

und hierauf länger belichtet⁵⁾. Nach der Belichtung lässt man die Platten im Dunkeln abkühlen, worauf man sie entwickelt.

Für technische Zwecke verwende ich ausschliesslich den Benzol-Terpentinölentwickler und zwar im Verhältniss von 1:3 oder im Hochsommer von 1:4. Obgleich der Oxydationsentwickler (unterchlorigsaurer Natrium mit überschüssigem Natriumcarbonat) ebenfalls schöne Resultate liefert, halte ich denselben doch, aus verschiedenen Gründen, für weit weniger zuverlässig und praktisch.

Die Entwicklung erfolgt im Halbdunkel oder am Licht, bis sämtliche Details erscheinen — was in sehr kurzer Zeit geschieht — worauf man die Platte in einer Schale mit reinem Petroleumbenzin abwäscht und gleichmässig antrocknen lässt. Dieselbe wird nun in üblicher Weise mit Asphalt umrandet und unter Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmassregeln geätzt.

Glasplatten legt man am besten in passende Holzrahmen, umgibt sie mit Paraffin oder Wachs und giesst die Säure (für Mattätzung auf Glas wird gewöhnliche rauchende Fluorwasserstoffsäure, welche man vorher mit 10 Proc. Wasser verdünnt und erkalten lässt, angewandt) auf die Oberfläche. Die Ätzung geht sehr rasch von statten; man muss sich hüten, die Einwirkung zu lange auszudehnen; indessen findet man bald den richtigen Zeitpunkt, bei welchem die Reaction zu unterbrechen ist, nach ein wenig Übung durch die charakteristische Farbveränderung der Schicht. Bei zu langer Zeitdauer der Ätzung wird das Korn zerstört und kein Matt erzielt, namentlich wenn zu kurze Zeit belichtet oder zu stark entwickelt wurde.

Tiefätzungen (z. B. auf Überfangglas) werden mit verdünnterer Säure ausgeführt; doch ist hier, um ein „Sichwerfen“ der Schicht zu vermeiden, eine weit längere, mehrere Stunden andauernde Belichtung nothwendig. Man erzielt dann aber wunderbare Wirkungen sowohl in Strichmanier wie in Halbtönen.

Exponirt man beim Benzolentwicklungsverfahren unter einem Negativ, so erhält man nach vollendeter Ätzung Bilder, deren Lichtpartien geätzt sind, während die Schatten unangegriffen und durchsichtig bleiben und welche, mit einem weissen Farbstoff, z. B. Bleiweiss eingerieben, sich gegen einen dunklen Hintergrund voll abheben; andernfalls erhält man sog. Diapositive von höch-

ster Klarheit. Solche können direct zu Fensterverzierungen, Scioptronbildern u. s. w. benutzt oder aber weiterhin mit Glasfarben bemalt und eingebrannt werden. Hierzu braucht es denn selbstredend kaum mehr eines Künstlers, da das ganze Bild in Licht und Schatten vorliegt und die Farbenwirkungen auf dieser Grundlage in überraschender Weise zu Tage treten.

Noch bleibt übrig zu bemerken, dass sich in Eder's Jahrbuch der Photographie 1888 S. 499 eine Notiz findet (durch Phot. News 1887 S. 331), wonach A. J. Boulton mit Hilfe harzsaurer Salze Heliogravüren herstellt. Die Sache ist richtig, indessen eine beinahe wörtliche Wiedergabe meiner damals hier, in England, Deutschland und Frankreich hierauf erwirkten Patente⁶⁾.

New-York, im Mai 1890.

Brennstoffe, Feuerungen.

Zur Theorie der Verbrennung. Lässt man nach B. Lepsius (Ber. deutsch. G. 1890 S. 1418) durch trocknen Sauerstoff zwischen Kohlenspitzen den Lichtbogen hindurchschlagen, so tritt sogleich eine stetige Volumvermehrung ein, indem die Kohle mit grossem Glanze im Sauerstoff verbrennt. Die Volumvermehrung geht sogleich über die durch die Erwärmung bedingte hinaus, ein Zeichen, dass nicht zuerst der Sauerstoff in Kohlendioxyd und dann dieser in Kohlenmonoxyd verwandelt wird, da sonst das Volumen zuerst eine Zeit lang constant bleiben müsste; es sind also zu Anfang Kohlenoxydmolekeln und Sauerstoffmolekeln gleichzeitig vorhanden.

Über die zweckmässigste Form der Luftableitung bei der Winter-Ventilation bewohnter Räume haben V. Budde und Reck (Z. Hyg. 18 S. 510) Versuche angestellt, welche insofern nicht massgebend sind, als die durch Kohlensäure bewirkte Luftverunreinigung durch Stearinkerzen und eine Lampe erzeugt wurde und in Folge dessen rasch zur Decke aufstieg, was für die ausgeathmete Luft keineswegs gilt. Für die Abführung der Luft empfehlen sie sog. Paneelsammler. (Vgl. d. Z. 1889, 312.)

⁵⁾ Eine weitere Abkürzung der Belichtungsdauer kann durch Vor- oder Nachbelichtung der Platte, selbst nach dem Entwickeln erreicht werden, sowie durch Anwendung von gefärbten Metallsalzen jodirter oder bromirter Abietinsäuren.

⁶⁾ Am. Patent No. 358 816 und 358 817 vom 1. März 1887.

Hüttenwesen.

Die Hochofenform von H. Kromberg (D.R.P. No. 52 359) besteht aus der inneren Gebläseform *A* (Fig. 205 u. 206) und dem Mantel *B*, welche bei *a* und *b* mittels Asbestringe wasserdicht verbunden sind. Zu diesem Behufe werden die Schrauben *c* vor dem Hineinstecken der Gebläseform in den Mantel an dem hinteren Flansch des Mantels angebracht, und nach dem Einstecken der Gebläseform in den Mantel wird dieselbe durch die Schraube *c* fest an den Flansch des Mantels gezogen, wobei zugleich der

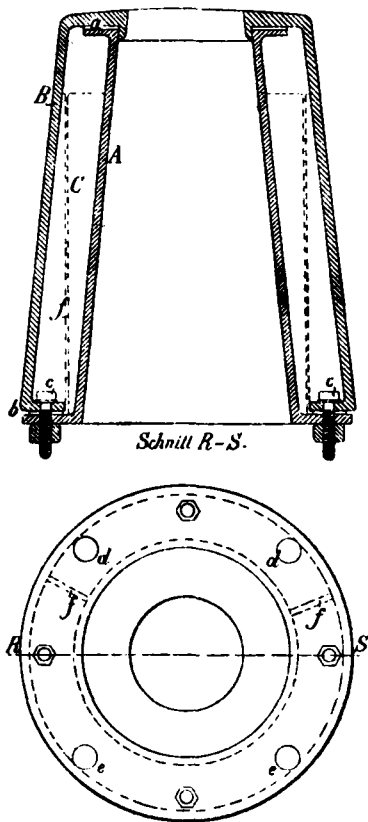
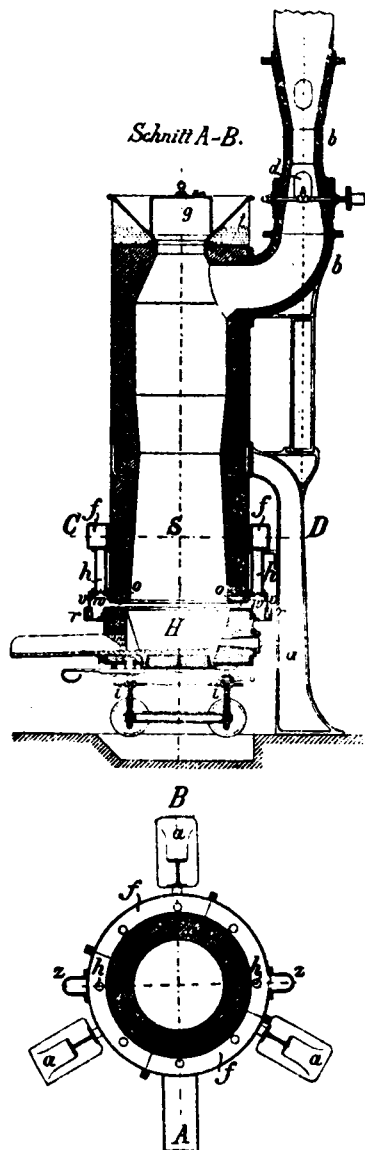


Fig. 205 und 206.

vordere Flansch der Gebläseform den wasserdichten Verschluss bei *a* herstellt. Der Wasserzufluss in dem hohlen Raum *C* geschieht durch die Oeffnungen *d* mit eingeschraubten Rohren, und findet der Abfluss des erwärmten Wassers durch die Oeffnungen *e* statt. Damit das einströmende kalte Wasser möglichst stark den vorderen Theil der Form abkühle, sind Gebläseform wie Mantel mit Rippen *f* versehen, welche bis nahe zur vorderen Wand der Form reichen und das durchströmende Wasser nöthigen, mit der hier erhitzten Formwand in Berührung zu treten.

Schmelzofen. F. A. Herbertz (D.R.P. No. 52 644) verwendet einen durch drei Ständer *a* (Fig. 207 u. 208) getragenen Schacht *S* mit stellbarem Herd *H*. Zwischen Schacht und Herd entsteht die freie und verstellbare ringförmige Lufteströmungsöffnung *o*. An dem oberen seitlichen Theil des Schachtes *S* befindet sich die Absaugung mittels Dampf-



Schnitt C-D.

Fig. 207 und 208.

strahles, hervorgerufen durch die Dampf-düse *d* und die Absaugeröhre *b*, die entweder mit einem eisernen Kamin oder einem gemauerten Schornstein in Verbindung stehen. Die Gicht des Ofens ist durch den Trichter *t* und die Glocke *g* geschlossen. Die Beschickung erfolgt durch Aufgabe des Rohmaterials zwischen Trichter *t* und Glocke *g* und durch Heben und Senken der letzteren.

Der Dampfstrahl durch die Düse *d* erzeugt im Schacht *S* des Ofens ein Vacuum, wodurch die äussere atmosphärische Luft das Bestreben hat, durch die ringförmige Öffnung *o* in den Ofen einzutreten. Bei Verschmelzung von dünnkörnigen oder pulverigen Stoffen ist es dem Dampfstrahl schwer möglich, durch die dichte Schichtung der Beschickung in der Schmelzzone noch ein entsprechendes Vacuum zu bilden, um eine kräftige Verbrennung herbeizuführen, und wird es in solchem Falle nöthig, die äussere atmosphärische Luft durch die ringförmige Öffnung in den Ofen einzupressen.

Zu diesem Zwecke wird in den Windkanal *f*, der von aussen um die Schmelzzone des Ofens gelegt ist, durch die beiden Stützen *z* gepresste Luft eingeblasen. Die Luft gelangt von hier durch eine entsprechende Anzahl Verbindungsrohre *h* in den getheilten und verstellbaren ringförmigen Windmantel *w*, der um die freie, verstellbare ringförmige Luftpfeifungsöffnung *o* gelegt ist, und von da durch die letztere in den Ofen.

Um den Luftzutritt in den Ofen nach Erforderniss regeln zu können, ist es nöthig, die ringförmige Öffnung auch bei Anwendung eines Windmantels *w* verstellen zu können. Zu diesem Zwecke besteht der Windmantel *w* aus zwei Theilen, wovon jeder Theil am Schacht bez. am Herd *H* befestigt ist. Die beiden Theile des ringförmigen Windmantels werden dadurch verbunden, dass der äussere Mantel *v* des oberen Theiles in den U-förmigen Ring *r* des unteren Theiles eintritt und man den Zwischenraum mit Sand dichtet. Wird der Herd durch die Schraubenwinden *i* hoch oder niedrig geschraubt, so führt sich der U-förmige Ring *r* des unteren Theiles des Windkanals *w* in dem äusseren Mantel *v* des oberen Theiles des Windmantels *w*, und die freie, ringförmige Öffnung *o* wird, während der Ofen in Betrieb ist, dadurch gleichmässig verengt oder erweitert und somit weniger oder mehr Luft in den Ofen gelassen.

Zur Bestimmung des Zinks titriren E. Donath und G. Hattensauer (Chemzg. 1890 S. 323) in ammoniakalisch-weinsaure Lösung mit Ferrocyankalium, wobei Zinkferrocyanür ausfällt, während Eisen gelöst bleibt.

L. Blum (Z. anal. 1890 S. 271) zeigt, dass dieses Verfahren für manganhaltige Erze zu hohe Resultate gibt, weil auch Manganoferrocyanür gefällt wird.

Die Anlauffarben der Metalle und ihre Verwendung in der Technik. L5-

wenherz (Verh. Gewerbef. Sitzb. 1890 S. 155) berichtet über die hier bereits mitgetheilten Versuche (d. Z. 1889, 588) und macht noch einige neue Bemerkungen über die Verwendung der Anlauffarben für Zierzwecke.

Wenn man ein Metall durch Anlaufen färbt und mit Kupferstechergrund auf der gefärbten Fläche eine Zeichnung entwirft, dann aber die Fläche in eine Säure eintaucht, so erhält man nach Entfernung des Ätzgrundes mit Benzin o. dgl. eine metallisch glänzende, entsprechend gefärbte Zeichnung auf mattem Grunde. Man kann dieses Verfahren noch weiter ausbilden, z. B. Bilder erzeugen, welche verschieden gefärbt sind. Es ist nämlich nicht schwer, besonders in höheren Farben, durch kurze Einwirkung einer Stichflamme in einzelnen Theilen der Fläche verschiedene Färbungen hervorzurufen; insbesondere kann man mit grosser Leichtigkeit einzelne Stellen roth, andere grün färben und auf einer so gefärbten Fläche z. B. ein Bild herbeiführen, das eine rothe Blume mit grünem Stiel und grünen Blättern auf mattem Grunde zeigt.

Über die Haltbarkeit der Anlaufüberzüge liegen erst Erfahrungen von 6 bis 9 Monaten vor. Danach ist die Haltbarkeit bei Gegenständen, die im Zimmer bleiben, ausserordentlich befriedigend. Selbst bei Metallplatten, die mit Absicht sehr häufig, zum Theil täglich, mit der Hand oder mit einem Lappen abgewischt wurden, hat sich eine Schädigung des Überzuges noch nicht gezeigt. Im Freien sind bisher nur mit einigen wenigen Stücken Versuche gemacht worden. Bei Eisen trat, wie nicht anders zu erwarten war, unter dem Einfluss von Regen sehr bald eine starke Oxydbildung ein; bei Bronzefiguren ist die Einwirkung des Regens zwar nicht unbemerkt vorübergegangen, doch hat sich die Färbung dabei nicht geändert. Es scheint nach alledem, als ob auch die Haltbarkeit durchaus hinreichend ist.

Wedding glaubt, dass die Rauheit der Oberfläche von Einfluss auf die Anlauffarben ist.

Platiniren durch Galvanoplastik. Nach W. H. Wahl (J. Frankl. 130 S. 62) verdienen von den zahlreichen Vorschlägen, festhaltende und glänzende Überzüge von Platin durch Elektrolyse zu erzeugen, nur die folgenden erwähnt zu werden:

1. Roseleur und Lanaux wenden als Bad eine Lösung von Natrium-Platin-Doppelphosphat an.

2. Das Verfahren der Bright Platinum

Plating Co. ist eine Abänderung des eben genannten. Das Bad enthält ausser dem Doppelphosphat noch Borax und Kochsalz.

3. Boettger's Platinirbad besteht aus einer Lösung von Ammon-Platin-Doppelchlorid in Natriumcitrat.

Diese Bäder geben eine kurze Zeit lang ganz gute Resultate, doch sammeln sich in Folge der Zersetzung von Platinsalz Nebenproducte in solcher Menge darin an, dass die veränderte Zusammensetzung und Leitungsfähigkeit die Beschaffenheit des niedergeschlagenen Metalles ungünstig beeinflussen.

Die Aufgabe, glänzende und gut haftende Platinüberzüge auf andern Metallen niederzuschlagen, ist überhaupt keine einfache. Gerade die leichte Reducirbarkeit der Platinverbindungen durch andere Metalle, auch ohne Mitwirkung der Elektricität, ist ein Hauptgrund, weshalb der gewünschte Zweck meist in sehr unvollkommener Weise erreicht wird.

Dazu kommt auf der andern Seite die Schwerlöslichkeit von Platin in Form von Blechen, wie es als Anode verwandt wird. Der Metallgehalt des Elektrolyten verringert sich fortwährend und ändern sich in gleichem Maasse die Eigenschaften des niedergeschlagenen Metalles. Der Zusatz frischer Mengen Platinsalze, die Neutralisation der mit der Abscheidung von Platin in Freiheit gesetzten Säure haben fortwährende Veränderungen der Zusammensetzung und selbstverständlich auch der Leitungsfähigkeit des Bades zur Folge.

Wahl versuchte, dem an der Anode in Freiheit gesetzten negativen Elemente dadurch mehr Angriffspunkte zu geben, dass er Kohlenplatten, durch wiederholtes Tränken mit Platinsalzen und darauffolgendes Glühen, mit fein vertheiltem Platin überzog. Es zeigte sich auch, dass bei Gegenwart einer genügenden Menge freier Säure und bei einer gewissen Stromstärke das Platin der Anode leicht in Lösung ging; leider aber fand bei Innehaltung dieser Bedingungen die Abscheidung des Metalles an der Anode nur in Form eines schwarzen Pulvers statt. Die Lösung von Platin wurde auch nur bei Verwendung von Chloriden beobachtet. Die Säureradicale der Sauerstoffsalze blieben auch auf das so fein vertheilte Metall ohne bemerkbaren Einfluss.

Es gelang schliesslich durch Anwendung von Platinhydrat, welches in Alkalien und vielen Säuren leicht löslich ist, befriedigende Resultate zu erzielen.

Bei Verwendung alkalischer Bäder hat es sich am besten bewährt, am Schluss der Tagesarbeit eine zur Wiederherstellung der

ursprünglichen Stärke erforderliche Menge Hydrat dem Bade zuzusetzen; denn für die Leitungsfähigkeit des Elektrolyten, sowie für die Beschaffenheit des abgeschiedenen Metalles ist ein Überschuss von freiem Alkali sehr günstig.

Zur Herstellung eines passenden Bades löse man 25 g Platinhydrat in etwa 500 g einer Kali- oder Natronlauge von 10 Proc. KHO oder NaHO, füge nach der Lösung noch 500 g Lauge derselben Stärke hinzu und verdünne auf 2000 cc.

Die elektromotorische Kraft des Stromes sollte etwa 2 V betragen und sollte die Stromstärke derart geregelt werden, dass an der Kathode eben wahrnehmbare Wasserstoffentwicklung, an der Anode lebhaftere Sauerstoffentwicklung stattfindet. Um recht starke Niederschläge zu erzeugen, ist der Zusatz einer geringen Menge organischer Säure, besonders Essigsäure zu empfehlen. Die Anode kann aus Platin oder aus Kohle bestehen, doch sollte die Anodenoberfläche, in Anbetracht der leichten Reducirbarkeit der Platinsalze, nicht grösser als die Kathodenfläche sein.

Die Temperatur des Bades sollte 38° nicht überschreiten. Gegenstände aus Stahl, Nickel, Zinn, Zink oder Neusilber müssen erst in dem heissen Cyanbade mit einem dünnen Kupferüberzuge versehen werden, da das Platin sonst schlecht haftet. Die Oberfläche der zu platinirenden Gegenstände muss vorher gut polirt werden. 5 Minuten genügen in der Regel, um in genanntem Bade einen hinreichend kräftigen Platinüberzug zu erzeugen. Stärkere Überzüge erscheinen grau, nehmen jedoch beim Poliren den charakteristischen Glanz an.

Von denjenigen Salzen, in denen Platin Basis ist, eignen sich diejenigen einiger Sauerstoffsäuren am besten für die Elektrolyse.

Das Oxalsäurebad stellt man sich auf folgende Weise her: 25 g Platinhydroxyd werden in einer concentrirten Lösung von 100 g Oxalsäure gelöst und auf 4000 cc verdünnt. Es ist nöthig, das Bad durch zeitweilige Zusätze von Oxalsäure sauer zu erhalten und den Metallgehalt desselben durch Zusätze von gesättigter Oxalatlösung auf der erforderlichen Höhe zu erhalten. Oxalsäure Doppelsalze des Platins mit den Alkalien können auch benutzt werden, doch darf, um den Metallgehalt des Bades auf seiner Höhe zu halten, kein Doppelsalz nachgesetzt werden, sondern man sorgt immer für einen so grossen Zusatz von einfachem Oxalat, dass immer etwas ungelöstes Salz im Platinirgefässe liegt. Diese Lösungen

geben sowohl kalt als auch warm gute Resultate. Die Temperatur über 65° hinauskommen zu lassen, ist jedoch nicht rätlich.

Ein Platinphosphatbad erhält man durch Auflösen von 12 bis 18 g Platinhydrat in 100 g Phosphorsäure (sp. G. 1,7), welche etwas verdünnt und dann zum Sieden gebracht wird. Bis zu erfolgter Lösung wird das verdampfende Wasser stets vorsichtig ersetzt und die Lösung dann auf 2000 cc gebracht. Das Bad gibt kalt und noch bis 38° gute Resultate, doch ist ein etwas stärkerer Strom erforderlich als bei Anwendung des Alkali- oder Oxalat-Bades. Doppelposphate des Platins und der Alkalien können auch zur Verwendung kommen. Der Ersatz des niedergeschlagenen Metalles geschieht durch Lösen von Platinhydrat nach beendigter Tagesarbeit unter Erwärmen direct in der Flüssigkeit des Bades.

(Bei Angabe von Vorschriften zur Erzeugung von Metallniederschlägen zum Zwecke der Galvanoplastik würde es dankenswerther sein, statt der Stromspannung die Stromintensität anzugeben. Sobald das Verhältniss der Stromstärke zur Kathodenfläche bekannt ist, ergibt sich die Stromspannung von selbst. Ref.) B.

Zur Gewinnung von Natrium empfiehlt C. Netto (D.R.P. No. 52555) einen Schacht-Ofen, bestehend aus einem den Ofenraum bildenden eisernen cylindrischen Behälter α

höherem Druck in den Ofenraum eingeführt, welche Luftzufuhr durch Regelvorrichtungen m geregelt wird. Am unteren Theil des Ofenraumes ist eine Abstichvorrichtung e für die bei der Reduction gebildete Schlacke angeordnet, welche letztere in einen Schlackewagen f abfließen kann. Der obere Theil des Ofens a ist mit Kühlern g behufs Condensation der entwickelten Alkalimetalldämpfe und mit einem Fülltrichter h ausgestattet. Das in den Kühlern verdichtete Alkalimetall fließt in Auffangebehälter i . Der Trichter ist mit Deckelverschluss l und Auslaufverschluss k versehen.

Der Ofen wird zuerst bis zu etwa $\frac{1}{3}$ mit brennender Holzkohle gefüllt, dann wird etwas Ätzkali durch den Trichter h zugegeben, wobei dafür Sorge getragen werden muss, dass beide Verschlüsse l und k nicht gleichzeitig geöffnet sind. Das Ätzkali schmilzt, sobald es mit der heissen Holzkohle in Berührung kommt, und tröpfelt auf der glühenden Holzkohle herab; hierbei wird es zersetzt, die Alkalimetalldämpfe steigen in die Höhe und verlassen den Ofen durch die nach den Kühlern g führenden Öffnungen, von wo alsdann das Alkalimetall in die Behälter i abfließt. Einige Zeit nach der Ätzkalizuführung lässt man vermittels des Trichters h wieder Holzkohle und danach wieder Ätzkali zu u. s. f.

Die nothwendige Reductionshitze wird in dem Apparat durch Verbrennung der Holz-

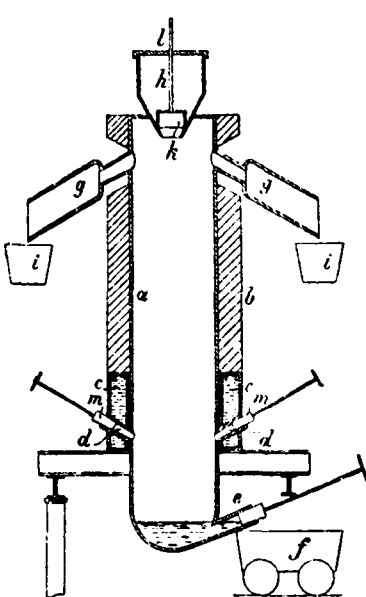


Fig. 209.

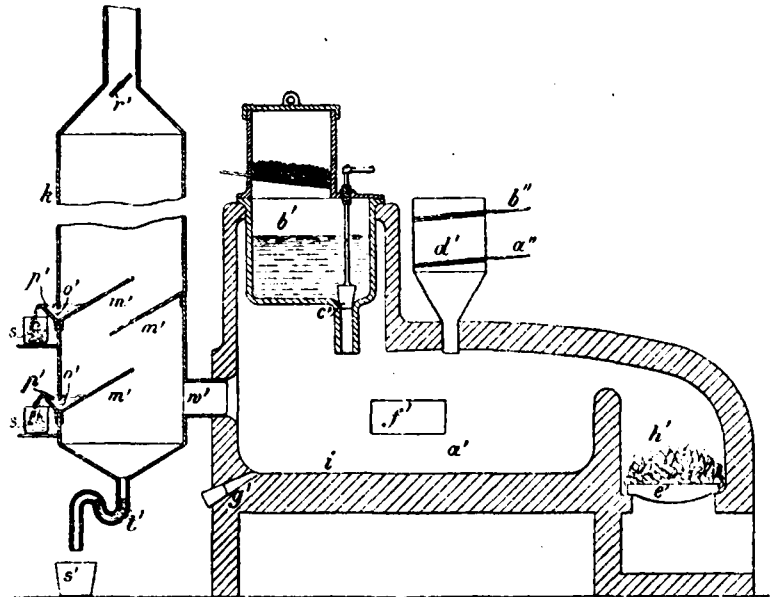


Fig. 210.

(Fig. 209), welcher mit einem Mantel b aus Mauerwerk und an der Stelle, an welcher die Düsen d angeordnet sind, mit einer Wasserkühlung c umgeben ist. Durch diese Düsen wird Luft unter gewöhnlichem oder

kohle erzeugt, wozu die erforderliche Luft durch die Düsen d in den Ofen eingeführt wird. Die Menge dieser zuzuführenden Luft muss sorgfältigst derart geregelt werden, dass nur die zur Verbrennung von Holzkohle

nothwendige Luft eintritt und ein jeder darüber hinausgehende Überschuss vermieden wird, welcher nur dazu dienen würde, Alkalimetalldämpfe in Oxyd zu verwandeln.

Zu gleichem Zweck soll auch der Schacht-ofen Fig. 210 verwendet werden können. Die Sohle i des Flammofenherdes a^1 ist aus Gusseisen gefertigt. In dem oberen Theil des Herdraumes ist ein Alkalischmelzgefäß b^1 mit einem durch Ventil c^1 regelbaren Auslauf für das geschmolzene Alkali nach dem Herdraum angeordnet, während Reductionskohle vermittels eines Trichters d^1 in den Herdraum eingelassen werden kann. Der Feuerraum h^1 ist mit Rost e^1 ausgestattet, während in den Herdraum a^1 die luftdicht verschliessbare Arbeitsöffnung f^1 führt. Die Herdsohle i^1 enthält die Abstichöffnung g^1 zum Ablassen der bei dem Reductionsprozess entstehenden Schlacke. Die aus dem Herdraum mit den in dem Feuerraum erzeugten Heizgasen entweichenden Alkalimetalldämpfe gelangen durch den Kanal w^1 in einen für diesen Zweck geeigneten Kühler, welcher mit schräg gestellten Condensationsplatten m^1 ausgestattet ist, auf welchen das flüssige Alkalimetall durch die Öffnungen o^1 in die Auffangetaschen p^1 fliesst, wo es gleichzeitig die Öffnungen o^1 gewissermassen hydraulisch verschliesst; ebenso ist am Boden dieses Kühlers eine derartig eingerichtete Abflussvorrichtung t^1 angeordnet, dass das abfliessende, noch flüssige Metall einen Abschluss des Condensatorinnern gegen die Aussenluft bildet. Das Auffangen bez. Ansammeln des Alkalimetalls soll mit Hilfe dieses Apparates ohne Steinöl sehr wohl möglich sein, da dasselbe nur bei langsamer Production, bei welcher das Metall leicht zu brennen anfängt, unter Öl stattzufinden hat. Bei schneller, gleichmässiger Entwicklung und geeigneter Kühlung entzündet sich das Metall nicht an der Luft, da die sich auf der Oberfläche bildende Oxydhaut das darunter befindliche Metall schützt. Die Bildung einer solchen Oxydhaut ist natürlich Veranlassung zu Verlusten beim Umschmelzen des Metalls; dieselben sind aber geringer als die durch das Umschmelzen des durch Öl verunreinigten Alkalimetalls etwa verursachten Verluste.

Nachdem nun der Ofen angewärmt ist, wird durch den Trichter d^1 Kohle und darauf durch Öffnung c^1 aus dem Schmelzgefäß b^1 geschmolzenes Ätzalkali oder Alkalicarbonat in den Herdraum eingelassen. Die zur Reduction nöthige Hitze wird in dem Feuerraum h^1 in der Weise erzeugt, dass das Feuerungsmaterial auf dem Rost e^1 so hoch liegt und der Zug vermittels der Klappe r^1 derart gestellt ist, dass kein freier Sauer-

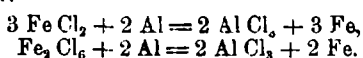
stoff in den Herdraum gelangen kann. Die Alkalimetalldämpfe werden von den Heizgasen durch den Kanal w^1 nach dem Kühler k^1 geführt. Hier findet in beschriebener Weise durch Vermittelung der Platten m^1 die Verflüssigung des Alkalimetalldampfes statt; das flüssige Alkalimetall sammelt sich zuerst in den Auffangetaschen p^1 in dem tragsähnlichen Ablauf t^1 und dann in dem Sammelbehälter s^1 . Einige Zeit nach der Einführung von Alkalimasse wird wieder frische Reductionskohle nachgegeben, jedoch derart, dass keine Luft mit in den Apparat eindringen kann, zu welchem Zweck der Trichter d^1 mit zwei Schiebern $a'' b''$ ausgestattet ist, von denen der eine während des Öffnens des anderen geschlossen ist.

Bei Bestimmung des Schwefels im Eisen ist nach L. Blum (Z. anal. 1890 S. 138) zu berücksichtigen, dass die chemisch gebundenen Kohlenstoff enthaltenden Eisenarten beim Behandeln mit Salzsäure Kohlenwasserstoffe entwickeln, welche beim Durchstreichen der mit Bromsalzsäure gefüllten Vorlage Veranlassung zur Bildung von gebromten Kohlenstoffverbindungen (Brompropylen nach Cloëz) geben, welche sich in fettigen Tropfen abscheiden. Fällt man aus dem Inhalt der Vorlage ohne vorheriges Abdampfen die Schwefelsäure als Baryumsulfat, so ist der Niederschlag mit diesen Bromverbindungen, welche sich auch durch Kochen nicht austreiben lassen, vermischt. Es wird dadurch die Richtigkeit der Resultate zwar nicht beeinträchtigt, wohl aber tritt in Folge Verstopfens der Filterporen eine solche Verzögerung der Filtration ein, dass die durch Umgehen des Abdampfens erhoffte Zeitersparniss sich als ganz verfehlt erweist. Bei Schwefelbestimmungen in weissem und melirtem Roheisen gelangt man bei Einhaltung der alten Vorschrift — Abdampfen bis auf einen kleinen Rest — am schnellsten zum Ziele. In diesem Falle bleiben die erwähnten Bromverbindungen als klebrig-harziger Überzug in der Abdampfschale zurück, aus welcher sie durch Abwaschen mit Äther leicht entfernt werden können.

Herstellung von eisenfreiem Aluminiumdoppelchlorid, für die Aluminiumfabrikation. Nach H. J. Castner (D.R.P. No. 52 770) wird Aluminiumnatriumchlorid allgemein dadurch hergestellt, dass Chlorgas über oder durch ein stark erhitztes Gemisch von Thonerde, Kohle und Salz in feuerfesten Retorten geleitet wird. Dabei wird das Doppelchlorid mit Ferro- und

Ferrichlorid sehr verunreinigt, welche durch die Einwirkung des Chlorgases und Kohlenmonoxyds auf das Eisen erzeugt werden, welches in den die Beschickung zusammensetzenden Stoffen, sowie in dem feuerfesten Thon enthalten ist, aus welchem die Retorten gebildet sind. Bei der folgenden Behandlung dieses unreinen Doppelchlorids von Aluminium und Natrium zur Herstellung von Aluminium werden sowohl die Eisenchloride wie das Aluminium zu Metall reduziert.

Um dieses Eisen zu entfernen, werden die geschmolzenen rohen Chloride mit soviel Aluminium versetzt, als der Menge Eisenchlorid entspricht. 1000 k rohes Chlorid werden z. B. in einem Eisenkessel geschmolzen, worauf eine Probe entnommen und so schnell wie möglich zur Bestimmung des Gehaltes an Eisen untersucht wird. Angenommen, die Analyse zeige $\frac{1}{2}$ Proc., so ist ersichtlich, dass im Ganzen 5 k Eisen, verbunden mit Chlor, in Form von Chlorid in der Beschickung vorhanden sind. Da der Betrag von Ferrochlorid gewöhnlich gering ist, so kann im Allgemeinen angenommen werden, dass das ganze Eisen in Form von Ferrichlorid vorhanden ist, und da die bestimmte Menge Eisen 5 k beträgt und diese Menge äquivalent ist 14,51 k Ferrichlorid, so ist bekannt, dass 9,51 k Chlor aus der Verbindung mit dem Eisen abzuscheiden sind, wozu 2,44 k Aluminium erfordert werden:



Nach dem Zusatz des Aluminiums zu dem geschmolzenen Chlorid wird die Masse durchgearbeitet, und nach Verlauf von einigen Minuten zeigt sich, dass die gelbliche Farbe verschwunden und das Bad farblos geworden ist. Das metallische Eisen setzt sich allmählich ab und das klare, flüssige und reine Doppelchlorid kann abgezogen und erstarren gelassen werden. Das gereinigte Material ist von einer trübweissen Farbe und zerfliesst weit weniger als die rohe Substanz.

Austatt metallisches Aluminium zuzusetzen, um das Eisen auszufällen, kann auch Natrium oder Kalium angewendet werden.

Amalgamationsverfahren zur Gewinnung von Gold und Silber. M. Johnson, W. E. Field und J. S. Beemann (D.R.P. No. 52 904) empfehlen zur Vermeidung des Krank- oder Mehligwerdens des Quecksilbers demselben vorher etwa 1 Proc. Zink oder Cadmium zuzusetzen, dann eine verdünnte Säure u. dgl. Man soll so verfahren, dass man dieses Amalgam in einem

geeigneten Amalgamationsapparate, z. B. in einer chilenischen Mühle oder in einer Arastra-Pfanne, mit dem zerkleinerten, gold- und silberführenden Material innig mischt und hierauf eine stark verdünnte Säure-, Alkali- oder Salzlösung zusetzt. Bei der nun folgenden innigen Durcheinandermischung des Amalgamationsbreies tritt eine gleichmässige Entwicklung von Wasserstoff durch die ganze Masse hindurch auf und bewirkt einen vollkommenen Abschluss der einzelnen Quecksilbertheilchen von der Einwirkung der atmosphärischen Luft.

Zur Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen und Stahl wird nach O. Pettersson und A. Smitt (Ber. deutsch. G. 1890 S. 1401) 0,4 bis 0,8 g des Eisens, am besten ein einziges Stück dünn gehämmertes oder gewalztes Blech oder auch Feil- oder Drehspähne, in schmelzendem Kaliumbisulfat aufgeschlossen. Der Vorgang verläuft rasch und glatt in 5 bis 12 Minuten. Aus dem Eisen entsteht Ferrisulfat, wobei sich eine äquivalente Menge Schwefligsäure entwickelt, der gebundene Kohlenstoff oxydirt sich zu Kohlensäure, der Graphit bleibt in glänzenden krystallinischen Blättern zurück, welche unter dem Mikroskop vollkommen ähnlich dem natürlichen Graphit aussehen. Durch Überleiten von kohlenstofffreier Luft wird die Schwefligsäure und die Kohlensäure entfernt und in einer abgemessenen Menge von Natron- und Barytlauge absorbiert, wobei Baryumsulfid und Carbonat ausfallen. Ersteres wird durch Permanganat im geringen Überschuss zu Sulfat oxydirt, wonach die Lösung mit Salpetersäure sauer gemacht und die Kohlensäure maassanalytisch bestimmt wird, wobei ein kleines Stück Aluminiumdraht als Gasentwickler dient. (Der hierfür vorgeschlagene Apparat ist zu wenig einfach Ref.) In der Kalium-Ferrisulfatschmelze befindet sich der graphitische Kohlenstoff. Diese Schmelze ist nach dem Erstarren vollkommen weiss und löst sich leicht beim Erwärmen mit Salzsäure. Der Graphit wird auf ein kleines Platinfilter mit Asbest genommen, getrocknet, gelinde geglüht und gewogen. Danach leitet man einige Minuten einen Luftstrom, mit nitrosen Dämpfen beladen, durch ein Glasrohr, woran der Stiel des Platinfilters (welches im Glühen gehalten wird) angesetzt ist. Nachdem der Graphit verbrannt ist, wägt man das Filter, welches dann unmittelbar zu einer neuen Bestimmung dienen kann.

Zur Bestimmung des Zinks in seinen Erzen löst D. Coda (Z. anal. 1890 S. 266)

2,5 g Zinkerz in 15 bis 20 cc Königswasser, dampft zur Trockne ein, fügt dann 15 bis 20 cc Schwefelsäure hinzu und erhitzt noch einmal, bis die weissen Schwefelsäuredämpfe bekunden, dass alle Salz- und Salpetersäure vertrieben ist. Bei Anwesenheit von Kupfer, Cadmium u. s. w. verdünnt man und schlägt diese Metalle mittels Schwefelwasserstoffs nieder, filtrirt und kocht, bis der Schwefelwasserstoff vertrieben ist; wenn nur Blei vorhanden ist, genügt es, die Lösung mit Wasser zu verdünnen und zu filtriren. Zu dem Filtrate, welches nur Eisen, Zink (Mangan und Alkalien) enthält, fügt man Ammoniak bis neutral, nachher 40 cc Ammoniak, welches $\frac{1}{4}$ Ammoniumcarbonat enthält. Die Flüssigkeit erwärmt sich wegen der Bildung von Ammoniumsulfat. Das Eisen fällt sofort aus ohne Zinkoxyd mit sich zu reissen, da dessen Stelle von Ammoniumsulfat eingenommen wird. Nach Abkühlung des Kolbens wird derselbe mit Wasser bis auf 500 cc gefüllt und durch ein trockenes 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 die so hergestellte Lösung ist bereit für die Titrirung. Die Maassflüssigkeit 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 Fällen des Zinkes aus der Maassflüssigkeit und aus der Lösung bedient man sich einer getheilten Mohr'schen Bürette, welche eine 2 proc. Lösung von krystallisirtem Schwefelnatrium enthält; als Indicator für die vollständige Ausfällung wendet man eine 8 proc. Lösung von Nitroprussidnatrium an, welche man in Tropfen von ungefähr 5 mm auf einem Porzellanteller vertheilt. Hat man das Zink in den zwei Lösungen durch Schwefelnatrium fast vollständig gefällt, so lässt man das Schwefelzink sich 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. Wenn sich die bekannte rothe Färbung nicht zeigt, so setzt man zu den zu titirenden Lösungen 0,5 cc Schwefelnatriumlösung hinzu, schüttelt, lässt wieder absetzen und wiederholt dieses, bis sich die rothe Färbung auf dem Teller zeigt. Nach beendeter Titrirung setzt man

vorsichtshalber nochmals 0,2 cc Schwefelnatrium zu, schüttelt stark und prüft nach halbstündigem Stehen die Färbung beider Lösungen.

Die durch Gegenwart von Blei, Nickel, Kobalt, Kupfer und Cadmium etwa entstehenden Fehler sind hierbei nicht berücksichtigt.

Apparate.

Vergleichung des Luftthermometers mit Quecksilberthermometern aus Jenaer Glas. Nach Versuchen von H. F. Wiebe und A. Böttcher (Z. Instr. 1890 S. 233) zeigt das Quecksilberthermometer bei der Temperatur t folgende Abweichungen (a) vom Luftthermometer:

t	a	t	a
0	0	160	+ 0,10
20	— 0,08	180	+ 0,06
40	— 0,11	200	— 0,04
60	— 0,10	220	— 0,21
80	— 0,05	240	— 0,46
100	0°	260	— 0,82
120	+ 0,05	280	— 1,30
140	+ 0,09	300	— 1,91

Für Colonnen-Destillirapparate verwendet W. Th. Walker (D.R.P. No. 52 652) die die Säule zusammensetzenden flachen Gefässe B (Fig. 211 u. 212) mit Zufluss E und Abfluss F . Statt der gewöhnlichen Haube taucht man in jeden Einsatz, auf dem $E F$ entsprechenden Durchmesser ein länglichrechteckiges Gefäss A umgestürzt, so ein, dass es mit seinen Rändern auf dem Boden des Einsatzes ruht. Das Gas oder die Dämpfe treten in das E und F gegenüber mit geschlossenen Enden a versehene Gefäss oder Vertheiler A durch einen centralen Einlass C von ebenfalls länglichem Querschnitt ein. Von den beiden Längsseiten des Vertheilers A gehen eine Anzahl gleich tiefer, aber schmaler Fortsetzungen A^2 unter rechtem Winkel nach dem Umfang des Einsatzes hin, welchem gegenüber ihre Enden a^2 geschlossen sind. Die unteren Ränder sowohl von A wie von A^2 sind gezahnt, gelocht oder in sonst geeigneter Weise vielfach durchbrochen. Das Gas bez. die Dämpfe werden also am Boden des Einsatzes auf einer grossen Fläche in eine sehr grosse Anzahl von feinen Strömen zertheilt, so dass eine vielfache Berührung mit der Flüssigkeit erzielt wird. Für gewöhnlich sind nur die Ränder der seitlichen Fortsetzungen A^2 mit solcher Einrichtung versehen. Zwischen den Fortsetzungen A^2 sind im Einsatz noch lothrechte Wände G angeordnet, so dass die Flüssigkeit gezwungen wird, wie durch Pfeile angegeben, von E

nach F an den Seiten von A^2 entlang zu fließen. Die Einsätze B sowie Vertheiler A können an einer mitten durchgehenden Stange befestigt werden, so dass man sie heben und senken kann.

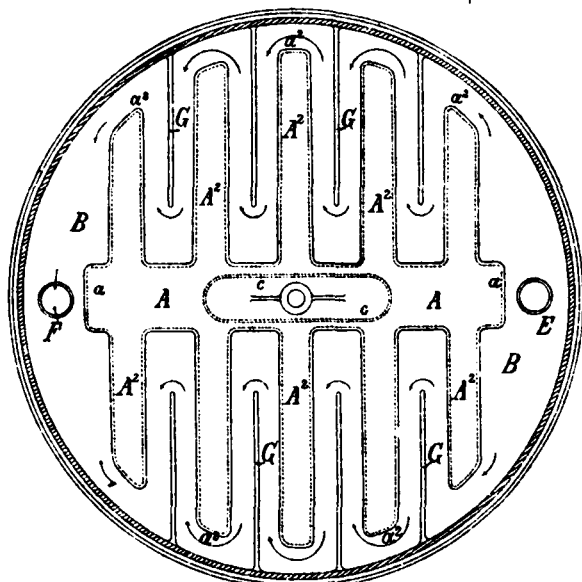


Fig. 211.

Wasser und Eis.

Die Trinkwasserverhältnisse der Stadt Erlangen sind nach J. Crone (vgl. nächstes Heft) nicht erfreulich. Chemisch gute Wässer waren fast alle bakterienarm.

Das Verhalten der Erreger der Cholera und des Unterleibstypus in Abwässern untersuchte Schiller (Arbeiten a. d. K. Gesundheitsamte Bd. 6 S. 197). Er findet, dass Cholera bacillen in Gemischen von Koth und Urin 14 Tage, im Berliner Kanalwasser 13 Tage lang nachweisbar waren. Typhusbacillen waren im Abortinhalt noch nach 27 Tagen aufzufinden, im Kanalwasser waren sie spätestens am 6. Tage nicht mehr nachweisbar. (Vgl. S. 403 d. Z.).

Zur Beurtheilung von Wasser. Die Stadt G. schickte im April 1889 Wasser aus verschiedenen Brunnen in gewöhnlichen Flaschen mit Korkstopfen an die landw. Versuchsstation in H. Von den erstatteten „Gutachten“ mögen zwei folgen:

I. Das eingegangene Muster Wasser enthält in 100000 Th.:

4,2 Th. organische Substanzen,
5,5 Th. Salpetersäure.

Ammoniak und Salpetrigsäure waren nicht vorhanden.

Hiernach ist das Wasser ein gutes Trinkwasser.

II. In 100000 Theilen:

8,7 Th. organische Substanzen,
0,84 Th. Salpetersäure.

Ammoniak und Salpetrigsäure waren nicht vorhanden.

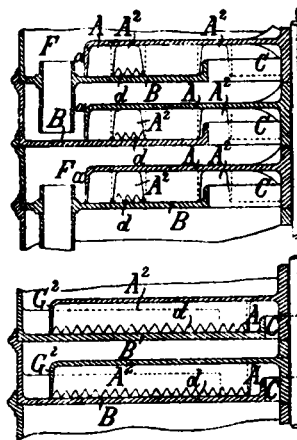


Fig. 212.

Das Wasser war farb- und geruchlos und schwach getrübt durch mineralische Substanzen.

Hiernach ist dasselbe verunreinigt und kein gutes Trinkwasser.

Tarfmässige Liquidation: 6 Mark.

Auf Grund dieser „handwerksmässigen“ Untersuchungen verlangte der betr. Physikus Schliessung sämtlicher Brunnen, deren Wasser nicht den Reichardt'schen Grenzwerten entspricht. Thatsächlich verfügte der betr. Landrath die Schliessung.

Nach längerer Verhandlung übernahm das hygienische Institut der Universität G. eine Nachprüfung. Der betr. Assistent entnimmt den seit 7 Monaten geschlossenen Brunnen Wasserproben, deren Untersuchung natürlich nicht besonders gut ausfällt.

Auf Veranlassung des Baurathes B. übernahm Ref. eine weitere Nachprüfung. Zwei der geschlossenen Brunnen wurden abgedeckt und ausgepumpt, neben andere wurden Röhrenbrunnen eingetrieben und deren Wasser untersucht, einer wurde in ursprünglichem Zustande belassen, nur durch mehrstündiges Auspumpen das seit Monaten stagnirende Wasser entfernt und dann Probe (III) genommen, gleichzeitig zum Vergleich eine Probe aus dem 4 m davon 5 m tief niedergetriebenen Röhrenbrunnen (IV). Hier mögen nur die Ergebnisse der Untersuchung dieser beiden Proben folgen, zusammengestellt mit den früheren Untersuchungen (I und II) desselben Brunnens:

	I Landw. Vers. 18./4. 89	II Hygien. Inst. 20./2. 90	III F. Fischer 10./7. 90	IV Deagl. Kamm- brunnen
Organ. (als $K Mn O_4$) . . .	15	7,2	3,9	3,1
Ammoniak	0	Spur	0	0
Salpetrigsäure	0	0	0	0
Salpetersäure	50	1	16	12
Chlor	—	70	75	70
Schwefelsäure	—	—	140	124
Kalk	—	—	151	170
Magnesia	—	—	10	8
Härte	—	18	16,5	18,2
veränderl.	—	—	12,3	11,8
bleibende	—	—	4,2	6,4
Keime in 1 cc.	—	4000	260	6

Wie weit die Bierflasche und der Kork bei der ersten Probe den hohen Permananatverbrauch beeinflusst haben, ist nicht mehr festzustellen. Bei Probe II ist die siebenmonatliche Auslaugung des alten hölzernen Brunnenpfosten unverkennbar. Analysen III und IV (in gleicher Weise die übrigen) bestätigen, dass durch richtig angelegte Tiefbrunnen hier noch ganz brauchbares Wasser zu gewinnen ist, umsomehr innerhalb 12 m Entfernung von den Brunnen keine Düngergruben u. dgl. vorhanden sind.

Man sollte doch endlich aufhören, auf Grund der oberflächlichen Untersuchung eingesandter Wasserproben Gutachten abzugeben — auch nicht für bare 6 Mark. — (Vgl. d. Z. 1889, 464.)

F.

Unorganische Stoffe.

Verbrennungen unter hohem Druck.

Nach W. Hempel (Ber. deutsch. G. 1890 S. 1455) ist es möglich, unter einem Drucke von 40 bis 50 Atm. Schwefel im Sauerstoff etwa zur Hälfte direct zu Schwefelsäureanhydrid zu verbrennen. Die Bildung von Stickoxyd aus Stickstoff und Sauerstoff nimmt mit dem Druck zu. Beim Verbrennen von Kohle in stickstoffhaltigem Sauerstoff unter Druck werden ganz erhebliche Mengen von Stickstoff direct mit Sauerstoff verbrannt. (Vgl. auch W. Hempel: Gasanalytische Methoden, Braunschweig 1890 S. 354.)

Zur quantitativen Bestimmung des Arsens empfehlen B. Kühn und O. Säger (Ber. deutsch. G. 1890 S. 1798) folgendes Verfahren.

Ein Erlenmeyer'scher Kolben von 400 cc Inhalt wird mit 150 g reinem Tropfzink beschickt und mit einem doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen, durch

dessen eine Bohrung ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes Trichterrohr ragt, während durch die andere Bohrung ein rechtwinklig gebogenes Gasentbindungsrohr geht; mit letzterem steht eine mit 50 cc 5 proc. Bleiacetatlösung gefüllte Waschflasche zur Aufnahme etwa auftretenden Schwefelwasserstoffes in Verbindung. An diese schliesst sich eine grosse oder mehrere kleinere mit mindestens 100 g Chlorcalcium beschickte Trockenröhren, mit deren letzter ein Glasrohr verbunden ist, welches aus schwer schmelzbarem sog. Verbrennungsglase besteht. Dasselbe hat einen inneren Durchmesser von 10 bis 12 mm und liegt in einem 80 cm langen mit 24 Bunsenbrennern ausgestatteten Verbrennungssofen. Dieses „Glührohr“ ragt zu beiden Seiten des Ofens mit verengtem Durchmesser (etwa 5 mm innere Weite) an der vorderen mit dem Chlorcalciumrohr verbundenen Seite etwa 25 cm, an der hinteren Seite etwa 60 cm aus dem Ofen heraus. Die Gesamtlänge des zu beiden Seiten verengten Glührohres beträgt also etwa 165 cm. Mit dem Ende des Glührohres ist eine Flasche mit 3 proc. Silbernitratlösung verbunden, welche das den Apparat verlassende Gas, ehe es entweicht, zu passiren hat. Über der Mündung des Trichterrohres befinden sich die Ausflussspitzen zweier Büretten, von denen eine mit reiner verdünnter Schwefelsäure (ein Raumth. Säure von 1,84 sp. G. zu drei Raumth. Wasser) gefüllt ist, während die andere Bürette die Untersuchungsflüssigkeit enthält.

Nachdem der ganze Apparat auf Dichtigkeit geprüft, wird durch Hinzugabe von etwa 30 cc Schwefelsäure die Wasserstoffentwicklung in Gang gebracht; dann wird, sobald alle Luft aus dem Apparat verdrängt ist, das Glührohr in der ganzen Länge des Ofens zur gelinden Rothglut erhitzt. Scheidet sich nach $\frac{1}{2}$ stündigem Glühen kein Arsenspiegel in dem hinteren aus dem Ofen herausragenden Theile des Rohres ab, so sind die angewandten Stoffe als genügend rein zu betrachten. Man erhitzt jetzt noch den hinteren aus dem Ofen herausragenden Theil des Rohres an drei Stellen in gleichem Abstand von 15 cc durch je einen Bunsenbrenner zum Glühen und lässt aus der anderen Bürette tropfenweise (etwa 0,5 cc in einer Minute) die arsenhaltige Flüssigkeit in den Kolben fliessen, indem man dafür Sorge trägt, dass die Wasserstoffentwicklung stets eine regelmässig lebhafte ist, d. h., dass man die durch die Bleilösung aufsteigenden Gasblasen noch eben zählen kann. Man erreicht diese regelmässige Gasentwicklung dadurch, dass man die Schwefelsäure tropfenweise, et-

wa 0,75 cc in einer Minute, dem Zink zuführt. Schon nach einigen Minuten zeigt sich in dem verengten Theile des Rohres hinter dem Ofen ein Arsenspiegel, welcher im Laufe der Entwicklung schwarze metallglänzende Farbe annimmt. Oft scheidet sich auch hinter dem ersten und zweiten einzeln stehenden Bunsenbrenner ein geringer Spiegel ab, während sich bei der beschriebenen Ausführung hinter dem dritten Brenner keine Arsenabscheidung mehr kundgibt; ebenso wenig zeigt sich eine bemerkenswerthe Veränderung in der Silberlösung. Sollte hinter dem dritten Brenner dennoch ein Anflug wahrnehmbar sein, so hat man es in der Hand, die Arsenwasserstoffentwicklung zu mässigen. Nach Verlauf einer Stunde befindet sich sämmtliche Arsenflüssigkeit im Apparat; man setzt nun das Erhitzen unter regelmässiger Wasserstoffentwicklung während 2 Stunden fort und prüft nach dieser Zeit den sich noch entwickelnden Wasserstoff auf Arsen, indem man den vor dem Ofen hervorragenden Theil des Glührohres etwa 15 cm vom Ofen entfernt durch eine Flamme erhitzt; im gegebenen Falle wird sich ein Arsenspiegel nicht mehr bilden; sollte dennoch ein solcher entstanden sein, so wird derselbe durch die Flamme in den Ofen getrieben und die Prüfung wiederholt. Ist sämmtliches Arsen abgeschieden, so werden, nachdem das Glührohr im Wasserstoffstrom erkaltet ist, in einem den Apparat in entgegengesetzter Richtung durchströmenden Wasserstoffstrom die etwa gebildeten kleineren Arsenspiegel mit dem grossen vereinigt; letzterer wird dann herausgeschnitten, getrocknet und gewogen. Nachdem der Arsenspiegel in starker Salpetersäure gelöst ist, wird durch Zurückwägen des leeren Röhrchens der Arsengehalt direct gefunden.

Zum Nachweis geringer Mengen von Arsen leitet N. v. Klobukow (Z. anal. 1890 S. 129) den Arsenwasserstoff enthaltenden Wasserstoff durch ein enges Rohr, durch welches Inductionsfunken schlagen, welche die Abscheidung des Arsens bewirken.

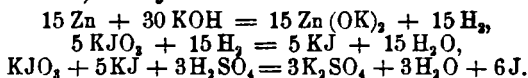
Bei der Bestimmung des Kohlenstoffes im Graphit mit Chromsäure und Schwefelsäure entweicht nach J. Widmer (Z. anal. 1890 S. 160) ein erheblicher Theil Kohlenstoff als Kohlenoxyd, zwischen der Zersetzungsfiasche und den Kohlensäureabsorptionsröhren ist daher ein Verbrennungsrohr einzuschalten.

Bei der Herstellung von Bleichlorid durch Fällens einer Bleinitratlösung mittels

Salzsäure empfiehlt W. Shapleigh (D.R.P. No. 52 620) das Einblasen von Luft sowohl während der Auflösung des Bleies in der verdünnten Salpetersäure, als auch während des Fällens des Bleichlorids aus der Nitratlösung mittels Salzsäure behufs Oxydation der gebildeten niedrigen Stickstoff-Sauerstoffverbindungen.

Zur Erzeugung von klarer Wasserglaslösung empfiehlt P. Sievert (D.R.P. No. 52 570) die in einem durchbrochenen Behälter hoch aufgeschichteten Wasserglasstücke durch gespannten Dampf zu erweichen und durch zerstäubtes Wasser ununterbrochen unter beständigem Abführen der Lösung abzuspielen, wobei diese sich bei ihrem Abfluss über die Wasserglasstücke fortschreitend anreichert.

Zur Werthbestimmung des Zinkstaubs empfiehlt G. Klemp (Z. anal. 1890 S. 253) das jodometrische Verfahren:



Somit entsprechen 15 Zn:6 J oder 5 Zn:2 J und 0,1 g Zn 0,407799 g J, 0,1356 g KJO₃ und 0,086 g KOH.

Es werden 0,5 bis 1 g des zu untersuchenden Zinkstaubes in ein trocknes, mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenes Fläschchen von etwa 200 cc Rauminhalt geschüttet, dann ein Gemisch von je 3 cc Kaliumjodatlösung (15,25 g KJO₃ in 300 cc) mit der erforderlichen Kalilauge und einige Glasperlen zugegeben und 5 Minuten kräftig geschüttelt. Nun wird mit Wasser auf 250 oder 500 cc aufgefüllt, 100 cc abpipettirt und in die Retorte des Topf'schen Apparates (vergl. Fischer's Jahresb. 1887, 646) gebracht, das Gasleitungsohr eingesetzt, durch einen Trichter verdünnte Schwefelsäure eingegossen und die Verbindung mit dem Kohlensäure-Entwicklungsapparat hergestellt. Die Vorlage des Apparates enthält eine zur völligen Absorption des überdestillirenden Jodes genügende Menge Jodkaliumlösung (bei 0,5 g Zinkstaub für 100 cc zu destillirende Lösung 4 g KJ in etwa 20 cc Wasser gelöst). Es ist nothwendig, auch in das Schutzrohr des Topf'schen Apparates ein wenig Jodkaliumlösung zu geben, da leicht ein wenig Jod durch den Gasstrom mitgerissen wird. Die Vorlage blieb während der Destillation in kaltes Wasser eingesenkt. Nun wird ein langsamer Kohlensäurestrom durch den Apparat geleitet und die Retorte erst gelinde, später bis zum lebhaften Kochen des Retorteninhaltes erwärmt, bis der Re-

torteninhalt vollkommen farblos geworden und sämtliches Jod in der Jodkaliumlösung der Vorlage gelöst ist. Während der Destillation hat man Zeit, wenn nöthig, den Titer der Thiosulfatlösung zu stellen und das Verhältniss zwischen dieser und der Jodlösung festzusetzen. Nun wird die Flamme entfernt und gewartet, bis der Retortenhals gänzlich abgekühlt ist, was in etwa 10 Minuten der Fall ist. Der Inhalt der Vorlagen wird nun in einem grösseren Kolben vereint, sowohl Vorlagen als auch Retortenhals mehrmals mit Wasser nachgespült und

in Äther mit gelber Farbe löst. In verdünnten Mineralsäuren, auch in starker Essigsäure, ist es leicht löslich; desgleichen löst es sich in fixem Alkali leicht mit gelbbrauner Farbe auf. Die sehr verdünnte essigsäure Lösung des Ketoxims wird von Spuren Eisenchlorid oder Bichromat vorübergehend grün, dann tiefblau gefärbt, später blauschwärzlich gefällt.

Patent-Ansprüche: I. Verfahren zur Darstellung der nachfolgenden symmetrischen, Baumwolle direct färbenden Diazofarbstoffe aus Diamidodiphenylenketoxim, nämlich:

1. Ketoxim < Naphtionsäure
Naphtionsäure'
2. Ketoxim < β -Naphtylamin- β -sulfosäure (Brönnner)
 β -Naphtylamin- β -sulfosäure (Brönnner)'
3. Ketoxim < β -Naphtylamin- δ -sulfosäure
 β -Naphtylamin- δ -sulfosäure'
4. Ketoxim < Salicylsäure
Salicylsäure'

hierauf bis zum Verschwinden der Gelbfärbung Natriumthiosulfatlösung zufließen gelassen, Stärkelösung zugegeben (lösliche Stärke nach Lintner) und schliesslich mit der Jodlösung bis zum Erscheinen der ersten bläulichen Färbung zurücktitrirt. Die verbrauchten Cubikcentimeter der Jodlösung werden nach dem jeweilig ermittelten Verhältniss

darin bestehend, dass man 1 Mol. der Diazoverbindung des Diamidodiphenylenketoxims mit je 2 Mol. Naphtionsäure, β -Naphtylamin- β -sulfosäure (Brönnner), β -Naphtylamin- δ -sulfosäure oder Salicylsäure combinirt.

II. Verfahren zur Darstellung der nachfolgenden unsymmetrischen, Baumwolle direct färbenden Diazofarbstoffe aus Diamidodiphenylenketoxim, nämlich:

5. Ketoxim < Naphtionsäure
 β -Naphtylamin- β -sulfosäure'
6. Ketoxim < β -Naphtylamin- β -sulfosäure
Resorcin
7. Ketoxim < β -Naphtylamin- β -sulfosäure
m-Phenylendiamin
8. Ketoxim < α -Naphtol- α -sulfosäure (Nevile-Winther),
Naphtionsäure
9. Ketoxim < α -Naphtol- α -sulfosäure (Nevile-Winther),
m-Phenylendiamin

zwischen unterschwefligsaurer Natronlösung und Jodlösung auf erstere umgerechnet, von der Gesamtmenge der verbrauchten Thiosulfatlösung abgezogen und der Rest sodann mit Zugrundelegung des Zinktiters der Hyposulfitlösung zur Berechnung des Procentgehaltes verwendet.

Farbstoffe.

Darstellung von Disazofarbstoffen aus p-Diamidodiphenylenketoxim. Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D.R.P. Nr. 52596) stellt das Diamidodiphenylenketoxim, kurzweg als „Ketoxim“ bezeichnet, aus Diamidodiphenylenketon (Lieb. Ann. 203, 103) durch Einwirkung von Hydroxylamin, zweckmässig in der Wärme und bei Gegenwart von Alkali dar. Es wird als ein in Wasser sehr wenig lösliches orangefarbenes bis gelbbraunes Pulver erhalten, welches sich in Alkohol mit bräunlich gelber,

darin bestehend, dass man die Diazoverbindung des Diamidodiphenylenketoxims zunächst mit je 1 Mol. Naphtionsäure, β -Naphtylamin- β -sulfosäure oder α -Naphtol- α -sulfosäure (Nevile-Winther) vereinigt und die so entstandenen Producte dann auf ein zweites Molecül von Naphtionsäure oder β -Naphtylamin- β -sulfosäure, Resorcin oder m-Phenylendiamin einwirken lässt.

Zur Verwerthung der Eisenrückstände, welche von der Reduction organischer Nitroverbindungen herrühren, empfiehlt Th. Peters (D.R.P. No. 52803) besonders den Anilinfabriken zur gleichzeitigen Verwerthung ihrer Abfallschwefelsäure folgendes Verfahren.

Den aus den Reductionsapparaten entfernten dünnflüssigen Eisenschlamm lässt man zunächst einige Zeit absetzen, so dass er sich in einen dickeren Theil und eine meist Chlorcalcium enthaltende trübe Brühe scheidet. Von dem erhaltenen dicken Schlamm, welcher zweckmässig nicht mehr

als 20 Proc. Feuchtigkeit enthalten soll, bringt man etwa 100 k in hölzerne Barken von etwa 12 hl Inhalt, übergiesst ihn dort zunächst mit 100 k mässig verdünnter Schwefelsäure (am vortheilhaftesten benutzt man hierbei die etwa 57° B. haltende Abfallsäure aus den Apparaten zur Nitration der aromatischen Kohlenwasserstoffe) und fügt hierzu noch ungefähr das dem Eisenschlamm gleiche Gewicht Wasser, also etwa 1 hl. Die Masse wird mittels langer Holzkrücken umgerührt; nach einiger Zeit tritt eine lebhafte Reaction ein, begleitet von heftigem Aufschäumen und starker Wärmeentwicklung, welche letztere nicht nur ohne weitere besondere Wärmezufuhr eine genügende Verflüssigung des Schlammes zu bewerkstelligen gestattet, sondern auch in Folge der dadurch erheblich über 100° gesteigerten Temperatur der Reaktionsmasse die Zerstörung des grössten Theiles der dem Schlamm noch anhaftenden organischen Bestandtheile bewirkt. Nach öfters ausgeführtem Umrühren überlässt man die Masse längere Zeit sich selbst; die oft bis an die Ränder der Barken sich aufgebläht habende Reaktionsmasse tritt allmählich zurück und der Schaum verschwindet. Nach einigen Stunden von Beginn der Beschickung der Barken an wird die erhaltene trübe, braune Brühe auf Klärkästen gebracht, wo sie sich in einen Bodensatz und eine dunkle, klare Lauge von etwa 40° B. scheidet. Durch Abdampfen kann letztere bis auf 50° B. und mehr concentrirt werden, und ist dann nach dem Erkalten und einigem Stehen, wobei sich noch eine geringe Menge darin suspendirter Theilchen ablagnern, direct zum Versand fertig.

Die Rückstände der Absitzkästen werden für sich besonders angesammelt und klären sich noch weiter. Die Lauge, welche dabei erhalten wird, ist um etwa 10° B. stärker als die oben erwähnte, zuerst erhaltene Lauge. Schliesslich werden die Rückstände noch mit Wasser angerührt und geben noch leicht Laugen bis zu 30° B. Zweckmässig werden diese nicht weiter concentrirt, sondern finden besser beim Ansetzen der Barken wieder an Stelle eines entsprechenden Theiles Wasser wieder mit Verwendung. Die Rückstände selbst, neben etwas Gyps noch Eisenoxyd enthaltend, kann man wieder mit verarbeiten.

Die so dargestellte Eisenlösung enthält noch etwas Eisenoxydulsalz. Will man ein davon völlig freies Product haben, so setzt man entweder gleich anfangs beim Beschicken der Barken oder später bei der Concentration der Laugen eine nach dem ungefähren Oxydulgehalt sich leicht bestimmende Menge

verdünnter Salpetersäure oder ähnlich wirkender Oxydationsmittel hinzu. Hierbei kann vortheilhaft die bei der Salpetersäuredarstellung gegen Ende der Entwicklung übergehende dünne Säure (sogen. Tropfsäure) Verwendung finden.

Wenn man nach den angegebenen Verhältnissen arbeitet, hat man einen Überschuss von Eisen gegenüber der Säure, was insofern nützlich, als man dann sicher ist, ein möglichst neutrales und deshalb für Färbereizwecke wohl geeignetes Product zu gewinnen.

Wendet man den Eisenschlamm anstatt als Paste von etwa 20 Proc. Feuchtigkeit im lufttrockenen Zustande bei im übrigen gleichen Verhältnissen wie oben angegeben an, so erhält man direct eine 50° B. haltende Lauge, die indess in Folge ihres höheren specifischen Gewichtes ein Absetzen der darin suspendirten unlöslichen oder noch nicht gelösten Bestandtheile bedeutend langsamer vor sich gehen lässt.

Die Darstellung des schwefelsauren Eisenoxyds bez. des basischen Salzes in festem, aber leicht in Lösung zu bringendem Zustande, welcher zum Versand schon durch Verringerung der Fracht unter Umständen sich vortheilhaft erweisen würde, hat man bisher durch Eindampfen der Lösungen von Eisenbeize insofern mit wenig Erfolg erzielen können, als bei starker Concentration derselben eine Zersetzung des in Lösung befindlichen basischen Salzes eintritt, was zur Folge hat, dass das nach dem Eintrocknen hinterbleibende Product den an dasselbe unbedingt zu stellenden Anforderungen in Bezug auf Löslichkeit, sei es in Wasser, sei es in Säuren, nicht entspricht. Unter Benutzung des erwähnten Eisenschlammes macht sich die Darstellung eines solchen Productes möglich. Man verwendet den von anhaftender Chlorcalciumlauge und Kalk durch Schlämmen oder Auswaschen möglichst befreiten, lufttrockenen Eisenschlamm, etwa in der Menge von 100 k, und rührt denselben mit dem gleichen Gewicht concentrirter oder ziemlich concentrirter Schwefelsäure an (auch hier ist die sogen. Abfallsäure der Anilinfabriken vortheilhaft zu benutzen). Unter energischster Wärmeentbindung erstarrt die Mischung zu einer nach dem Erkalten glasharten Masse, welche sich ohne Mühe pulvern lässt. Sollte dieselbe, wenn der Schlamm etwas zu feucht oder die Säure nicht genügend concentrirt war, diesen Zustand der völligen Erstarrung nach dem Erkalten noch nicht besitzen, so lässt derselbe durch Erwärmen auf eisernen Herden sich leicht hervorrufen. Durch Anrühren

des gepulverten Productes mit der erforderlichen Menge Wasser kann man leicht eine Lauge von 50° B. daraus darstellen, d. h. also von einer Concentration, wie sie beim Handelsproduct Eisenbeize in der Regel beliebt wird.

Gelben Acridinfarbstoff erhalten A. Leonhardt & Co. (D.R.P. No. 52 324) aus Formaldehyd und m-Toluylendiamin.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung eines gelben Farbstoffes der Acridinreihe durch Behandlung von m-Toluylendiamin bez. dessen Salzen mit Formaldehyd, Erhitzen des so erhaltenen Condensationsproductes mit Salzsäure und Versetzen der entstehenden, den Leukokörper enthaltenden Flüssigkeit mit Oxydationsmitteln.

Baumwolle ohne Beizmittel färbende Azofarbstoffe erhält die Badische Anilin- und Sodafabrik (D.R.P. No. 52 661) aus der Diazoverbindung des Oxyamidodiphenyls.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Vereinigung der aus Oxyamidodiphenyl dargestellten Diazoverbindung mit Salicylsäure oder mit Resorcin oder mit α -Naphthol- α -sulfosäure.

Schwarzfärbende Azofarbstoffe von A. F. Poirrier und D. A. Rosenstiehl (D.R.P. No. 52 616).

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung schwarzfärbender Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man α -Naphthylamindisulfosäure, Anilindisulfosäure, p-Sulfanilsäure oder m-Sulfanilsäure mit α -Naphthylamin combinirt, die so erhaltenen Verbindungen diazotirt und das aus α -Naphthylamindisulfosäure erhaltene secundäre Diazoderivat mit Diphenyl- oder Ditolyl-m-phenylendiamin, die aus den übrigen drei genannten Säuren gewonnenen secundären Diazoderivate aber nur mit Diphenyl-m-phenylendiamin vereinigt.

Gelbe beizenfärbende Farbstoffe erhalten die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (D.R.P. No. 52 927) durch Einführen saurer Gruppen in das Molecül der Dioxy- β -methylcumarins.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung beizenfärbender gelber Farbstoffe des Dioxy- β -methylcumarins, darin bestehend, dass man auf Dioxy- β -methylcumarinsäureanhydrid Brom oder Chlor einwirken lässt.

Rothe basische Naphtalinfarbstoffe der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D.R.P. No. 52 922).

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung einer in Wasser schwer löslichen Sulfosäure (Sulfosäure I.) des im Haupt-Patent (45 370) beschriebenen rothen basischen Naphtalinfarbstoffes, darin bestehend, dass man an Stelle des im Pa-

tent-Anspruch 1. des Haupt-Patentes genannten Amidonaphtochinonimids dessen Sulfosäure bez. Dinitro- α -naphtholsulfosäure oder deren Alkalisalze („Naphtolgelb S“) mit Anilin und salzsaurem Anilin verschmilzt.

2. Verfahren zur Darstellung einer wasserlöslichen, krystallisirenden Sulfosäure (Sulfosäure II.) des rothen basischen Farbstoffes (Patent-Anspruch 1. des Haupt-Patentes), darin bestehend, dass man die Sulfosäure I. (Patent-Anspruch I.) entweder mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade erhitzt oder mit rauchender Schwefelsäure oder ähnlichen, durch ihren Anhydridgehalt wirkenden Mitteln bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, bis eine Probe sich in lauwarmem Wasser vollständig löst.

3. Verfahren zur Darstellung einer wasserlöslichen Sulfosäure des rothen basischen Farbstoffes, deren Alkalisalze durch Kochsalz nicht fällbar sind (Sulfosäure III.), darin bestehend, dass man entweder die Sulfosäure I. (Patent-Anspruch 1.) oder die Sulfosäure II. (Patent-Anspruch 2.) mit rauchender Schwefelsäure oder ähnlichen, durch ihren Anhydridgehalt wirkenden Mitteln im Wasserbade erhitzt, bis eine Probe des Natronsalzes mit Kochsalz nicht mehr gefällt wird.

Stärke, Zucker.

Über den Zuckerverlust der Rüben in den Mieten stellte H. Claassen (Z. Zucker. 1890 S. 154) Versuche an. Die wesentlichsten Ergebnisse derselben sind in nebenstehender Tabelle zusammengestellt.

Claassen zieht aus diesen Versuchen folgende Schlüsse: 1. Bei Vergleichsversuchen über die Haltbarkeit der Rüben in Luft- und Erdmieten oder bei sonstigen Aufbewahrungsmethoden ist es unbedingt nöthig, das Gewicht der Rüben vor und nach dem Einmieten in Rechnung zu ziehen. 2. Der Zuckergehalt der Rüben ist direct durch eine der Alkoholmethoden zu bestimmen. Die Saftpolarisation ist ganz zu verwerfen. 3. Unter Berücksichtigung der Punkte 1 und 2 wird sich ergeben, dass die Rüben in der Luft- und Erdmiete im Grossen und Ganzen gleichmässig an Zucker verloren haben. 4. Die Vortheile der Luftmiete, welche für viele Verhältnisse nicht bestritten werden sollen, haben daher mit der besseren Erhaltung des Zuckergehalts nichts zu thun. Sie liegen zunächst im Steuergewinn in Folge Verarbeitung procentisch zuckerreicherer Rüben, dann auch häufig in der bequemerer Art, in welcher sich die Rüben in zweckmässig angelegten Luftmieten einmieten und wieder ausmieten lassen. 5. Andererseits können die Luftmieten aber auch gegen die Erdmieten im Nachtheil sein, besonders dann, wenn die Rüben recht schnutzig in die Miete kommen, eine regelrechte Durch-

	FrISCHE Rüben	Rüben aus Luftmiete		Wirklicher Zucker- verlust, Proc. der frischen Rüben	Rüben aus Erdmiete		Wirklicher Zucker- verlust, Proc. der frischen Rüben
		auf 100 eingemietete Rüben	auf 100 frISCHE Rüben		auf 100 eingemietete Rüben	auf 100 frISCHE Rüben	
I. Dauer der Einmietung . . .	—	75	—	—	76	—	—
Gewicht der Rüben . . .	100	100	90,6	—	100	99,5	—
Rübensaft: Brix . . .	17,9	19,7	17,8	—	17,9	17,8	—
Polarisation . . .	15,37	16,71	15,14	0,23	14,62	14,55	0,82
Quotient . . .	85,8	84,8	84,8	—	81,7	81,7	—
Invertzucker . . .	0,26	0,19	0,17	—	0,21	0,21	—
Wässrige Digestion . . .	14,9	15,35	13,82	1,08	13,55	13,48	1,42
Extraction . . .	14,95	14,8	13,41	1,54	13,00	12,94	2,01
Extract-Dicksaft:							
directe Polarisation . . .	56,4	78,9	—	—	69,1	—	—
Inversionspol. m. Bleiessig	55,8	76,9	—	—	67,2	—	—
Desgl. ohne . . .	55,2	76,9	—	—	67,5	—	—
II. Dauer der Einmietung . . .	—	80	—	—	82	—	—
Gewicht der Rüben . . .	100	100	85,5	—	100	103,0	—
Rübensaft: Brix . . .	18,2	18,3	15,65	—	16,6	17,1	—
Polarisation . . .	15,04	16,19	13,84	1,20	13,61	14,02	1,04
Quotient . . .	82,6	88,4	88,4	—	82,0	82,0	—
Invertzucker . . .	0,30	0,20	0,17	—	0,36	0,37	—
Wässrige Digestion . . .	14,6	14,8	12,65	1,95	13,0	13,39	1,21
Extraction . . .	14,5	14,3	12,23	2,27	12,7	13,08	1,42
Extract-Dicksaft:							
directe Polarisation . . .	67,6	75,5	—	—	65,7	—	—
Inversionspol. m. Bleiessig	67,2	74,0	—	—	64,4	—	—
Desgl. ohne . . .	66,5	73,2	—	—	64,2	—	—

lüftung also nicht möglich ist oder auch dann, wenn die Durchlüftung in der ganzen Miete oder an einzelnen Stellen zu stark gewesen ist.

Einwirkung des Bleiessigs auf alkoholische Zuckerlösungen. Nach Versuchen von H. Claassen (Z. Zucker. 1890 S. 385) fällt Bleiessig aus reinen alkoholischen Zuckerlösungen, sowie solchen, welche als Nichtzuckerstoffe nur Salze enthalten, ganz erhebliche Mengen Zucker aus. Solche Lösungen müssen also, soweit sie überhaupt mittels Alkohol untersucht werden sollen, ohne Bleiessigzusatz analysirt werden. In der Praxis der Rübenzuckerfabrikation kommen aber derartige Producte nicht vor. Vielmehr enthalten alle Säfte und Producte, auf welche die Untersuchung mittels Alkohol überhaupt angewandt wird, organischen Nichtzucker. Je mehr organische Nichtzuckerstoffe, absolut genommen oder im Verhältniss zu den Salzen, zugegen sind, desto weniger hat man zu befürchten, dass selbst ein merklicher Überschuss an Bleiessig Zucker ausfällt. Daher wird eine Zuckerfällung bei den rohen Rübensäften und den alkoholischen Extracten der Rüben, bei welchen ja die organischen Nichtzuckerstoffe das Drei- bis Vierfache des Aschengehalts ausmachen, ganz sicher nicht stattfinden, wenn der Bleiessig einigermassen vorsichtig zugesetzt wird und nicht zu stark bleioxydhaltig ist. Da die meisten Nichtzuckerstoffe

bereits durch Bleizuckerlösung gefällt werden, so thut man gut, nur einen mit wenig Bleioxyd bereiteten Bleiessig für die Alkoholpolarisationen zu nehmen. Denn das Bleioxyd dient hauptsächlich dazu, die sauren Bestandtheile der Rüben zu neutralisiren und dieser Zweck wird in alkoholischer Lösung bereits durch geringe Mengen bewirkt. Als eine passende Vorschrift für die Darstellung solchen Bleiessigs empfiehlt sich folgende:

In 1 l Wasser werden 300 g Bleizucker unter schwacher Anwärmmg gelöst, die Lösung wird mit 30 g Bleiglätte einige Zeit geschüttelt. Dann wird vom Ungelösten abfiltrirt und das Filtrat gut verschlossen aufbewahrt. Ein solcher Bleiessig hat ein specifisches Gewicht von ungefähr 1,18 bis 1,19.

In alkoholischen Auszügen, welche mit diesem Bleiessig in der nöthigen Menge oder in einem Überschuss von höchstens $\frac{1}{2}$ cc versetzt sind, wird niemals eine Ausfällung von Zucker stattfinden. Werden also dann trotzdem Unterschiede zwischen der Polarisation der mit und ohne Bleiessig behandelten Lösungen gefunden, so ist man berechtigt, diese Differenz der Ausfällung rechtsdrehender Nichtzuckerstoffe zuzuschreiben und die niedrigere Zahl als diejenige zu betrachten, welche den Zuckergehalt am richtigsten angibt.

Gährungsgewerbe.

Wein, aus durch Überschwemmung gelittenen Trauben hergestellt, enthielt nach E. Mach und K. Portele (Landw. Vers. 37 S. 305) erhebliche Mengen von Buttersäure und Milchsäure.

Zur Bestimmung der Buttersäure wurden 500 cc Wein bis auf $\frac{1}{4}$ abdestillirt, der Rückstand mit Wasser wieder auf das ursprüngliche Volum gebracht, worauf von der Mischung neuerdings $\frac{3}{4}$ ihres Volumens abdestillirt wurden. Dies wurde noch viermal wiederholt. Die erhaltenen Destillate wurden zur Bestimmung ihres Gesamtsäuregehaltes mit auf Weinsäure gestellter Natronlauge titirt. Die auf diese Weise neutralisirten Destillate wurden im Wasserbad eingeeengt und dann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt im Wasserdampfstrom der Destillation unterworfen. Das die ganze Essigsäure und Buttersäure enthaltende Destillat wurde mit Barytwasser neutralisirt, um die Barytsalze beider Säuren zu erhalten.

Es ist natürlich, dass man sich den bis hier eingeschlagenen Weg vereinfachen kann, wenn man die ersten direct aus dem Wein erhaltenen Destillate, statt mit Natronlösung, mit Barytlösung titirt.

Die essigsauren und buttersauren Baryt enthaltende Flüssigkeit wird nun so weit eingedampft, dass sie in der Kälte erstarrt, worauf man die 10fache Menge absoluten Alkohols hinzusetzt. Der buttersaure Baryt löst sich in demselben auf, während der essigsaure Baryt nahezu vollständig ungelöst zurückbleibt. Durch Filtriren und Auswaschen mit absolutem Alkohol trennt man beide Salze. Nach Vertreibung des Alkohols destillirt man nun die wässrigen Lösungen der beiden Salze nach Zusatz je einer entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure und titirt die erhaltenen Destillate wieder mit Natronflüssigkeit. Aus den erhaltenen Zahlen wird die Menge der Buttersäure und der Essigsäure berechnet.

Zur Bestimmung der Milchsäure wurden 500cc Wein mit Natronlauge neutralisirt und dann unter Zusatz von Bimssteinpulver auf dem Wasserbade in einer tiefen Porzellanschale unter häufigem Umrühren zur Trockene eingedampft. Der sandige Rückstand wurde in einem Mörser verrieben und hierauf in eine Schüttelflasche gebracht, wie sie Soxhlet zum Ausschütteln des Fettes aus der Milch mit Äther verwendet. Die Masse wurde darin zunächst mit 10fach verdünnter Schwefelsäure durchfeuchtet und dann dreimal mit je 200 cc Äther ausgeschüttelt. Der abgezogene Ätherauszug wurde in einem

Erlenmeyer'schen Kolben vereinigt und darin auf dem Wasserbade vorsichtig abgedunstet. Der Rückstand wurde mit etwas Wasser in eine tiefe Porzellanschale gespült, das gleiche Volum Alkohol zugesetzt und unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade mit frisch gefälltem Bleicarbonat durch längere Zeit, bis kein Aufbrausen mehr stattfand und ein geringer Bleicarbonatüberschuss vorhanden war, digerirt, dann unter öfterem Umrühren auskühlen gelassen und nach 3 bis 4 Stunden filtrirt und mit 95proc. Alkohol nachgewaschen. Das in einem Erlenmeyer'schen Kolben gesammelte Filtrat, welches essigsaures, buttersaures, milchsaures und etwas äpfelsaures Blei neben Glycerin u. dgl. enthielt (während weinsaures, schwefelsaures und bernsteinsaures, die Hauptmasse des apfelsauren Bleioxydes im Rückstande blieben), wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt und vom abgeschiedenen Schwefelblei filtrirt. Aus dem Filtrat wurde durch Erhitzen im Destillirkolben am Wasserbad der Schwefelwasserstoff entfernt.

Hierauf wurde von demselben $\frac{3}{4}$ des Volumens abdestillirt, der Rückstand wieder auf das ursprüngliche Volumen gebracht und neuerdings $\frac{3}{4}$ desselben abdestillirt. Dies wurde so oft wiederholt, bis zur Neutralisation des Destillates nicht mehr als 0,5 cc einer $\frac{1}{4}$ -Normal-Natronlösung verbraucht wurde; dies wurde in der Regel durch dreimalige Destillation erreicht. Hierdurch wurde die Essigsäure vollständig entfernt.

Zur Herstellung künstlichen Brantweins und Cognacs im Handel befindliche Essenzen untersuchte E. Polenske (Arb. a. d. K. Gesundh. 6 S. 294).

Rheinische Cognac-Essenz v. Dr. Ludwig Erkmann enthielt im Liter:

0,54 g	Citronenöl,
9,65 -	Weinbeeröl,
30,0 -	Essigsäureäthyläther,
21,80 -	Perubalsam,
0,20 -	Vanillin (krystallisirt),
Spuren von Buttersäure-	} Ester,
- - Ameisensäure-	
5,5 g	Harz (Perubalsamharz),
1,1 -	Asche,
77,00 -	Volumproc. Alkohol,
0,24 -	Fuselöl.

Cognac-Essenz fine Champagne mit Bouquet von Kölling u. Schmitt, Zerbst:

1,10 g	freie Buttersäure, Spuren freier Essigsäure enthaltend,
2,00 -	freie Ameisensäure,
0,03 -	Vanillin (krystallisirt),
2,60 -	Weinbeeröl,
7,50 -	Ameisensäureäthyläther,
2,50 -	Buttersäureäthyläther, Spuren von Essigsäure enthaltend,

1,40 g trockener Extract,
0,04 - Asche.

Cognacgrundstoff von Louis Maul,
Berlin:

0,9 g freie Essigsäure, Spuren freier Buttersäure enthaltend,
0,20 - Vanillin (unrein),
1,30 - Weinbeeröl,
0,96 - Ameisensäureäthyläther,
3,83 - Essigsäureamyl- und äthyläther,
2,00 - Buttersäureäthyläther,
47,31 - Extractivstoffe und Zucker,
59,84 - Volumproc. Alkohol.

Brantweinschärfe von Stephan in Schwerin ist ein alkoholischer Auszug von Capsicumfrüchten.

Brantweinbasis v. Eduard Büttner,
Leipzig enthält im Liter:

3,00 g Tannin,
3,60 - Glycerin,
6,67 - freie Weinsäure,
1,87 - - Ameisensäure,
22,80 - - Essigsäure,
1,20 - Ameisensäureäthyläther,
16,50 - Essigsäureäthyläther,
3,12 - Buttersäureäthyläther,
15,00 - Essigsäureamyläther, Capsicumtinctur,
Spuren von Zucker und Weinbeeröl,
15,60 g Extract,
0,06 - Asche.

Kornbrantwein-Essenz v. Louis Maul,
Berlin:

0,65 g Essigsäure-, Buttersäure-(Ester),
0,16 - Weinbeeröl,
6,14 - Extract, enthaltend:
[0,75 - Traubenzucker (Invertzucker)
4,25 - Rohrzucker,
1,14 - harzartigen Extract (in Äther löslich),
0,11 - Asche.

Der Alkoholgehalt der Essenz betrug 56,7 Volumprocente, mit Einschluss von „24,8 Volumproc. Fuselöl“.

Nordhäuser Korngrundstoff von Louis Maul, Berlin:

0,44 g freie Buttersäure, enthaltend Spuren freier Ameisensäure,
0,40 - Buttersäureester,
9,53 - Extract, enthaltend:
[3,24 - Traubenzucker,
0,23 - Asche,
6,29 - Vegetabilischen Extract.

Nordhäuser Kornwürze von Delvendahl und Küntzel, Berlin:

0,068 g freie Ameisensäure,
0,924 - - Buttersäure,
0,640 - Essigsäureäthyläther,
0,130 - Ameisensäureäthyläther,
89,500 - Extract, enthaltend:
[52,500 - Traubenzucker,
1,680 - Asche.

Die Rothweinfarbe von Delvendahl und Küntzel in Berlin enthält nach Polenske (das. S. 203) wesentlich rosanilinsulfosaures Natron.

Bakteriologische Untersuchungen über das Umschlagen des Weines von E. Kramer (Landw. Vers. 37 S. 325) ergaben, dass das sog. Umschlagen als faule Gährung aufzufassen ist, an welcher sich 9 vom Verf. beschriebene Bakterien betheiligen. Zunächst werden die Eiweissstoffe so gespalten, dass Amidosäuren, stickstoffhaltige Verbindungen aus der aromatischen Gruppe, peptonartige Reste u. dgl. entstehen.

Nun werden aber die erstgebildeten Zersfallsproducte rasch weiter zerlegt, so dass sie wenig bemerkbar werden. So werden die Amidosäuren in Ammoniak und flüchtige Fettsäuren, von denen die letzteren unter Freiwerden von Kohlensäure und Wasserstoff gespalten werden, zerlegt. Für diese Auffassung spricht der Umstand, dass zu Beginn der faulen Gährung des Weines in geringer Menge Fettsäuren, so wie auch Kohlensäure, Ammoniak und Wasserstoff auftraten. Auch kann in solchen Weinen Tyrosin und dergl. nachgewiesen werden.

Bei der faulen Gährung des Weines treten folgende flüchtige Fettsäuren auf: Ameisensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Butter- und Milchsäure, ferner Propion- und Tartronsäure und vielleicht auch Capronsäure. Es ist nicht zu zweifeln, dass geringe Mengen der einen oder anderen dieser Säuren vom Eiweissmoleküle bei der Einleitung der faulen Gährung des Weines abgespalten werden, doch kann man mit ziemlicher Bestimmtheit annehmen, dass der grösste Theil dieser Säuren primäre und secundäre Zersetzungsproducte der Weinsäure und der Äpfelsäure, sowie des Weinstein, und auf von den Bakterien bedingte Oxydations- und Reductionsprocesses zurückzuführen sind. Als primäre Zersetzungsproducte dürfen die Ameisensäure, Buttersäure, Bernsteinsäure und Milchsäure aufzufassen sein. Die Essigsäure und Propionsäure dürften wieder durch die Thätigkeit besonderer Bakterien aus der Bernsteinsäure und Milchsäure hervorgehen. Die Tartronsäure könnte als ein Oxydationsproduct des Glycerins aufgefasst werden. Welche von den angeführten Bakterien sich an den einzelnen Processen betheiligen, bleibt noch eine offene Frage. Dass durch die von den Bakterien hervorgerufenen Oxydations- und Reductionsvorgänge auch die Farbstoffe und das Tannin Zersetzungen erleiden, ist leicht begreiflich.

Nahrungs- und Genussmittel.

Zur Bestimmung des Coffeins im Thee empfiehlt F. Vité (vergl. nächst. Heft)

folgendes Verfahren: 5 g Theepulver (Haarsieb-Maschenweite 4 qmm) werden dreimal eine Stunde lang mit je 300 cc Wasser ausgelaugt; die vereinigten — weder colirten noch filtrirten — Auszüge sind bis auf den vierten Raumtheil einzuengen und alsdann heiss mit frisch gefälltem Bleihydrat unter Zusatz von grobkörnigem, ausgewaschenem Sand zu vermischen. Diese Mischung bringt man auf dem Wasserbade zur Trockne und zieht nun innerhalb 3 Stunden das Gemenge mit Chloroform in einem zweckmässig construirten Extractionsapparat aus. Der nach dem Abdestilliren der Chloroformlösung bleibende Rückstand wird in heissem Wasser gelöst, das Filtrat im gewogenen Krystallisationsschälchen oder Kölbchen auf dem Wasserbade verdunstet und der Verdampfungsrückstand bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur (am besten im Wasserdampftrockenschrank) getrocknet und gewogen.

Das Fleisch rothlaufkranker Schweine untersuchte R. J. Petri (Arb. a. d. K. Gesundh. 6 S. 266). Er gelangt zu nachstehenden Schlussfolgerungen:

1. Die Stäbchen des Schweinerothlaufs konnten in Reinkulturen meist schon durch ein 5 Minuten langes Erhitzen auf 55° abgetödtet werden. In einigen Fällen hielten sie jedoch eine Temperatur von 70° eben so lange aus.

2. Bei dem üblichen Kochen, Schmoren und Braten drang die Wärme in grössere Fleischstücke sehr ungleichmässig und langsam ein, selbst wenn die Zeit dieser Erhitzung bis auf 4 Stunden ausgedehnt wurde. Die Knochen schienen die Wärme schneller in die Tiefe zu leiten, als die Weichtheile.

3. In mehr als etwa 1 k schweren Fleischstücken von rothlaufkranken Schweinen gelang es durch das übliche Kochen, Schmoren und Braten nicht mit Sicherheit alle, auch in der Tiefe oder im Knochenmark befindlichen Rothlaufstäbchen abzutöden. Durch 2½ stündiges Kochen von Fleischstücken, die nicht schwerer waren als angegeben, liess sich dies jedoch mit hinreichender Sicherheit erzielen, während von eben so langem Schmoren und Braten das Gleiche nicht galt.

4. Die für das Salzen und Pökeln des Fleisches üblichen Stoffe (Kochsalz, Kalisalpeter und Zucker) setzten in concentrirter, wässriger Lösung die Keimfähigkeit der Rothlaufbacillen in Reinkulturen nur sehr wenig und langsam herab, so dass erst nach etwa 4 wöchentlicher Einwirkung die Abtödtung zu Stande kam. Etwas energischer wirkten die mit Eiweiss und anderen, aus dem Fleische selbst herstammenden Stoffen beladenen Pökellaken auf die genannten Bakterien ein. Schon nach etwa 8 Tagen erfolgte die Abtödtung.

5. Im Fleisch rothlaufkranker Schweine war nach einmonatlichem Einsalzen der Infektionsstoff noch ungeschwächt vorhanden.

6. In eingepökeltem, mit Lake zugedecktem Fleisch hielt sich das Rothlaufgift mehrere Monate

ungeschwächt wirksam. Erst nach dieser Zeit trat eine geringe Abschwächung desselben ein, und selbst nach einem halben Jahre waren virulente Rothlaufbacillen in dem Pökelfleisch vorhanden.

7. Nachdem das 1 Monat lang gesalzene oder gepökelte Fleisch 14 Tage lang gründlich geräuchert war, erwiesen sich in den frisch aus dem Rauch kommenden Stücken die Rothlaufbacillen als noch ungeschwächt. Erst während des weiteren Aufbewahrens des Fleisches schienen sie ihre Gefährlichkeit allmählich zu verlieren. Nach einem Vierteljahr konnten in einem geräucherten Schinken noch virulente Rothlaufbacillen nachgewiesen werden. Auch im Knochenmark blieben die Bacillen sehr lange am Leben. Erst ein halbes Jahr nach dem Räuchern schienen die Rothlaufbacillen in den Fleischstücken abgestorben zu sein.

Wurst- und Fleischvergiftungen. Gaffky und Paak (Arb. a. d. K. Gesundh. 6 S. 159) zeigen, dass eine Massenerkrankung durch den Genuss von Pferdewurst bez. Pferdeleber und Pferdefleisch verursacht worden ist. In einer zu der fraglichen Wurst gehörigen Probe konnten Mikroorganismen nachgewiesen werden, welche mit dem Futter genossen, bei einer grossen Zahl von Versuchsthieren schwere, meist tödtliche Erkrankungen verursachten, und es liegt daher die Annahme nahe, dass auch die bei den Menschen beobachteten Krankheitsfälle auf die Wirkung derselben Bakterien zurückzuführen sind.

Für Erkennung des Wasserzusatzes zur Milch stellt P. Radulescu (vgl. nächst. Heft) folgende Sätze auf:

1. Das specifische Gewicht eines Serums oder einer Molke von normaler Milch sinkt nie unter 1,027.

2. Ein Wasserzusatz von je 10 Proc. zu normaler Milch erniedrigt das specifische Gewicht des Serums um 0,0005 bis 0,001.

3. Neben der Bestimmung des specifischen Gewichtes des Serums oder der Molke sollte man stets auch die Menge der Trockensubstanz sowie des Fettes im Serum feststellen.

4. Das Serum oder die Molke von normaler Milch enthält 6,3 bis 7,5 Proc. Trockensubstanz, 0,22 bis 0,28 Proc. Fett.

5. Mit dem Zusatz von je 10 Proc. Wasser zu normaler Milch tritt ein Herabsinken des Gehaltes an Trockensubstanz im Serum um 0,3 bis 0,5 Proc., an Fett um 0,02 Proc. ein.

Süsskartoffel. In den Vereinigten Staaten findet die spanische oder Süsskartoffel (*Batatas edulis*) vielfach als Gemüse Anwendung, und sie ersetzt in den südlichen Staaten die gewöhnliche Kartoffel (*Solanum tuberosum*) fast vollständig. Nach Versuchen von W. E. Stone (Ber. deutsch. G. 1890 S. 1406) enthält die Süsskartoffel keinen

reducirenden Zucker, wohl aber 1,5 bis 2 Proc. Rohrzucker. Das Backen der Kartoffel wandelt einen beträchtlichen Theil der Stärke in eine lösliche Form um und zu gleicher Zeit wird der Rohrzucker zu Glykose hydrolysiert.

Untersuchung von Cacao und Chocolate. C. G. Bernhard (Z. Nahrung. 1890 S. 121) macht folgende Angaben über das Verhalten verschiedener Fette:

tiven Analyse des Harnes. 9. Aufl. von H. Huppert und L. Thomas. (Wiesbaden, C. W. Kreidel.) Pr. 15,2 M.

Fr. Goppelsröder: Über Feuerbestattung. (Mühlhausen i. Els., Wenz & Peters.)

A. Schwarz: Brautechnische Rundschau. 1. Jahrg. (Mährisch-Ostrau, Prokisch's Buchh.)

S u b s t a n z	Feste Fett-säuren Proc.	F e t t e				F e t t s ä u r e n			
		Schmelz-Temperatur		Erstarrungs-Temperatur		Schmelz-Temperatur		Erstarrungs-Temperatur	
		fängt an sich zu ver-ändern °	das Fett-säulchen steigt auf °	trübt sich °	wird fest °	fängt an sich zu ver-ändern °	das Fett-säulchen steigt auf °	trübt sich °	wird fest °
Cacacutter	95,16	25	27,2	19,5	18	—	51	52	47
Unbekanntes Pflanzenfett.	95,23	34,5	34,7	24	20	—	55	55	53
Cocosnussbutter	88,93	24,5	25	17*)	—*)	27	28	25	24
Cottonöl, flüssig	95,54	—	—	—	—	—	39	40	35
Margarinbutter	94,34	36	48	39	31	50	51	52	45
Rindsfett	94,91	36	43	32,5	25	—	44	46	35
Schweinfett	94,93	37	44	28	24	—	43	43	30
Hammelfett	95,13	46	50	39	35	50	51	50	45
Cacacutter + 20 Proc. unbek. Fett.	95,33	23	27,5	19	17	48	53	50	48
- + 20 Proc. Cocosfett	93,46	30,4	30,5	15	14,5	46	47	46	39
- + 20 Proc. Margarin	94,09	29	38,3	28	17	49	51	49	48,5
- + 20 Proc. Cottonöl	95,07	30,5	31,4	17	17	48	49	47	45

*) Wird bei 17° plötzlich fest und dann steigt die Temperatur rasch auf 21°.

Für reine Waare stellt er auf Grund vieler Analysen folgende Werthe auf:

	Maxi-mum Proc.	Mini-mum Proc.	Mittel Proc.
Chocolade:			
Asche	1,73	1,08	1,39
Fett	27,23	18,76	22,62
Zucker	62,50	48,63	54,34
Cacaomasse:			
Asche	3,51	2,80	3,21
Fett	55,88	50,60	53,50
Entöltes Cacaopulver:			
Asche	5,—	4,20	4,50
Fett	37,88	35,—	36,16
Leicht lösliches ent-öltes Cacaopulver:			
Feuchtigkeit	4,18	2,78	3,79
Asche	7,34	5,61	6,51
Fett	31,18	27,73	30,—

Neue Bücher.

N. v. Konkoly: Handbuch für Spectroskopiker im Cabinet und am Fernrohr. (Halle a. S., W. Knapp.) Pr. 18 M.

C. Neubauer und J. Vogel: Anleitung zur qualitativen und quantita-

Winke für die Arbeiter. Alters- und Invalidenversicherung. Zusammengestellt von der Bergischen Handelskammer zu Lennep. 10. Aufl.

E. Schmidt: Anleitung zur qualitativen Analyse. 3. Aufl. (Halle a. S., Tausch & Grosse.) Pr. 2,40 M.

Der Umstand, dass in 6 Jahren 3 Aufl. erforderlich waren, zeigt hinlänglich die Brauchbarkeit der ausserdem gut ausgestatteten Schrift.

E. Borias: Traité théorique et pratique de la fabrication du gaz et de ses divers emplois. (Paris.) Pr. 25 Fs.

D. Mendelejeff: Grundlagen der Chemie. Aus dem Russischen übersetzt von J. Jawein und A. Thillot. (St. Petersburg, C. Ricker.) 1. Lieferung. Pr. 3 M.

Wir werden auf diese beachtenswerthe Arbeit zurückkommen, wenn sie fertig vorliegt.

Verschiedenes.

63. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Bremen vom 15. bis 20. September 1890.

Die drei allgemeinen Sitzungen werden in dem grossen Saale des Künstlervereins, die Sitzungen der Abtheilungen in den, dem Künstlervereine fast