Schwenken der Übermangansäurelösung so lange von der zu prüfenden Lösung zufließen, bis die zuletzt blassrothe Farbe durch Zugabe eines Tropfens verschwunden ist. Die verdünnte Salpetersäure stellt man sich durch Mischen von 1 Vol. concentrirter Salpetersäure mit 2 Vol. Wasser dar. Von der Reinheit dieser Säure von niederen Oxydationsstufen des Stickstoffes überzeugt man sich leicht, indem man einen Theil derselben mit einem Tropfen Chamäleonlösung versetzt; die hierdurch entstehende rothe Färbung darf im Verlaufe einiger Minuten nicht verschwinden. Die Gegenwart freier Sal-

petersäure ist der Titration der Übermangansäure in jeder Hinsicht förderlich, indem dieselbe nicht bloß die Fällung von Mangansuperoxyd während der Titration grösserer Mengen Mangan verhindert, sondern auch die freiwillige Zersetzung sehr geringer Mengen Übermangansäure hemmt. Weder in rein wässriger, noch in der mit anderen Säuren versetzten Lösung verbleiben sehr geringe Mengen davon so lange unverändert, wie in verdünnter Salpetersäure, auch hat diese Säure weniger Neigung Manganoxysalze zu bilden wie Schwefelsäure.

Das Wasserstoffsuperoxyd des Handels ist häufig durch geringe Mengen Chloride verunreinigt, anderseits werden durch den Silbergehalt des käuflichen Wismuthes leicht geringe Mengen Silber in die Lösung gelangen. Beim Titriren wird daher in diesem Falle eine weisse Trübung von Chlorsilber entstehen, welche jedoch der Beobachtung der rothen Farbe während der Titration durchaus nicht hinderlich ist. Keineswegs darf man zur Titerflüssigkeit einen Überschuss von salpetersaurem Silber geben, um diesen Chlorgehalt zu entfernen. Salpetersaures Silbererleidet beim Stehen mit Wasserstoffsuperoxyd eine Umsetzung, deren Natur noch nicht erkannt ist, welche jedoch bei der Titration störend wirkt, indem die hierbei entstandenen Producte langsamer auf Übermangansäure einwirken und die violett-rothe Farbe verändern.

Die Titration ist nur dann als vollkommen gelungen zu betrachten, wenn sich während derselben wohl die Intensität, nicht aber der charakteristische violettrothe Ton der Farbe verändert.

Zur Ausführung des Verfahrens werden von Stahl und manganarmen Roheisensorten 5 g in 100 cc Salpetersäure von 1,2 sp. G. gelöst und nach vollendeter Lösung kurze Zeit gekocht. Nach dem Erkalten werden noch 100 cc Salpetersäure von gleicher Concentration zugegeben und die Lösung mit etwa 10 g Wismuthtetraoxyd einige Minuten digerirt. Bei Eisensorten, welche mehrere Procente Mangan enthalten, löst man 1 g in Salpetersäure und verdünnt die Lösung durch Zugabe von 200 bis 300 cc von derselben Säure. Erze oder Schlacken, welche in Salpetersäure unlöslich sind, werden mit Salzsäure gekocht, der Rückstand, welcher bei den meisten Manganerzen noch Mangansilicat enthält, nach der Behandlung mit Salzsäure sammt der Lösung in eine Platinschale gespült und mit Flusssäure versetzt. Schliesslich wird nach Zugabe einer genügenden Menge Schwefelsäure abgedampft bis zum beginnenden Entweichen derselben.

Bei sehr manganreichen Spiegeleisen, ferner bei Ferromanganen und reichen Manganerzen verdünnt man die Lösung von 1 g Probesubstanz mit Wasser auf 1 l, nimmt davon 200 cc, versetzt dieselben mit 100 cc concentrirter Salpetersäure und oxydirt auf gleiche Weise mit Wismuthtetraoxyd.

Nach vollendeter Oxydation des Mangans wird die Lösung der Übermangansäure vom überschüssigen Wismuthhyperoxyd durch ein Asbestfilter getrennt. Um ein rasches Filtriren zu erzielen, gibt man in die Trichteröffnung einen Platinkegel, wie solche bei der Filtrirpumpe von Bunsen angewendet werden und füllt den Trichter bis zur Hälfte mit ausgeglühtem und mit Salpetersäure gewaschenem Asbest. Den Kolben, in welchen man filtrirt, kann man mit einer Filtrirpumpe in Verbindung setzen. Es genügt jedoch auch durch blosses Aussaugen der Luft mit dem Munde das Filtriren zu beschleunigen.

Das violett gefärbte Filtrat giesst man aus dem Kolben in ein hohes, auf weisses Papier gestelltes Becherglas und titrirt mit einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd von bekanntem Wirkungswerthe bis zum völligen Verschwinden der rothen Farbe.

Zur Herstellung des Wismuthtetraoxydes werden gleiche Theile Wismuthoxyd und chlorsaures Kalium zusammengerieben und erhitzt. Wenn das lebhaftes Erglühen der Masse vorüber ist, gibt man 2 Th. Ätznatron zu, so dass das Gemenge zu einer dunkelbraunen Masse zusammenschmilzt. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt bis zum völligen Verschwinden der alkalischen Reaction. Der durch das Wasser wieder lichtbräunlich gewordene Absatz ist eine wasserhaltige Verbindung von Wismuthsäure mit Natron. Wird derselbe mit kalter 5 proc. Salpetersäure verrührt, so geht Natron in Lösung, während dunkelrothbraunes Wismuthhyperoxydhydrat sich unter Entwicklung von Sauerstoff zu Boden setzt. Dieses wird anfangs mit schwach angesäuertem, schliesslich mit reinem Wasser gewaschen und getrocknet. Die Zusammensetzung entspricht der Formel  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Zur Wiedergewinnung des Wismuthes sammelt man die wismuthhaltigen Lösungen und stumpft die freie Säure derselben mit Soda ab. Hierdurch fällt aus der noch schwachsauren Lösung basisches Wismuthnitrat, welches gegläht und neuerdings zur Erzeugung von Wismuthhyperoxyd verwendet werden kann.

Zur quantitativen Bestimmung des Silbers mittels des Mikroskops ist nach J. St. Curtis (Berghzg. 1888 S. 3) zunächst

die Herstellung eines Silberkornes von möglichst kugelförmiger Gestalt erforderlich. Nachdem in der Muffel die Bleikönige bis zur Grösse von Schrot Nr. 7 abgetrieben sind, lässt man die Capellen abkühlen, nimmt die Bleikönige mit Hilfe kleiner Zangen heraus und reinigt sie sorgfältig auf einem polirten Stahlamboss. Man bringt sie dann auf eine der Löthrohrcapellen, welche, aus feinsten geschlammten Knochenasche hergestellt, aus flachen eisernen Ringen von 25 mm Durchmesser und 4 mm Höhe bestehen, in welche die Knochenasche mittels des Stampfers eingeschlagen ist. Diese Ringe sind aus Gasröhren geschnitten und nachher an der inneren Seite abgedreht. Der Capellenhalter ist dem Plattner'schen Halter nachgebildet, nur dass der obere Theil in einer Tülle des Fusses drehbar gemacht ist. Da man bei dem mechanischen Löthrohr beide Hände frei hat, so kann man auf diese Weise (Fig. 163) sehr bequem und genau arbeiten.

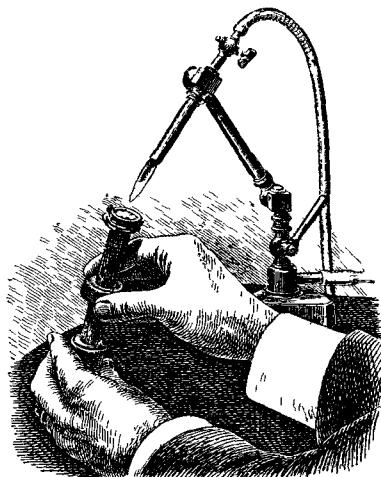


Fig. 163.

Das Löthrohr ist für eine gleichmässige Flamme von richtiger Hitze einzustellen; man hält den Halter in der Linken fest und dreht mit der Rechten das Obertheil, wie es der Gang des Abtreibens erfordert. Sind die Silberkörner nicht hinreichend rund, so werden sie abermals in der Spitze der Löthrohrflamme geschmolzen. Das Ende des Abtreibens hat mit grosser Sorgfalt zu geschehen, um das Silber nicht zu überhitzen und dadurch zu verflüchtigen.

Zu den ersten Versuchen für die Messung wurden kleinste Schnitzel von Bleiblech mit einem Gehalt von 0,00605 Proc. Silber (0,605 mg in 10 g) geschnitten und mittels einer kleinen Schöpfkelle auf die heisse Capelle eingetragen und dort eingeschmolzen, nachdem vorher der Silbergehalt an verschie-

denen Probemengen von 50 g festgestellt und dabei Silberkörner erhalten waren, deren Gewicht um nicht mehr als 0,05 mg von einander abwich.

Der Messapparat (Fig. 164 u. 165) besteht

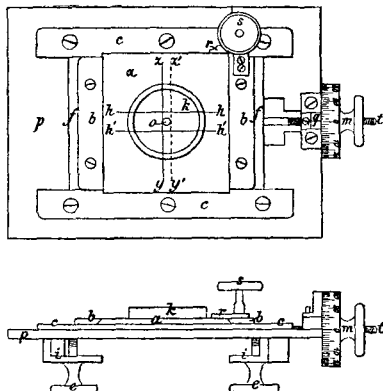


Fig. 164 u. 165.

aus 2 aufeinanderliegenden Metallplatten, welchen eine Bewegung sowohl parallel zu dem senkrechten Fadenkreuz als rechtwinklig dagegen ertheilt werden kann. Die Capelle wird auf die Platte *a* gestellt; dieselbe bewegt sich parallel zum senkrechten Fadenkreuz mittels der Schraube *s* und der Zahnstange *r* und verschiebt sich zwischen den seitlichen Platten *b*; diese sämtlichen Stücke, Platte *a*, Coulissen *b*, die Schraube *s* und Stange *r* ruhen auf einer zweiten Platte *f*, welche sich zwischen den Rahmenstücken *c* rechtwinklig gegen das lothrechte verschiebt. Die Verschiebung von Seite zu Seite erhält die obere und untere Platte mittels der Mikrometerschraube *t*. Die Schrauben *e* halten mittels der Klammern *i* die Grundplatte des Mikrometers am Tische des Mikroskops fest. Das Messen geschieht auf folgende Weise: Die Capelle *K* wird auf *a* aufgesetzt und mittels der Zahnradschraube *s* bewegt, bis das Silberkorn sich zwischen die beiden horizontalen Fadenkreuze, in der Figur die Linien *h* und *h'*, einstellt; vermöge der beiden Fadenkreuze gelangt das Korn fast genau in den Brennpunkt, anderenfalls die Messung ungenau werden würde. Mittels der Mikrometerschraube *t* werden die beiden Platten parallel mit den wagrechten Fadenkreuzen verschoben, bis das Korn das senkrechte Fadenkreuz, dargestellt in der Linie *xy*, berührt; man kann hierbei öfters wegen des Lichtreflexes nicht genau die Kante des Silberkorns einstellen; man hilft sich hierin, indem man das Silberkorn durch einen Hauch von Schwefelwasserstoffgas dunkel färbt. Man liest nun das Mikrometer an der Marke *q* ab, bemerkt die Einstellung und dreht die Schraube unter

Zählen der Umdrehungen, bis das lothrechte Fadenkreuz das Korn in der anderen Kante berührt (Linie *x'y'*). Wollte man die Schraube zu Beginn jedesmal auf Null einstellen, dann müsste man das Korn von der Hand an das Fadenkreuz anlegen, was eben wieder eine so langwierige wie ungenaue Operation sein würde. Wird grosse Genauigkeit gefordert, so hat man die Messung zu wiederholen, bis zwei aufeinanderfolgende Messungen innerhalb eines Theilstrichs des Mikrometers übereinstimmen.

Es sei

10,505 die Dichte des Silbers,

*D* = Durchmesser eines gegebenen Silberkugels in Millimetern,

*W* = seinem Gewicht,

*d* = Durchmesser eines anderen Silberkorns in Millimetern,

*x* = dessen Gewicht, so hat man

$D^3 : d^3 = W : x$ , oder, wenn  $D = 1$ ,

$$x : \frac{W d^3}{D^3} = \frac{W}{D^3} \cdot d^3 = 5,5005 \cdot d^3.$$

Dieses Resultat ist indessen um einen gewissen Werth zu gross, welcher mit der Grösse der Silberkörner wächst. Wenn (wie nach dem bekannten Gehalt des eingesetzten Bleies zu berechnen) der Werth  $0,804 = 1$  das Verhältniss zwischen dem wirklichen und dem berechneten Gewicht eines Kornes ist von einem Durchmesser, der = 161 Theilstrichen des Mikrometers (= 0,4089 mm), und  $0,999 = a$  das Verhältniss zwischen dem wirklichen und berechneten Gewicht eines Kornes vom Durchmesser = 1 Theilstrich des Mikrometers (= 0,0025399 mm), dessen Gestalt wirklich eine Kugel ist; wenn ferner *n* = der Anzahl der Umdrehungen (hier = 161) und *r* = dem Verhältniss der geometrischen Progression, so hat man

$$r = \sqrt[n-1]{\frac{1}{a}} - 0,99864.$$

Ist *p* = dem Verhältniss des wirklichen zum berechneten Gewicht irgend eines Kornes und  $x^1 =$  dem wirklichen Gewicht, dann ist

$$x^1 = \frac{W}{D^3} \cdot d^3 p.$$

*p* ist aber =  $ar^{n-1}$  (wo *n* die Anzahl der Theilstriche des Mikrometers oder der zu bestimmende Messwerth ist), daher

$$x^1 = \frac{W}{D^3} \cdot d^3 \cdot ar^{n-1} = 5,5005 \cdot 0,999 \cdot 0,99861^{n-1} = 5,495 \cdot 0,99861^{n-1} \cdot d^3.$$

Um verlässliche Resultate zu erhalten, hat man folgende Vorsichtsmassregeln zu befolgen: die Flussmittel sollen frei von Silber und Eisen sein; die Probe muss beträchtliche Zeit (nicht weniger als  $\frac{3}{4}$  Std. für die Probemenge von 10 g) und bei hoher Temperatur eingeschmolzen werden; das Abtreiben soll vor dem Löthrohr auf Capellen aus feinsten geschlammter Knochenasche bei nicht zu hoher Hitze beendet werden; die Körner sollen mit der möglichsten Genauig-



keit gemessen werden. Für sehr genaue Bestimmungen empfiehlt es sich, doppelte Proben auszuführen.

Die Gewinnung von Ammoniak und Theer aus Hochofengasen und die hierfür vorgeschlagenen Vorrichtungen werden besprochen (Eng. Min. J. 45 S. \*340).

Englische Blei- und Silberhütten beschreibt Rösing (Z. Bergh. 1888 S. \*119), Schnabel (das. S. 122) verschiedene österreichische Hütten.

Zur Gewinnung von Zink will W. S. Squire (Engl. P. 1886 No. 12 249) alkalische Lösungen von Zinkoxyd elektrolytisch zerlegen; die Kathode soll aus Quecksilber bestehen.

Zur Zinkgewinnung will E. Walsh (\*D.R.P. No. 43 471) Zinkerze mit Kohle gemengt in einem Kupolofen niederschmelzen. Er behauptet:

„Zinkoxyd reducirt bei etwa 700° und das Metall destillirt bei ungefähr 38° weniger; eine Verflüchtigung findet direct bei der Reduction des Zinkoxyds statt.

Bei einer Temperatur von 700° bleibt die Holzkohle durch die Einwirkung der Kohlensäure vollkommen unangegriffen und die durch die Reduction des Zinkoxyds erzeugte Kohlensäure wird bei dieser Temperatur mit den Zinkdämpfen fortgeführt. Kohlensäure bei einer Temperatur unter etwa 700° oxydirt, mit Zinkdämpfen vermenget, diese Dämpfe wieder, so dass ein unerwünschtes Resultat erzielt wird.

Ich habe nun gefunden, dass, wenn man Zinkdämpfe und Kohlensäure, beide bei einer Temperatur zwischen etwa 760° und etwa 820° oder etwas höher, durch Kohlen oder kohlenartiges Material gehen lässt, welches ebenfalls auf einer Temperatur von 760° bis 820° gehalten wird, die Kohlensäure sich sofort in Kohlenoxyd verwandelt und der Zinkdampf eine weitere Oxydation nicht eingeht. Man erhält also, wenn man Kohlensäure und Zinkdampf bei einer Temperatur, die zwischen 760° und 820° liegt oder etwas höher ist, durch Kohle oder kohlenartige Masse streichen lässt, welche auf gleicher Temperatur gehalten wird, Zinkdämpfe und Kohlenoxyd.“

Diese Angaben widersprechen allen bisherigen Erfahrungen. (Vgl. S. 370 d. Z.)

Wismuth, welches durch Kupfer verunreinigt ist, schmilzt E. Matthey (Chem. N. 56 S. 241) mit Schwefelwismuth zusammen. Das gesammte Kupfer verbindet sich mit dem Schwefel, während ein dem Kupfer entsprechender Theil des Wismuths oxydirt wird. 157 k Wismuth mit 0,1 Proc. Kupfer = 0,15 k ergaben z. B.

141 k Wismuth frei von Kupfer  
14,9 k theilweise oxydirtes Wismuth  
1 k mit Kupfer verunreinigtes Wismuth

Enthält das Wismuth ausser Kupfer noch andere Verunreinigungen, wie Arsen, Antimon, Blei, Tellur u. dgl., so sind diese vor dem Schmelzen mit Schwefelwismuth zu entfernen. — e.

Legirungen. Nach W. Hampe (Chemzg. 1888 S. 893) hatte Weiller's Silicium-bronze-Telegraphendraht (I) und Telephon-draht (II), ferner Siliciummessing von Isabellenhütte (III) und Mirametall von Klein, Schanzlin & Becker (IV), welches besonders widerstandsfähig gegen Säuren sein soll:

	I	II	III	IV
Kupfer . . . . .	99,94	97,12	71,30	74,76
Zink . . . . .	—	1,62	26,65	0,62
Blei . . . . .	—	—	0,74	16,35
Zinn . . . . .	0,03	1,14	0,57	0,91
Eisen . . . . .	Spur	Spur	0,38	0,34
Kobalt und Nickel . .	—	—	—	0,24
Antimon . . . . .	—	—	—	6,79
Silicium . . . . .	0,02	0,05	0,14	—

Der Siliciumzusatz zu den ersten Bronzen hat nur die Wirkung, dass der Sauerstoff des Kupfers völlig beseitigt wird.

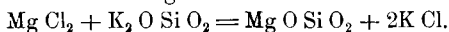
Deltametall der Deltametall-Gesellschaft A. Dick & Co. in Düsseldorf hatte folgende Zusammensetzung:

	Gegossen	Geschmiedet	Gewalzt
Kupfer . . . . .	55,94	55,80	55,82
Blei . . . . .	0,72	1,82	0,76
Eisen . . . . .	0,87	1,28	0,86
Mangan . . . . .	0,81	0,96	1,38
Zink . . . . .	41,61	40,07	41,41
Nickel . . . . .	Spur	Spur	0,06
Phosphor . . . . .	0,013	0,011	Spur

### Unorganische Stoffe.

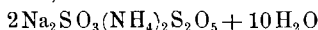
Zur Trennung von Chlorkalium und Chlormagnesium wird nach Schliephacke und H. Riemann in Linden-Hannover (D.R.P. No. 43922) durch Schmelzen von Rohcarnallit mit kieselsäurehaltigen Zuschlägen ein lösliches Kaliumsilicat dargestellt. Am leichtesten geschieht dies in einem Schachtofen. Als Zuschlagsmaterial empfiehlt sich Feldpath oder Granit, damit eine leichtflüssige Schmelze von Doppelsilicaten von Thonerde, Kali und Magnesia erhalten und auch gleichzeitig der Kaligehalt des Zuschlags nutzbar gemacht wird. Das aus dem Ofen abgestochene Gemenge von kiesel-sauren Salzen lässt man, ähnlich wie die Schlacken der Hohöfen, in einem dünnen Strahl in Wasser laufen, um eine äusserst feine Zertheilung der Salze und ein leichteres Lösen der kiesel-sauren Alkalien zu bewirken;

die bei dem Schmelzprocess gebildete kiesel-saure Magnesia bleibt unlöslich zurück. In diese Lösung von kiesel-saurem Kali führt man eine Lösung von rohem Carnallit oder Abfalllaugen der Chlorkaliumfabrikation ein. Bei dem Zusammentritt beider Flüssigkeiten findet eine weitere Umsetzung der Salze statt. Die Kieselsäure des Alkalisalzes, in diesem Falle des Kalisalzes, verbindet sich mit den als Chloride in Lösung befindlichen Erdbasen: Kalk und Magnesia, und das Chlor derselben tritt mit dem Kali in Verbindung, so dass nunmehr nur noch Chlorkalium in Lösung sich befindet:

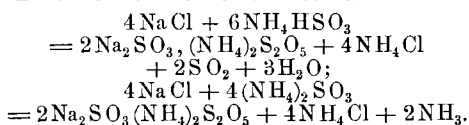


Die bei dem Schmelzprocess auftretenden Gichtgase werden zunächst in passend angelegte Kammern geführt, um hier die mit den Gasen verflüchtigten Chloralkalien sich abscheiden zu lassen, und dann zur Abscheidung der Salzsäure und des Chlors in geeigneten Apparaten behandelt.

Zur Herstellung von Natriumsulfit und Natriumhydrat bringt G. Tauber (D. R. P. No. 43 921) eine Lösung von Natriumsulfit mit einer Lösung von Ammoniumbisulfit, oder umgekehrt eine Lösung von Natriumbisulfit mit einer Lösung von Ammoniumsulfit zusammen; es scheiden sich bei geeigneter Concentration Krystalle eines Doppelsalzes, des Natrium-Ammoniumsulfits:

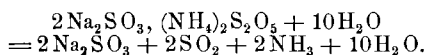


aus. Dasselbe geschieht, wenn man ein Sulfit durch ein Chlorid ersetzt:



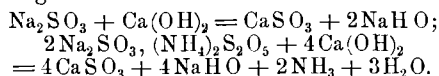
Bei der Darstellung des Doppelsalzes verfährt man am besten so, dass man die berechnete Menge Ammoniak und Schwefligsäure bis zur eben beginnenden sauren Reaction unter Abkühlen in die gesättigte Chlornatriumlösung einleitet. Hierbei scheidet sich der grösste Theil des Doppelsalzes aus und wird vom anhängenden Chlorammonium durch Ausschleudern getrennt.

Das Doppelsalz führt man in Natriumsulfit über durch Erwärmen auf ungefähr 110°, wobei Ammoniak, Schwefligsäure und Wasser sich verflüchtigen und durch Einleiten in Chlornatriumlösung wieder nutzbar gemacht werden können, während neutrales Natriumsulfit zurückbleibt:



Will man Natronhydrat darstellen, so zersetzt man das gewonnene Natronsulfit

oder das Doppelsalz durch Kochen mit Kalkhydrat, wobei unlöslicher schweflig-saurer Kalk als Nebenproduct entsteht, Natronhydrat sich bildet, und bei Verwendung des Doppelsalzes Ammoniak sich verflüchtigt:



Ammoniak-soda. Nach E. W. Parnell und J. Simpson (D. R. P. No. 43 907) kann man bei der Herstellung von Soda nach dem Verfahren (P. No. 33 255 und 35 232), in denen das Ammoniak in Form von Schwefelammonium an Stelle des gewöhnlichen in dem Ammoniak-sodaprocessen verwendeten Ammoniaks zur Anwendung kommt, je nach der Lage der Fabrik die Beschaffung von Leblanc-Sodarückständen unthunlich sein, während Gyps oder Schwerspath leicht beschafft werden können. Diese können dann, in bekannter Weise mit Kohle reducirt, an Stelle die Sodarückstände verwendet werden. (Vgl. Jahresb. 1886 S. 287; 1887 S. 533).

Alkalicarbonatlaugen von 18 bis 20° B. können nach H. Herberts in Barmen (D. R. P. No. 43 492) völlig in Ätzalkalien übergeführt werden, wenn unter Druckverminderung gearbeitet wird.

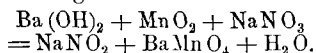
Das kohlensaure Natron bez. Kali wird in einem Lösegefäss mit der nöthigen Menge Wasser und Ätzkalk versetzt und dann in einem Vacuumapparat unter Luftleere behandelt, wobei die Lauge durch ein eingebautes Rührwerk fortwährend in Bewegung gehalten wird, damit ein Niederschlagen und Festsetzen des Kalkes verhindert wird. Die Laugen sollen dann ebenfalls unter Luftleere in geschlossenen Gefässen filtrirt werden, worauf der bei der Filtration zurückbleibende kohlensaure Kalk durch Behandlung mit hochgespanntem Wasserdampf ausgelaugt und möglichst wasserfrei erhalten wird.

Neues Natronsalz, dessen Zusammensetzung der Formel  $\text{Na}_2 \text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$  entspricht, wollen J. Watts und W. A. Richards (D. R. P. No. 43 583) dadurch gewinnen, dass sie eine wässrige Lösung von entsprechender Zusammensetzung bei 35° krystallisiren lassen. Die Lösung wird dadurch erhalten, dass dem Natriumbicarbonat  $\frac{1}{3}$  seiner Kohlensäure entzogen wird, entweder durch Wärme und Zusatz von Wasser vor oder nach dem Erhitzen, oder durch Zusatz einer solchen Menge Natriummonocarbonat oder Ätznatron oder einer alkalischen Erde zu der Lösung von Bicarbonat, dass

in der Lösung mindestens 3 Äq. Natron auf 4 Äq. Kohlensäure sich vorfinden. (Der Zweck dieses Salzes wird nicht angegeben.)

Nitrite der Alkalien erhält man nach C. Huggenberg in Chemnitz (D. R. P. No. 43690) dadurch, dass man die Nitrate der Alkalien und alkalischen Erden mit Oxyden des Mangans, mit Chromoxyd oder Arsenitrioxyd und mit freien Alkalien oder freien alkalischen Erden, welche die entstehenden Sauerstoffsäuren des Mangans, Chroms und Arsens zu binden vermögen, erhitzt, wobei die Mengenverhältnisse so zu wählen sind, dass der bei der Reduction des Nitrates zu Nitrit austretende Sauerstoff mindestens zur Überführung der niedrigeren Oxydationsstufen des Mangans, Chroms und Arsens in deren Sauerstoffsäuren ausreicht und letztere die zu ihrer Bindung erforderliche Menge genannter freier Basen vorfinden.

Zur gleichzeitigen Herstellung von Manganat werden z. B. Baryumhydrat, Mangan-superoxyd und Natriumhydrat in dem, der folgenden Gleichung entsprechenden Verhältniss zusammengeschmolzen:



Durch Auslaugen der grünen Schmelze mit Wasser löst sich das salpetrigsaure Natron und wird nach der Filtration durch eingeleitete Kohlensäure von etwa gelöstem Baryumhydrat getrennt. Der ungelöst gebliebene mangansaure Baryt kann als schön grüne kalkechte Farbe Verwendung finden, auch lässt er sich leicht in ein Permanganat überführen.

Doppelsalze. Versuche von F. Rüdorff (Ber. deutsch. G. 1888 S. 1882) machen es sehr wahrscheinlich, dass der Grad der Zersetzung, welche Doppelsalze beim Auflösen erleiden, von der Concentration der Lösung unabhängig ist, dass aber in der völlig gesättigten Lösung die hier in Betracht gezogenen Doppelsalze im unzersetzten Zustande enthalten sind. Es dürfte durch diese Versuche der Beweis dafür geliefert sein, dass die Bestandtheile der Doppelsalze bei zunehmender Concentration der Lösung erst kurz vor der Krystallisation sich zu einer molecularen Verbindung vereinigen.

Bleiweiss. Versetzt man nach L. Bourgeois (C. r. 106 S. 1641) die kochende Lösung von 2 Äq. essigsäurem Blei mit 1 Äq. Bleioxyd, nach dem Erkalten mit 2 Äq. kohlen-säurem Ammonium, filtrirt und erhitzt das Filtrat einige Stunden in einem verschlossenen Gefässe auf 130°, so erhält

man eine Krystallisation von perlmutterartig glänzenden Krystallen, welche nach dem Waschen mit Wasser und darauf folgendem Trocknen eine Dichte von 6,14 haben, und, unter dem Mikroskop betrachtet, aus hexagonalen Platten bestehen, welche den Tridymitkrystallen gleichen.

Die Analyse bestätigte die (alte) Formel:  $2(\text{PbO} \cdot \text{CO}_2) + \text{PbO} \cdot \text{HO}$  bez.  $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ .

Bourgeois glaubt, dass diese Krystalle, welche den von Nordenskiöld in geringen Mengen in Schweden gefundenen Hydrocerusitkrystallen gleichen, auch mit denselben die gleiche Zusammensetzung haben, so dass diese nicht, wie Nordenskiöld vermuthete,  $\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbO}_2\text{H}_2$  ist, sondern der obigen Formel entspricht.

Da nun die Zusammensetzung vieler Bleiweissproben mit den oben angegebenen Zahlen übereinstimmt, so untersuchte Bourgeois dieselben ebenfalls unter dem Mikroskope. Viele der meistens nach dem holländischen Verfahren dargestellten Proben ergaben nicht bestimmbare Körner, während das sog. Silberweiss, welches durch Füllen des neutralen Bleiacetates durch Natriumcarbonat erhalten wird, aus kleinen Prismen oder doppelten Pyramiden besteht, welche den in der Natur vorkommenden Cerusitkrystallen gleichen. Das nach dem älteren Verfahren von Clichy erhaltene Bleiweiss bildet grösstentheils hexagonale Platten, welche den natürlichen und künstlichen Hydrocerusitkrystallen entsprechen, während der Rest aus undeutlichen Cerusitnadeln besteht.

Leitet man Kohlensäure in eine kochende Lösung von basisch essigsäurem Blei, so erhält man eine Menge hexagonaler Plättchen und oft mehr, oft weniger Cerusitprismen. Geschieht das Einleiten in der Kälte, so bilden sich nur unbestimmbare Körner.

-e.

Zur Herstellung von basischem Bleisulfat, welches das Bleiweiss für Ölfarben ersetzt, mischt F. M. Lyte (D.R.P. No. 44 003) 4 hl basischer Bleiacetat-lösung (spec. G. 1,315 bei 15°) mit so viel Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit blaues Lackmuspapier röthet. Darauf erhitzt man das Ganze bis zum Kochen, um das Absetzen des Niederschlages von Bleisulfat zu beschleunigen; nach ungefähr einer Stunde kann man von letzterem die überstehende saure Flüssigkeit abgessen.

Die basische Bleiacetat-lösung kann erhalten werden, indem man eine Bleiacetat-lösung (spec. G. 1,15 bei 15°) wiederholt über fein zertheiltes Blei fliessen lässt. Auf

dieselbe Weise kann die von dem gefällten Bleisulfat abgossene saure Flüssigkeit wieder basisch gemacht werden, indem man nöthigenfalls noch etwas Essigsäure hinzufügt.

Zu dem gefällten Bleisulfat fügt man, je nach der zu erzeugenden Basicität, mehr oder weniger basische Bleiacetatlösung. Als zweckmässig hat es sich herausgestellt, 2 hl basischer Bleiacetatlösung zu verwenden, falls aus 4 hl einer gleichen Lösung das Bleisulfat hergestellt worden war. Dieses aus Bleisulfat und basischer Bleiacetatlösung bestehende Gemenge wird zum Sieden erhitzt und unter Umrühren während ungefähr einer Viertelstunde im Sieden erhalten, nach welcher Zeit die Lösung fast ihren ganzen Gehalt von überschüssigem Bleioxyd an das Bleisulfat abgegeben hat.

Bleisuperoxyd wird nach L. Opificius (Chemzg. 1888 S. 477) zum Zweck der Analyse mit Salpetersäure von 1,2 sp. G. übergossen und reines Kupfer zugesetzt. Wird einige Mal umgeschüttelt, so ist die Lösung rasch beendet.

Das Atomgewicht des Osmiums ist nach K. Seubert (Ber. deutsch. G. 1888 S. 1839) 191, das des Iridiums 192,5, des Platins 194,3.

**Brombestimmung.** Zur Bestimmung des Broms in Bromiden, auch in Gegenwart von Chloriden und Jodiden, destillirt J. T. White (Chem. N. 57 S. 233 u. 245) die Probe im Kohlensäurestrom mit Kaliumpermanganat und Thonerdesulfat, leitet das Brom in eine Jodkaliumlösung und titirt das in Freiheit gesetzte Jod mit unterschwefligsaurem Natron. Für 0,1 g Brom genügen 10 cc einer 4 proc. Permanganat- und 5 cc einer kalt gesättigten Thonerdesulfatlösung, und 50 cc Wasser. Etwa  $\frac{5}{8}$  des Broms gehen in die Jodkaliumlösung über, während die Chloride und Jodide nicht angegriffen werden. Man multiplicirt das aus dem verbrauchten unterschwefligsauren Natron berechnete Brom mit 1,5 und erhält das in der Probe enthaltene Gesamtbrom.

-e.

**Klebmittel zum Befestigen von Papier auf Papier, Leder, Metall u. dergl.** erhält man nach R. Kayser (Bayer. G. 1888 S. 285) durch Auflösen von 30 g feingestossenem Kandis in 100 g Natronwasserglas.

### Organische Verbindungen.

Zur Herstellung von Essigsäure durch trockene Destillation will R. Weiss

in Zossen (D.R.P. No. 43 979) Holz in einer erwärmten Retorte direct durch heisses Kohlenoxyd, Wassergas o. dgl. erhitzen.

Zur Herstellung von Reten erhitzt die Actiengesellschaft für chemische Industrie in Rheinau (D.R.P. No. 43 802) Harzöl mit Schwefel, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung vorüber ist.

Aus den Rückständen wird das Reten entweder durch Destillation oder Auslaugung mit Alkohol, Benzin, Petroläther oder anderen zweckentsprechenden Lösungsmitteln gewonnen. Das so gewonnene rohe Reten wird schliesslich durch Umkrystallisiren gereinigt.

Die Bildung des Reten  $C_{18}H_{18}$  aus dem Harzöl bezw. dessen Bestandtheil, dem Tetrahydroreten  $C_{18}H_{22}$ , welches mit dem Harzöl im Wesentlichen gleiche Eigenschaften hat, geht unter Wasserstoffabspaltung durch Vermittelung des Schwefels vor sich.

Das Reten nebst seinen Abkömmlingen findet in ähnlicher Weise Verwendung, wie Anthracen, Phenanthren und verwandte Verbindungen.

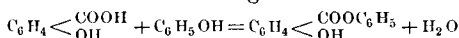
**Glycerinverfälschung.** J. Révol (Arch. de Pharm. 1888 S. 247) untersuchte eine Glycerinprobe mit neutraler Reaction und 1,25 spec. Gew. Sie bestand aus 44 Th. Glycerin und 56 Th. einer 15,77 proc. wässrigen Chlormagnesiumlösung. —e.

**Darstellung von Salolen.** Salole gewinnt man durch Behandlung von Salicylsäure und Phenol mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid (Jahresb. 1887, 708). Nach neueren Versuchen von M. v. Nencki in Bern und F. v. Heyden Nachfolger in Radebeul (D.R.P. No. 43 713) kann man an Stelle von Phosphoroxychlorid,  $POCl_3$  oder Phosphorpentachlorid auch Phosphortrichlorid,  $PCl_3$ , Schwefeloxychlorid,  $SO_2Cl_2$ , ferner saure und mehrfach saure Sulfate der Alkalien anwenden.

Lässt man zu einem geschmolzenen Gemisch von 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. Phenol Phosphortrichlorid fliessen, so erhält man Salol, etwas verunreinigt durch Triphenylphosphit,  $P(O_2C_6H_5)_3$ , eine ölige Verbindung, welche wegen ihrer grossen Löslichkeit in Alkohol leicht beseitigt werden kann. Will man Salol mittels  $SO_2Cl_2$  darstellen, so empfiehlt es sich, salicylsaures Natrium und Phenol oder Phenolnatrium anzuwenden. (Vgl. 405.)

Die sauren Sulfate der Alkalien wirken bekanntlich stark wasserentziehend. Erhitzt man mit diesen ein Gemisch von Salicyl-

säure und Phenol, so entsteht Salol, entsprechend der Gleichung:



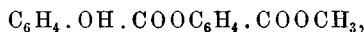
Andere wasserentziehende Salze geben Ketone. Bei allen beschriebenen Darstellungsweisen des Salols kann man dem Gemisch von Salicylsäure und Phenol oder deren Salzen ein Lösungs- oder Verdünnungsmittel zusetzen. Hierzu eignen sich besonders Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, hochsiedendes Erdöl u. dgl. Das Lösungsmittel wird, nachdem alles Phosphoroxychlorid oder Phosphortrichlorid reagirt hat, abdestillirt, das zurückbleibende Salol mit Wasser oder Soda gewaschen und, wenn nöthig, aus Alkohol umkrystallisirt.

An Stelle von Salicylsäure kann man noch andere Säuren, nämlich  $\alpha$ -Oxynaphtoä-säure, o- und p-Nitrosalicylsäure, Resorcin-carbonsäure und an Stelle von Phenol andere phenolartige Verbindungen in die Reaction einführen, nämlich Resorcin, Pyrogallol, Thymol, Nitrophenol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol, Dioxynaphtalin, Gaultheriaöl,  $C_6H_4(OH) - COOCH_3$ , und Salol,  $C_6H_4(OH).COOC_6H_5$ , für letzteres auch das zu seiner Herstellung erforderliche Gemisch von Salicylsäure, Phenol und Chlorid. Die Darstellung dieser Verbindungen geschieht, wie bei Salicylsäure und Phenol beschrieben ist.

Resorcindisalicylat,  $C_6H_4(CO_2.C_6H_4.OH)_2$ , wird dargestellt durch Behandlung der Schmelze von 1 Mol. Resorcin und 2 Mol. Salicylsäure mit Phosphoroxychlorid bei ungefähr  $120^\circ$ . Das Product erstarrt glasartig und lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht reinigen. Das Monosalicylat des Resorcins gewinnt man durch Erwärmen von 1 Mol. Resorcin und 1 Mol. Salicylsäure mit Phosphoroxychlorid. Es empfiehlt sich in diesem Falle, die Stoffe nicht zusammenzuschmelzen, sondern in Toluol aufzulösen. Das entstehende Resorcinmonosalicylat ist etwas verunreinigt durch Disalicylat. Man trennt beide durch Alkohol oder Toluol.

Disalol,  $C_6H_4.OH.COOC_6H_4.COOC_6H_5$ , entsteht bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein geschmolzenes Gemisch äquivalenter Mengen Salol und Salicylsäure oder von 2 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. Phenol. In letzterem Falle muss natürlich die Menge des anzuwendenden Phosphoroxychlorids verdoppelt werden. Das flüssige Reactionsproduct wird mit Sodalösung gewaschen und mit heissem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten des Alkohols fällt das Disalol als Öl aus.

Ersetzt man hierbei das Salol durch Gaultheriaöl, so erhält man Gaultheriasalol,



welches noch besser sich darstellen lässt durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salicylsaures Natrium und Gaultheriaöl. 2 oder 4 Mol. des Natriumsalicylats werden mit 2 Mol. Gaultheriaöl und etwas Benzol gemengt. Hierauf wird 1 Mol. Phosphoroxychlorid hinzugegeben und die Reaction durch Erwärmen am Rückflusskühler zu Ende geführt. Man behandelt das Reactionsproduct mit Sodalösung, wodurch etwaige freie Salicylsäure in wässrige Lösung geht. Das Gaultheriasalol gewinnt man nach dem Abdestilliren des Benzols durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Desselben Verfahrens bedient man sich mit Vortheil bei der Darstellung der Nitrosalole aus Nitrosalicylsäuren und Phenolen oder Nitrophenolen. Man erhitzt z. B. 4 Mol. nitrosalicylsauren Natriums und 2 Mol. Phenol mit Benzol und 1 Mol.  $POCl_3$  im Wasserbade, filtrirt von abgeschiedener Nitrosäure ab, destillirt aus dem Filtrat das Benzol ab und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. Die Eigenschaften der so dargestellten Verbindungen entsprechen denen der Salole. Die Schmelzpunkte einiger der wichtigsten Salole sind:

	Schmelzpunkt
Salol, $C_6H_4(OH) - COO(C_6H_5)$ . . . . .	$43^\circ$
$\alpha$ -Naphtylsalicylat, $C_6H_4(OH)COO(C_{10}H_7)$ . . . . .	$83^\circ$
$\beta$ -Naphtylsalicylat, $C_6H_4(OH)COO(C_{10}H_7)$ . . . . .	$95^\circ$
Resorcinmonosalicylat, $C_6H_4(OH)COO - C_6H_4OH$ . . . . .	$141^\circ$
Resorcindisalicylat, $C_6H_4(COO - C_6H_4 - OH)_2$ . . . . .	$111^\circ$
Gaultheriasalol, $C_6H_4(OH)COO - C_6H_4 - COOC_6H_5$ . . . . .	$86^\circ$
Pyrogallysalicylat, $C_6H_4(OH) - COO - C_6H_3(OH)_2$ . . . . .	$41^\circ$
Phenyl- $\alpha$ -Oxynaphtoat, $C_{10}H_6(OH)COO - C_6H_5$ . . . . .	$96^\circ$
Phenylorthonitrosalicylat, $C_6H_3 \begin{Bmatrix} COOC_6H_5(1) \\ OH(2) \\ NO_2(3) \end{Bmatrix}$ . . . . .	$102^\circ$
Phenylparanitrosalicylat, $C_6H_3 \begin{Bmatrix} COOC_6H_5(1) \\ OH(2) \\ NO_2(5) \end{Bmatrix}$ . . . . .	$152^\circ$
p-Nitrophenylsalicylat, $C_6H_4 \begin{Bmatrix} COO - C_6H_4 - NO_2 \\ OH \end{Bmatrix}$ . . . . .	$148^\circ$
Thymosalicylat, $C_6H_4 \begin{Bmatrix} COO - C_{10}H_{13} \\ OH \end{Bmatrix}$ . . . . .	flüssig
Disalol, $C_6H_4 \begin{Bmatrix} COO - C_6H_4 - COO(C_6H_5) \\ OH \end{Bmatrix}$ . . . . .	
$\beta$ -Naphtol- $\alpha$ -Oxynaphtoat, $C_{10}H_6(OH)COO - (C_{10}H_7)$ . . . . .	$138^\circ$
$\beta$ -Naphtohydrochinonsalicylat, $(C_6H_4 < \begin{smallmatrix} COO \\ OH \end{smallmatrix}) C_{10}H_6$ . . . . .	$137^\circ$
Phenylresorcincarbonsäureester, $C_6H_3 < \begin{smallmatrix} COOC_6H_5 \\ (OH)_2 \end{smallmatrix}$ . . . . .	$146^\circ$

### Faserstoffe, Färberei.

Zur Darstellung mehrbasischer rhodanwasserstoffsaurer Aluminiumver-

bindungen löst J. Hauff (D.R.P. No. 42 682) die berechnete Menge Thonerdehydrat in neutralem Rhodanaluminium bei langsam steigender Temperatur auf. Die vierfach basische Verbindung  $\text{Al}_5(\text{CNS})_3(\text{OH})_{12}$  soll sich ohne jegliche Zersetzung zur Trockne eindampfen und unverändert wieder in Wasser auflösen lassen. Diese mehrfach basischen Aluminiumrhodanide oder Rhodanthonerden sollen ebenso wie die bekannten weniger basischen Salze als Beizen in der Färberei und Zeugdruckerei verwendet werden.

Zinkstaubküpe für Färbereizwecke, welche auf 100 bis 250 g Indigo 0,5 bis 1 k Zinkstaub enthalten kann, versetzt F. E. Schmückert (D.R.P. No. 42 002) mit 1 bis 3 k ammoniakhaltigen Peru-Guano und erwärmt auf etwa  $65^\circ$ . Das aus letzterem sich entwickelnde Ammoniak löst den Indigo und liefert eine Flotte, welche Wolle lebhaft und echt blau färbt.

Zur Bestimmung der Stärke von Farbtönen benutzen E. J. Mills und A. J. Buchanan (J. Ch. Ind. 1888 S. 309) ein photochemisches Verfahren. Sie färbten gewogene Zeugstückchen in Bädern von bekannter Stärke bei gleicher Temperatur, indem sie die Menge des Farbstoffes oder der Beize veränderten, vereinigten die Proben darauf nebeneinander auf einer graden Fläche, bedeckten sie mit Papierstückchen, aus denen gleich grosse runde Ausschnitte entfernt waren und stellten ein photographisches Negativ her. Mit Hilfe von Bromgelatinpapier wurde nun eine grössere Anzahl Positivs hergestellt, wobei man darauf Rücksicht nahm, dass die Entwicklung nur kurze Zeit und unter gleichen Bedingungen vor sich ging. Die Bilder wurden längere Zeit wie gewöhnlich in das Fixirungsbad gebracht und darauf 12 Stunden lang mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurden die sämtlichen Bilder eines Tones ausgeschnitten und in einem Porzellantiegel verascht. Die Asche wurde in Salpetersäure gelöst, zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und wiederum verdampft. Nach abermaligem Lösen wurde die bis zu 20 cc verdünnte Flüssigkeit mit  $\frac{1}{100}$ -Normalchlornatrium und Kaliumchromat als Indicator titirt. Sobald die Farbe des Silberchromats verschwunden war, wurde mit  $\frac{1}{100}$ -Normalsilbernitratlösung zurücktitirt und das Mittel genommen.

Zunächst wurde Wolle mit Campecheholzextract gefärbt und die Menge der Beize, Kaliumbichromat, von 0,25 bis 3 Th. geändert.

Das Bad hatte folgende Zusammensetzung:

Wolle	100 Th.
Extract	8 -
Wasser	10000 -

Temperatur  $90^\circ$  Zeit: 1 Stunde.

Der Durchschnitt der Bilder war 7,02 mm; von 7 Tönen waren 250 Bilder angefertigt. Die Entwicklungszeit betrug 45 Sekunden unter Benutzung einer Belichtung von 22 Kerzen.

Silber wurde in mg gefunden:

1	2	3	4	5	6	7
3,13	2,50	1,72	1,08	0,65	0,54	0,166

Die entsprechenden Mengen Beize betragen:

3	2	1,5	1	0,5	0,375	0,25
---	---	-----	---	-----	-------	------

Diese Werthe entsprechen der Formel:

$$y = \frac{\beta (x - c)}{1 + \gamma (x - c)},$$

wobei y den Silberniederschlag, x die Beize,  $\beta = 1,7890$ ,  $\gamma = 0,21354$  und  $c = 0,15660$  angeben.

Im zweiten Versuch wurden 10 Töne hergestellt. Die Beize blieb gleich, während die Menge des Farbholzextractes verändert wurde. Das Bad hatte folgende Zusammensetzung:

Wolle	100 Th.	} Temperatur $90^\circ$ Zeit 1 Stunde.
Beize	3 -	
Wasser	10000 -	

Der Farbholzauszug wechselte zwischen 0 und 10 Th. Die übrigen Bedingungen glichen den des ersten Versuchs.

An Silber wurde erhalten mg:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3,02	2,92	2,37	1,62	1,4	1,08	0,59	0,32	0,27	0,11

Farbholzauszug:

10 8 6 4 3,5 3 1 0,5 0,25 0  
0,11 mg Silber entsprechen der durch die Beize entstandenen Farbe und sind daher von den obigen Werthen abzuziehen. Es bleibt:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2,91	2,81	2,26	1,51	1,29	0,97	0,48	0,21	0,16	0

diese Werthe entsprechen der Gleichung:

$$y = \frac{\beta x}{1 + \gamma x}, \text{ worin}$$

y der Silberniederschlag, x der Farbholzauszug,  $\beta = 0,513$  und  $\gamma = 0,07778$  ist.

—r

## Gährungsgewerbe.

Obstweine verdienen nach W. Sonne (Gew. Hessen 1888 S. 142) Beachtung. Johannisbeersaft enthielt 3,4 bis 7 Proc. Zucker und 1,8 bis 2,2 Säure (auf Äpfelsäure berechnet), Stachelbeersaft 6,1 bis 7,3 Proc. Zucker und 1,4 bis 1,7 Proc. Säure. Mit der entsprechenden Menge Wasser und reinem Rübenzucker versetzt, vergohren die Säfte rasch und konnten nach 15 Monaten als Obstweine in den Handel gebracht werden. Weiss (I) und rother Johannisbeerwein (II u. III) und Stachelbeerwein (IV) enthielten nun in 100 cc

	I	II	III	IV
Alkohol g	11,74	9,95	9,37	12,30
Asche g	0,29	0,21	0,39	0,21
Säure (Äpfels.) g	1,01	0,92	1,09	0,95
Zucker	8,37	9,09	16,88	1,89
Glycerin	0,23	0,40	0,20	0,46
Sonst. Extract	2,46	1,90	3,12	1,59

Aus der Thatsache, dass der mit Zucker und Wasser versetzte Stachelbeersaft schon nach wenig mehr wie einem Jahre fast vollständig vergohren war, während sich im Johannisbeersaft unter gleichen Verhältnissen noch viel unvergohrener Zucker nachweisen liess, ist zu schliessen, dass die Gährpilze im Stachelbeersaft einen weit günstigeren Boden für ihre Thätigkeit finden, wie im Johannisbeersaft. Es wird sich daher empfehlen, Mischungen von 1 Th. Stachelbeersaft und 2 Th. Johannisbeersaft unter Zusatz der nöthigen Mengen von Wasser und Zucker vergähren zu lassen, wodurch sich ohne Zweifel in verhältnissmässig kurzer Zeit ein vollständig fertiger Obstwein erzeugen lässt.

Spectroskopische Weinprüfung empfiehlt H. W. Vogel (Ber. deutsch. G. 1888 S. 1746) namentlich zur Unterscheidung von Heidelbeerfarbstoff und Weinfarbstoff. Beide unterscheiden sich durch spectroskopische Reactionen bei vorsichtiger Neutralisation mit Ammoniak, wodurch bei gewisser Verdünnung bei Wein ein Streif mit Maximum auf d, bei Heidelbeere ein solcher mit Maximum auf D erzeugt wird. Ferner durch Versetzen mit sehr wenig Alaun und Neutralisation mit Ammoniak; hierbei bildet Heidelbeerfarbstoff einen dauernden Absorptionsstreif auf D, unter Lackbildung, während Weinfarbstoff nur dieselbe Reaction liefert als mit Ammoniak allein. Bei nicht zu alten vergohrenen Lösungen gedachter Farbstoffe sind diese Unterschiede noch merkbar. Weinfarbstoff zeigt dann neutralisirt einen Streif zwischen C und d, Heidelbeere einen mit Maximum auf D. Das Alter und die Gährung ändern beide Farbstoffe in merklicher Weise, den Weinfarbstoff aber noch auffallender als den Heidelbeerfarbstoff. Beide zuletzt erwähnte spectroskopische Reactionen werden alsdann schwächer und treten schliesslich gar nicht mehr auf.

Zum Nachweis von Saccharin in Bier dampft H. Allen (Anal. 1888 S. 105) die Probe auf  $\frac{1}{3}$  ihres Volums ein, versetzt mit etwas Phosphorsäure, falls noch keine saure Reaction vorhanden sein sollte und zieht darauf durch Schütteln mit Äther aus. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdampfen einen mehr oder weniger bitter

schmeckenden Rückstand, welcher mit Alkali unter Zusatz von etwas Nitrat geglüht wird. Enthielt die Probe Saccharin, so findet sich in der wässerigen Lösung der Schmelze Alkalisulfat, welches in bekannter Weise mit Chlorbaryum bestimmt werden kann. Das Gewicht des Baryumsulfats mit 0,785 multiplicirt ergibt das Gewicht der entsprechenden Menge Saccharin. Fällt man das Bier zunächst mit Bleilösung, filtrirt den entstehenden Niederschlag und behandelt das Filtrat in der angegebenen Weise — ohne den Überschuss der Bleilösung zu entfernen — so erhält man nach dem Entfernen des Äthers einen viel weniger verunreinigten Rückstand.

Ausser Saccharin sollen im Bier keine schwefelhaltigen organischen Stoffe vorkommen, welche in Äther löslich sind.

— e.

Branntweinuntersuchung. Verfäht man nach den Angaben von Amthor, um Caramel in Branntwein nachzuweisen, so lässt nach J. H. Long (J. Anal. Ch. 1888 S. 125) der nach dem Zusatz von Paraldehyd entstehende braungelbe Niederschlag nicht immer auf einen Caramelzusatz schliessen, da sämmtliche Branntweine, welche längere Zeit in innen verkohlten Fässern aufbewahrt sind und dadurch Extractivstoffe aufgenommen haben, nach 24 Stunden denselben Niederschlag ergeben, sobald sie auf  $\frac{1}{3}$  ihres Volums eingedampft und mit Paraldehyd versetzt sind.

— e.

### Nahrungs- und Genussmittel.

Nahrungsmittelfälschungen. In Rumänien hat nach J. Felix (Rev. falsif. 1888 S. 123) die Polizei alle mit Naphtogelb, Pikrinsäure und Dinitrokresol gefärbten Teigwaaren, desgl. die mit Auramin, Anilingelb, Anilinroth, Mono- und Dinitronaphtol gefärbten Zuckersachen mit Beschlag belegt. Essigessenz enthielt Pikrinsäure.

Weizenmehl wird nach Lubelski (das. S. 124) mit gemahlten Kräutern, Trespe, wildem Rübsamen u. dgl. verfälscht. (Schwer zu glauben.)

Rother spanischer Wein verdankt nach de la Puerta (das. S. 134) seine schöne rothe Farbe einem Zusatz von bis zu 1 Proc. freier Schwefelsäure.

In Spanien werden nach dem Gesetz vom 30. Januar 1888 die natürlichen Weine als gefälscht betrachtet, wenn sie enthalten:

- Unreine Industrie-Alkohole oder aus Trestern gewonnene, sofern dieselben nicht rectificirt und gereinigt sind.
- Salicylsäure und andere antiseptische Stoffe.
- Fremde Farbstoffe, sowohl die aus Steinkohlenproducten gewonnenen, als auch solche pflanzlichen oder irgend eines anderen Ursprungs.
- Künstliche Glykose, Stärkezucker, oder aus

Most gewonnenen Zucker. (Azúcar de fesula ó los mostos.)

e) Glycerin.

R. Williams (Anal. 1888 S. 88) bestimmte die Jodaufnahme, die Verseifungszahl und den Schmelzpunkt der Fettsäuren folgender Fette und Öle:

	Jodauf- nahme Proc.	Versei- fungs- zahl	Schmelz- punkt
Talg . . . . .	41,3	276	48,3
Schmalz . . . . .	64,2	296	37,7
Baumwollsamöl . . . . .	115,7	289	35,5
Olivöl . . . . .	90,2	286	27,2
Leinsamenöl . . . . .	178,5	283	24,0
Rapsöl . . . . .	105,6	307	21,5
Ricinusöl . . . . .	93,9	292	—
Kokosnussöl . . . . .	9,3	201	24,0
Palmöl . . . . .	53,4	263	45,5
Walrathöl . . . . .	88,1	305	13,3

— e.

### Verschiedenes.

Anleitung für die Untersuchung von Farben, Gespinnsten und Geweben auf Arsen.

[Schluss von S. 309.]

17) Nach Ablauf von etwa einer Stunde bringt man 5 cc einer aus Krystallen bereiteten kalt-gesättigten Lösung von arsenfreiem Eisenchlorür in die Retorte und erhitzt deren Inhalt. Nachdem der überschüssige Chlorwasserstoff entwichen, steigert man die Temperatur, so dass die Flüssigkeit ins Kochen kommt und destillirt, bis der Inhalt stärker zu steigen beginnt. Man lässt jetzt erkalten, bringt nochmals 50 cc der Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht in die Retorte und destillirt in gleicher Weise ab.

18) Die durch organische Substanzen braun gefärbte Flüssigkeit in der Vorlage vereinigt man mit dem Inhalt der Péligot'schen Röhre, verdünnt mit destillirtem Wasser etwa auf 600 bis 700 cc

und leitet, anfangs unter Erwärmen, dann in der Kälte, reines Schwefelwasserstoffgas ein.

19) Nach 12 Stunden filtrirt man den braunen zum Theil oder ganz aus organischen Substanzen bestehenden Niederschlag auf einem Asbestfilter ab, welches man durch entsprechendes Einlegen von Asbest in einen Trichter, dessen Röhre mit einem Glashahn versehen ist, hergestellt hat. Nach kurzem Auswaschen des Niederschlags schliesst man den Hahn und behandelt den Niederschlag in dem Trichter unter Bedecken mit einer Glasplatte oder einem Uhrglas mit wenigen cc Bromsalzsäure, welche durch Auflösen von Brom in Salzsäure von 1,19 spec. Gew. hergestellt worden ist. Nach etwa halbstündiger Einwirkung lässt man die Lösung durch Öffnen des Hahns in den Fällungskolben abfließen, an dessen Wänden häufig noch geringe Antheile des Schwefelwasserstoff-Niederschlags haften. Den Rückstand auf dem Asbestfilter wäscht man mit Salzsäure von 1,19 spec. Gew. aus.

20) In dem Kolben versetzt man die Flüssigkeit wieder mit überschüssigem Eisenchlorür und bringt den Kolbeninhalt unter Nachspülen mit Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht in eine entsprechend kleinere Retorte eines zweiten, im Übrigen dem in No. 16 beschriebenen gleichen Destillirapparats, destillirt, wie in No. 17 angegeben, ziemlich weit ab, lässt erkalten, bringt nochmals 50 cc Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht in die Retorte und destillirt wieder ab.

21) Das Destillat ist jetzt in der Regel wasserhell. Man verdünnt es mit destillirtem Wasser auf etwa 700 cc, leitet Schwefelwasserstoff, wie in No. 18 angegeben, ein, filtrirt nach 12 Stunden das etwa niedergefallene dreifache Schwefelarsen auf einem, nach einander mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Alkohol ausgewaschenen, bei 110° C. getrockneten und gewogenen Filterchen ab, wäscht den Rückstand auf dem Filter erst mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol, mit erwärmtem Schwefelkohlenstoff und schliesslich wieder mit absolutem Alkohol aus, trocknet bei 110° C. und wägt.

22) Man berechnet aus dem erhaltenen dreifachen Schwefelarsen die Menge des Arsens und ermittelt, unter Berücksichtigung des nach No. 14 festgestellten Flächeninhalts der Probe, die auf 100 qcm, des Gespinnstes oder Gewebes entfallende Arsenmenge.

## Angelegenheiten der Deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie.

Als Mitglieder werden vorgeschlagen:

**Dr. Rud. Benedikt**, Privatdocent a. d. k. k. technischen Hochschule in Wien IV (durch F. Fischer).

**Dr. G. Cropp**, Chemiker, Hamburg, Grindelallee 43 (durch Dr. G. Weiss).

**Dr. Eugen Fischer**, Chemiker, Stuttgart, Schlossstr. 29 (durch Prof. v. Marx).

**Dr. H. Grüneberg**, Fabrikbesitzer, Cöln (durch Prof. G. Lunge).

**Dr. C. Hell**, Professor a. Kgl. Polytechnikum in Stuttgart, Jägerstr. 46 (durch Prof. v. Marx).

**Dr. Walther Hempel**, Professor a. Kgl. Polytechnikum in Dresden, Zellschestr. 25 (durch F. Fischer).

**Dr. Eugen Spindler**, Repetent und Assistent am Kgl. Polytechnikum in Stuttgart (durch Prof. v. Marx).

**Roman Zaloziecki**, Fabriksleiter, Peczenizyn, Galizien (durch F. Fischer).

**Der Vorstand.**

i. A.: F. Fischer.