

vollen Flamme des Bunsenbrenners ausgesetzt wurde) erfahren hat; diese Zahlen sind procentisch auf die durch Erhitzen bei 150° erhaltene Trockensubstanzmenge berechnet. Die beim Schmelzen der Salze eintretende Gewichtsabnahme, ebenfalls procentisch auf die bei 150° getrocknete Substanzmenge berechnet, geben die unter III aufgeführten Zahlen wieder.

Handelsbezeichnung der Salze.	I.	II.	III.
Natrium bicarbonic. puriss. incrust.	a) 36,82	0,23	0,95
	b) 36,83	0,27	1,05
Natrium bicarbonic. puriss. pulv.	a) 36,84	0,10	1,04
	b) 36,84	0,11	0,79
Natrium carbonic. puriss.	—	0,03	0,71
Natrium carbonic. sicc. pulv. puriss. pro analysi (F. Merck).	—	0,05	0,86

Wie man sieht, ist der Gewichtsverlust, welchen reines Natriumcarbonat beim Erhitzen bis zur Sinterung nach dem oben angegebenen Verfahren erleidet, sehr gering. Man wäre versucht, anzunehmen, dass es sich hier nicht um eine Abgabe von Kohlensäure, sondern vielmehr von Spuren hartnäckig zurückgehaltenen Wassers handele, wenn nicht das gesinterte Salz eine zwar schwache, aber deutliche Reaction auf Alkalihydrat mit dem Dobbin'schen Reagens (ammoniakhaltiges Kaliumquecksilberjodid) gäbe, während das bei 150° getrocknete Natriumcarbonat nicht reagirt.

Bei dieser Gelegenheit sei ein zweckmässiges Verfahren zur Bereitung jenes Reagens angegeben: Man mischt eine Lösung von etwa 5 g Kaliumjodid mit einer Lösung von Quecksilberchlorid, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, von welchem abfiltrirt wird. Hierauf gibt man 1 g Ammoniumchlorid hinzu und versetzt dann vorsichtig mit soviel einer verdünnten Natronlauge, bis abermals ein bleibender Niederschlag entsteht. Die von diesem abfiltrirte Lösung wird zum Liter verdünnt. Bei der Prüfung auf etwa vorhandene Spuren von Alkalihydrat verfährt man am zweckmässigsten in der Weise, dass man die betreffende Substanz auf ein Uhrgläschen schüttet und mit der wie angegeben bereiteten Lösung übergiesst. Bei Anwesenheit der geringsten Spuren Alkalihydrat tritt Gelbfärbung ein.

Beim längeren Schmelzen des Natriumcarbonats finden eigenthümliche Gewichtsschwankungen statt, welche den Eindruck erwecken, als fände ein in der Abgabe und Aufnahme von Kohlensäure bestehendes Oscilliren um eine Gleichgewichtslage statt. Die folgenden Zahlen (Milligramme, + =

Zunahme, — = Abnahme seit der ersten Wägung des geschmolzenen Natriumcarbonats) geben ein Bild dieser Schwankungen:

Angew.: a) 5,641 g b) 6,354 g c) 3,930 g d) 3,001 g

+ 2	— 5	+ 6	+ 4
+ 2,5	+ 1	— 4	— 3
+ 3,5	+ 4	+ 7	+ 3
— 2	— 3	— 4	— 7
— 6	± 0	+ 3	+ 4
+ 4	+ 3		— 1
+ 4			+ 1
— 2			
— 4			
+ 3			
— 3			

Schliesslich will ich nicht unerwähnt lassen, dass das reinste Natriumcarbonat, welches mir zu Gebote stand, das Natrium carbon. sicc. pulv. puriss. (pro analysi) von E. Merck in Darmstadt zwar nur aus Natrium, Kohlensäure und Wasser bestand, aber nicht der Formel $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ entsprechend zusammengesetzt war. Das Salz erlitt beim Erhitzen auf 150° einen Gewichtsverlust von 15,39 Proc., während die obige Formel einen Wassergehalt von nur 14,51 Proc. verlangt. Es zeigte sich nun, dass das Salz bei 150° 0,63 Proc. Kohlensäure und 14,76 Proc. Wasser verliert, demnach als ein Bicarbonat haltiges Natriumcarbonat anzusprechen ist.

Jedenfalls geht aus den vorstehenden Untersuchungen hervor, dass man bei der Verwendung des Natriumcarbonats als Grundlage für Gehaltsermittlung der Maassflüssigkeit leicht Irrthümern ausgesetzt ist, und dass es daher zweckmässiger erscheint, sich zu diesem Zwecke des Kaliumtetraoxalates zu bedienen.

Brennstoffe, Feuerungen.

Gasöfen mit freier Flammenentfaltung. Fr. Siemens beglückt das Journ. f. Gasbel. 1890 S. 220 mit einer „zweiten Abwehr“, in welcher er sich wegwerfend über wissenschaftliche Behandlung der Feuerungen ausspricht, sonst aber die thatsächlichen Verhältnisse möglichst zu verdunkeln sucht. Dieses zwingt mich, den Streitpunkt noch einmal kurz hervorzuheben:

Siemens stellte zur Begründung der Patentfähigkeit seiner Öfen mit grossen Verbrennungsräumen die Hypothese der „freien Flammenentfaltung“ auf, indem er behauptete (vgl. d. Z. 1889, 12), die brennenden Gasgemische dürften nicht mit festen Kör-

pern in Berührung kommen, sonst entstehe „nur Rauch und keine Hitze“ (vgl. S. 147 d. Z.). Es fehlte nicht an Versuchen, nun auch schleunigst Feuerungen mit „freier Flammenentfaltung“ zu construiren für Verhältnisse, wo grosse Verbrennungsräume gar nicht hingehörten. Die scheinbar wissenschaftlichen zahlreichen Vorträge und Veröffentlichungen von Siemens fingen also bereits an, Verwirrungen in der Feuerungskunde anzurichten und dieser Umstand allein war die Veranlassung, dass ich die Haltlosigkeit der Siemens'schen Hypothese der freien Flammenentfaltung nachwies (S. 147 d. Z.) und hervorhob (d. Z. 1889, 69), dass bei der Art, wie Siemens Gas und Luft getrennt in den Ofen einführt, ein grosser Verbrennungsraum wohl vorthellhaft sein kann, dass dieses aber für andere Öfen ganz zwecklos sei. Wie völlig falsch die Siemens'sche Hypothese des „activen und passiven Stadiums“ der Flamme ist, bedarf keiner weiteren Ausführungen mehr.

Dass Siemens in seiner letzten Ausführung Licht- und Wärmestrahlung zusammenwirft, ist nicht weiter zu verwundern. Siemens sagt zum Schluss:

„Welchen Täuschungen Dr. Fischer unterliegt, zeigt unter anderen die von ihm aufgestellte Behauptung, dass die Hochöfen mit den engen Räumen, in denen die Verbrennung sich vollzieht, den Beweis der schon erreichten vollständigen Verbrennung erbrächten. Da der Hochofen nicht letzte Verbrennungsproducte, vielmehr ein eigentliches Brenngas erzeugt, so liegt hier offenbar ein unzulässiges Beweismittel vor. Der Hochofen spricht mehr für die Richtigkeit meiner Auffassung.“

Niemand, der meine Ausführungen mit Verständniss liest, wird auf den Gedanken kommen, dass ich jemals den Hochofen der Eiserhütten als Beispiel der vollständigen Verbrennung gemeint habe, sondern allgemein Schachtöfen z. B. für Cement u. dgl.; selbst Cupolöfen zeigen bekanntlich sehr oft vollständige Verbrennung.

Das Schlussurtheil über die Siemens'schen Hypothesen überlasse ich allen denen, welche wissenschaftliche Erörterungen vorurtheilsfrei prüfen.

Ferd. Fischer.

Leuchtgasersparung. Die Société de Carburatation du Gaz O. Du Bois & Cp. in Brüssel versendet eine Flugschrift, in welcher es geheimnissvoll heisst:

„Wir garantiren vermittlest unserer Apparate bei mindestens gleicher Lichtstärke 45 bis 50 Proc. Verminderung des Gasverbrauches bei einer Ausgabe für Hydrocarbure von ca. 7 Centimes pro Cubikmeter des verbrauchten Gases, was einer Minimum-Ersparniss an Beleuchtungskosten von

20 bis 30 Proc. je nach dem Preise des Kohlen-gases gleich kommt.

Die Betrachtung der nachstehenden Formel genügt fast für sich allein, um die Überlegenheit unseres Gases darzuthun.

Es ist bekannt, dass der doppelt kohlenstoffhaltige Wasserstoff C_2H_4 (reiches Gas, gaz riche) hauptsächlich die Leuchtkraft begründet; er gibt eine weisse, sehr stark leuchtende Flamme; in einem gegebenen Quantum enthält er doppelt so viel Kohlenstoff als der gewöhnliche kohlenstoffhaltige Wasserstoff, und gerade dieser Reichthum an Kohlenstoff gibt das grössere Licht.

Der kohlenstoffhaltige Wasserstoff (Sumpfgas) C_2H_4 brennt mit gelblich grüner Flamme und bildet den Hauptbestandtheil des Kohlengases.

In unseren Kohlenwasserstoffen befinden sich weder Stickstoffe noch Schwefel noch Sauerstoff, welche beim Kohlengas so viele Nachtheile hervor-rufen. Daher sind keine Niederschläge und andere üble Folgen zu befürchten, welche beim Kohlengas durch Ammoniak, Schwefel, Kohlen-säure und Schwefelwasserstoff vorkommen.“

Das Verfahren ist in mehreren grossen Fabriken Hannovers eingeführt und bewährt sich. Bei 50 bis 60 Proc. des bisherigen Gasverbrauches ist die Beleuchtung der Arbeitssäle besser als früher. Dieses veran-lasste den Ref., das sog. „Hydrocarbure“ zu untersuchen. Es ist ein Rohbenzol, dem ganzen Verhalten nach lediglich die Flüssig-keit, welche sich beim Pressen von Fettgas für die Eisenbahnwagenbeleuchtung nach Pintsch abscheidet und zu sehr mässigen Preisen von den betreffenden Bahnverwal-tungen erhältlich ist. Diese, allerdings sehr unangenehm riechende Flüssigkeit bringt man in einen sog. Carburirapparat einfacher Art und lässt das Leuchtgas hindurchstreichen. Das gewöhnliche Leuchtgas erhält dadurch die Eigenschaften des Fettgases, so dass auch die hierfür geeigneten Brenner verwen-det werden müssen. Selbstverständlich darf das so angereicherte Gas nicht abgekühlt werden, da sich sonst das Benzol wieder abscheidet (vgl. Fischer's Jahresb. 1889, 27). Zu berücksichtigen ist natürlich die leichte Brennbarkeit des Rohbenzols. Für Fabriken ist diese Anreicherung des Leucht-gases empfehlenswerth.

Besondere Beachtung verdient aber dieses Rohbenzol für Wassergas, da es demselben auch den gewünschten schlechten Geruch er-theilt.

F.

Wärmeschutzmasse für Dampfrohe. E. Dieterich (Pharm. Centr. 1890 S. 229) bestreicht die gereinigten Rohre mit einer Grundmasse aus 200 Th. flüssigen Wasserglas, 100 Th. Wasser, 150 Th. feinem Sand und 30 Th. gesiebten Sägespänen. Dann folgt die Deckmasse:

- 60 Th. trockener Lehm,
- 8 - gesiebte Sägespäne,
- 3 - gemahlene Korkabfälle,
- 4 - Kartoffelstärke,
- 4 - Kartoffeldextrin,
- 4 - Wasserglaspulver,
- 30 - Wasser.

Man knetet den Lehm mit dem Wasser gut durch und setzt dann die vorher gemischten pulverigen Stoffe zu. Die breiige Masse wird mit der Maurerkelle auf die geheizten und grundirten Metallflächen 5 bis 10 mm dick aufgetragen. Wenn diese Schicht völlig trocken ist, kann das „Decken“ wiederholt werden, und zwar so oft, bis die Gesamtschicht eine Dicke von mindestens 20 mm hat. Immer aber ist die Vorsicht notwendig, weitere Schichten nicht eher, als bis die vorhergehenden trocken sind, aufzutragen. Um schliesslich die Masse zu glätten, überpinselt man die letzte, noch nasse Schicht mit Wasser.

Diese Masse hindert die Wärmeausstrahlung ganz vorzüglich und erspart, besonders bei grösseren Anlagen, durch Verhinderung der Condensation viel Brennstoff.

Gas-, Koch- und Heizapparate der Dessauer Gasgesellschaft. Nach gef. Mittheilung hat dieselbe eine grosse Anzahl von Apparaten hergestellt, welche bestimmt sind, das Leuchtgas als Wärmequelle zu benutzen. Für dieses Mal mögen die eigenartigen Brenner für Kochzwecke besprochen

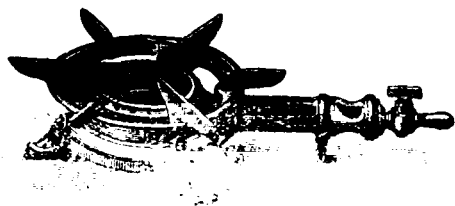


Fig. 107.

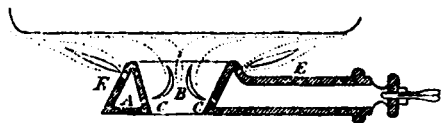


Fig. 108.

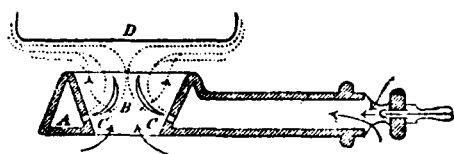


Fig. 109.

werden. Wie Fig. 107 in Ansicht, 108 in Schnitt zeigt, hat der Brennering A dreieckigen Querschnitt. Das Gas- und Luftgemisch brennt aus einer Lochreihe C im Mittelraum B (Fig. 109) und trifft somit auch den

Kesselboden D; unter Umständen ist auch eine zweite Lochreihe E vorhanden. Danach ist wohl anzunehmen, dass diese Brenner vortheilhafter sind als die Wobbe'schen. (Vgl. Fischer's Jahresb. 1883, 1280.)

Prüfung von Grubengasen. Mit dem Apparat von Th. Shaw (D.R.P. No. 50349) werden die Gase mit irgend einem geeigneten brennbaren Normalgas derart vermischt, dass die Mischung bis zu einem Punkte der Entzündbarkeit gebracht wird, welcher so genau zu bestimmen sein soll, dass derselbe auf Tausendstel genau angegeben und das Vorhandensein geringer Procente gefährlicher Gase so schnell festgestellt werden kann, wie bei einer chemischen Untersuchung (was bezweifelt werden muss).

Im Erdöl aus Baku hat O. Aschan (Ber. deutsch. G. 1890 S. 867) eine Hexanaphtencarbonsäure, $C_6 H_{11} COOH$, nachgewiesen.

Die Vergleichung der deutschen Vereinskerze und der Amylacetatlampe mittels elektrischer Glühlichter von O. Lummer und E. Brodhun (Z. Instr. 1890 S. 119) ergab für die Hefner'schen Lampe 1,162 Kerzen.

Hüttenwesen.

Kohlung von Eisen. Phönix, Actiengesellschaft für Bergbau und Hüttenbetrieb (D.R.P. No. 51963) hat gefunden, dass es zur Ausführung des im Patent No. 47215 (d. Z. 1889, 397) beschriebenen Verfahrens zur Kohlung von Eisen genügt, das Kohlungsmaterial gleichzeitig mit dem aus dem Erzeugungsapparat oder einer Sammelpfanne ausfliessenden zu kohlenden Metall in einen gemeinsamen Behälter gelangen zu lassen. Die Vereinigung beider Stoffe kann in einem eingeschalteten Gefäss (Filter) oder in einer Giesspfanne, oder in der Gussform erfolgen. (Vgl. S. 243 d. Z.)

Diese Rückkohlung mit fester Kohle hält J. v. Ehrenwerth (Österr. Zft. Bergh. 1890 S. 184) für sehr wichtig. Damit tritt das basische Eisen mit Sicherheit in die Reihe der Stahlmaterialien ein, vorerst gleichberechtigt mit vorzüglichen Sorten derselben und sicher befähigt, unter Umständen voraussichtlich bald den ersten Rang zu erobern.

Winderhitzer. Nach F. W. Lührmann (D.R.P. No. 51360) werden die Gase

durch Rohr *G* (Fig. 110 u. 111) in einen ringförmigen Vertheilungskanal *V* am Umfange des Apparates eingeführt, während bei *L* Luft Zutritt. Die Gase treten dann durch

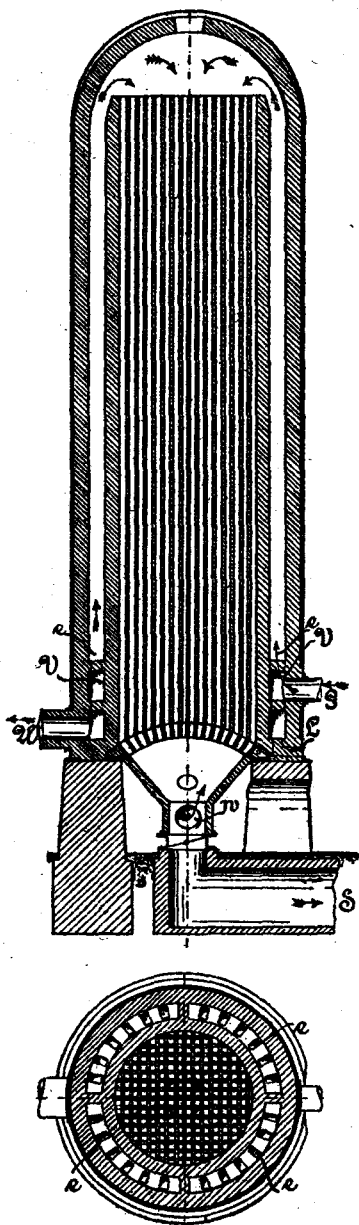


Fig. 110 und 111.

Schlitze *e* in den ringförmigen Verbrennungsraum, steigen nach oben, gehen in dem mittleren Gitterwerk nach unten und entweichen durch Kanal *S*. Dann tritt der Wind bei *w* ein und bei *W* wieder aus.

Verfahren zur unmittelbaren Gewinnung von Eisen aus Erzen. W. F. M. M'Carty, W. H. Ashton und H. D. Walbridge (D.R.P. No. 50910) behaupten,

es sei deshalb bisher nicht möglich gewesen, Eisen unmittelbar aus den Erzen herzustellen, weil während des Niederschmelzens Beschickung und Brennstoff getrennt gehalten wären. Sie wollen nun einen Schachtofen mit kugelförmigem Verbrennungsherd *B* (Fig. 112) und Schmelzherd *A* verwenden. Die Verbrennungsgase entweichen bei *a* in die Luft oder durch Rohr *P* zu einem Winderhitzer. Das Verfahren selbst soll in folgender Weise ausgeführt werden:

Die gepulverten Erze werden gemischt mit Koks oder Kohlen von oben in den Ofen eingetragen, wobei die Beschickung auf die vortretenden Wände fällt. Atmosphärische Luft mit Kohlenoxyd und Wasserstoff werden alsdann durch die Düsen *E* eingeführt und entzündet. Darauf werden Wasserstoff und Kohlenoxyd durch die Düsen *F* eingeführt und ebenso nach Erfordern durch die unteren Düsen *H*, bis die Beschickung in Verbrennung ist. Dann wird in den oberen Theil der Beschickung durch die Düsen *E* reines Wasserstoffgas eingeführt, um das Erz an dieser Stelle unter Beseitigung des darin enthaltenen Sauerstoffes und Schwefels zu desoxydiren und zu reduciren und das Eisen in eine schwammige Masse von reinem metallischen Zustande überzuführen. Der erforderliche Kohlenstoff kann mit dem Wasserstoff auch auf andere Weise zugeführt werden. So können z. B. Kohlenpulver oder flüssige Kohlenwasserstoffe mit dem Wasserstoffgas eingeführt werden, die Einführung von Kohlenoxyd ist aber vorzuziehen.

Sobald das Metall zu schmelzen anfängt, fällt das geschmolzene Metall durch den Ofenschacht in den Schmelzherd *A*, worauf der reine Wasserstoff und überhitzte Luft durch die Düsen *J* eingelassen werden, um das geschmolzene Metall, welches zum Theil der Einwirkung der durch die Düsen *H* eingeführten Gase auf seinem Wege durch den Ofenschacht unterlag, zu entkohlen und zu reinigen.

Sollte sich herausstellen, dass das geschmolzene Metall in dem Schmelzherd *A* bei seinem Niedergang durch den Ofenschacht nicht genügend Kohlenstoff aufgenommen hat, so kann die nöthige Menge Kohlenstoff in Form fein zertheilten Graphits, Spiegeleisens mit Cyan und Luft durch die Düsen *J* in den Schmelzherd *A* eingeführt werden.

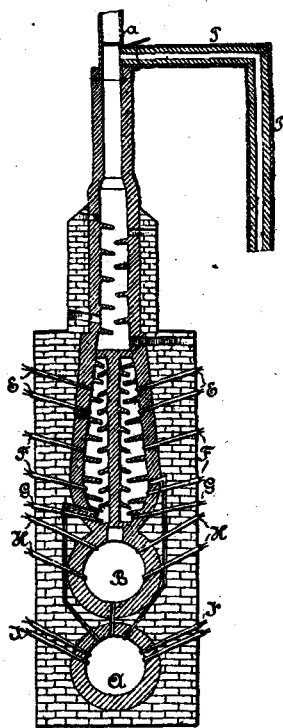


Fig. 112.

Magnolia-Lagermetall, welches von einer englischen Gesellschaft mit grosser Reclame in den Handel gebracht wird, besteht nach W. H. (Pharm. Centr. 1890 S. 238) aus 78 Proc. Blei, 16 Proc. Antimon und 6 Proc. Zinn. Für 100 k werden 240 M. gefordert, wirklicher Werth etwa 50 M.

Zum Nietten mittels des elektrischen Stromes wird nach E. Thomson (D.R.P. No. 50248) durch den in das Nietloch eingesteckten Nietbolzen *R* (Fig. 118)

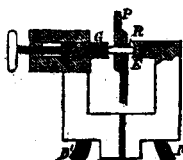


Fig. 118.

mittels der Kabel *DD'* ein starker elektrischer Strom geleitet, welcher jenen glühend macht. Hierauf werden mittels der Stempel *G* und *E* die Nietköpfe gebildet. Ist dabei *R* und das Werkstück *P* unmittelbar an *R* durch den elektrischen Strom schweisssglühend gemacht worden, dann findet ein Zusammenschweissen der beiden Theile des Arbeitsstückes *P* mit einander und mit dem Nietbolzen *R* statt.

Die Retorten zur Behandlung pulverförmiger Stoffe des Salzbergwerk Neu-Stassfurt (D.R.P. No. 51209) sind aus feuerfesten Steinen (Fig. 114 bis 120) hergestellt und auf zwei Seiten durch Feuerkanäle *c* und *d* eingeschlossen. Die Retorten sind etwa 0,15 m breit, 1,5 m lang und 3 m hoch und haben an den schmalen Seiten Arbeitsöffnungen *q*. Eine Erhitzung dieses Ofens soll in der Weise stattfinden, dass die von einer ausserhalb des Ofens befindlichen Feuerung herrührenden heissen Gase zunächst in den unter dem Ofen liegenden Hauptfeuerkanal *b* treten, sich in die lothrechten Feuerkanäle *c* vertheilen, durch die Seitenzüge *d* wieder nach unten und schliesslich durch die Verbindungskanäle *f* nach dem Schornstein geführt werden.

Damit die Stoffe nicht zu dicht lagern, sind an den inneren Wandungen der Retorten Vorsprünge angebracht. In Fig. 118 u. 120 sind z. B. in der Retorte *g* Vorsprünge *h* von spitzer Form und in der Retorte *i* Vorsprünge *k* von stumpfer Form gezeichnet. Die Bänke bestehen in den Retorten *a* (Fig. 114 bis 116) aus Formsteinen *m*, welche zwischen den Retortenwandungen auf Consolen ruhen und so zusammengefügt sind, dass Löcher *n* gebildet werden, durch welche das feinkörnige Material von der obersten

Bank nach und nach bis auf die Sohle der Retorten gelangen kann. In Fig. 119 sind die Retorten *a* in mehreren Absätzen gemauert und dadurch die Bänke *p* gebildet,

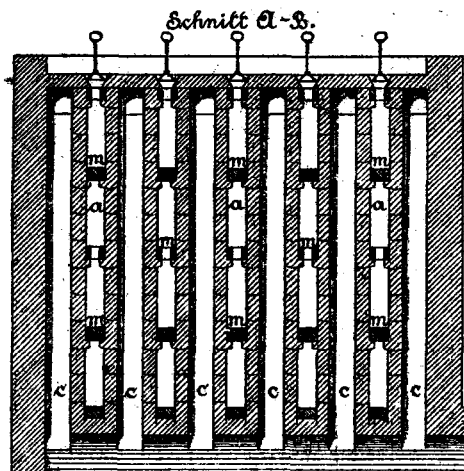


Fig. 114.

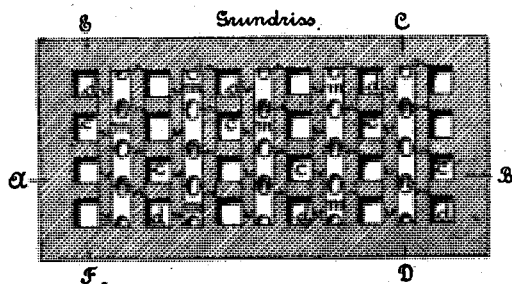


Fig. 115.

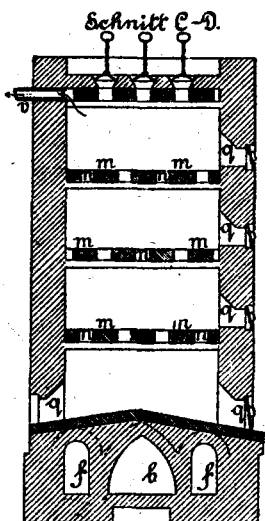


Fig. 116.

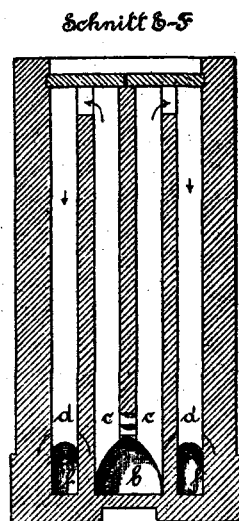


Fig. 117.

durch welche das Material in verschiedener Höhenlage festgehalten wird.

Die Retorten werden von oben beschickt und von unten durch seitliche Öffnungen entleert. Durch die seitlichen Arbeitsöffnungen *q* kann man mittels Werkzeuge in

die Retorten gelangen und das zu glühende Material über die Retortenvorsprünge oder Bänke hinwegarbeiten, bis es, durch die entgegenströmenden Gase vollständig zersetzt, auf die Sohle gelangt.

Schnitt A-B.

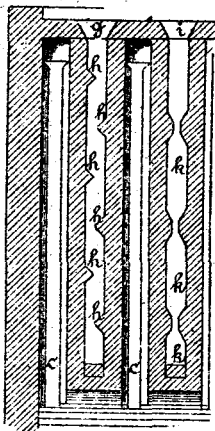


Fig. 118.

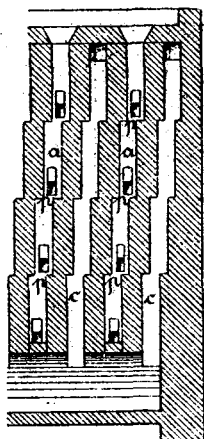


Fig. 119.

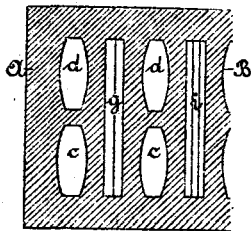


Fig. 120.

Dieser Retortenofen ist vorzugsweise geeignet zum Rösten von Zinkblende und zur Zerlegung von Metallchloriden bez. Metalloxydchloriden und Glühen im Luftstrom. Die Luft dringt durch die unterste Arbeitsöffnung ein, während die gasförmigen Zersetzungsproducte durch die oben in den Retorten angebrachten Abzugsröhren *v* entweichen.

Das Atomgewicht des Wismuthes bestimmte A. Classen (Ber. deutsch. G. 1890 S. 938) zu 208,898 ($O = 16$) bez. 208,376 ($O = 15,96$).

Bestimmung von Aluminium in Ferroaluminium und Aluminiumstahl. A. Ziegler (Dingl. 275 S. 526) trägt 0,5 bis 1 g der feinst gepulverten Probe von 10 proc. Ferroaluminium in einen Platintiegel ein, welcher etwa zur Hälfte mit reinem, vorher geschmolzenem Natriumbisulfat in Pulver- oder Brockenform angefüllt ist, und erhitzt das Gemisch. Nach etwa einer Stunde schwachen Schmelzens erhöht man die Flammenwirkung und wird das Metall alsbald gelöst finden (mit Ausnahme der entstandenen

Kieselsäure). Nach Erkalten der Schmelze legt man den Tiegel mit Deckel in ein Becherglas und löst die Schmelze in kochendem Wasser. Es bleibt nur die Kieselsäure ungelöst, welche man nach Filtriren und Auswaschen mit 1 proc. Salzsäure bestimmen und mittels Flusssäure und Schwefelsäure auf ihre Reinheit prüfen kann. Blicke hierbei ein wesentlicher Rückstand, so wäre derselbe nochmals mit saurem, schwefelsaurem Natron aufzuschliessen, in Wasser zu lösen und der Hauptmenge zuzufügen.

Die gesamte wässrige Schmelzlösung wird nun mittels unterphosphorigsaurem Natron (10 cc einer Lösung von $1 \text{ NaH}_2\text{PO}_3 : 2 \text{ H}_2\text{O}$) desoxydirt, durch aufgeschlämmtes Zinkoxyd in geringem Überschusse die Thonerde gefällt, vom Eisenoxydulsalze durch Filtriren getrennt und diese Behandlung nach Lösen der ersten Fällung in Salzsäure wiederholt. Das die Thonerde enthaltende Zinkoxyd wird nun in Salzsäure gelöst und daraus das Aluminiumhydrat mittels Ammoniak doppelt gefällt. Die so erhaltene Thonerde enthält manchmal noch wesentliche Mengen Zinkoxyd bez. Eisenoxyd; besonders wenn das zur Fällung verwendete Ammoniakwasser stark kohlenstoffhaltig war. Wie bei der Analyse des Ferrochroms (S. 50 d. Z.) wird nun die geglühte Thonerde durch anhaltendes Schmelzen mit Natriumcarbonat oder kohlenstoffsaurem Natronkali von den Verunreinigungen befreit.

Aluminiumstahl kann in derselben Weise analysirt werden wie Ferroaluminium, nur muss man von diesem etwa 5 bis 10 g zur Analyse verwenden. Da sich ferner Stahlbohrspäne nicht sehr leicht mit Natriumbisulfatschmelze zersetzen, so kann man den Stahl auch in Salzsäure lösen, die Kieselsäure durch Eindampfen zur Trockne abscheiden, mit verdünnter Salzsäure aufnehmen und das Filtrat ebenso weiter behandeln wie vorhin die Schmelzlösung.

Bestimmung des Zinkes in seinen Erzen. D. Coda (Österr. Zft. Bergh. 1890 S. 123) bespricht die Fehler der bisher üblichen Bestimmung des Zinks durch Titiren mit Schwefelnatrium und empfiehlt schliesslich folgendes Verfahren: Man löst 2,5 g Zinkerkz in 15 bis 20 cc Königswasser, kocht bis zur Trockne, fügt dann 15 bis 20 cc Schwefelsäure hinzu und kocht noch einmal, bis die weissen Schwefelsäuredämpfe bekunden, dass alle Salz- und Schwefelsäure vertrieben ist. Bei Anwesenheit von Kupfer, Cadmium u. s. w. verdünnt man und schlägt diese Metalle mittels Schwefelwasserstoffs nieder, filtrirt und kocht, bis der Schwefel-

wasserstoff vertrieben ist; ist nur Blei vorhanden, so genügt es, die Lösung mit Wasser zu verdünnen und zu filtriren. Dem Filtrate, welches nur Eisen, Zink (Mangan und Alkalien) enthält, fügt man Ammoniak bis zum Neutralisiren, nachher 40 cc Ammoniak, $\frac{1}{4}$ Ammoniumcarbonat enthaltend, bei. Die Flüssigkeit erwärmt sich wegen der Bildung von Ammoniumsulfat; das Eisen sinkt sofort nieder, ohne Zinkoxyd mit sich zu reissen. Nach Abkühlung wird mit Wasser bis auf 500 cc gefüllt und durch ein trocknes Faltenfilter filtrirt; man nimmt vom Filtrat drei Proben von 100 cc heraus, welche auf 250 cc verdünnt werden; jede derselben enthält also das Zink von 0,5 g Erz und nun ist die so hergestellte Lösung für die Titrirung bereit.

Die Massflüssigkeit wird in der Weise bereitet, dass man eine bestimmte Menge reines Zink in 4 cc Salzsäure auflöst. Die Zinkmenge soll jedoch annähernd derjenigen gleichkommen, welche man in 0,5 g Erz vermuthet. Man verdünnt die Lösung, alkalisirt sie mit 20 cc Ammoniak und verdünnt noch einmal bis auf 250 cc. Zum Füllen des Zinkes aus der Massflüssigkeit und aus der Lösung bedient man sich einer Bürette, welche eine 2 proc. Lösung von krystallisirtem Schwefelnatrium enthält; als Zeiger für die vollständige Niederfällung wendet man eine 8 proc. Lösung von Nitroprussidnatrium an, welche man in Tropfen von ungefähr 5 mm auf einem sorgfältig getrockneten Porzellanteller vertheilt. Hat man das Zink in den zwei Lösungen durch Schwefelnatrium fast vollständig gefällt, so lässt man das Schwefelzink absetzen, bis eine durchsichtige Schicht oberhalb des Niederschlages erscheint; man nimmt mit einer Pipette eine kleine Menge der klaren Flüssigkeit und lässt davon auf einen der Nitroprussidnatriumtropfen fallen, bis der Tropfen 30 mm Durchmesser annimmt. Man setzt nun jedesmal 0,5 cc Schwefelnatriumlösung zu, schüttelt, lässt absetzen und prüft wieder mit Nitroprussid, bis beide Lösungen die gleiche Reaction zeigen.

Cadmiumbestimmung. Nach Versuchen von W. Minor (Chemzg. 1890 S. 4, 349 u. 439) löst man zur Bestimmung des Cadmiums in den Producten der Zinkhütten die Probe in Salzsäure und fällt zur Trennung des Cadmiums vom Eisen mit Schwefelwasserstoff. Den Niederschlag, dem ausser Schwefelcadmium stets etwas Schwefelzink beigemengt ist, wäscht man mit heissem Wasser aus und löst ihn in verdünnter Salzsäure. Die filtrirte salzsaure Lösung erhitzt man sodann zum Sieden und trägt

sie in überschüssige, verdünnte Natronlauge ein, welche man gleichfalls zum Sieden erhitzt hat. Das abgeschiedene, unlösliche Cadmiumhydrat wird abfiltrirt und zur vollständigen Entfernung von Zinkhydrat mehrmals mit 1 proc. Natronlauge ausgewaschen. Zuletzt wäscht man noch so lange mit heissem Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagirt. Filter und Niederschlag bringt man noch nass in einen mit durchlöcherter Deckel versehenen Tiegel, verjagt das Wasser durch gelindes Erwärmen und glüht dann kurze Zeit im Sauerstoffstrom. Aus dem erhaltenen Cadmiumoxyd ergibt sich die Menge des vorhandenen Cadmiums.

Zur indirecten massanalytischen Bestimmung des Cadmiums löst man die Probe in Salzsäure und filtrirt das ungelöste Blei ab. Neben Cadmium hat man nun in Lösung Zink, Eisen und geringe Mengen Arsen, welche letztere meistens so unbedeutend sind, dass man sie bei der Cadmiumbestimmung unberücksichtigt lassen kann. Man fällt zunächst das Cadmium mit Schwefelwasserstoff und ermittelt das Gewicht des gut ausgewaschenen und getrockneten Niederschlages. Derselbe enthält stets Zink, nicht selten bis zu 5 Proc., bei Galmei oft noch höher. Nach dem Wägen löst man den Niederschlag wieder in verdünnter Salzsäure und behandelt die Lösung mit Natronlauge im Überschusse. Die alkalische Zinklösung filtrirt man alsdann von dem ungelösten Cadmiumhydrat ab und bestimmt das Zink durch Titriren mit Schwefelnatrium. Die gefundene Menge Zink berechnet man auf Schwefelzink und bringt letzteres von dem Gewichte des Schwefelcadmiumniederschlages in Abzug.

Die directe volumetrische Bestimmung des Cadmiums, welche nur unter gewissen Umständen schnell auszuführen ist, beruht auf der Umsetzung neutraler Cadmiumlösungen mittels Natronlauge nach der Gleichung: $\text{CdCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Cd(OH)}_2 + 2\text{NaCl}$. Da zur Fällung von 1 Mol. Cadmium 2 Mol. Natronlauge erforderlich sind, so entspricht 1 cc Normalnatronlauge 0,0914 g $\text{CdCl}_2 = 0,0558$ g Cd. Dabei ist es natürlich nothwendig, das Cadmium von den übrigen Elementen, die ebenfalls durch Natron gefällt werden, zu trennen und in neutraler Lösung zu erhalten. Soll z. B. die Bestimmung des Cadmiums bei Gegenwart von Eisen und Zink ausgeführt werden, so fälle man zunächst das Eisen mit Ammoniak und handle die ammoniakalische Lösung von Zink und Cadmium, nachdem man mit Salzsäure nahezu neutralisirt hat, mit Natronlauge.

Das ungelöste, gut ausgewaschene Cadmiumhydrat löst man alsdann in verdünnter Salzsäure, verdampft zur Trockne und wiederholt zum Verjagen der freien Säure das Eindampfen mit destillirtem Wasser. Den Rückstand nimmt man mit Wasser auf und bestimmt das Cadmium durch Titriren mit Normalnatronlauge. Als Indicator verwendet man Schwefelnatriumpapier und tüpfelt bis zum Verschwinden der Cadmiumreaction, oder man tüpfelt so lange auf rothes Lackmuspapier, bis die alkalische Reaction eingetreten ist. Phenolphthalein ist hierbei als Indicator nicht zu empfehlen, da die Endreaction nicht sehr genau ist.

Zur Bestimmung des Cadmiums als Sulfid löse man die Probe in Salpetersäure, Salzsäure und fälle das Blei mit Schwefelsäure aus. Die vom Bleisulfat abfiltrirte Lösung versetze man zum Abscheiden des Cadmiums mit überschüssiger Natronlauge; es fällt Cadmium und Eisen nieder. Man behandelt sodann den gut ausgewaschenen Niederschlag mit Ammoniak, filtrirt von dem ungelösten Eisenoxydhydrat ab und fällt im Filtrate das Cadmium mit Schwefelnatriumlösung. Der auf einem gewogenen Filter gesammelte Niederschlag von Cadmiumsulfid bildet beim Trocknen eine harte, hornartige Masse und verliert nur sehr schwer sein Wasser; erst nach mehrstündigem Trocknen bei 140° kann man einen Niederschlag von constantem Gewicht erhalten.

Die Silber- und Bleihütte zu Pribram beschreibt sehr eingehend A. Zdrahal (Bergh. J. 1890 S. *1).

Herstellung eines goldfarbigen Überzuges auf kleinen Metallgegenständen. Nach J. Dittrich (D. R. P. No. 49283) werden die aus Tombac- oder Messing- oder dergleichen Blech mit vertieften Verzierungen, Inschriften, Namen u. s. f. geprägten Metallgegenstände zuerst gelb gebrannt und in einem gewöhnlichen Silbersude versilbert, worauf sie zwecks unechten Vergoldens in ein Bad gebracht werden, welches folgende Zusammensetzung hat:

3,0 k Wasser,
0,3 - Natriumthiosulfat,
0,1 - Bleizucker.

Der Bleizucker wird für sich im Wasser vorher aufgelöst und die gesättigte Lösung desselben der ersten Lösung zugesetzt. In dieses auf 60 bis 75° erwärmte Bad werden die versilberten Gegenstände so lange hineingetaucht, bis dieselben Goldfarbe angenommen haben, welches je nach der Wärme

des Bades etwa 2 bis 3 Minuten dauern soll.

Das Verhalten des Bleies im schwefelhaltigen Kupferbade erklärt W. Stahl (Bergh. Ztg. 1890 S. 127) in folgender Weise: Das einem feurigflüssigen Kupfer zur Verhütung des Steigens u. s. w. einverleibte Blei verdampft bei den statthabenden Temperaturen zum grossen Theil, durchstreicht alle Theile des Kupferbades und verdrängt, ähnlich wie Kohlensäure, die eingeschlossenen Gase, wobei eine Zersetzung der Schwefligsäure durch den Bleidampf eintreten kann. Ferner reducirt das Blei bei seiner innigen Berührung mit den Kupfertheilchen vorhandenes Kupferoxydul und beeinträchtigt, namentlich in höherer Temperatur, auch dessen Bildung während der Giessperiode, falls genügende Bleimengen angewandt wurden. Es kann aus diesen Gründen die zur Umsetzung von etwaigem Kupfersulfür erforderliche Kupferoxydulmenge im Kupferbade nicht bestehen, in Folge dessen Entwicklung von Schwefligsäure und das damit verbundene Steigen des Kupfers ausgeschlossen bleibt. Das gegossene Kupfer ist dicht, gut walz- und schmiedbar, wenn die Beimengungen nicht in nachtheilig wirkenden Mengen vorhanden sind. Wird das Steigen des Kupfers lediglich durch die sogenannten Polgase verursacht, was oft nach zu weit geführter Zählperiode der Fall ist, dann kommt nur die eine Wirkung des Bleies, die Verdrängung der eingeschlossenen Gase durch Bleidampf, zur Geltung und genügen für diesen Zweck meistens geringe Bleimengen.

Stereotypmetall, welches in einer Druckerei seit Jahresfrist ohne Anstoss benutzt worden war, fing an zuerst in geringerem, dann immer stärker auftretendem Maasse übelriechende weisse Dämpfe zu entwickeln, welche schliesslich ein Verweilen in den Arbeitsräumen kaum noch gestatteten, und da auch die Gussfähigkeit des Metalls sich stetig verringerte, war man genöthigt, das gesammte Metall zu wechseln. B. Kosmann (Zft. f. Deutschl. Buchdr. 1889 S. 257) führte dieses Verhalten auf einen starken Arsengehalt zurück.

Apparate.

Trockenapparat. Zur Fettbestimmung in Futtermitteln, welche trocknende Öle enthalten, empfiehlt O. Förster (Landw. Vers. 37 S. 57) einen Wassertrockenkasten, durch dessen Luftraum das zur Speisung

der Flamme dienende Leuchtgas geleitet wird, um eine Oxydation des Öles zu verhüten.

Zur Bestimmung des Trockengehaltes von Faserstoffen verwenden O. Knöfler und Kaehler & Martini ein cylindrisches doppelwandiges Gefäss *A* (Fig. 121) mit Doppelboden *B* und Wasserstandsglas *W'*; Hilfsrohr *r* dient zum Ausgleich etwaiger Druckunterschiede im oberen Theile von *A* und *C*. Durch den untergestellten Heizapparat *H* wird das ganze Gefäss und die darin enthaltene Flüssigkeit,

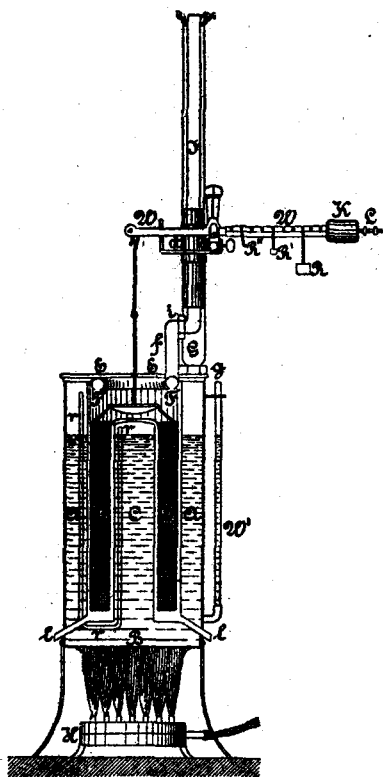


Fig. 121.

somit auch der zwischen *A* und *C* gebildete ringförmige Raum erhitzt. In letzterem befindet sich das mittels eines durch den Deckel *E* hindurchgeführten Drahtes an der Waage *W* frei schwebend aufgehängte, zur Aufnahme des Trockengutes bestimmte, doppelcylindrische Gefäss *D* aus Drahtgeflecht. An dem unteren Theile des Deckels *E* befindet sich in dem Luftraum ein nach unten zu offenes, ringförmiges Rohr *F*, welches sich in das Rohr *f* fortsetzt und bei *i* mit dem Rohr *J* leicht lösbar verschraubt ist. Das Rohr *J* ist concentrisch in ein weiteres Rohr *G* eingesetzt und dieses bei *g* auf *A* aufgeschraubt, so dass es die in *A* entwickelten Dämpfe aufnimmt, während die im Trockenraum entweichenden

Dämpfe durch *F*, *f* und *J* fortgeführt werden. *J* und *G* sind möglichst weit; sie dienen als Schornsteine und verstärken wesentlich den schon durch die hohe Form von *A* bedingten Zug, um die Dämpfe fortzuführen, während durch Rohre *l* neue Luft eintritt.

Die am Schornstein *G* aufgehängte Waage ist ähnlich eingerichtet, wie die Mohr'sche Waage. An dem kurzen Waagebalken hängt der zur Aufnahme des Trockengutes bestimmte Korb *D*, dessen Gewicht durch das am längeren Waagebalken angebrachte Gewicht *K* und durch die Laufgewichte *L* genau bis zum Gleichgewicht ausgeglichen wird. Auf dem längeren Waagebalken sind vom Drehungspunkte an in genau gleichen Abständen von einander 10 numerirte Einkerbungen angebracht. Bei Ausführung der Prüfung wird Gewicht *R* auf Punkt 10 gehängt und in den Korb *D* soviel Trockengut eingebracht, bis genaues Gleichgewicht stattfindet. In dem Maasse, wie beim Trocknen aus dem ersteren Wasser entweicht, muss man zur Wiederherstellung des Gleichgewichts das Gewicht *R* auf Punkt 9, 8 u. s. w. setzen und findet dadurch unmittelbar die Zehnerprocente der Trockensubstanz. Zur Bestimmung der ganzen und Zehntelprocente bedient man sich, wie bei der Mohr'schen Waage, noch zweier anderer Gewichte *R'* und *R''*, welche $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{100}$ von *R* wiegen. Ist z. B. *R* auf 9 zu schwer, auf 8 zu leicht, so stellt man es auf 8 und verfährt mit *R'* wie vorher mit *R*, und schliesslich mit *R''* ebenso.

Auf diese Weise kann man bequem die Procente Trockensubstanz in jedem Augenblick ohne Rechnung bestimmen und auch unmittelbar erkennen, ob Gewichtsconstanz eingetreten ist. (Vgl. S. 278.)

Unorganische Stoffe.

Bestimmung des wirksamen Sauerstoffes. Versuche von Finkener (M. Vers. Berlin 1889 S. 158) ergeben, dass die Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs im Manganhyperoxyd nach dem Verfahren von Bunsen zu wenig Sauerstoff liefert, und dass die Bestimmung durch Oxalsäure und die durch Eisenoxydul zu viel Sauerstoff gibt.

Die Bestimmungen durch Zusammenbringen mit Jodkalium und Schwefelsäure, durch Destillation mit Bromkalium und Chlorwasserstoffsäure, durch Zersetzen mit Oxalsäure oder Eisenoxydul bei Ausschluss der Luft stimmen mit einander überein.

Die Untersuchung von Kobalthyperoxyd, Bleihyperoxyd, saurem chromsauren Kali

und Vanadinsäure durch Entwickeln von Chlor beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure liefert ebenfalls niedrigere Resultate, als wenn Brom entwickelt wird. Wendet man zu diesem Zweck Bromkalium und verdünnte Schwefelsäure an, so muss man reichlich Bromkalium und wenig Schwefelsäure nehmen, sonst tritt auch etwas Sauerstoff auf.

Bei der Zersetzung des chlorsauren Kalis durch Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure in derselben Weise wie beim Braunstein erhält man bei Sonnenlicht zu niedrige Zahlen. Nimmt man die Zersetzung unter Zuhülfenahme von Bromkalium vor, so erhält man immer die richtige Menge freies Jod.

Die fabrikmässige Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd will A. Bourgougnon (J. Am. Soc. 12 S. 64) schon i. J. 1878 auf folgende Weise ausgeführt haben¹⁾: Der erste und sehr wichtige Schritt ist das Hydratisiren des Baryumsuperoxydes. Das gepulverte Dioxyd wird langsam in einem gewöhnlichen cylindrischen Steinguttopf, welcher etwa bis zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist, eingerührt. Die Mischung wird dann sich selbst überlassen und nur alle halbe Stunden 10 Minuten lang umgerührt bis zu vollendeter Hydratisation. Die Arbeit erfordert 3 bis 4 Stunden, nach welcher Zeit das Baryumdioxyd in einen dicken, vollständig weissen Brei umgewandelt ist.

Inzwischen hat man sich in einem mit Blei ausgelegten Gefässe eine Mischung von Wasser und Fluorwasserstoffsäure hergestellt und das Gefäss selbst mit Eis derartig gekühlt, dass das Säuregemisch auf 10° abgekühlt wird, welche Temperatur während der Umsetzung nicht überschritten werden darf.

Nun beginnt man mit dem Zusatz des Baryumdioxydhydrats in Mengen von nicht über 1,5 bis 2 k auf ein Mal und unter fortwährendem Rühren. Die ganze Menge des Hydrats sollte in etwa 2 Stunden eingetragen sein und wird das Rühren 4 Stunden lang fortgesetzt. Das Baryumdioxyd wird dann in Fluorid umgewandelt sein. Nach dem Absetzen des Niederschlages wird die überstehende Flüssigkeit in ein anderes in gleicher Weise gekühltes Gefäss abgelassen. Die klare Flüssigkeit enthält einen Überschuss von Säure und die Verunreinigungen, welche aus den Rohstoffen stammen (Eisenoxyd, Thonerde und Manganoxyd).

¹⁾ Das erste Wasserstoffsuperoxyd zu fabrikmässig billigen Preisen wurde trotzdem erst 1881 durch E. de Haën, List vor Hannover auf den Markt gebracht. Ref.

Zu dieser unreinen Lösung werden nun vorsichtig kleine Mengen Baryumdioxydhydrat gesetzt, bis alle Säure neutralisirt ist. Die Flüssigkeit verliert dann plötzlich ihre gelbe Farbe. Jetzt kommt es darauf an, die Lösung schnell durch Filtration von dem Niederschlage zu trennen. Der Niederschlag steigt in Folge eingeschlossener Gasblasen an die Oberfläche und sollte daher die Flüssigkeit unter demselben abgehebert werden, um nicht vorzeitig das Filter zu verstopfen. Das Filtrat muss sofort angesäuert und mit Schwefelsäure von Baryt befreit werden. Man lässt den ausgefällten schwefelsauren Baryt über Nacht absitzen und zieht die klare Superoxydlösung durch Heber ab.

Alle Niederschläge werden durch Pressen und Waschen von anhängender Lösung befreit und die Waschwässer einem frischen Ansätze zugesetzt. Aus 30 k Baryumdioxyd, 12,5 k Fluorwasserstoffsäure (33 %) und 200 l Wasser wurden angeblich fast 200 l Wasserstoffsuperoxyd erhalten. (30 k Baryumdioxyd des Handels geben höchstens 5 k H₂O₂ und wird Verfasser nach Abzug der Verluste eine etwa 2 proc. Lösung erhalten haben. Wie er 30 k BaO₂ mit 4,1 k HFl in BaFl₂ umwandeln kann, ist unklar. Den günstigsten Fall angenommen, dass das Baryumdioxyd frei von Monooxyd war, hätten 30 k desselben immer etwas mehr als 7 k HFl erfordert. Ref.) B.

Zur Bestimmung der Entzündungstemperatur von Sprengstoffen benutzt Ch. E. Munroe (J. Am. Soc. 12 S. 57) einen von Horsley (Trans. Soc. Eng. (Engl.) 1872 S. 15) angegebenen Apparat: Ein eisernes Gestell hält auf einer ringförmigen Stütze ein halbkugelförmiges eisernes Gefäss, in welchem sich Paraffin oder Zinn befindet. Die Quecksilberkugel eines Thermometers, welches in einem höher angebrachten Halter befestigt war, tauchte in die geschmolzene Masse ein. Eine dünne, kupferne Patronenhülse von 15 mm Durchmesser und 33 mm Länge wurde durch einen Triangel derartig über dem Bade gehalten, dass das Ende der Hülse etwa 25 mm tief in die Flüssigkeit eintauchte. Bei Beginn des Versuches wurde das Paraffin oder Zinn bis eben über den Schmelzpunkt erhitzt, das Thermometer eingetaucht und eine sehr kleine Menge des Sprengstoffes auf den Boden der Patronenhülse gebracht. Die durch das Thermometer angezeigte Temperatur wurde als Anfangstemperatur notirt, die Patronenhülse mit der Probe in das Bad eingesenkt und die Temperatur schnell erhöht, bis Entzündung oder Explosion eintrat, und der jetzige Stand

der Quecksilbersäule als Entzündungspunkt notirt.

B.

Von den so erhaltenen Resultaten mögen folgende angegeben werden:

Schiessbaumwolle:

Anfangstemp.	Entzündungspunkt
65°	192°
65°	201°
80°	198°
90°	186°
125°	199°
129°	200°
148°	200°
156°	199°
158°	199°

Nitroglycerin:

150°	204°
180°	203°
185°	204°
190°	205°
190°	205°
195°	205°

Kieselguhrdynamit No. 1:

96°	197°
180°	198°
185°	198°
185°	198°
190°	199°
190°	200°

Quecksilberfulminat:

130°	177°
140°	177°
155°	179°
160°	179°
167°	175°
170°	181°

haften Verschluss ermöglichen. Bei *a* und *b* (Fig. 122) werden die Schliffstücke, mit etwas Vaseline bestrichen, durch je zwei Spiralfedern schwach in einander gepresst, bei *c* genügt eine Feder, bei *d* ist kein Druck erforderlich. Die Spirale *f* ist aus einer Glasröhre von 2 mm äusserem Durchmesser hergestellt und gestattet der Schliffkappe eine hinreichend freie Beweglichkeit im Raum. Zwischen dem Watterpfropfen *g* und dem Asbestpfropfen *h* befindet sich poröses Chlorcalcium, zwischen *h* und dem Asbest bei *c* Phosphorsäureanhydrid. Das Röhrchen *l* des Absorptionsapparates ist mit Strontiumoxyd, zwischen Watte eingeschlossen, locker gefüllt. Das Glasrohr zwischen Hahn und Trichter ist so lang, dass eine darin befindliche Wassersäule mehr als ausreicht, Luft durch den Absorptionsapparat zu drücken.

Das Phosphorsäureanhydrid hinter dem Chlorcalcium ist vorhanden, um auch bei schnellem Durchleiten von Gasen den Wasserdampf völlig zurückzuhalten; zu demselben Zweck enthält das Röhrchen Strontiumoxyd, hergestellt aus dem Carbonat durch Erhitzen bei beginnender Weissglut.

In dem aufsteigenden Theile der etwa 16 mm weiten Röhre vor dem Chlorcalcium soll sich der Wasserdampf zum grössten Theil verflüssigen. Es geschieht das bei angegebenen Grössenverhältnissen auch ohne äussere Abkühlung in hinreichendem Maasse,

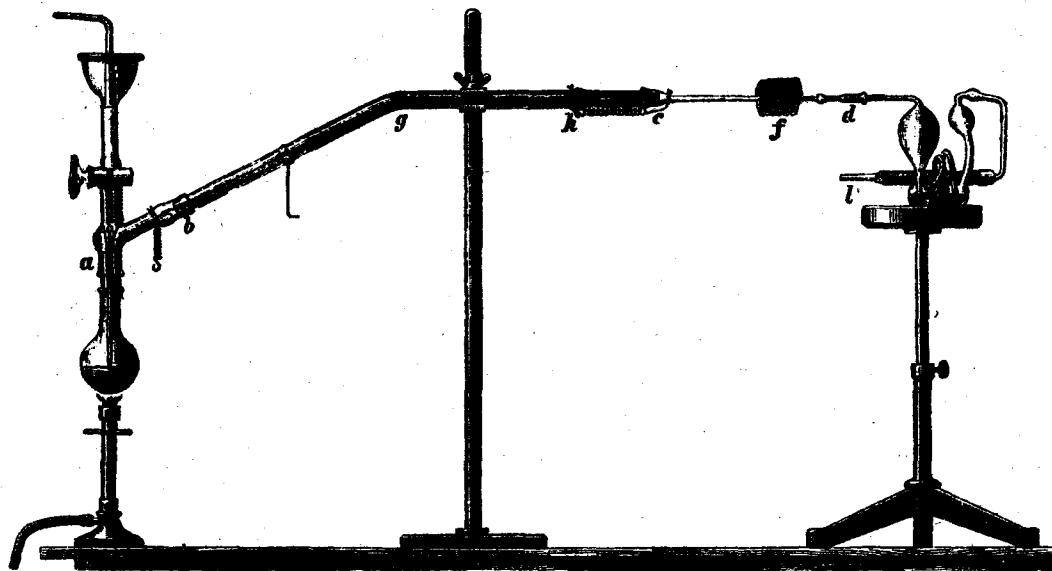


Fig. 122.

Beim Apparate zur Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten von Finkener (M. Vers. Berlin 1889 S. 156) sind die bei der Herrichtung und beim Gebrauch zu lösenden Verbindungen durch Schliffe hergestellt, weil diese schnell einen unzweifel-

so dass das Chlorcalcium erst nach sehr häufiger Benutzung anfängt zu zerfliessen, wenn beim Gebrauch des Apparates das Kölbchen durch eine kleine Flamme, die dicht untergestellt ist, nur so stark erhitzt wird, dass die Flüssigkeit schwach siedet.

Beim Gebrauch ist zu empfehlen, vor dem Erwärmen des Kölbchens einen langsamen (etwa 1 Blase in 1 Secunde) Luftstrom durchzuleiten und, wenn die Zersetzung und das Auskochen der Kohlensäure beendet ist, erst nach Wegnahme der Flamme den Luftstrom zu verstärken.

Nitroglycerin. E. Liebert (D.R.P. No. 51660) hat gefunden, dass die bei der Nitrirung oft plötzlich eintretende Zersetzung

Zuck. B. 14. S. 219) einen mindestens 8 mm dicken Glasstab *a* (Fig. 123) als Lichtleiter zu verwenden. Man führt denselben von der Lampe aus dem Apparat so entlang, dass er bei den nothwendigen Handgriffen nicht stört, und biegt ihn am Ende in einen Bogen ab, der einem grösseren Krümmungshalbmesser entspricht. Dieser Umstand ist wesentlich, denn sobald der Stab in einem Winkel von mehr als 40° abgelenkt wird, strahlt etwas Licht an dieser Stelle aus dem

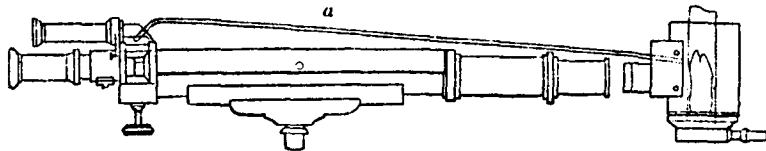
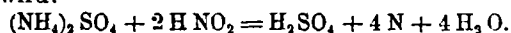


Fig. 123.

des gebildeten Nitroglycerins durch Salpetrigsäure hervorgerufen wird. Er empfiehlt daher den Zusatz von ein oder mehreren Procenten Ammoniumsulfat oder Ammoniumnitrat, wodurch die Salpetrigsäure zersetzt wird:



Bei Gegenwart von Ammoniaksalzen soll die Nitrirung bei 30 bis 40° gefahrlos verlaufen und die Ausbeute an Nitroglycerin grösser sein.

Zum Klären von Bleizuckerlösungen soll nach C. Kirchberg (D.R.P. No. 51865) Bleiglätte mit Essig gekocht, dann mit etwas Milch versetzt werden, welche beim Gerinnen alle Unreinigkeiten mit niederschlagen soll.

Chlor als Desinfectionsmittel. Nach Versuchen von J. Geppert (Berl. klin. Wochenschr. 1890 No. 11) ist Chlor das beste Antiparasiticum, denn es vernichtet die Virulenz der Milzbrandsporen in wenigen Secunden. Das beste Desinfectiens aber ist es vor Allem deshalb, weil es die grösste Gewähr für eine vollkommene Reinigung bietet.

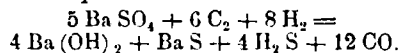
Stärke, Zucker.

Die Bedeutung der Phosphorsäure thierischen und mineralischen Ursprungs für die Zuckerrüben untersuchte J. Stoklassa (Z. Zuck. B. 14 S. 137). Er findet, dass ein Unterschied zwischen Superphosphaten verschiedenen Ursprungs nicht besteht, dass vielmehr solche aus Knochenkohle und Phosphorit denselben Zuckerertrag geben.

Zur Beleuchtung der Skale der Polarimeter empfiehlt H. Schneider (Z.

Stabe aus. Aus dem Ende des Stabes, den man 5 bis 10 mm oberhalb der Skale enden lässt, strahlt nun das Licht aus. Bei richtiger Anlage lässt der Stab kein Licht seitwärts austreten, das Auge bleibt also bei der Beobachtung vom Lichte vollständig unbehelligt. Will man ein Übriges thun, so überzieht man den Stab mit einem Gummischlauch, und es liesse sich am Ende sehr leicht eine Blende aufstecken, so dass während des Polarisirens kein Lichtstrahl das Instrument trifft.

Zur Entzuckerung von Melasse empfiehlt E. W. Hopkins (D.R.P. No. 50831) Baryumhydrat mit einem Zusatz von etwa 10 Proc. Baryumsulfhydrat. Zur Gewinnung des Gemisches wird Baryumsulfat mit Kohle gemischt und mit Hülfe einer Wassergasflamme reducirt. Der Vorgang soll folgender Formel entsprechen:



Die durch Auslaugen der Masse erhaltene Lösung wird der Melasse zugesetzt und gekocht. Angeblich tritt nun folgende Reaction ein: Zuerst werden freie Alkalien gebildet, und diese wirken auf Baryumsulfhydrat in der Weise ein, dass sie Schwefelalkalien und Baryumhydroxyd bilden, welches letzteres dazu beiträgt, das Baryumsaccharat unlöslich zu machen. Zur Abscheidung der Schwefelalkalien vom Baryt saturirt man mit Kohlensäure, so lange noch Baryumcarbonat ausfällt; durch fractionirte Krystallisation kann man dann die Schwefelalkalien rein gewinnen.

Behandeln abzupressender Rübenschnitzel mit Kalkmilch. Büttner und Meyer (D.R.P. No. 50990) haben gefunden, dass ausgelaugte Rübenschnitzel aus über-

schüssiger Kalkmilch eine bestimmte Kalkmenge entziehen. Man führt daher die Schnitzel unter den Spiegel einer Kalkmilch von $0,5^{\circ}$ Bé. (1,0035 spec. Gewicht), erzeugt in dieser einen lebhaften Umlauf, welcher jedes Theilchen mit Kalk versetzt, und hebt die Schnitzel ununterbrochen wieder aus der Kalkmilch heraus. Zu diesem Zweck wird ein Behälter *A* (Fig. 124 u. 125) mit Kalkmilch gefüllt, in dessen Flüssigkeitsspiegel

volums ausmacht. Für einen anderen Alkoholgehalt des Rohspiritus muss die Concentration der Potaschelösung entsprechend abgeändert werden. Der Rohspirituszusatz geschieht durch ein bis auf den Boden reichendes Rohr; das Umrühren wird durch ein von aussen in Bewegung gesetztes Rührwerk besorgt. Beobachtet man mit Hilfe von Schaugläsern, welche in verschiedener Höhe an dem Apparate angebracht sind, dass

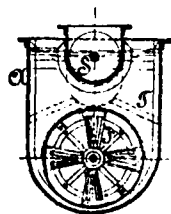


Fig. 124.

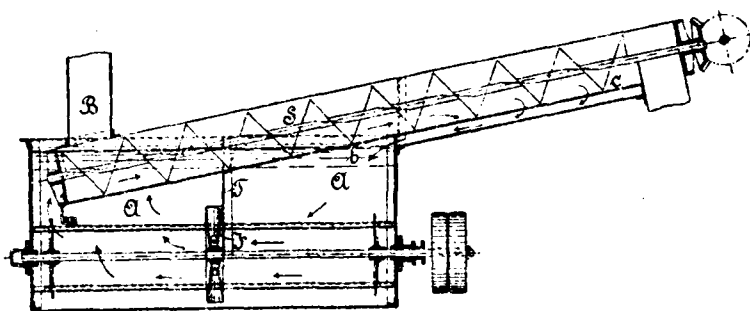


Fig. 125.

die Schnecke *S* schräg eingelagert ist. Der Trog dieser Schnecke ist durchlocht und daher bis *b* stets mit Kalkmilch angefüllt, während die Lochung von *b* bis *c* das Zurückfliessen der von den Schnitzeln nicht aufgenommenen Kalkmilch gestattet. Der Behälter *A* ist durch die Scheidewand *T* in zwei Theile getheilt, und ein in diese Wand eingeschaltetes Flügelrad *F* erzeugt einen lebhaften Wasserumlauf in der Richtung der Pfeile durch den Schneckenrog hindurch. Die durch die Rinne *B* zugeführten Schnitzel kommen auf diese Weise mit einem grossen Überschuss von Kalkmilch in Berührung, und man hat es durch mehr oder weniger schnelle Umdrehung der Schnecke oder Änderung der Concentration der Kalkmilch ganz in der Hand, jeden beliebigen Grad der Kalkung herbeizuführen.

die obere Schicht die gewünschte Grösse hat, so wird sie vermittels geeigneter Abhebevorrichtungen in ein besonderes Gefäss abgelassen. Dieses wird etwa zwölfmal wiederholt; die später abgehobenen Schichten werden wieder verwandt.

Ausgeführte Versuche ergaben, dass 34 bis 40 Proc. des vorhandenen Fuselöles auf diese Weise durch neunmaliges Abheben entfernt werden.

Durch dreizehnmalige Abhebung wurde der Fuselölgehalt des Rohspiritus um rund 45 Proc. vermindert, während der Alkoholgehalt nicht verändert wurde. Bei Ausschaltung eines Vor- und Nachlaufes wurde ein Product erhalten, in welchem 80 Proc. des im Rohspiritus enthaltenen Fuselöls entfernt waren; zugleich trat aber ein Verlust an Alkohol von 24 Proc. ein. Das Traube'sche Verfahren hat daher seinen Zweck nicht erfüllt.

Gährungsgewerbe.

Die Reinigung von Rohspiritus und Brantwein nach dem Verfahren von Traube und Bodländer (Fischer's Jahresb. 1887 S. 1057) wurde von E. Sell und C. Windisch (Arb. a. d. K. Gesundh. 6 S. 124) geprüft. Für den Grossbetrieb soll nach Traube 1 Raumth. Rohspiritus von 80 Proc. mit 4 bis 5 Raumth. Potaschelösung von 1,24 sp. G. versetzt werden. Die Potaschelösung wird in einem eisernen cylindrischen Apparat auf ungefähr 60° erwärmt und unter stetem Umrühren mit soviel Rohspiritus von etwa 80 Vol.-Proc. versetzt, bis die obere abgeschiedene Schicht etwa $\frac{1}{30}$ bis $\frac{1}{50}$ des ganzen Flüssigkeits-

Spiritusdenaturirung in Österreich. Erlass des Finanzministeriums vom 15. August 1889 betreffend die Abänderung einiger Bestimmungen über die Denaturirung des zur abgabefreien Verwendung bestimmten Brantweines mit dem allgemeinen Denaturirungsmittel. R.-G.-B. 130.

I. Als allgemeines Denaturirungsmittel sind vom 1. September 1889 angefangen neben dem bisher vorgeschriebenen Gemische von 2 Th. Holzgeist und 0,5 Th. Pyridinbasen auch noch 20 cc einer Lösung von Phenolphthalein in Brantwein zu je 1 hl Alkohol des zu denaturirenden Brantweines zuzusetzen.

Diese Lösung ist ausschliesslich durch die Finanzlandes-Öconome gegen Ersatz der Kosten zu beziehen und wird je nach Bedarf in amtlich

verschlossenen Fläschchen in Menge von je 100, 200, 500 und 1000 cc abgegeben.

Die Lösung ist stets an einem dunklen, kühlen Orte aufzubewahren.

Die Herstellung derselben geschieht in der Art, dass 10 k Phenolphthalein, dessen Beschaffenheit den in der Anlage vorgeschriebenen Erfordernissen entsprechen muss, in 93 l Branntwein von 90 bis 95 Vol.-Proc. Alkoholgehalt unter amtlicher Aufsicht gelöst werden.

Das Phenolphthalein hat die Eigenschaft, dass es sich sowohl in concentrirtem als auch in verdünntem Alkohol, ohne dessen Farbe zu ändern, leicht löst, dass sich jedoch der mit demselben versetzte Branntwein sofort lebhaft und stark roth färbt, sobald demselben Natronlauge beigemischt wird. Die hierdurch bewirkte Färbung ist eine so ausgiebige, dass selbe selbst noch in einer Verdünnung von 1:10000000 deutlich wahrnehmbar bleibt.

Durch die Beigabe von Phenolphthalein werden daher die Controlorgane in die Lage versetzt, auf einfache Art jederzeit zu erproben, ob Trinkbranntwein aus Branntwein, der für den allgemeinen Verkehr denaturirt wurde, hergestellt, beziehungsweise mit solchem Branntwein versetzt ist oder nicht.

Die Beimengung der Phenolphthaleinlösung zu dem zu denaturirenden Branntwein hat entweder vor oder nach der Beigabe des Holzgeistes und der Pyridinbasen durch einfaches Zugiessen in der entsprechenden Menge und gründliches Umrühren des mit derselben versetzten Branntweines zu geschehen. Würde nur ein Theil der in der Flasche enthaltenen Lösung zur Denaturirung verwendet, so ist die betreffende Flasche sofort wieder amtlich zu verschliessen und unter amtlicher Mitsperre in einem kühlen und dunklen Orte aufzubewahren.

II. 1. Personen, welche die Bewilligung zur Denaturirung von abgabefreiem Branntwein mit dem allgemeinen Denaturierungsmittel erlangt haben, können Holzgeist und Pyridinbasen auch in bereits amtlich geprüfem Zustande beziehen.

Zu diesem Zwecke wird Fabrikanten, welche Holzgeist oder Pyridinbasen erzeugen, beziehungsweise raffiniren, sowie Firmen, welche Handel damit treiben, nach Maassgabe des Bedarfes die Bewilligung ertheilt, die beiden Producte in Absicht auf die vorschriftsmässige Beschaffenheit zur Denaturirung der vorgeschriebenen Prüfung unterziehen zu lassen, um dieselben sodann im geprüften Zustande unmittelbar mit Ausschluss jedes Zwischenhandels an jene Personen abzusetzen, die die Denaturirung abgabefreien Branntweins vornehmen dürfen.

(Folgen weitere Bestimmungen über die Verwendung der Mittel.)

Nahrungs- und Genussmittel.

Conservierungsmittel für Fleisch und Fleischwaaren untersuchte E. Polenske (Arb. a. d. K. Gesundh. 6 S. 119). Darnach enthält:

Sozolith 37, 3 Proc. Natriumsulfat, 39,7 Proc. Schwefligsäure verbunden mit 21 Proc. Natron und 2 Proc. Wasser.

Berlinit concentrirt ist ein Gemisch von krystallisirtem Borax mit 9,8 Proc. Borsäure und 7,5 Proc. Chlornatrium.

Berlinit, Pöckel besteht aus 45,9 Proc. Chlornatrium, 32,2 Proc. Kaliumnitrat, 19,2 Proc. Borsäure, 2,3 Proc. Wasser.

China-Erhaltungspulver Minerva besteht aus 25 Proc. Chlornatrium, 17,7 Proc. Borsäure, 38,8 Proc. Natriumsulfat, 9,2 Proc. Natriumsulfit und 9,3 Proc. Wasser.

Australian Salt: Krystallisirter Borax mit 5,5 Proc. Kochsalz und 0,5 Proc. eines Kohlenwasserstoffes.

Dr. C. Rüger's Barmenit: Gleiche Theile Borsäure und Kochsalz.

Real Australian Meat Preserve aus drei Bezugsquellen waren Lösungen von Calciumbisulfit.

Deutsche Butterfarbe von Th. Heydrich in Wittenberg ist nach E. Polenske (das. S. 123) ein mit Orlean gefärbtes Öl.

Die Prüfung der Futtermittel auf Unverfälschtheit und Unverdorbenheit bespricht A. Emmerling (Landw. Vers. 37 S. 38).

Verdauliches Eiweiss verschiedener Futterstoffe und Nahrungsmittel. Nach Versuchen von A. Stutzer (Landw. Vers. 37 S. 107) mit Weissbrot, Kleie u. dgl. sind die in den Nahrungsmitteln enthaltenen, durch Magensaft verdaulichen Proteinstoffe wahrscheinlich nicht gleichwerthig. Zur Werthschätzung der in Nahrungs- und Futtermitteln enthaltenen Eiweissstoffe empfiehlt Stutzer folgendes Verfahren.

Zunächst ist zu bestimmen der Gesamtstickstoff nach Kjeldahl, dann der Stickstoff in Form von Amidin u. dgl. (durch Fällen mit Kupferhydrat), ferner der durch sauren Magensaft lösliche Stickstoff nach Abzug des Amidostickstoffes. Zur Bestimmung dieser als „pepsinlöslich“ bezeichneten Stickstoffverbindungen (vgl. S. 60 d. Z.) sollen auf die lufttrockne Probe 400 cc Magensaft, 0,2 Proc. Chlorwasserstoff enthaltend, 24 Stunden lang bei 38 bis 40° einwirken. Zu jedem Einzelversuch wäge man soviel von der Probe ab, dass hierin 100 mg Stickstoff in „pepsinlöslicher“ Form enthalten ist.

Sodann wird die abgewogene Probe zweckmässig in einen Erlenmeyerkolben von 750 cc Rauminhalt geschüttet und mit 200 cc Wasser übergossen. Das Wasser muss eine Temperatur von 40° haben und mit Chloroform vollständig gesättigt sein. Dieses Gemisch lässt man 14 bis 16 Stunden lang stehen, schüttelt wiederholt um und erwärmt die Mischung dann im Wasserbade auf + 37 bis 40°. Auf die gleiche Temperatur bringe

man den zu den Versuchen erforderlichen Magensaft, die verdünnte (1proc.) Salzsäure sowie destillirtes Wasser und pipettire 100 cc des Magensaftes (0,2 Proc. HCl enthaltend), ferner bei einem Versuch 5, bei einem zweiten 30 und bei einem dritten 80 cc einer 1proc. Salzsäure in einen Kolben von 300 cc Rauminhalt. Mit Wasser von $+40^{\circ}$ wird bis zur Marke schnell aufgefüllt und die gemischte Flüssigkeit in den Erlenmeyerkolben zu der hierin befindlichen Probe hinzugegossen. Die Erwärmung auf $+37$ bis 40° setzt man genau 30 Minuten lang fort und bringt während dieser Zeit in Zwischenräumen von 5 zu 5 Minuten durch gelindes Umschwenken den Inhalt der einzelnen Gläser in wirbelnde Bewegung, um eine wiederholte Mischung der Bestandtheile zu erzielen. Gleichzeitig werden die zum Filtriren dienenden Gefässe vorbereitet, und grosse, doppelte Faltenfilter aus einem guten, schnell durchlassenden Papier hergestellt. Von dem warmen Filtrat messe man möglichst schnell je 100 cc mittels einer Pipette ab, bringe diese Flüssigkeit in einen Aufschliesskolben von 350 cc Inhalt, füge 10 cc conc. Schwefelsäure und einige Tropfen Quecksilber hinzu und bestimme den Stickstoff darin nach Kjeldahl. Die hier gefundene Zahl wird mit 5 multiplicirt und die Menge des in Form von Amid, sowie des im Magensaft ursprünglich vorhandenen Stickstoffs in Abzug gebracht.

In den meisten Fällen wird es von Werth sein, auch die alleinige Wirkung der Salzsäure, ohne Pepsin, zu ermitteln. Man verfährt dann in gleicher Weise wie oben angegeben ist, jedoch mit dem Unterschiede, dass der Magensaft fortbleibt und bei einem Versuche 25, bei einem zweiten 50, bei einem dritten = 100 cc einer verdünnten Salzsäure, welche in 100 cc genau 1 g HCl enthält, dem zuzusetzenden Wasser beige-mengt wird.

Die Versuche ergeben demnach, wieviel von 100 mg Stickstoff in Form von pepsinlöslichem Eiweiss, welche in 500 cc Flüssigkeit mit der betreffenden Ursprungssubstanz vertheilt sind, gelöst wird: durch 0,05 bis 0,10 bis 0,20 Proc. HCl, zunächst in Gegenwart, dann in Abwesenheit von Pepsin.

In der Regel dürfte ausserdem die Ermittlung der nur in Wasser löslichen Stickstoffsubstanzen Anhaltspunkte für die Werthschätzung der betreffenden Eiweisssubstanzen bieten.

Faserstoffe, Färberei.

Papierleimung. Nach W. Herzberg (M. Vers. Berlin 1889 S. 107) zerstört Son-

nenlicht die Leimfestigkeit des harzgeleimten Papiers.

Harzleim ist durch die ganze Masse des Papierblattes gleichmässig vertheilt, thierischer Leim bildet dagegen zwei vollständig getrennte Schichten auf den Aussenflächen des Papierblattes und der zwischen ihnen liegende Theil enthält keinen Leim mehr. Wenn demnach auf einem zerknitterten und geriebenen Papier aufgetragene Schriftzüge durchschlagen, so ist das Papier rein thierisch geleimt; schlagen die Schriftzüge nicht durch, so ist das Papier mit Harz geleimt.

Zur mikroskopischen Untersuchung des Papiers werden nach W. Herzberg (das. S. 113) die zur Erlangung einer guten Durchschnittsprobe möglichst aus verschiedenen Bogen einer Papiersorte, oder wenn nur ein Bogen vorhanden ist, an verschiedenen Stellen desselben entnommenen Stücke in etwa 500 cc Wasser, dem 5 cc concentrirte Natronlauge zugesetzt sind, unter beständigem Umrühren so lange gekocht, bis das Papier zergangen ist. Der Papierbrei wird dann in einen Trichter gebracht, der unten durch ein sehr feinmaschiges Sieb verschlossen ist, um die Natronlauge ablaufen zu lassen. Der zurückbleibende Brei wird noch mehrmals mit Wasser übergossen, um die anhaftende Natronlauge zu entfernen, welche die spätere Färbung der Fasern durch Jodlösung verhindern würde. Um die in dem Brei noch vorhandenen klumpigen Theile zu zerkleinern, bringt man den Brei in eine mit weitem Halse versehene Flasche von etwa 400 cc Inhalt, die ungefähr zu $\frac{1}{8}$ mit kleinen böhmischen Granaten und zur Hälfte mit destillirtem Wasser gefüllt ist. Bei tüchtigem Durchschütteln des Breies mit den Granaten lösen sich die Fasern leicht von einander los, und man erhält einen nur aus einzelnen Fasern bestehenden klaren Stoff, der sich zum Mikroskopiren vortrefflich eignet und sich in leichtester Weise auf dem Objectglas zertheilen lässt.

Zur Färbung der Fasern behufs besserer Erkennung derselben unter dem Mikroskop bedient sich die Versuchsanstalt in Ermangelung besserer Reagentien einer wässrigen Jod-Jodkaliumlösung (20 cc Wasser, 2 cc Glycerin, 1,15 g Jod und 2 g Jodkalium), die in geeigneter Concentration angewendet, die Lumpenfasern im Allgemeinen braun, die verholzten Fasern gelb und die Cellulosefasern gar nicht färbt. Obgleich ausdrücklich darauf hingewiesen wurde, dass auch sehr wohl farblose Lumpenfasern, sowie braun gefärbte Cellulosefasern auftreten können, begegnet man doch der irrigen Auf-

fassung, dass die Färbung als eine absolute Reaction für die Fasern gelten soll. Es gibt bis jetzt keine Färbmethode, die so sicher wäre, dass man die Farbe, welche eine Faser annimmt, zugleich als eine unzweifelhafte Reaction auf ihren Ursprung ansehen könnte. Auch das neuerdings von v. Höhnelt (d. Z. 1889, 324) angegebene Verfahren der Färbung mittels Jod und Schwefelsäure kann dies nicht leisten, ja man wird niemals dahin kommen, die Erkennung allein durch eine Färbmethode zu bewirken, weil die gleichen Fasern nicht immer in dem gleichen Zustande der Verarbeitung, sondern in allen Zwischenstufen zur Untersuchung gelangen, die sie von ihrem Rohzustand bis zur Fertigstellung zu durchlaufen haben. Die Färbung mit Jod kann ebenso wie die Höhnelt'sche Methode wesentlich nur dazu dienen, dem Auge angenehmere und schärfere Bilder zu geben; Jedermann, der sich mit mikroskopischen Arbeiten befasst, weiss aus Erfahrung, wie anstrengend und ermüdend es ist, immer mit farblosen Bildern zu arbeiten, insbesondere wenn die zu unterscheidenden Gegenstände so geringe anatomische Unterschiede zeigen, wie manche der zur Papierfabrikation dienenden Pflanzenfasern. Die gefärbten Fasern sind dem Auge wohlthuender als die ungefärbten und ausserdem kommen durch die Färbung oft anatomische Einzelheiten heraus, welche man ohne sie nicht oder doch nur sehr schwer bemerkt. Allerdings verhalten sich in Bezug hierauf die verschiedenen Färbmittel verschieden, und nach angestellten Versuchen ist die Versuchsanstalt bei der Jodlösung stehen geblieben, welche die Einzelheiten des anatomischen Baues recht scharf erkennen lässt. Bei den nach der Höhnelt'schen Methode mittels Jod und Schwefelsäure hergestellten Präparaten vermisst man gerade dieses scharfe Hervortreten der Einzelheiten.

Eiserne oder stählerne Sulfitkocher mit innerer Schutzkruste. Nach F. Salomon und H. Brüngger (D.R.P. No. 50789) wird der von aussen auf etwa 130° zu erhitzende Kocher aus Eisen- oder Stahlblech dadurch mit einer inneren Schutzkruste versehen, dass man ihn vorher heizt und dann mit Sulfitlauge oder Gypslösung füllt. Beim Sieden der Flüssigkeit scheidet sich eine feste und dauerhafte Kruste gleichmässig auf der inneren Wandung des Kochers ab. Bei drehbaren eisernen oder stählernen Kochern stellt man zweckmässig sämtliche durch Überzug zu schützende Theile doppelwandig her, damit vermittle des so geschaffenen

Zwischenraumes die Heizung des Kochers erfolgen kann. Einfachwandige Kocher werden mit einem Mantel von Mauerwerk versehen, und in den Zwischenraum werden heisse Gase zur Heizung eingeführt. Nicht drehbare Kocher werden in ähnlicher Weise mit einem Überzug versehen. An einer Stelle des Kochermantels ist ein Rohr angebracht, welches nach einem geschlossenen Cylinder führt. Derselbe dient zur Aufnahme der beim Erhitzen voluminöser werdenden Lauge.

Zur Berechnung des Trockengehaltes von Holzstoff auf Lufttrockne aus dem nach S. 271 gefundenen Trockengehalt berechnete O. Knöfler (Papierztg. 1890 S. 230) eine Tabelle (88 absoluttrocken = 100 lufttrocken), welche hier gekürzt wiedergegeben wird:

Absoluttrocken	Lufttrocken	Absoluttrocken	Lufttrocken	Absoluttrocken	Lufttrocken	Absoluttrocken	Lufttrocken	Absoluttrocken	Lufttrocken
20,0	22,73	24,0	27,28	28,0	31,82	32,0	36,36	36,0	40,91
20,2	22,96	24,2	27,51	28,2	32,05	32,2	36,59	36,2	41,14
20,4	23,18	24,4	27,73	28,4	32,27	32,4	36,81	36,4	41,36
20,6	23,41	24,6	27,96	28,6	32,50	32,6	37,04	36,6	41,59
20,8	23,64	24,8	28,19	28,8	32,73	32,8	37,27	36,8	41,82
21,0	23,87	25,0	28,41	29,0	32,96	33,0	37,50	37,0	42,04
21,2	24,10	25,2	28,64	29,2	33,19	33,2	37,73	37,2	42,27
21,4	24,32	25,4	28,86	29,4	33,41	33,4	37,95	37,4	42,49
21,6	24,55	25,6	29,09	29,6	33,64	33,6	38,18	37,6	42,72
21,8	24,78	25,8	29,32	29,8	33,87	33,8	38,41	37,8	42,95
22,0	25,00	26,0	29,55	30,0	34,09	34,0	38,64	38,0	43,18
22,2	25,23	26,2	29,78	30,2	34,32	34,2	38,87	38,2	43,41
22,4	25,45	26,4	30,00	30,4	34,54	34,4	39,09	38,4	43,63
22,6	25,68	26,6	30,23	30,6	34,77	34,6	39,32	38,6	43,86
22,8	25,91	26,8	30,46	30,8	35,00	34,8	39,55	38,8	44,09
23,0	26,14	27,0	30,68	31,0	35,23	35,0	39,77	39,0	44,32
23,2	26,37	27,2	30,91	31,2	35,46	35,2	40,00	39,2	44,55
23,4	26,59	27,4	31,13	31,4	35,68	35,4	40,22	39,4	44,77
23,6	26,82	27,6	31,36	31,6	35,91	35,6	40,45	39,6	45,00
23,8	27,05	27,8	31,59	31,8	36,14	35,8	40,68	39,8	45,23
24,0	27,28	28,0	31,82	32,0	36,36	36,0	40,91	40,0	45,46

Seide zeigt bei Aufnahme verschiedener Stoffe Wärmeentwicklung, welche nach L. Vignon (C. r. 110 S. 286) messbar ist. Der Seidenleim entwickelt mehr Wärme als das Fibroin. Sowohl rohe wie entschälte Seide gibt mit Säuren und Basen mehr Wärme als bei Aufnahme neutraler Salze.

Türkischrothöl. Nach P. Lochtin (Dingl. 275 S. 594) wird beim Vermischen des Ricinusöls mit 30 Proc. concentrirter Schwefelsäure bei Temperaturen unter 70° Schwefligsäure nur durch die in dem Öl enthaltenen Eiweissstoffe entwickelt. Das Sulfiren des Ricinusöls muss so geleitet werden, dass das Glycerid vollständig zerlegt wird. Bei Verarbeitung von 1000 bis 1200 k Ricinusöl werden im Winter 20 bis 30 Proc.,

im Sommer 15 bis 20 Proc. von dem Ölgewichte an concentrirter Schwefelsäure genommen. Das Öl und die Säure werden nicht abgekühlt (im Winter werden sie sogar bis zur Zimmertemperatur erwärmt). Von 11 Uhr morgens bis 8 Uhr abends (es findet hier keine Nacharbeit statt) werden allmählich etwa 10 bis 18 Proc. Schwefelsäure unter Umrühren zugesetzt. Am anderen Morgen wird die letzte Schwefelsäure bis gegen 12 Uhr hinzugefügt. Dann wird die Reaktionsmasse sich selbst überlassen und dabei öfters Proben genommen. Diese bestehen darin, dass man die Auflösbarkeit der sauren Reaktionsmasse im Wasser ohne Alkalien versucht (5 bis 10 Tropfen der Masse in ein Probirgläschen mit destillirtem Wasser). Löst sich die Probe im Wasser klar auf, so muss die Reaktionsmasse sogleich ausgewaschen werden. Lässt man sie längere Zeit stehen, so wird man bemerken, dass die Proben wieder trübe wässrige Lösungen geben. Da auch bei nicht genügend langer Einwirkung der Schwefelsäure die Proben trübe ausfallen, so kann der richtige Punkt ohne öftere Probenahme leicht übersehen werden. Hat man keine Nacharbeit, so ist es nicht rathsam, das Sulfiren in einem Tage auszuführen. Man läuft dabei immer Gefahr die Reaktionsmasse zu früh (am Abend) oder zu spät (am anderen Morgen) auszuwaschen.

Bei solcher Arbeitsweise steigt die Temperatur des Gemisches sogar im Sommer nie über 40° und das Öl wird fast vollständig zersetzt, ohne dass sich Schwefligsäure entwickelt.

Nach dem Sulfiren wird die Reaktionsmasse mit dem ungefähr gleichen Gewichte Wasser ausgewaschen. Will man in dem Türkischrothöle mehr freie Fettsäuren haben, so wäscht man mit heissem Wasser aus oder bringt sogar das saure Öl mit dem Waschwasser zum Kochen. Nach dem Auswaschen wird das saure Öl theilweise neutralisirt. Will man auch hier den Gehalt des Türkischrothöles an freien Fettsäuren vergrößern, so neutralisirt man mit Ricinusölseife.

Es ist hervorzuheben, dass es viele ausgezeichnete Öle gibt, die nur 2 bis 5 Schwefelsäure auf 100 Fettsäuren enthalten, während die Formeln z. B. für die Ricinusölschwefelsäure etwa 6 bis 15 Mal mehr Schwefelsäure erfordern. Aus dieser Thatsache kann man schliessen, dass die Sulfoverbindungen in dem Türkischrothöle nur eine untergeordnete Bedeutung haben (vgl. Fischer's Jahresb. 1884, 1118 u. 1124).

Um schwefelsäurefreies Türkischrothöl herzustellen wird Ricinusöl mit Natronlauge verseift, die Seife mit verdünnter Säure zer-

setzt, die abgeschiedene Fettsäure mit nur soviel Natronlauge oder Ammoniak versetzt, dass sich eine klare Lösung bildet; dieselbe enthält dann nur $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Alkali einer Neutralseife, ist also als saure Seife zu bezeichnen.

Das Türkischrothöl ist, abgesehen von den zufälligen Bestandtheilen wie Glycerid, Glycerin, schwefelsaures Natron u. s. w., ein Gemisch aus ungenügend neutralisirten Sulfofettsäuren (oder Oleofettsäuren) mit freien Fettsäuren, wobei die letzteren den Hauptbestandtheil ausmachen. Anders verhält es sich mit dem aus dem Türkischrothöle in der Färberei vorbereiteten alkalischen Ölbad. Berechnet man für dieses die Alkalimenge, so wird man finden, dass die freien Fettsäuren auch hier eine saure Seife bilden. Da man bei der Ölbadbereitung nur so viel Alkali nimmt, als nöthig ist, um die Emulsion durchsichtig zu machen, und da dieser Punkt bei den Ricinusölsäuren schon eintritt, wenn die Halbneutralseife entsteht, so wird wohl thatsächlich in den Färbereien immer saure Seife gebildet.

Nach dem Trocknen der auf verschiedene Weise geölten Stoffe ergibt sich, dass der mit dem ammoniakalischen Türkischrothöle präparirte Stoff sauer reagirt, indem sulfofettsaures Ammoniak in der Trockenstube zersetzt wird und die einbasischen Sulfofettsäuren die zweibasische Schwefelsäure liefern. Der mit der ammoniakalischen sauren Seife geölte Stoff reagirt neutral oder schwachalkalisch; die saure oder neutrale Natronseife hinterlässt eine stark alkalische Reaction.

Die wesentlichste Bedingung für die Türkischrothfärberei ist, dass die vier Bestandtheile des Rothlackes: Alizarin, Fettsäure, Thonerde und Kalk im reinen Zustande auf die Faser gebracht werden. Ricinusölseife gibt unreinere Töne, weil sich Alkalializarat mitbildet, so dass Türkischrothöl vorzuziehen ist. Für die sog. Avivage empfiehlt Lochtin, mit schwachen Chlorcalciumlösungen oder Gyps unter Druck zu kochen.

Versuche, das Alkali der Seife unschädlich zu machen, führten zur Verwendung der Ammoniakseife. Vor dem Türkischrothöle hat die ammoniakalische saure Seife den Vortheil, dass sie nach dem Trocknen oder Dämpfen reine Fettsäuren hinterlässt (ohne Schwefelsäure, schwefelsaures Natron u. s. w.). Deswegen eignet sie sich besser für Zwecke der Appretur, zur Darstellung der Dampffarben u. s. w. Sie ist ein ausgezeichnetes Auflösungsmittel für Harze, Öle, andere Fettsäuren aus Lein-, Hanföl u. s. w.) und viele Farbstoffe. Die Auflösungen der sauren natronhaltigen Seifen aus Ricinusöl, Olein, Olivenöl u. s. w. sind weniger alkalisch als die Neu-

tralseife und eignen sich deswegen zum Aviviren oder Reinigen zarter Farben, seidener Stoffe u. s. w.

Vergleicht man Ricinusölsäuren mit anderen Fettsäuren (aus Olein, Leinöl, Hanföl, Olivenöl u. s. w.) in Beziehung auf die Fähigkeit die saure Seife zu bilden, so wird man einen grossen Unterschied finden. Nur Ricinusölsäuren geben eine vollkommen klare Lösung der sauren Seife, sogar der $\frac{1}{4}$ Neutralseife, wieder ein Umstand, der die schnelle Verbreitung des Ricinustürkischrothöles erklärt.

Tanninverbindungen für Druckereizwecke. Nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cp. (D.R.P. No. 51122) entsteht beim Erhitzen von Tannin mit Glycerin oder Traubenzucker eine Verbindung, welche in Wasser und verdünnter Essigsäure leicht löslich ist und die für den Zeugdruck werthvolle Eigenschaft zeigt, beim Dämpfen sich wieder in ihre Bestandtheile zu zerlegen. 50 k Tannin und 30 k Traubenzucker werden so lange erhitzt, bis die unter Wasserabspaltung eintretende Reaction vollendet ist. Am besten entstehen die Producte bei einer Temperatur von 100°. Höhere Temperaturen stören den Process insofern, als sich färbende Nebenproducte bilden. Das Tanninglycosid ist fest, bildet mit Wasser einen Syrup und löst sich leicht in Wasser und verdünnter Essigsäure. Ersetzt man den Traubenzucker durch Glycerin, so erhält man das Tanninglycerid als einen farblosen oder schwach bräunlich gefärbten Syrup.

Die Tanninglyceride sowie Tanninglycoside ermöglichen auch die Vermeidung jener in der Druckerei bisher unangenehm empfundenen Eigenthümlichkeit der Tannin-Druckfarben, bei längerem Stehen unter Bildung von Tannin-Lacken unbrauchbar zu werden. Sie eignen sich daher vorzüglich zur Darstellung fertiger dauerhafter Druckfarben.

Über das Chromiren der Wolle hat E. Knecht (Färberz. 1889/90 S. 115 und 168) seine früheren Versuche (d. Z. 1887 Hft. 18) fortgesetzt. Er findet, dass während die in Lösung bleibende Menge Bichromats bei ungefähr 0,5 g im Liter constant bleibt, die Menge des sich bildenden Chromats beständig wächst, bis das Bad vor dem Ablassen das Äquivalent von 3,237 g krystallisirten Natriumbichromats im Liter enthält. Wenn wir das Bad zu 30 hl Fassung annehmen, so lässt sich leicht berechnen, dass dem Färber beim Ablassen 9,7 k Bichromat verloren gehen. Er erleidet

daher jedesmal beim Ablassen des Chrombades einen Verlust, und zudem werden die Abwässer dadurch stärker verunreinigt als dies sein sollte.

Dieser erhebliche Verlust an Chrom lässt sich nun durch sehr einfache Mittel verringern. Fügt man nämlich zum zweiten Bade die zur Überführung des gebildeten Chromats in Bichromat nach der Gleichung $2 K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + H_2O + K_2SO_4$ nöthige Schwefelsäuremenge (0,098 g im Liter) sammt derjenigen Menge Chroms, die von der ersten Partie Wolle aufgenommen wurde, so hat man das Bad in demselben Zustande wie zu Anfang. Das Gleiche gilt vom dritten und folgenden Bädern. Auf diese Weise würde man ein Bad von constanten Concentration erhalten; es könnte sich kein neutrales Chromat anhäufen, das Bad liesse sich wahrscheinlich öfter benutzen und der Verlust wäre beim Ablassen um mehr als 50 Proc. vermindert.

Es ist in der Praxis bekannt, dass bei einigen Wollsorten für Schwarz Chrom allein die besten Dienste leistet, und dass ein Chrombad, welches schon alkalisch (gegen Lakmoid) geworden ist, d. h. neutrales Chromat enthält, bessere Resultate gibt als ein frisches. Will nun der Färber im alkalischen Bade beizen und dennoch an Chrom sparen, so hat er nur beim zweiten oder dritten Bade mit dem Zufügen von Schwefelsäure anzufangen. Das Bad bleibt dann bis an's Ende alkalisch, aber von gleichmässiger Concentration. Der Verlust an Chrom wäre allerdings hier etwas grösser, aber die Ersparniss wäre dennoch eine nicht unerhebliche.

Das Chromiren der Wolle beruht auf einer Spaltung des Bichromates in neutrales Chromat, welches in Lösung bleibt, und Chromsäure, welche sich mit einem Bestandtheile der Faser zu einem Chromat verbindet.

C. Rawson bemerkt dazu, dass nach dem Chromiren auf der Faser viel Chrom in der Form von Chromsäure vorhanden ist, welche sodann im Farbbade auf Kosten des Farbstoffes reducirt wird.

Theorie der Chrombeizen. R. Nietzki (Färberz. 1889/90 S. 206) findet dagegen, dass die nach den Regeln der Praxis dargestellte Chromwolle stets einen Theil ihres Chromgehalts in Form von Chromoxyd enthält und zwar bezieht sich dieses sowohl auf das unter Zusatz von Schwefelsäure, als auch auf das mit Bichromat allein dargestellte Product. Beide sind in ihrem Aussehen nicht von einander

zu unterscheiden und zeigen immer eine bräunliche, niemals eine rein gelbe Farbe. Ein Unterschied besteht nur darin, dass bei Zusatz von Schwefelsäure das Bad mehr erschöpft wird, als ohne diese.

Bringt man Baumwolle, welche mit einer der gewöhnlich üblichen Chromoxydbeizen präparirt ist, in eine Lösung von Kaliumbichromat oder von freier Chromsäure, und erwärmt, so findet eine Aufnahme der letzteren statt, die grüne Farbe des Chromoxyds geht allmählich in eine gelbbraune über, welche der Stoff auch nach gründlichem Auswaschen beibehält. Es gelingt auf diese Weise auch der Baumwolle die Färbung der gechromten Wolle zu ertheilen. Chromsäure wird von ungebeizter Baumwolle bekanntlich nicht fixirt es muss hier somit ein schwerlösliches chromsaures Chromoxyd entstanden sein.

Die Reduction der Chromsäure muss notwendigerweise auf Kosten gewisser Bestandtheile der Wollfaser stattfinden, denn sie vollzieht sich auch bei Anwendung sehr reiner Wolle und von destillirtem Wasser. Beim Arbeiten im Grossen dürften hier nebenbei die im Wasser stets vorhandenen organischen Bestandtheile eine Rolle spielen. Von einer energischen Oxydation der Faser, wie sie Knecht befürchtet, kann aber in keinem Fall die Rede sein. Man wendet etwa 3 Proc. Bichromat an, und diese werden keineswegs völlig ausgenutzt; nehmen wir aber an, dass etwa 1 Proc. Chromsäure durch die Wolle reducirt würde, so fragt es sich noch immer, ob die bei dieser Reduction oxydirten Stoffe wesentliche Bestandtheile der Faser sind. Bei der Reduction der Chromsäure durch das Licht muss ja wohl auch die Faser reducirend wirken, denn reine Chromsäure wird in keiner Weise verändert. Es macht sich aber eine Schwächung oder sonst wesentliche Veränderung der Wollfaser hier nicht bemerkbar. Merkwürdig ist immerhin, dass die auf Wolle fixirte Chromsäure als Beize wirkt und Farbstoffe zu fixiren im Stande ist, welche weder durch dieselben oxydirt werden, noch sich mit derselben zu einem unlöslichen Lack vereinigen, dass ferner die Wirkung der Chromsäurebeize häufig eine ganz andere ist, als die des Chromoxyds.

Ein treffendes Beispiel hierfür bildet das früher erwähnte Alizarin gelb GG (Höchster Farbwerke). Dieser Farbstoff fixirt sich auf mit Chromoxyd gebeizter Wolle nur sehr unvollständig, und die so erhaltenen Färbungen bluten nach der Walke stark in's Weisse, während das Product auf der

mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure angesottenen Wolle ungleich schneller anzieht und die erhaltenen Färbungen durchaus walkecht sind. Dieser Farbstoff wird beim Erhitzen mit Chromsäure nicht merklich verändert, man kann deshalb die nöthige Menge von Kaliumbichromat und Schwefelsäure dem Bade zusetzen und die ungebeizte Wolle direct in demselben anfärben. Dabei findet in der Flüssigkeit durchaus keine Lackbildung statt, diese geht erst innerhalb der Faser vor sich. Es muss hier also gewissermassen eine Tripelverbindung entstehen, welche als wesentliche Bestandtheile die Wollfaser, den Farbstoff und die Chromsäure enthält. Inwiefern das ausserdem vorhandene Chromoxyd hier eine Rolle spielt, ob mit anderen Worten dem chromsauren Chromoxyd eine beizende Wirkung zukommt, dürfte schwierig zu entscheiden sein, da die Möglichkeit einer theilweisen Reduction der Chromsäure wohl bei keinem Färbeprocess völlig auszuschliessen ist.

Die Angabe, dass neutrales Chromat an die Wolle kein Chrom abgibt, bestätigt der Versuch durchaus nicht, denn selbst bei Anwendung von alkalischer Chromatlösung lassen sich erhebliche Mengen von Chrom auf die Faser bringen. Kocht man Wolle in einer Lösung von 5 Proc. (Wollgewicht) neutralem Kaliumchromat und fügt dem Bade ausserdem noch etwas Ammoniak hinzu, so zeigt die Faser nach Verlauf von 1 bis 1½ Stunden das Aussehen einer mit Bichromat und Schwefelsäure schwach gechromten Wolle. Der Chromgehalt des sorgfältig mit Wasser gewaschenen Products ist aber genügend, um demselben in einem Blauholzbad eine tief graublaue Färbung zu verschaffen. Darnach scheint doch die Annahme kaum zulässig, dass hier das neutrale Chromat in Chromsäure und freies Alkali gespalten werde. Es ist wohl viel eher anzunehmen, dass beide Bestandtheile fixirt werden, wenn auch die Absorption derselben viel schwieriger von Statten geht, als die der freien Säure. Die Wollfaser kann nicht allein die Rolle einer Base, sondern Basen gegenüber auch diejenige einer Säure spielen. Sie fixirt beispielsweise die basischen substantiellen Farbstoffe ebenso wie die sauren. Die Wollfaser zeigt gewissermassen den Charakter der Amidosäuren, zu denen diese Körper ja in ganz nahen Beziehungen stehen. Derartige Stoffe gehen aber nicht nur mit Säuren und Basen, sondern auch mit Salzen Verbindungen ein, und es ist schon früher die Ansicht ausgesprochen worden, dass die

Salze hier Säure und Base von einander getrennt enthalten, dass sich beispielsweise das Metall an einem Carboxyl-, der Säurerest dagegen an der Amidogruppe einer solchen Amidosäure befindet. Wolle absorbiert aus wässrigen Lösungen mit Vorliebe Säuren, sie absorbiert aber auch Alkalien, und wird voraussichtlich auch Salze absorbieren, ohne dass man genöthigt wäre, diesen Process deswegen als einen rein physikalischen zu betrachten.

Obige Auffassung könnte vielleicht eine Erklärung für das Absorptionsvermögen der Thierfaser für die Lacke saurer Farbstoffe mit basischen Oxyden liefern, denn dass sich beispielsweise der Alizarinthonerdelack nicht als mechanisch haftender Niederschlag auf der Wolle befindet, sondern mit dieser zu einem gleichmässig gefärbten Ganzen vereinigt ist, lehrt schon die mikroskopische Untersuchung.

In welcher Beziehung übrigens die in Salzsäure gelöste Wolle, und das von Knecht als Lanuginsäure bezeichnete Product zur ursprünglichen Wollfaser stehen, dürfte vorläufig nicht leicht festzustellen sein. Jedenfalls ist die Wollfaser sehr weit davon entfernt, eine einheitliche chemische Verbindung zu sein, und dasselbe kann wohl auch mit gutem Recht von der Lanuginsäure behauptet werden. Dieser Mangel an Einheitlichkeit der Wollfaser lässt aber noch eine andere Deutung des Absorptionsvermögens für Säuren und Basen zu, welche allerdings der obigen an Wahrscheinlichkeit nachsteht. Es könnte in der Wollfaser einfach ein Gemenge oder eine Verbindung mehrerer theils saurer, theils basischer Bestandtheile vorliegen, von denen die einen ihre Rechte der Säure, die anderen der Base gegenüber geltend machen. So werden bekanntlich beim Behandeln der Wolle mit Salpetrigsäure Diazoverbindungen gebildet, welche dann beim Einbringen in eine alkalische Naphtollösung die Bildung von Azofarbstoffen zur Folge haben. Die sehr geringe Menge der gebildeten Farbstoffe und der Umstand, dass die Faser durch diesen Process wenig verändert wird, zeigt jedoch, dass hier nur ein verschwindend kleiner Theil der Faserbestandtheile in Reaction tritt, während bei einer nur annähernden Homogenität ein grosser Theil derselben umgewandelt und dadurch die Faser zerstört werden müsste.

Beim Chromiren der Wolle wird nach Scurati-Manzoni (Mon. teint. 1890 S. 29) das Bichromat durch den in der Wolle enthaltenen Schwefel reducirt, unter Bildung

von Kaliumsulfat. Wird daher auf Wolle durch Behandeln mit Natriumhyposulfit und Salzsäure fein vertheilter Schwefel niedergeschlagen, so wirkt diese schon beim kurzen Kochen kräftig auf das Bichromat ein und das Chromhydrat schlägt sich auf die Wolle nieder. Es wird nun vorgeschlagen, 100 k Wolle mit 2,5 k Kaliumdichromat und 8 k trithionsaures Kalium in 50 hl Wasser eine Stunde zu kochen.

Alizarinfarben mit Chrombeize G A I nach Pat. 45998 (d. Z. 1889, 232) empfehlen die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning unter Beigabe hübscher Proben. Der Baumwollzwirn wird in die verdünnte Chrombeize gelegt, nach 12 Stunden abgewunden und $\frac{1}{2}$ Stunde durch 60° warme Sodaaflösung gezogen. Nach sorgfältigem Spülen wird $\frac{1}{4}$ Stunde kalt, 1 Stunde langsam zum Kochen und $\frac{1}{2}$ Stunde kochend gefärbt.

Die Alizarinbaumwollfarben empfiehlt E. Lindinger (M. Textil 1890 S. 67) ihrer hervorragenden Echtheit wegen. Die Chrombeize G A I ist aber zu theuer, er empfiehlt statt dessen basisches Chromchlorid, durch Lösen von Chromoxydteig in Salzsäure hergestellt.

Baumwollfärberei. E. Lindinger (Österr. Woll. 1890 S. 181) stellt für die gebräuchlichsten Farbstoffe die Waschechtheit, Lichtechtheit und Echtheit gegen Reibung durch Schaulinien dar. Kein Farbstoff entspricht diesen drei Forderungen gleichzeitig.

Beim Färben der Induline auf Wolle ist nach O. N. Witt (Färberz. 1889/90 S. 118) unter Umständen zu empfehlen, die Wolle durch abwechselndes Eintauchen in dünne Chlorkalklösung und Salzsäure zu chloriren, allerdings leidet darunter die Walkfähigkeit.

Indamin in der Baumwollfärberei. Nach O. Müller (Österr. Woll. 1890 S. 402) übertreffen die Indamine die Neublau durch ihre Sodabeständigkeit, das Indazin durch grössere Lichtbeständigkeit, das Paraphenylblau und Indophenin durch ihre grosse Lebhaftigkeit und grössere Sodabeständigkeit, während die Lichtbeständigkeit besonders der Griesheimer Marken J, 2 G, B und 3 R mit ersteren auf dem gleichen Grade stehen dürfte, ferner das Küpenblau und Indophenol-Küpenblau durch grössere Wasch- und Licht-Echtheit. In ganz hellen Tönen dagegen behaupten die mit Kupfervitriol ent-

wickelten Benzoazurinfarben immer noch die erste Stelle.

Für die Indophenol-Indigoküpe geben Durand, Huguenin & Cp. (Färberz. 1889/90 S. 146) folgende Vorschrift:

Man gibt in eine Indigomühle

50 k Indigo,

15 bis 18 - Indophenol (je nach Güte des Indigo),

200 l Wasser

und lässt dieses miteinander mahlen so lange, wie es bei Indigo allein gebräuchlich ist.

Die Masse dient für 20 Küpen von ungefähr 700 l Inhalt.

In ein Fass von 200 l Inhalt gibt man den 20. Theil obiger Mahlung, also:

2,50 k Indigo

0,75 - Indophenol

10,00 - Wasser

} miteinander
} gemahlen,

fügt hinzu:

12 k Kalk, welchen man vorher gelöscht hat mit

50 l heisses Wasser, rührt gut und setzt dann hinzu

12 k Eisenvitriol, aufgelöst in

50 l heisses Wasser.

Man rührt gut während $\frac{1}{4}$ Stunde und lässt diesen Ansatz stehen während 24 Stunden, bis die Flüssigkeit gelb geworden ist.

Nachdem man die leere Küpe zu $\frac{3}{4}$ mit Wasser gefüllt hat, schüttelt man obigen Ansatz der Mutterküpe hinein, rührt gut auf und lässt während 6 Stunden absitzen, worauf man mit dem Färben von 25 k Baumwolle beginnen kann. Nach Beendigung der Färbung rührt man von Neuem auf und lässt wieder 6 Stunden absitzen. Man färbt sodann wieder 25 k Garn, rührt wieder auf, lässt absitzen, und fährt in dieser Weise fort bis zur vollständigen Erschöpfung der Küpe, welche nach der 17. oder 18. Färbung stattfinden dürfte.

Um ein Mittelblau zu erhalten, gibt man der Baumwolle 4 Durchzüge in folgender Reihenfolge:

In einer Küpe, welche man schon

1. 12 bis 18 Mal benutzt hat,

2. 8 - 12 desgl.

3. 4 - 8 desgl.

4. 1 - 3 desgl.

Auf dieser 4. Küpe wird die Färbung beendet in gewünschter Höhe des Tones, nachher gesäuert und gewaschen wie gewohnt.

Oder in einem Fasse von 200 l Inhalt vermengt man

2,50 k Indigo

0,75 - Indophenol

10,00 - Wasser

} miteinander
} gemahlen, mit

5 k Kalk, welchen man vorher gelöscht hat mit

20 l Wasser, rührt gut und fügt hinzu

2,5 k Zinkstaub, gut gemengt mit

5 l Wasser, rührt tüchtig und füllt das Fass mit Wasser auf.

Der Ansatz der Färbeküpe, sowie das Färben darauf geschieht in gleicher Weise wie für die Eisenvitriolküpe beschrieben (vgl. Fischer's Jahresb. 1889 S. 1160).

Cachou de Laval empfiehlt R. Lepetit (Färberz. 1889/90 S. 128) für Modifarben auf Baumwolle. (Die früheren Veröffentlichungen in Dingl. 215, 561 hat derselbe übersehen; ob der lästige Mercaptangeruch jetzt vermindert ist, wird nicht gesagt.)

Der eigentliche Farbstoff des Cachou de Laval soll nach A. Ganswindt (D. Färberz. 1890 S. 95) zu den Abkömmlingen des Pyrogallols gehören; er behauptet, diese Farbstoffe liessen sich auch ohne Schwefel durch Kochen von Zellstoff mit Natronlauge herstellen, was ein Ungenannter (D. Chemzg. 1890 S. 122) mit Recht bestreitet.

Fettindustrie, Leder u. dgl.

Die Auslaugung von Fetten und Ölen mittels Schwefligsäure wird von W. Grillo und M. Schröder (D.R.P. No. 50360) empfohlen. 3 Th. Knochenöl geben mit 2 Th. Schwefligsäure bei 25 bis 30° eine völlig homogene Flüssigkeit. Das Verfahren soll besonders bei der Entfettung der Knochen für die Leimbereitung von Vortheil sein.

Man verwendet am besten einen stehenden eisernen Cylinder, welcher mit den erforderlichen dicht verschliessbaren Öffnungen zum Ein- und Ausfüllen der Knochen u. dgl. und mit einem Siebboden versehen ist. Unter dem Sieb befindet sich eine Dampfschlange, sowie auch die erforderlichen, durch Hähne verschliessbaren Öffnungen zum Einfüllen der flüssigen Schwefligsäure und zum Abfüllen des Öles. Da wegen des niedrigen Siedepunktes der flüssigen Schwefligsäure unter Druck gearbeitet werden muss, so ist am oberen Ende der mit dem Apparat verbundenen Kühlschlange noch ein Ventil zum Abschluss derselben erforderlich.

Nachdem der Apparat mit den Knochen o. dgl. gefüllt ist und die Öffnungen verschlossen sind, wird die erforderliche Menge Schwefligsäure in flüssigem Zustande unter Druck in den Apparat eingelassen, gleichzeitig die saurehaltige Luft durch das obere Ventil der Kühlschlange abgelassen und in der üblichen Weise unschädlich gemacht. Sodann wird die flüssige Schwefligsäure mittels der Dampfschlange allmählich auf etwa 30 bis 40° erwärmt, wobei sich nach und nach eine Spannung von etwa 5 bis 6 Atm. im Apparat entwickelt. Die Säure steigt als Gas in das zu entfettende Material, verflüssigt sich daran zum Theil und fliesst, mit Öl gemischt, wieder zurück. Sobald die Wärme des Materials auch auf die genannte Temperatur gestiegen ist, wird die weitere Verdichtung und der stetige Rück-

fluss der Schwefligsäure durch die mit Wasser gekühlte Schlange bewirkt.

Hat man grobe Stoffe, wie z. B. Knochen, zu entfetten, so ist es vortheilhaft, die Erwärmung zeitweilig zu unterbrechen und durch Absaugen der gasförmigen Schwefligsäure mittels einer Pumpe sowohl den Druck, als auch die Temperatur im Apparat wieder zu erniedrigen. Hierdurch wird bewirkt, dass die im Innern der Knochen befindliche, mit Öl gemischte flüssige Schwefligsäure sich zum Theil wieder vergast und die ölhaltige Lösung aus den Poren der Knochen herauspresst. Durch Wiederholung des Erwärmungsprocesses findet dann eine abermalige Verflüssigung der gasförmigen Säure im Innern des durch die vorhergegangene Entgasung stark abgekühlten Materials statt.

Sobald die Entfettung vollendet ist, wird die am Boden des Apparates befindliche Lösung von Öl in Schwefligsäure zur Entfernung der letzteren entweder im Apparat selbst oder auch in einem besonderen Kessel der Destillation unterworfen. Dabei wird die Kühlschlange in umgekehrter Richtung benutzt. Die Schlange wird alsdann mit ihrem unteren Ende mit einem geschlossenen Kessel in Verbindung gesetzt, welcher als Behälter für die flüssige Säure dient. Zur Entfernung des im Apparat verbleibenden Säuregases muss eine Luftpumpe benutzt werden, welche die Gase wieder in das Reservoir drückt. Die letzten Spuren von Säure werden durch Einblasen von Luft entfernt.

Bei der Knochenauslaugung kann die zur Entfettung angewendete flüssige Schwefligsäure nach dem Process direct in wässrige Lösung übergeführt werden, welche dann zur Auslaugung des phosphorsauren Kalkes aus den Knochen benutzt wird. In diesem Falle wäre die Anwendung einer Luftpumpe nicht erforderlich.

Zum Reinigen von Fetten und Ölen verwendet O. Ch. Hagemann (D.R.P. No. 50944) concentrirte Alkalicarbonatlösung, indem er mässig angefeuchtete Stücke von Krystallsoda mit dem Öle bei etwa 80° verührt, wobei die Soda in ihrem Krystallwasser schmilzt. Überlässt man das Gemisch der Ruhe, so bilden sich in kurzer Zeit drei scharf von einander gesonderte Schichten; die obere besteht aus Öl, die mittlere aus Seife, die untere aus Lauge, eine Emulsionsschicht dagegen, wie sie bei Anwendung von verdünnten Alkalicarbonatlösungen auftritt, bildet sich nicht. Man hat daher weniger Verlust an Öl. Um das nach der Reinigung gewaschene Öl geruch-

frei zu erhalten, wird es mit einem Strome eines indifferenten Gases (Kohlensäure, Stickstoff oder Wasserstoff) behandelt, welcher in einem mit Thierkohle gefüllten Behälter immer wieder gereinigt wird.

Bestimmung des Säuregehaltes von Ölen. Nach Versuchen von Holde (M. Vers. Berlin 1889 S. 116) ist das Verfahren von Burstyn (Jahresb. 1877, 1010; 1880, 827) ungenau, da der Alkohol beim Schütteln mit dem Öle nur einen Theil der Säure aufnimmt. Das Verfahren von Merz (Jahresb. 1877, 1011), welcher das Öl mit Alkohol und Curcumauszug versetzt und nun unter beständigem Schütteln mit Natronlauge titrirt, ist für raffinierte Öle und Baumöle mit grösserem Säuregehalt zu empfehlen, für helle Mineralöle aber das Verfahren von Geissler (Jahresb. 1878, 1176). Holde empfiehlt hierfür 10 cc Öl, 50 cc Äther und 25 cc Alkohol mit Phenolphthalein als Indicator, das Ätznatron in 50 proc. Alkohol zu lösen.

Zur Bestimmung des Säuregehaltes in dunklen undurchsichtigen Mineralölen, beziehungsweise Gemischen von diesen mit fetten Ölen werden in einem mit Glasstopfen versehenen eingetheilten Cylinder von ungefähr 22 mm äusserem Durchmesser 25 cc Öl mit 50 cc absolutem Alkohol tüchtig durchgeschüttelt und alsdann der Ruhe überlassen. Nach der Trennung der alkoholischen und öligen Schicht werden 25 cc des Alkohols in einen Kolben gegossen, bei etwaiger noch vorhandener Trübung mit 10 cc Äther versetzt und alsdann mit $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge titrirt. Beträgt die angewandte Menge Natronlauge mehr als 2 cc, so ist es zweckmässig, den Rest des Alkohols im Cylinder vorsichtig abzugießen, eine nochmalige Ausschüttelung mit 50 cc Alkohol vorzunehmen und wiederum hiervon 25 cc zu titriren. Die Summe der bei jeder Titrirung verbrauchten Cubikcent. Natronlauge mit 2 multiplicirt gibt die für 25 cc des Öles zur Neutralisation erforderliche Menge Natronlauge an. Die gefundene Säuremenge wird hier sowohl wie bei den fetten Ölen auf Schwefelsäureanhydrid berechnet, um eine Einheitlichkeit der Ergebnisse zu erzielen.

Bestimmung des Gefrierpunktes zähflüssiger Öle. Holde (das. S. 119) bezeichnet den Beginn des Abscheidens fester Bestandtheile der Öle als Gefrieranfang. Zwischen dem Gefrieranfang eines Öles und dem völligen Erstarren desselben liegt im Allgemeinen, entsprechend seiner Zusammensetzung, ein mehr oder weniger grosser Wärmeunterschied, welcher bei fetten Ölen

gewöhnlich bedeutend kleiner ist als bei Mineralölen. Andererseits ist aber auch bei ersteren der Übergang aus dem völlig flüssigen Zustand in den völlig festen Zustand ein bedeutend schärferer als bei letzteren Ölen.

Holde findet, dass die zur Abscheidung fester Bestandtheile erforderliche Kühldauer bei Vermeidung von Bewegung bei Pflanzenölen sehr gross ist. Rüböle, welche nach 2stündigem Abkühlen auf -3° flüssig und klar durchsichtig sind, zeigen erst nach 3 Stunden weisse Abscheidungen und sind erst nach $6\frac{1}{2}$ Stunde zum grösseren Theil talgartig erstarrt. Ein Senfsamenöl, welches nach 5 stündiger Abkühlung auf -5° noch klar und fliessend ist, zeigt nach $5\frac{1}{2}$ Stunde Abscheidungen und ist nach 1 tägigem Abkühlen zum grösseren Theile erstarrt. Die bisherigen Ermittlungen fanden den Erstarrungspunkt des Senfsamenöls bei -18° , welche Abweichung sich aus obigen Versuchen erklären lässt. Ebenso wie man bei übersättigten Salzlösungen durch Rühren die Ausscheidung fester Bestandtheile hervorrufen und befördern kann, können auch bei fetten Ölen durch Bewegung die Abscheidungen beschleunigt werden, vorausgesetzt, dass der Gefrieranfang der Öle erreicht ist. Bei Mineralölen ist die zur Abscheidung fester Körper erforderliche Kühldauer bedeutend geringer als bei fetten Ölen; auch ist die zur Erreichung eines bleibenden Zustandes erforderliche Kühldauer weit kürzer. Ebenso macht sich der Einfluss der Bewegung in ganz anderer Weise bemerkbar wie bei den fetten Ölen. Eine einstündige Abkühlung der Proben wird unter Vermeidung von Bewegung für die Kältepunktbestimmung genügen.

Wenn eine dünnsalbige aus dem Reagensglase beim Umkehren nicht fliessende Probe von Mineralöl mit dem Glasstabe bewegt wird, so wird sie sofort leicht fliessend, auch wenn der Glasstab 1 Stunde lang in der Probe verweilt hat. Das zu frühzeitige Neigen der Reagirgläschen, bei Probe 2 nach 14, bei Probe 3 nach 32 Minuten hat z. B. zur Folge gehabt, dass No. 2 noch nach 18, No. 3 noch nach 65 Minuten langsam fliessend erschien, während bei nur einmaliger Prüfung No. 2 nach 17 Minuten, No. 3 nach 48 Minuten nicht mehr fliessend war. Es ergibt sich jedenfalls hieraus, dass man zur Prüfung des Kälteverhaltens von Mineralölen bei ruhigem Stehen die Probe während der Abkühlung vor jeder Bewegung zu schützen hat und das Gläschen erst nach Verlauf von 1 Stunde aus der Kältemischung herausnehmen und neigen darf.

Zur Gewinnung von Glycerin aus Seifenunterlaugen reinigt man nach F. C. Glaser (D. R. P. No. 50 438) die Unterlauge zunächst durch Zusatz von Kalkmilch von Seife, zieht sie von dem Niederschlag von Kalkseife ab, dampft sie bis zur Sättigung mit Chlornatrium ein, neutralisirt sie genau mit Salzsäure, wobei sich noch eiweissartige Stoffe abscheiden und versetzt sie dann, um die letzten Spuren von gelöst gebliebenen seifigen Stoffen in Folge der Bildung von basischen Metallseifen auszufällen, mit Salzen und darauf Oxyden von Metallen: Eisen, Mangan, Chrom, Zink, Zinn, Kupfer, Aluminium. Die von den Niederschlägen getrennte Lauge dampft man weiter ein, um das Chlornatrium zum Krystallisiren zu bringen und concentrirt schliesslich auf Rohglycerin.

Die Herstellung eines Glättepulvers für Fussböden u. dergl. geschieht nach F. Diesing (D. R. P. No. 50 468) durch Vermischen von Talkpulver mit dem vorher durch Erwärmen in den geschmolzenen Zustand übergeführten Paraffin und Durchbürsten dieses Gemenges im warmen Zustand durch ein feinmaschiges Drahtsieb.

Gifte in der Lederindustrie. W. Eitner (Gerber 1890 S. 73) bezweifelt, dass die angeblichen Vergiftungen durch Hutleder, Handschuhleder u. dergl. wirklich vom Leder herrühren. Die Verwendung von Aurigpiggment ist durch das Schwefelnatrium entbehrlich geworden. Gefährlich sind dagegen die Häute von an Milzbrand, Rotz u. dgl. verwendeten Thieren, da diese pathogenen Mikroorganismen gewöhnliche Äscherbrühen ohne Schaden vertragen.

Lederersatz. Nach J. Mosely (D. R. P. No. 49 653) werden Lagen von Geweben und parallele Fäden durch Zusammenkleben mittels Kautschuk- oder Harzlösung mit einander verbunden, indem man die Fäden oder das Garn als Kette auf einen Webstuhl und die Gewebe unter und über dieser Kette aufspannt und beide, Kette und Gewebe, unter Zuführung einer Kautschuklösung durch ein Walzenpaar und weiter zur Erhöhung der Festigkeit und Glättung der Oberfläche durch Calanderwalzen gehen lässt. Dieser Kautschukstoff ist zur Verwendung für Pferdegeschirre, Treibriemen, Tornister, Patronentaschen, Säbelscheiden, Helme u. dergl. in Aussicht genommen.

Dünger, Abfall.

Bericht über die gemeinsame Sitzung der Düngercommission des Verbands

der Versuchsstationen und der Vertreter der Düngfabrikanten zu Leipzig am 26. Januar 1890. Wie bereits S. 158 d. Z. mitgeteilt, sind die Hannoverschen Beschlüsse (d. Z. 1889, 690) in den wesentlichsten Punkten angenommen. Nach dem ausführlicheren Sitzungsberichte (Landw. Vers. 37 S. 291; gef. einges.) wurden folgende Änderungen angenommen:

A. Vorbereitung der Proben im Laboratorium.

1. Trockene Proben von Phosphaten und künstlichen Düngemitteln dürfen (statt müssen) gesiebt und dann gemischt werden.

2. und 3. bleiben unverändert.

4. Die Aufbewahrung der Restproben soll in Gläsern mit dichtschiessendem Stöpsel in einem kühlen Raum geschehen. Die Proben sollen $\frac{1}{4}$ Jahr lang aufbewahrt werden.

5. und 6. bleiben unverändert.

B. Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure der Superphosphate¹⁾.

Zu 1 und 2 empfiehlt Dr. Müller statt des Anreibens und 2 stündigen Stehenlassens halbstündiges Schütteln mit Wasser.

Dr. Stutzer hat schon bei $\frac{1}{4}$ stündigem Ausschütteln befriedigende Resultate erzielt. Bei feuchten Proben sei die Vertheilung durch das Schütteln noch besser, als durch das Anreiben und Abschlämmen.

Dr. Brunner glaubt, dass Schüttelmaschinen nicht in allen Laboratorien aufzustellen seien.

Dr. Scheele hält die Hallenser Fassung für ausreichend und das Abschlämmen für besser, als das Ausschütteln.

Dr. Güssefeld ist gegen maschinelle Einrichtungen zum Ausschütteln, weil solche in kleinen Laboratorien nicht durchführbar seien.

Dr. v. Gruber hält diese Schwierigkeiten für leicht überwindbar, hält aber zunächst Versuche für nothwendig zur Prüfung der Resultate mit dem Schüttelverfahren.

Prof. M. Maercker ist der Ansicht, dass in kleinen Laboratorien das Schütteln auch mit der Hand oder mit kleinen einfachen Vorrichtungen stattfinden könne. Das Ausschütteln verdiene vor dem Anreiben insofern den Vorzug, als dabei jeder individuelle Einfluss beseitigt sei; ferner führe das Schütteln schneller zum Ziele. Er schlägt vor, Versuche auszuführen mit Doppelsuperphosphat von etwa 40 Proc., Superphosphat von etwa 20 Proc. mit und ohne Eisen, mit Knochenkohlen-superphosphat von etwa 12 bis 14 Proc. und mit Phosphoritsuperphosphat 8 bis 10 Proc. Er hält Versuche mit 15 und 30 Minuten Schütteldauer für ausreichend. — Die Versammlung ist damit einverstanden.

Es wird beschlossen, dass zur Ausführung dieser Versuche jeder der anwesenden Fabrikanten die ihm geeignet scheinende Anzahl von Superphosphaten, und zwar von jeder Sorte 15 k, an eine Centralstelle (Dr. Müller, Hildesheim) schicken solle, von welcher aus die Vertheilung an die ein-

zelnen Versuchsansteller erfolgen solle. Von jeder Probe sind Versuche mit einer Schütteldauer von 15 und 30 Minuten auszuführen. Zum Vergleich ist das bisherige Verfahren des Anreibens nach den Hallenser Beschlüssen zur Ausführung zu bringen.

Bei allen Proben, auch bei Doppelsuperphosphaten sollen stets 20 g verwendet werden. Bei den Schüttelversuchen werden die 20 g Substanz mit 750 cc Wasser geschüttelt und dann auf 1 l aufgefüllt. Die Bestimmung der Phosphorsäure soll bei allen Versuchen nach der Molybdänmethode erfolgen.

Zu 3. Prof. Maercker hält die Uranmethode bei Materialien bis zu 0,5 Proc. Eisen für absolut genau. Er fragt, welche Gründe dafür vorgelegen haben, diese Methode in Hannover als unzulässig zu bezeichnen. Er hält es nicht für zulässig, eine als brauchbar erwiesene Methode zu verbieten.

Es wird beschlossen, Satz 3 ganz fallen zu lassen; desgl. 4.

5. Es wird beschlossen, dass bei den Versuchen über das Ausschütteln der Superphosphate neben der Molybdänmethode gleichzeitig auch die Citratmethode²⁾ angewendet werden soll und zwar in der Ausführung, wie sie in der Versuchs-Station Halle zur Anwendung kommt.

Prof. Maercker vertheilt an die Anwesenden eine genaue Vorschrift der in der Versuchsstation Halle angewendeten Citratmethode (S. 288).

Es wird von verschiedenen Seiten darauf aufmerksam gemacht, dass die Lösung der Doppelsuperphosphate wegen der häufig darin vorhandenen Pyrophosphate zuvor mit Salpetersäure invertirt werden müsse.

Es wird beschlossen, in der Fassung des Satzes 5 das Wort „sogenannte“ zu streichen.

6. wird beibehalten.

C. Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure.

Die Bestimmung ist für Superphosphate ohne Bedeutung. Es wird daher nicht weiter auf diesen Punkt eingegangen.

D. Bestimmung der unlöslichen Phosphorsäure.

1. Es wird beschlossen, dass statt Königswasser auch Salpetersäure und Schwefelsäure zum Aufschliessen der Phosphate verwendet werden kann, und es wird vom Vorsitzenden für diesen Zweck das an der Vers.-Stat. Halle übliche Verfahren (siehe Anlage) empfohlen. Satz 1 erhält danach die folgende Fassung:

Zur Bestimmung der Phosphorsäure im Knochenmehl, Fischguano, Fleischdünger, Rohphosphaten und der Gesamtphosphorsäure in Superphosphaten werden 5 g in 50 cc Königswasser gelöst, welches besteht aus 3 Th. Salzsäure von 1,12 sp. G. und 1 g Salpetersäure von 1,25 sp. G. oder mit 20 cc concentr. Salpetersäure von 1,42 sp. G. und 50 cc concentr. Schwefelsäure von 1,845 sp. G. $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht.

2. Dr. Müller empfiehlt das Lösen der

¹⁾ Vgl. d. Z. 1889, 690 u. 693.

²⁾ Vgl. d. Z. 1889, 709! 1890, 19 u. 196.

Thomasschlacke³⁾ mit Salzsäure, weil diese Methode häufig höhere Zahlen ergibt.

Prof. Maercker macht darauf aufmerksam, dass die Citratmethode eine Compensationsmethode ist, welche um so bessere Resultate liefert, wenn der Kalkgehalt der Lösung stets der gleiche ist, wie dies bei Anwendung der Schwefelsäure als Lösungsmittel der Fall ist. Aus diesem Grunde müsse die Schwefelsäure als Lösungsmittel empfohlen werden. Er theilt Zahlen mit von Versuchen, nach denen die salzsaure Lösung oft etwas höhere aber unrichtige Resultate gibt, weil aus der Salzsäurelösung mehr Kalk mit fällt und den Niederschlag verunreinigt. Man findet daher bei Anwendung der Salzsäure als Lösungsmittel zu hohe Zahlen, wie der Vergleich mit der Molybdänmethode ergibt.

Dr. Müller hat in der salzsauren Lösung immer dasselbe wie mit der Molybdänmethode gefunden; Bedingung sei, dass die Lösung im siedenden Wasserbade vorgenommen werde.

Prof. Wagner bemerkt, dass bei hochprocentigen Thomasschlacken Salzsäure und Schwefelsäure das gleiche Resultat ergaben, bei niedrigprocentigen dagegen gibt die Schwefelsäure etwas weniger; die Zahlen der letzteren stimmen aber mit der Molybdänmethode überein. Die niedrigeren Zahlen bei Anwendung von Schwefelsäure sind also nicht etwa eine Folge unvollständiger Aufschliessung, wie dies vielfach behauptet wird. Dagegen sind andererseits die höheren Zahlen, welche bei Anwendung von Salzsäure erhalten werden, eine Folge des Mitfallens von Kalk.

Dr. Müller hat mit der Schmelzmethode stets höhere Zahlen gefunden. Es wird dies von verschiedenen Seiten darauf zurückgeführt, dass durch diese Methode auch der in den Schlacken etwa vorhandene Phosphor mit bestimmt wird.

Dr. Güssefeld schliesst mit Salzsäure und Salpetersäure auf und erhält dabei stets höhere Zahlen. Es wird darauf aufmerksam gemacht, dass auch bei diesem Verfahren der Phosphor als Phosphorsäure mit bestimmt wird und dasselbe daher zu hohe Zahlen liefern muss.

Dr. Müller muss an der Salzsäure festhalten. Die Gegenwart von Schwefelsäure sei zu vermeiden; deshalb habe man auch bei Bereitung der Magnesiamixtur das ursprünglich verwendete schwefelsaure Magnesium später durch Chlormagnesium ersetzt.

Prof. Wagner: Bei der Citratmethode sei die Gegenwart von Schwefelsäure kein Nachtheil, weil hier der Niederschlag nicht sofort ausfällt, sondern allmählich, und daher auch keine Schwefelsäure mitreisse. Die Schwefelsäure sei nur bei der Molybdänmethode zu vermeiden.

Dr. Morgen bemerkt, dass durch die Anwendung der Schwefelsäure als Lösungsmittel auch die Thonerde fast vollständig ausgeschieden wird. Versuche von Bühring in Halle haben gezeigt, dass, wenn man Thonerde in concentrirter Schwefelsäure löst und diese Lösung zum Sieden erhitzt, fast die gesamte Thonerde ausfällt, und auch beim Verdünnen mit Wasser nur ein sehr geringer Theil derselben wieder in Lösung geht.

Bei Anwendung der Schwefelsäure ist daher nicht nur der Kalkgehalt, sondern auch der Thonerdegehalt der Lösung, unabhängig von der Beschaffenheit des Rohmaterials, in allen Fällen ein nahezu gleicher.

Dr. Stutzer macht darauf aufmerksam, dass bei Gegenwart von vielem Mangan die Citratmethode etwas zu niedrige Zahlen liefere; dieser Fehler lässt sich aber leicht beseitigen durch Verwendung einer etwas grösseren Menge von Magnesiamischung.

Prof. Maercker betont, dass in Bezug auf die Frage, ob Salzsäure oder Schwefelsäure zur Lösung der Thomasschlacke zu verwenden sei, so widersprechende Ansichten sich geltend machten, dass zu einem abschliessenden Resultate in dieser Sitzung nicht gekommen werden könne, und die Anstellung neuer Versuche zur Entscheidung dieser Frage für wünschenswerth erklärt wurde.

Dr. Riemann macht auf grosse Differenzen bei Bestimmung des Feinmehlgehaltes im Thomasschlackemehl aufmerksam, welche trotz Anwendung des vereinbarten Siebes No. 100 von Amandus Kahl-Hambg. vorkommen. Dr. Güssefeld bestätigt dies. (Vgl. S. 65 d. Z.) Es wird beschlossen, die in Bonn getroffene Vereinbarung als maassgebend anzunehmen. Dieselbe lautet: 50 g Phosphatmehl werden in ein Sieb, dessen Siebfläche nicht unter 20 cm Durchmesser besitzt und aus dem Drahtgewebe No. 100 von Amandus Kahl-Hamburg (glattes Gewebe) hergestellt ist, gethan und 15 Minuten lang mit der Hand oder in einem geeigneten Schüttelwerk geschüttelt.

E. Bestimmung von Eisen und Thonerde in Rohphosphaten und Guano.

1. Dr. Scheele hat das Alkoholverfahren von Glaser-Güssefeld (d. Z. 1889, 636) geprüft und empfiehlt dasselbe. Nach der Methode von Stutzer hat er etwa 1 Proc. weniger gefunden.

Dr. Stutzer empfiehlt sein Verfahren (S. 43 d. Z.)

Es werden die Methoden von Glaser und Stutzer als der weiteren Prüfung werth befunden.

F. Stickstoffbestimmungen⁴⁾.

1 und 2 werden unverändert angenommen.

3. Dr. Güssefeld ist gegen Anwendung der indirecten Methode.

Dr. Lüddecke ist der Ansicht, dass Differenzen bei der indirecten Methode nur durch mangelhafte Ausführung derselben vorkommen, besonders dadurch, dass die häufig vorhandene Schwefelsäure nicht bestimmt wird.

Dr. Stutzer bestimmt den Stickstoff im Salpeter mittels Aluminium. 10 g Chilisalpeter werden zu 1 l gelöst. 50 cc dieser Lösung werden mit 100 cc Wasser und 25 cc Natronlauge von 33° B., ferner mit 3 g Aluminiumdraht versetzt. Man setzt des Abends an, lässt über Nacht stehen und destillirt am andern Morgen das Ammoniak ab.

³⁾ Vgl. d. Z. 1889, S. 299, 357, 550, 686, 691.

⁴⁾ Vgl. d. Z. 1889, S. 41, 85, 208, 234, 404, 463, 532 u. 691; 1890 S. 63.

Es wird beschlossen, den letzten Theil des Satz 3 fallen zu lassen, so dass derselbe nun folgende Fassung erhält: Der Salpeterstickstoff in Gemischen ist zu bestimmen nach Schlösing, Grandeau, Lunge oder Kjeldahl-Jodlbaur, Für die Bestimmung des Stickstoffs in Salpeter ist eine directe Methode anzustreben.

Es wird noch darauf aufmerksam gemacht, dass im Peruguano, sowohl aufgeschlossenem wie rohem, wegen des darin vorkommenden Salpetergehaltes der Stickstoff nach Jodlbaur zu bestimmen ist.

G. Allgemeine Bestimmungen.

Zu 1 wird folgender Beschluss gefasst: Bei Substanzen, welche beim Pulvern ihren Wassergehalt ändern, muss sowohl in der feinen, wie in der groben Substanz der Wassergehalt bestimmt und das Resultat der Analyse auf den Wassergehalt der ursprünglichen groben Substanz eingerechnet werden.

Es wird beschlossen, Satz 2 fortfallen zu lassen, da die Durchführung der in demselben ausgesprochenen Folgerungen lediglich Sache der Düngeriabrikanten sei.

Zur Ausführung der Citratmethode für die Bestimmung der Phosphorsäure von M. Maercker.

1500 g Citronensäure in H_2O gelöst, mit 5000 cc 24 proc. Ammoniak versetzt und auf 15000 cc aufgefüllt.

Die Herstellung der Lösungen von Super- und Doppelsuperphosphaten geschieht in der üblichen Weise.

Von den Lösungen der Superphosphate versetzt man 50 cc = 1 g Substanz mit 50 cc der Citratlösung, fügt möglichst schnell 25 cc vorschriftsmässig bereiteter Magnesimixtur hinzu und schüttelt $\frac{1}{2}$ Std. aus. Die Filtration kann sofort nach dem Ausschütteln oder nach 2 bis 3 Tagen erfolgen. Die unter diesen Umständen erhaltenen Resultate sind dieselben.

Bei Doppelsuperphosphaten, die zuweilen grössere Mengen von Pyrophosphaten enthalten, invertirt man 25 cc = 0,5 g Substanz nach vorherigem Verdünnen mit 50 bis 75 cc Wasser mit 10 cc rauchender Salpetersäure durch 1 std. Erhitzen auf dem Sandbade, übersättigt die restirende, stark saure Lösung mit NH_3O , säuert mit einigen Tropfen HNO_3 schwach an, fügt nach dem Erkalten 50 cc Citratlösung und 25 cc Mg-Mixtur hinzu und verfährt wie mit Superphosphaten.

Lösungen von Knochenkohlesuperphosphaten zeigen zuweilen nach dem Zusatz der Citratlösung ein mehr oder weniger starkes Opalisiren. Die ohne Rücksicht hierauf in der gewöhnlichen Weise ausgeführten Bestimmungen geben richtige Resultate, da die die Trübung veranlassenden Substanzen selbst durch die besten Asbestfilter gehen.

Von unlöslichen Phosphaten werden in gut gekühlten Halbiterflaschen 5 g in feinsten Vertheilung mit 20 cc rauchender Salpetersäure und 50 cc conc. Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Std. stark gekocht. Die Lösung wird nach dem Erkalten mit

Wasser aufgefüllt, durch dichtes Papier filtrirt und zur Analyse verwendet. 50 cc = 0,5 g Substanz dieser absolut klaren Lösung versetzt man mit 100 cc Citratlösung, kühlt, fügt 25 cc Mg-Mixtur hinzu und filtrirt nach $\frac{1}{2}$ Std. Ausschütteln entweder sofort oder nach beliebiger Zeit.

Von Thomasschlacken befeuchtet man 10 g in einer Porzellanschale mit wenig Wasser, gibt etwa 5 cc 1:1 verdünnter H_2SO_4 und nach dem Erhärten der Masse, welches sehr schnell erfolgt, 50 cc conc. H_2SO_4 hinzu. Ein $\frac{1}{2}$ std. Erhitzen des Gemisches auf dem Sandbade genügt zur vollständigen Aufschliessung. Zweckmässig rührt man die breiige Masse während des Erhitzens einige Male durch, verdünnt nach noch nicht vollständigem Erkalten mit 50 bis 75 cc Wasser, spült in einen Halbiterkolben, kühlt, füllt auf und filtrirt durch dickes Filtrirpapier.

Stehen die sauren, unfiltrirten Lösungen, sowohl die der unlöslichen Phosphate, wie diejenigen von Thomasschlacken, einige Stunden, so geben sie, weil inzwischen der ausgeschiedene Gyps krystallinisch geworden, selbst bei Verwendung eines weniger guten Filtrirpapiers leicht absolut klare Filtrate.

Zu 50 cc = 1 g Substanz fügt man 100 cc Citratlösung, kühlt und schüttelt nach Zusatz von 25 cc Mg-Mixtur $\frac{1}{2}$ Std. aus. Zwecks Bestimmung der Phosphorsäure in Ackererden kocht man 25 g der Substanz in rauchender Salpetersäure und 50 cc conc. H_2SO_4 $\frac{1}{2}$ Std., lässt erkalten, füllt auf, filtrirt und verwendet 100 cc der Lösung = 5 g der Substanz zur Analyse. Da bei diesem Verfahren die grössten Mengen des Kalkes und fast die gesamte Thonerde ausgeschieden werden, so genügt es, die 100 cc Lösung mit NH_3O zu übersättigen, schwach anzusäuern, nach dem Erkalten mit 50 cc Citratlösung und 25 cc Mg-Mixtur zu mischen, $\frac{1}{2}$ Std. zu schütteln und nach mindestens 24 bis 48 std. Stehen zu filtriren. Erst innerhalb dieses Zeitraumes wird die Phosphorsäure quantitativ ausgeschieden.

Knochenmehl. Die Frage, welche Fabrikate dürfen mit dem Namen „Knochenmehl“ bezeichnet werden, wurde auf der Versammlung des Verbandes landwirthschaftlicher Versuchsstationen in Speier erörtert (Landw. Vers. 37 S. 29). A. Emmerling und F. Soxhlet stellten folgenden Antrag:

Als Knochenmehl ist nur dasjenige Mehl zu bezeichnen, welches aus fabrikmässig gereinigten Knochen oder Theilen derselben ohne jeden anderweitigen Zusatz und nur unter Entnahme von Fett und Leim hergestellt ist.

Unter fabrikmässiger Reinigung ist zu verstehen das sorgfältige Aussortiren der Knochen von Hufen, Klauen, Hörnern und anderen Horntheilen, Wolle sowie anderen Beimengungen nicht thierischen Ursprungs.

G. Kühn schlug vor:

Als Knochenmehl ist nur dasjenige Mehl zu bezeichnen, welches aus fabrikmässig gereinigten

Knochen oder Theilen derselben ohne jeden anderweitigen Zusatz und nur unter Entnahme von Fett und Leim hergestellt ist. Unter fabrikmässiger Reinigung soll nicht bloß die sorgfältige Aussortirung von Hufen, Klauen, Hörnern und anderen Horntheilen, Wolle, sowie anderen Beimengungen nicht thierischen Ursprungs, sondern auch die weitere Behandlung der Knochen verstanden werden, soweit sie dazu dient, dieselben für die Fabrikation von Leim bez. Knochenkohle vorzubereiten.

Emmerling hob hervor, dass die schwammigen inneren Theile der Knochen mehr Stickstoff aber weniger Phosphorsäure enthalten als die äussere feste Schale, dass in Folge dessen das grobe Knochenschrot weniger Stickstoff enthält als Knochengries, durch dessen Vermahlung das sog. Schrotmehl hergestellt wird. (Vergl. d. Z. 1889, 57; 1890, 65).

Da über obige Vorschläge keine Einigung erzielt werden konnte, so bleibt den einzelnen Versuchstationen ihre Haltung zu der Frage freigestellt. Angenommen wurde aber der Satz:

Durch passende Zusätze zu der Benennung Knochenmehl ist zu kennzeichnen, ob das Mehl 1. von entfetteten ungeleimten, 2. von entleimten oder 3. theilweise von entfetteten bez. entleimten Knochen (Mischungen von 1 und 2) stammt.

Zur Darstellung eines von Eisen-oxyd freien, in ammoniakalischem Ammoncitrat fast vollkommen löslichen Bicalciumphosphates behandelt C. E. D. Winsinger (D.R.P. No. 51789) Phosphorite oder sonstige unreine Phosphate mit Schwefelsäure und trennt die Phosphorsäurelösung von dem gebildeten Phosphatgyps. Die Hälfte der Lösung wird durch Zusatz von Calciumcarbonat und Kalkmilch in eine Lösung von Monocalciumphosphat umgewandelt, während der Niederschlag alles Eisen enthält und dem übrigen Theil der ursprünglichen Phosphorsäurelösung zugefügt

wird, wobei sich Gyps niederschlägt, der durch Zusatz von Natriumsulfat noch vermehrt wird, in Lösung aber Mononatriumphosphat bleibt, welches durch Natriumcarbonat von Eisen befreit und in Binatriumphosphat (Na_2HPO_4) umgewandelt, durch Behandeln mit Kalkmilch in eine Lösung von Ätznatron und einen Niederschlag von Calciumphosphat umgewandelt wird. Letzterer, zu oben erhaltener Lösung von Monocalciumphosphat hinzugefügt, gibt den in ammoniakalischem Ammoniumcitrat fast ohne Rückstand löslichen eisenfreien Phosphatniederschlag, während als Nebenproducte Gyps und Ätznatron sich ergeben.

Der Düngerwerth der Becherhülle der Buche ist nach A. Hornberger (Land. Vers. 36 S. 329) nur gering.

Fäcaldünger von japanesischen Bauern (I), Bürgern (II) und Beamten (III) enthielt nach O. Kellner und Y. Mori (Landw. Vers. 37 S. 9) in Proc.:

	I	II	III
Wasser	95,29	95,31	94,51
Stickstoff	0,55	0,58	0,57
Kali	0,29	0,29	0,24
Phosphorsäure	0,12	0,13	0,15.

Der Stickstoffverlust beim Aufbewahren ist gering.

Rübendüngungsversuche, welche in den landw. Ver. Hildesheim und Göttingen i. J. 1889 angestellt sind, ergaben nach K. Müller (Hildesh. landw. Vereinsbl. 1890 S. 2), dass schon Chilisalpeter allein, besser aber bei gleichzeitiger Verwendung von Superphosphat oder Schlackenmehl einen guten Reinertrag lieferte. Besonders günstig wirkt die gleichzeitige Verwendung von Kali. Der Zuckergehalt der Rüben wurde durch die Düngung nicht beeinflusst.

Deutsche Gesellschaft für angewandte Chemie.

Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

Württembergischer Bezirksverein.

Sitzung vom 5. April 1890. Vors. Prof. Marx; Schriftf. Dr. Seelig; anwesend 20 Mitglieder und Gäste.

Dr. Schreiner hält einen Vortrag über Wesen und Fortschritte der Gerberei.

Nach einem geschichtlichen Rückblick über die Art und Weise des Gerbens, welche

sich seit den Ägyptern, Griechen und Römern bis zu den letzten Jahrzehnten in der Hauptsache wenig geändert hatte, erwähnt Redner, dass in Deutschland auf einen Betrieb im Durchschnitt etwa 4 Personen (Arbeitgeber und Arbeitnehmer) mit einem Jahresumsatz von etwa 8000 Mark pro Person entfallen und dass die immerhin sehr bedeutende Lederindustrie noch sehr häufig als Kleinhand-