

säure mit 5,8 k 95 proc. Essigsäure und 2,2 k 93 proc. Holzgeist (letzterer mit 72 Proc. CH_4O und 28 Proc. $(CH_3)_2CO$ erhalten, während mittels überhitzten Wasserdampfes die gewonnene Holzsäure auf 85 bis 100 k verdünnt ist und die Ausbeute nur 5,2 k 85 proc. Essigsäure und 1,8 k 90 proc. Holzgeist einschl. Aceton beträgt.

Bunsenbrenner. Die Firma Carl Meissner in Leipzig hat der Red. d. Z. eine neue Form des Bunsenbrenners zugeschickt, bei welchem das durch Schraube *d* (Fig 280)

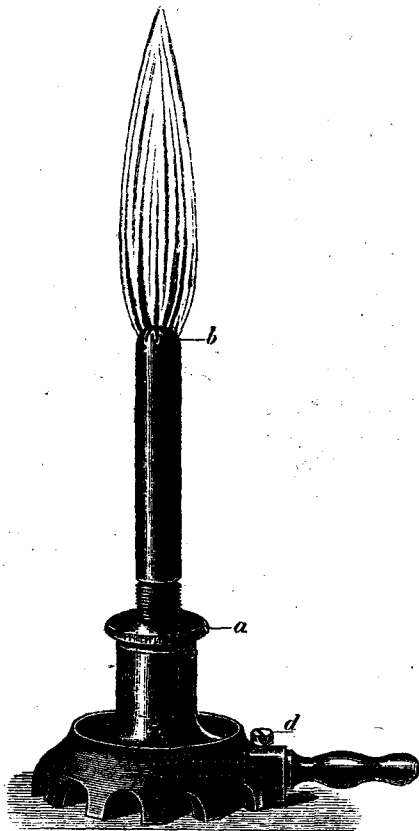


Fig. 280.

befestigte Gaszuführungsrohr mit einer kegelförmigen Spitze versehen ist. Durch Scheibe *a* kann das oben mit Schlitz versehen Brennröhr *b* auf- und niedergeschraubt und dadurch die Menge der von unten zutretenden Luft geregelt werden. In Folge dieser Einrichtung kann man das Zurückschlagen der Flamme viel leichter verhüten als bei den gewöhnlichen Brennern.

Für die Herstellung von Zündhölzern empfiehlt G. Kassner (Bayer. Ind. G. 1890 S. 458), an Stelle von Bleisuperoxyd bleisuren Kalk zu verwenden.

Hüttenwesen.

Kohlung von Eisen. Phoenix, Actiengesellschaft für Bergbau und Hüttenbetrieb (D.R.P. No. 53784) findet ferner, dass für einige Stahlsorten die directe Kohlung am vortheilhaftesten kurz vor dem Eintritt oder während desselben in die Gussform vorgenommen wird. Das zerkleinerte Kohlungsmittel (vgl. S. 623 d. Z.) gelangt aus dem Behälter *A* (Fig. 281) in die Gänge

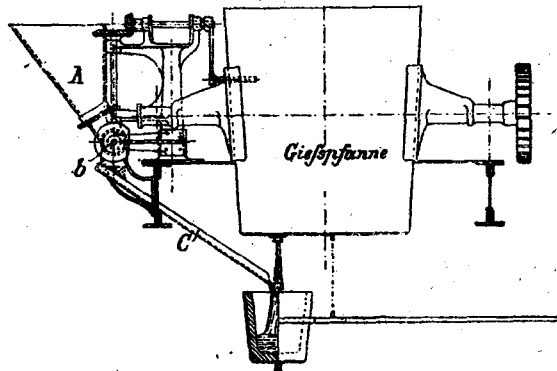


Fig. 281.

der Transportschnecke *b* oder die Fächer eines Fächerrades. Die Windungen des Blattes der Transportschnecke sind derart eingerichtet, dass bei jeder Umdrehung genau die gleiche Menge Kohlungstoff in die Leitrinne *C* tritt und von hier aus in ununterbrochenem, stets gleich starkem Strom sich mit dem Strom des zu kohlenden Eisens kurz vor Eintritt desselben in die Gussform vereinigt.

Die Gewinnung von Silber durch Amalgamation in Bolivia beschreibt A. Gmehling (Österr. Z. Bergh. 1890 S. 294). Beachtenswerth ist besonders, dass elektrische Ströme ohne Spannung die Amalgamation in keiner Weise fördern. Ein elektrischer Strom von 70 V. Spannung kürzte die Arbeitsdauer ab, die Ausbeute wurde aber nicht gebessert. Die Verwendung der Elektrizität wurde daher aufgegeben.

Den Davis-Colby'schen Schacht- röstofen mit Gasfeuerung empfiehlt St. G. Valentine (Österr. Z. Bergh. 1890 S. 370).

Secunda-Roheisen bespricht C. A. Jacobsson (Österr. Z. Bergh. 1890 S. 453).

Caledonische Nickelerze enthalten nach Th. Moore (Chem. N. 62 S. 180) 15,6 bis 48,4 Proc. Nickeloxydul, wesentlich als Silicat.

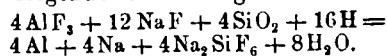
Zur Entzinnung von Weissblech-abfällen mit Alkalilauge muss man nach J. A. F. Bang und M. Ch. A. Ruffin (D.R.P. No. 54136) gleichzeitig Luft einführen. Man bringt die Abfälle in ein Gefäss, auf dessen Boden eine mit engen Löchern versehene Schlange liegt, welche mit einem Luftgebläse in Verbindung steht. Dann giesst man so viel Natron- bez. Kalilauge (15° B.) zu, dass sie das Gut vollständig bedeckt. Man hält die Lauge auf einer Temperatur von etwa 50° und bläst beständig Luft ein. Das Zinn geht allmählich in Lösung und findet sich in dieser als metazinnsaures Natron bez. Kali vor. Ist die Entzinnung vollständig geworden, so giesst man die Lösung ab. Zur Gewinnung der Zinnsäure fällt man die Lösung mit gelöschtem Kalk in Gestalt von Kalkmilch aus, wobei man kräftig rührt und erhält dadurch, unter Wiederherstellung des Natrons, Calciumstannat:



Dasselbe fällt rasch nieder und wird von der Lauge getrennt. Letztere kehrt in den Betrieb zurück; das Calciumstannat wird durch Schmelzen mit Kohle und einem geeigneten Flussmittel zu metallischem Zinn reducirt, oder man gewinnt daraus die Metazinnsäure nach bekanntem Verfahren.

Zur Herstellung von Aluminiumlegierungen lässt L. Petit-Devaucelle (D.R.P. No. 54132) zuerst in einem Tiegel oder Ofen eine Legirung von Kupfer und Zinn, Kupfer und Zink oder Kupfer und Blei schmelzen. Dieser Legirung setzt man Schwefelaluminium zu; es bilden sich Schwefelzinn, Schwefelzink und Schwefelblei, das Kupfer hingegen verbindet sich mit dem Aluminium, welches in dieser Weise von dem mit demselben verbundenen Schwefel befreit wird. Je nach der Menge des Zinns, Zinks oder Bleies, welches mit dem Kupfer verbunden war, gewinnt man angeblich Aluminiumlegierungen von 5 bis 10 Proc.

Zur Herstellung von Aluminium wird nach R. E. Green (D.R.P. No. 54133) ein Gemisch von Kryolith und Sand in einem Strome von Leuchtgas geglüht; angeblich findet folgende Umsetzung statt:



Er verwendet einen Tiegel, welcher an seinem Boden einen rohrförmigen Ansatz für den Eintritt der Kohlenwasserstoffe besitzt. Auf den Boden dieses Tiegels werden zunächst nussgrosse Stücke von Koks oder einem feuerbeständigen Material gelegt und darüber eine Schicht von Aluminiumfluorid oder Alu-

miniumnatrium- bez. Kaliumfluorid, im innigen Gemenge mit Kieselsäure oder Alkalisilicaten, geschüttet. Das Ganze wird mit einer Schicht von gebranntem Kalk bedeckt, um den Zutritt der Luft und somit eine Oxydation des bereits reducirten Aluminiums zu verhindern. Nach dem Glühen soll man das reducirte Aluminium als Regulus vorfinden.

Wird vorher Kupfer, Zink oder Zinn zugesetzt, so sollen die entsprechenden Bronzen erhalten werden. Besonders vorthellhaft soll das Verfahren dort sein, wo es sich um die Herstellung von Ferroaluminium handelt; man wählt für diesen Fall ein Eisen von möglichst hohem Siliciumgehalt (etwa 7 proc.) und behandelt dasselbe im Verein mit Aluminiumfluorid in einem Strom von Kohlenwasserstoffen. Das Silicium des Eisens soll alsdann direct auf die Aluminiumverbindung einwirken, so dass ein Zusatz von Kieselsäure nur für den Fall erforderlich ist, wenn der Gehalt der zu erzielenden Legirungen an Aluminium mehr betragen soll, als das Aequivalent des in Ferrosilicium enthaltenen Siliciums.

Unorganische Stoffe.

Bleikammerprocess. A. Schertel (Jahrb. Berg- u. Hüttenw. Sachsen 1890; gef. einges. Sonderabdruck) berichtet über Versuche an den Schwefelsäurefabriken der Kgl. Sächsischen Hüttenwerke bei Freiberg. Die Erze, welche in diesen Fabriken geröstet werden, sind sehr verschiedener Art: Kiese, Blende mit Bleiglanz verwachsen, wozu dann noch Zwischenproducte des Schmelzprocesses, die an Schwefeleisen reicheren Steine treten. Wird die Führung eines geregelten Kammerganges schon durch die wenig günstige Beschaffenheit des Rohstoffes erschwert, so geschieht das noch mehr durch den Umstand, dass das Zubrennen der Erze nur eine Vorbereitung für den Schmelzprocess ist und bei der Beschickung der Röstöfen der Bedarf der Schmelzhütte oftmals schwerer in's Gewicht fällt, als derjenige der Schwefelsäurefabrik. Daher kommt es, dass die Röstgase häufig arm an Schwefligsäure sind und meistens weniger Sauerstoff enthalten, als den Erfahrungen nach erwünscht scheint. Diese Gebundenheit der Schwefelsäurefabrik, welche aus den Verhältnissen nothwendig sich ergibt, war den Versuchen nicht immer förderlich. Die Verwendung von Gloverthürmen ist unmöglich, weil die aus den Öfen tretenden Gase mit Flugstaub und besonders mit Arsenigsäure beladen sind und deshalb vor dem Eintritte in die Kammer lange Kanäle

durchstreichen müssen, in welchen sie nahe bis an die Tagestemperatur abkühlen.

Die Versuche wurden auf der Halsbrückner Hütte begonnen. Von den beiden damals betriebenen Systemen bestand das eine (A) aus zwei Kammern, deren erste 37,54 m lang, 7,65 m breit und 6,51 m hoch ist, während die zweite 34,83 m Länge hat bei gleicher Breite und Höhe wie die erste. Der Cubikinhalte des Systems beträgt $1869,5 + 1734,4 = 3603,9$ cbm. Das System B besteht aus drei Kammern, von welchen die erste 36,72 m, die zweite 27,00 m, die dritte 7,65 m lang ist; Breite und Höhe der Kammern sind wie beim Systeme A. Der Rauminhalte des Systems B ist also $1828,7 + 1344,6 + 381 = 3554,2$ cbm.

Die Untersuchung von Lunge und Naef (Fischer's Jahresb. 1884, 284), ergab dass der Vereinigungsvorgang in den Kammergasen zum Stillstande kommt, sobald dieselben gegen die Mitte der Kammer vorgeschritten sind. Die zweite Hälfte der Kammer scheint sonach unthätig zu liegen. Dadurch wurde Hütten-

U-Röhren mit concentrirter Schwefelsäure und dann noch durch eine Röhre mit Chamäleon streichen lassen und haben den Inhalt der Schwefelsäureröhren sowohl durch Titrieren mit Chamäleon als auch in Lunge's Nitrometer geprüft. Bei den hier angestellten Versuchen wurde aber stets die Erfahrung gemacht, dass bei solcher Anordnung Schwefelsäure in die Chamäleonröhre hinübergeführt wurde. Auch wird in den mit Schwefelsäure beschickten Röhren gewiss eine Einwirkung der Schwefelsäure auf die absorbirten Stickstoffsäuren stattfinden. Eine vollständige Absorption des Stickoxydgases wurde selbst bei Anwendung von 3 Chamäleonröhren nicht erreicht. In dem Gasvolumen, welches im Aspirator sich angesammelt hatte, wurde der Sauerstoffgehalt bestimmt. Die Stellen, von welchen Gasproben entnommen wurden, befanden sich bei dem Systeme A an der 1. Kammer: 1) ein Drittel der Kammerlänge entfernt von der Stirnwand, 2) ebensoweit von der Hinterwand, 3) an dem Austrittsrohre aus der Kammer; an der 2. Kammer:

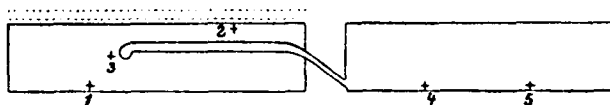


Fig. 282. System A der Halsbrückner Hütte.

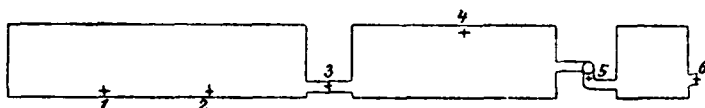


Fig. 283. System B der Halsbrückner Hütte.

meister Hübner veranlasst, in die erste Kammer des Systemes A versuchsweise die Gase an den beiden Schmalseiten eintreten zu lassen und dieselben oben aus der Mitte abzuleiten und nach der 2. Kammer zuführen. Die Zuleitung der Röstgase verzweigte sich unmittelbar unter dem Eintritte in die Stirnwand; das 1 m weite Bleirohr, durch welches die Gase nach der hinteren Schmalseite zogen, lief der ganzen Länge der 1. Kammer entlang. Vorne wurden die Kochtrommelgase eingeführt, an der zweiten Eintrittsstelle floss Salpetersäure ein. Das System B wurde in der gewöhnlichen Weise belassen.

Beider Untersuchung wurden, wie von Lunge und Naef angegeben, an verschiedenen Stellen der Kammern während 5 bis 6 Stunden 12 bis 15 l Gas durch Absorptionsröhren gesaugt, welche mit Natronlauge, mit concentrirter Schwefelsäure und mit Chamäleon beschickt waren. Lunge und Naef haben an der zweiten Kammer, um neben Salpetersäure auch etwa anwesende Untersalpetersäure bestimmen zu können, Gasproben durch drei

4) ein Drittel der Kammerlänge entfernt von der Stirnwand, 5) ebensoweit von der Hinterwand, 6) vor dem Eintritt in den Gay-Lussac-Thurm. Beim Systeme B 1. Kammer: 1) im vorderen Drittel der Kammer, 2) an der Mitte der Kammer, 3) an dem Austrittsrohre aus der Kammer; 2. Kammer: 4) an der Mitte der Kammer, 5) am Verbindungsrohre der 2. und 3. Kammer, 6) am Austritte aus der 3. Kammer.

In den folgenden vier Tabellen findet man in I und III die Ergebnisse angeführt, wie dieselben aus den Versuchen hervorgegangen sind; in II und IV aber sind die Gasvolumina auf 100 Volumina des in den Gasen vorhandenen Stickstoffes berechnet. Weil 1 Vol. Salpetersäure (N_2O_3) durch Reduction zu 2 Vol. Stickoxyd wird, also die Summen der Volumina Salpetersäure + Stickoxyd unter einander nicht vergleichbar sind, so gibt eine besondere Querspalte das Volumen der Stickstoffmenge an, welche in den Gasen in oxydirttem Zustande vorhanden ist.

Tabelle I. System A.

		Eintret. Gas	1. Kammer			2. Kammer			v. d. G. L.
1	SO ₂ N ₂ O ₃ NO O	5,7 8,4	2,06 0,171 0,074 9,0	? ? ? ?	1,99 0,175 0,092 9,0	? ? ? 5,8	0,211 0,183 0,063 6,00	0,179 0,063 6,00	
3	SO ₂ N ₂ O ₃ NO O	6,10 7,10	2,12 0,147 0,052 5,4	3,05 0,213 0,093 5,0	1,14 ? 0,057 5,2	? 0,145 0,057 3,5	0,09 0,150 0,095 3,6	0,244 0,016 0,026 3,6	
6	SO ₂ N ₂ O ₃ NO O	4,73 10,15	2,11 0,317 0,046 9,00	1,79 0,284 0,052 8,8	1,17 0,231 0,041 8,4	0,11 0,106 0,114 7,7	0,09 0,169 0,131 7,5	0,128 0,026 0,026 7,8	
7	SO ₂ N ₂ O ₃ NO O	5,4 9,0	2,85 0,133 0,170 7,2	2,30 0,088 0,175 7,2	1,58 0,079 0,189 6,7	0,067 ? ? 5,8	0,01 ? ? 6,4		

Tabelle III. System B.

		Eintret. Gas	1. Kammer		1.-2. Kammer	2. Kammer		v. d. G. L.
2	SO ₂ N ₂ O ₃ NO O	6,1 7,1	3,63 0,220 0,111 5,62	3,34 0,191 0,093 4,75	3,43 0,190 0,110 5,1	0,38 0,171 4,7	0,36 0,155 4,5	0,178 4,4
4	SO ₂ N ₂ O ₃ NO O	7,2 6,0	3,51 0,187 0,064 4,5	3,34 0,184 0,069 4,4	3,66 0,175 0,101 4,4	0,67 0,182 2,4	? 0,159 2,2	
5	SO ₂ N ₂ O ₃ NO O	6,1 7,2	3,81 0,197 0,033 5,4	3,77 0,129 0,015 5,5	3,13 0,148 0,069 5,4	0,42 0,150 4,0	0,36 0,158 3,6	? 3,0

Tabelle II. System A. (Stickstoffgehalt der Gase = 100.)

		Eintret. Gas	1. Kammer			2. Kammer			v. d. G. L.
1	SO ₂ N ₂ O ₃ NO O N ₂ als Oxyde verschw. SO ₂	6,7 10,0	2,32 0,191 0,080 0,231 65,4		2,24 0,197 0,101 0,247 66,6	0,224 0,191 0,191 6,19 0,267 96,6	0,192 0,106 6,41 0,245 98,5		Production in 24 Stunden: 56 hk 66° Sre. Salpetersäureverlust 2,1 Proc.
3	SO ₂ N ₂ O ₃ NO O N ₂ als Oxyde verschw. SO ₂	7,11 8,28	2,32 0,159 0,056 5,97 0,187 67,4	3,33 0,232 0,101 5,46 0,283 53,2	1,23 ? 0,062 5,68 ? 82,7	? 0,151 0,059 3,64 0,181 98,8	0,09 0,156 0,098 3,74 0,206 98,8	0,253 0,017 3,74 0,262	Production: 59 hk. Salpetersäureverlust 2,2 Proc.
6	SO ₂ N ₂ O ₃ NO O N ₂ als Oxyde verschw. SO ₂	5,59 12,0	2,38 0,358 0,052 10,12 0,384 57,3	2,01 0,319 0,058 9,9 0,318 63,9	1,30 0,260 0,045 9,33 0,282 76,8	0,125 ? 8,37 97,8	0,09 0,184 0,142 8,15 0,255 98,4		Production: 60,5 hk. Salpetersäureverlust 1,9 Proc.
7	SO ₂ N ₂ O ₃ NO O N ₂ als Oxyde verschw. SO ₂	6,30 10,51	3,17 0,148 0,190 8,03 0,243 49,7	2,55 0,098 0,194 8,00 0,195 59,6	1,74 0,084 0,206 7,33 0,187 72,4	0,07 6,23 98,8			Salpetersäureverlust 2,3 Proc.

Tabelle IV. System B. (Stickstoffgehalt der Gase = 100.)

		Eintret. Gase	1. Kammer		1.-2. Kammer	2. Kammer	2.-3. Kammer	v. d. G. L.
2	SO ₂ N ₂ O ₃ NO O N ₂ als Oxyde verschw. SO ₂	7,11 8,28	4,01 0,243 0,123 6,24 0,305 43,6	3,66 0,218 0,101 5,18 0,270 48,6	3,74 0,208 0,120 5,59 0,268 47,4	0,40 0,181 4,86 94,4	0,38 0,163 4,74 94,7	0,20 0,187 0,109 4,95 0,242 97,2

		Eintret. Gase	1. Kammer		1.-2. Kammer	2. Kammer	2.-3. Kammer	v. d. G. L.	
4	SO ₂	8,33	3,90	3,71	4,00	0,70	?	0,10	Production: 65 hk. Salpetersäureverlust 2,9 Proc.
	N ₂ O ₃	—	0,207	0,204	0,191	0,190	0,165		
	NO	—	0,070	0,077	0,110				
	O	6,94	4,90	4,83	4,81	2,5	2,21	2,68	
	N ₂ als Oxyde verschw. SO ₂		0,242	0,243	0,246		?	98,8	
			53,2	55,5	52,0	91,6			
5	SO ₂	6,98	4,23	4,16	3,44	0,44	0,37		Production: 61,5 hk.
	N ₂ O ₃	—	0,217	0,142	0,162	0,191	0,183		
	NO	—	0,036	0,016	0,075				
	O	8,37	5,96	6,07	5,93	4,21	3,75		
	N ₂ als Oxyde verschw. SO ₂		0,235	0,150	0,200				
			39,4	41,1	50,8	94,0	94,7		

Die Ergebnisse der Untersuchung am Systeme B bestätigen das von Lunge und Naef beobachtete Verhalten der Kammergase. Die Condensation der Schwefligsäure zu Schwefelsäure findet nur in der ersten Hälfte der ersten Kammer statt, von dieser Stelle ab bis zum Übertritte in die zweite Kammer ist die Production eine fast verschwindende¹⁾; in der zweiten Kammer erwacht der Process zu erhöhter Lebhaftigkeit, um jedoch gegen die Mitte der Kammer hin nochmals zu erlahmen. Die erste Hälfte der zweiten Kammer vermag fast die gesammte Menge der ihr zugewie-

senen Schwefligsäure (bisweilen 40 Proc. der gesammten, das System betretenden Menge) in Schwefelsäure überzuführen. Der Umstand, dass die entscheidende Probestelle 3 an der Verbindungsröhre der 1. und 2. Kammer liegt und daher gestattet, eine sichere Durchschnittsprobe der die Kammer verlassenden Gase zu nehmen, lässt gegen diese Thatsache keinen begründeten Zweifel entstehen. Das gleiche Verhalten wurde auch an den Kammer-systemen 3 u. 5 der Muldner Hütte festgestellt.

Das 3. System der Muldner Hütte besteht aus drei Kammern von folgenden Maassen:

1. Kammer 38,51 m lang, 7,36 m breit, 5,38 m hoch — 1524,9 cbm

2. - 6,98 - - 7,36 - - 5,09 - - 261,5 -

3. - 8,49 - - 7,20 - - 4,81 - - 294,0 -

2080,4 cbm.

Gasproben wurden entnommen: 1) am Ende des ersten Drittels der 1. Kammer, 2) am Ende des zweiten Drittels derselben Kammer, 3) aus dem Verbindungsrohre der 1. und 2. Kammer, 4) aus dem Verbindungsrohre der 2. und 3. Kammer, 5) am Aus-

gange der 3. Kammer, 6) vor dem Gay-Lussac-Thurme. In Tabelle V werden die Ergebnisse von zwei Versuchen, berechnet auf 100 Volumina in den Gasen anwesenden Stickstoffes, angegeben.

Tabelle V. III. System der Muldner Hütte. (Stickstoffgehalt der Gase = 100).

		Eintret. Gase	1. Kammer		1.-2. Kammer	2.-3. Kammer	3. Kammer Ausgang	v. d. G. L.	
8	SO ₂	7,4	1,57	1,47	0,37	0,006		0,310	Production in 24 Stunden: 38 hk. Salpetersäureverlust 1,89 Proc.
	N ₂ O ₃	—		0,243				0,011	
	NO	—		0,136				4,5	
	O	8,3	6,0	5,3	5,7	4,8		0,315	
	N ₂ als Oxyde verschw. SO ₂			0,312					
			79,0	80,3	95,1	99,2			
9	SO ₂	7,0	1,64	1,28	0,92	0,01	0,01	0,231	Production in 24 Stunden: 35 hk. Salpetersäureverlust 1,88 Proc.
	N ₂ O ₃	—	0,168	0,131	0,182			0,005	
	NO	—	0,103	0,064	0,096			5,3	
	O	9,9	7,2	7,1	6,8	5,3	5,4	0,233	
	N ₂ als Oxyde verschw. SO ₂		0,219	0,163	0,230				
			76,8	81,7	86,8	99,4			

¹⁾ Bei Versuch Nr. 2 und 4 erscheinen sogar an der 3. Probestelle etwas höhere Gehalte des Gases an Schwefligsäure als an der 2. Probestelle. Dieses erklärt sich wohl daraus, dass die Lage der Verbindungsrohre zwischen der 1. und 2. Kam-

mer, wie sie aus der Zeichnung ersichtlich ist, zur Bildung einer toten Ecke in der 1. Kammer Veranlassung gibt, sowie dadurch, dass die Gase aus der Verbindungsrohre (3) vollkommene Mischung zeigen.

Das 5. Kammersystem der Muldner Hütte hat ebenfalls drei Kammern und noch eine Dachkammer, deren Maasse die folgenden sind:

1. Kammer	37,09 m lang,	7,55 m breit,	6,51 m hoch — Inhalt:	1824,7 cbm
2.	22,37 - -	7,55 - -	6,37 - - - -	1076,2 -
3.	8,03 - -	7,55 - -	6,37 - - - -	386,2 -
Dachkammer				133,5 -
				3420,6 cbm.

Abgesaugt wurde an diesem Systeme: an der 1. Kammer 1) am Ende des ersten und 2) des zweiten Drittels der Kammer, 3) am Verbindungsrohre zwischen der 1. und 2. Kammer, 4) in der Mitte der zweiten Kammer, 5) am Verbindungsrohre der 2. und 3. Kammer, 6) beim Ausgange aus der 3. Kammer.

der eintretenden Schwefligsäure condensirte. Dabei darf aber nicht übersehen werden, dass die tägliche Production des Systems B noch etwas höher war, als diejenige von A, und

dass an den Versuchstagen das System B mit Gasen von niedrigerem Sauerstoffgehalt arbeitete. Als aber die Einrichtung getroffen wurde, dass auch an der hinteren Schmalseite der 1. Kammer Kochtrommelgase eingeführt wurden, zeigte sich, dass die 1. Kammer des Systems A im Stande war, fast die

Tabelle VI. System V der Muldner Hütte.

(Stickstoffgehalt der Gase = 100.)

	Eintret. Gase	1. Kammer		1.-2. Kammer	2. Kammer	2.-3. Kammer	Ausgang d. 3. Kammer	
SO ₂	9,04	2,12	3,04	2,30	0,46	0,43	0,06	Ausbringen in 24 Stunden: 42 hk.
N ₂ O ₂			0,009	0,110	0,111	0,126	0,153	
NO			0,109	0,090			0,140	
O			5,41	5,96	4,1	3,6	3,4	
N ₂ als Oxyd verschw. SO ₂	8,09	5,9	0,164	0,155			0,223	Salpetersäureverlust 1,85 Proc.
		76,6	66,4	74,6	94,9	95,3	99,3	

Der Versuch an dem 5. Systeme zeigt, dass im vorderen Drittel der 1. Kammer eine vollständige Mischung der Gase durch den ganzen Querschnitt hindurch nicht immer vorhanden ist. Es wurden demselben Kammerquerschnitte noch zwei Proben abgesaugt, die eine (7) gerade gegenüber der Probe-stelle 1, die andere (8) oben an der Decke zwischen den Probestellen 1 und 7. Man gewann dadurch eine Übersicht über die Vertheilung der Gase in diesem Querschnitte. Das Resultat des Versuches war:

	Eintret. Gas	1	7	8	3	4
SO ₂ Vol.-Proc.	6 Proc.	2,52	2,85	2,61	2,40	0,24
SO ₂ verschwunden		68,1	62,1	65,7	68,4	99,7

Die Mischung war also in der That noch eine unvollständige.

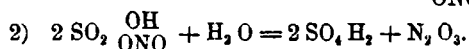
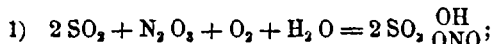
Unter der Annahme, dass an beiden Einführungsstellen des Systems A der Halsbrückner Hütte mit der doppelten Zuführung der Gase annähernd gleiche Mengen Gase die Kammern betreten, ergibt sich, dass der Raum zwischen den Probestellen 1 und 2 und der Austrittsstelle 3 besser für die Production ausgenützt wurde, als bei den übrigen Systemen geschieht, dass somit die Production gleichmässiger über die Kammer vertheilt war. Es wurden in jenem Raume 17 Proc. bis 22,7 Proc. der gesammten Schwefelsäure fertig, während das System B in den hinteren zwei Dritteln der 1. Kammer höchstens 11 Proc.

gesamte Menge der zugeführten Schwefligsäure, nämlich bei einer angestellten Versuchsreihe 99,5, 98,5, 98,5, 90,9 Proc. zu verarbeiten, und es hätte also die Production des Systemes beträchtlich gesteigert werden können. Als besonders bemerkenswerth darf die starke Leistung der 2. Kammer des Systemes B der Halsbrückner Hütte und des 5. Systems der Muldner Hütte bezeichnet werden.

Als Lunge und Naef die Beobachtung machten, dass die Bildung der Schwefelsäure

in den Bleikammern nicht stetig verlaufe, wie Hurter in seiner dynamischen Theorie der Schwefelsäurefabrikation (Fischer's Jahrb. 1882, 240) dargestellt hat, sondern dass die Bildung gewissermassen sprungweise geschehe, war diese Wahrnehmung durch die Vorstellung, welche man von den chemischen Vorgängen beim Bleikammerprocesse sich gebildet hatte, nicht erklärbar. Im Jahre 1885 wies Lunge (Fischer's Jahrb. 1885, 212) darauf hin, dass eine der am häufigsten in der Bleikammer stattfindenden Reactionen die Bildung von Nitrosylschwefelsäure aus Schwefligsäure, Salpetrigsäure, Sauerstoff und Wasser, und die Zerlegung derselben in Schwefelsäure und Salpetrigsäure durch Zu-

tritt eines weiteren Mol. Wasserdampf sein müsse:



(Vgl. d. Z. 1889, 265 und 385). Schertel hat dann in einer kurzen Mittheilung (d. Z. 1889, 268) dargelegt, dass diese Reaction es sei, welcher die Verzögerung und der theilweise Stillstand im Fortgange der Schwefelsäurebildung zugeschrieben werden müsse. In der Nitrosylschwefelsäure bleibt die Salpetrigsäure so lange gebunden und demnach unfähig, anderen Molecülen Schwefligsäure Sauerstoff zuzuführen, bis sie durch Zusammentreffen mit Wasser aus der Verbindung losgelöst wird. In der zweiten Hälfte der Kammer ist der Zuschlag von Wasserdampf bereits abgestellt oder doch sehr beschränkt und der vorher überschüssig zugeführte Dampf ist nur wenig wirkungsfähig, weil seine Spannung in Gegenwart der Schwefelsäure bedeutend herabgedrückt ist. Deshalb muss der Schwefelsäurebildungsprocess im Fortschreiten aufgehalten werden. In dem Nebel, welcher die zweite Kammerhälfte erfüllt, werden neben unzersetzter Nitrosylschwefelsäure Molecülgruppen von Schwefelsäure vorhanden sein, welche mehr Wasser gebunden haben, als der Kammersäure entspricht. Beim Durchgange durch die enge Verbindungsröhre der beiden Kammern trifft Nitrosylschwefelsäure mit solchen Theilchen stark gewässerter Schwefelsäure zusammen, die Salpetrigsäure wird abgespalten und der Process vermag wieder aufzuleben, bis ein neuer Beharrungszustand in der 2. Kammer sich einstellt. Werden dem Durchgange der Gase durch die Kammer Hindernisse in den Weg gestellt, so schlägt sich auf denselben mit Wasser beladene Schwefelsäure nieder und die Umwandlung der Nitrosylschwefelsäure geht an der Oberfläche reichlich von Statten.

Der günstige Einfluss einer vermehrten Dampfzufuhr, also einer höheren Dampfspannung in der Bleikammer auf die Beschleunigung der Reaction ist bekannt. Doch wurde mit Rücksicht auf die eben entwickelten Anschauungen an dem 5. System der Muldner Hütten ein besonderer Versuch angestellt. Es wurden aus dem Verbindungsrohr der 1. und 2. Kammer mehrere Stunden Gase durch Absorptionsröhren mit Natronlauge gesaugt und der Gehalt an Schwefligsäure bestimmt. Dann wurde der zweiten Hälfte der 1. Kammer Wasserdampf zugeführt und nochmals mehrere Stunden lang Gase entnommen. Die Vereinigung war an jenem

Tage nicht günstig, weil die Gase arm an Sauerstoff waren; es wurden in der ersten Kammer nur 62,3 Proc. der eintretenden Schwefligsäure in Schwefelsäure übergeführt. In Folge der verstärkten Dampfzufuhr verschwanden aber 75,4 Proc. Schwefligsäure aus den Gasen.

Dass in der Atmosphäre einer normal arbeitenden Bleikammer Nitrosylschwefelsäure längere Zeit bestehen kann, wird durch eine Beobachtung erwiesen, welche Hübner in Halsbrücke gemacht hat. Derselbe hat die aus der ersten Kammer eines Systemes austretenden Gase durch eine Bleiröhre geführt, welche unter der zweiten Kammer entlang und wieder zurück zum Anfange derselben Kammer ging. Die Röhre war mit Koks gefüllt und wurde mehrere Wochen vom Gasstrom durchstrichen. Als die Röhre ausgeschaltet und geöffnet wurde, sassen auf den Koksstücken an der dem Gasstrom zugekehrten Seite lange, gut gebildete Krystalle von Nitrosylschwefelsäure (Bleikammerkrystalle). Die Säure, welche während der ganzen Versuchszeit aus dem Bleikanale auslief, hatte stets einen Gehalt von 47 bis 48° B., war also schwächer, als Kammersäure zu sein pflegt.

Immerhin mag es noch nicht geboten erscheinen, die directe Oxydation der Schwefligsäure durch salpetrigsaures Gas bei Gegenwart von Wasserdampf ohne Zwischenstufe gänzlich aus den Bleikammern zu verbannen. In der That soll auch nicht geleugnet werden, dass dieser Vorgang noch eine bedeutende Rolle besonders im vorderen Theile der ersten Kammer spielen kann, wie auch Lunge einräumt. Die Existenz des Stickoxygases in den Kammern, des Reductionsproductes der Salpetrigsäure, scheint dies zu beweisen. Nur kann dagegen eingewendet werden, dass dieses Stickoxydgas theilweise aus einer Reaction in den Absorptionsröhren hervorgegangen sein kann, und dass nach einem Versuch von Ramsay und Cundall (Ber. deutsch. G. 18, 601c) die Existenz gasförmiger Salpetrigsäure kaum mehr angenommen werden darf. Wenn in einer normal arbeitenden Bleikammer Nitrosylschwefelsäure sich bilden und längere Zeit bestehen kann, so wird man zugeben müssen, dass die Eigenschaften dieser Verbindung bedeutungsvoll für den Kammerprocess sind. Wenn in der zweiten Hälfte einer ersten Kammer noch 2 bis 3 Volumproc. Schwefligsäure vorhanden sind neben 0,15 bis 0,2 Volumproc. nitroser Gase, welchen die Umwandlung der Schwefligsäure in Schwefelsäure obliegt, so muss die Existenz einer Verbindung, welche wenigstens einen Theil der nitrosen Gase an der Er-

füllung ihrer Aufgabe verhindert, von grossem Einflusse auf den Fortgang des Processes sein. Sorel (d. Z. 1889, 265) stellte fest, dass die Temperatur der Kammer von den Wänden nach der Mitte zu sehr beträchtlich zunehme. Nicht die Mischung stärker gewässerter Molecüle mit Theilchen von Nitrosylschwefelsäure bedingt in der Kammer die Abspaltung von Salpetrigsäure, denn die Dampfspannung ist durch einen Querschnitt der Kammer hindurch, trotz der in demselben herrschenden verschiedenen Temperaturen, die gleiche — sondern die Condensation von Wasserdampf auf die nitrose Säure in den kühleren Schichten. Das Fortschreiten der Gase geschieht nach Abraham in einer

Eintretende Gase	1. Kammer		
	1	2	3
25°	64°	62°	62°

rechts und einer links gewundenen Schraube, weil an den Wänden der Kammer sich abkühlende Gase herabsinken und in Folge

Probestelle	Eintretende Gase
SO ₂	9,9
O	7,9
SO ₂ verschwunden	

stärkerer Erwärmung am Boden und nach der Mitte zu im Innern der Kammer wieder

Eintretende Gase	1. Kammer		
	1	2	3
22°	64°	63°	62°

Gehalt der Gase:

Probestelle	Eintretende Gase
SO ₂	6,86
O	9,28
SO ₂ verschwunden Proc.	

aufsteigen. Bei gleicher Dampfspannung wird der Säurenebel nach der Mitte zu wasserärmer sein und deshalb reicher an gebundener Salpetrigsäure; erleidet er oben und an den Wänden Abkühlung, so nimmt er der niedrigeren Temperatur entsprechend Wasserdampf auf und gibt Salpetrigsäure frei. Raschere Abkühlung wird nach Sorel die Verzögerung des Kammerprocesses aufheben.

Beobachtet man die Temperaturen an einer Kammer, in welcher der Process bald zum Stillstande gelangt ist, so findet man in der That, dass auch die Temperaturen längs derselben sehr gleichmässig sind. An dem 5. Systeme der Muldner Hütte waren an der ersten Kammer drei Thermometer angebracht, das eine am Ende des ersten

Viertels der Kammerlänge, das zweite etwa in der Mitte, das dritte am Ende des zweiten Drittels der Kammer. Ein viertes Thermometer war in die Verbindungsrohre der 1. und 2. Kammer eingesenkt, ein fünftes in der ersten Hälfte der 2. Kammer. Der Schwefligsäuregehalt der Gase wurde untersucht an den ersten vier Stationen, an welchen früher (Tab. VI) Proben genommen waren. Die Kammern der Freiburger Systeme nehmen, obwohl die Gase kühl eintreten, rasch eine hohe Temperatur an, weil mit verhältnissmässig grossem Vorrath von Salpetersäure gearbeitet wird. Am 28. Juni d. J. wurden an dem genannten Systeme folgende Temperaturen beobachtet:

Den Verlauf des Processes zeigen folgende Zahlen (die Gasvolumina sind auf 100 Vol. Stickstoff berechnet):

1. Kammer		Verbindungsrohr	2. Kammer
1	2		
?	4,2	4,1	1,46
	5,0	5,1	3,15
	57,6	58,6	85,3

Ein gleicher Versuch vom 4. Juli ergab folgendes Resultat:

1. Kammer		Verbindungsrohr	2. Kammer
1	2		
3,0	2,9	2,8	1,1
8,2	8,0	7,7	7,2
56,3	57,8	59,2	83,4

Ähnliches ist an dem Systeme B der Halsbrückner Hütte, in dessen erster Kammer der Process so bald zum Stillstande kommt, zu beobachten.

Um einen Anhalt zu gewinnen, ob die Errichtung kleinerer Kammern statt der jetzt üblichen grossen eine bessere Ausnützung des Kammerraumes gestatte, hat Hübner, die 1. Kammer des 5. Systemes durch zwei Bleiwände in drei Kammern abgetheilt. Die Gase mussten jede Abtheilung diagonal von unten nach oben oder oben nach unten durchstreichen. Diese Veränderung der Kammer hatte sogleich eine auffällige Veränderung in der Temperaturvertheilung im Systeme zur Folge. Die beobachteten Temperaturen waren

	Eintretende Gase	1. Kammer			1.-2. Kammer	2. Kammer	3. Kammer
		a	b	c			
18. September 1889	3°	56°	68°	59°	59°	45°	29°
7. October 1889	17°	58°	72°	60°	64°	46°	23°

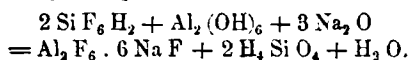
(Die unter a, b und c verzeichneten Temperaturen entsprechen je einer Abtheilung der 1. Kammer.)

Durch die Theilung der Kammer war das ruhige Vorschreiten der Gase gestört. Die Temperatur der zweiten Kammerabtheilung ist so viel höher nicht nur in Folge der fortgeschrittenen Oxydation der Schwefelsäure, sondern auch, weil die an der Wand abgekühlten Gase der ersten Abtheilung mit den heisseren von Innen sich gemischt haben. Vom Ende jeder der drei Abtheilungen wurden Gasproben genommen und untersucht. Es ergab sich für den Fortgang des Processes folgendes Bild (Proc.):

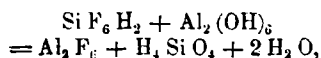
18. Sept. 1889	SO ₂ verschwunden
27. - - -	- - -
7. Oct. - - -	- - -

Das System war mit dieser Einrichtung 12 Wochen im Betriebe; die tägliche Production in dieser Zeit betrug 54,0 hk, während es i. J. 1888 eine durchschnittliche Production von nur 47,5 hk aufzuweisen hatte. Aber der Salpetersäureverlust war auf 2,73 Proc. gestiegen, während er i. J. 1888 nur 1,69 Proc. betrug. Die Ursache lag darin, dass sich die Kammersäure der ersten Abtheilung mit Salpetrigsäure zu stark belud. Mit Hinsicht auf die Steigerung der Production hätte das Ergebniss befriedigen können. Aber auch gegenüber der Production, welche Tab. VI zeigt, ist die Steigerung erheblich.

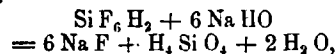
Zur Nutzbarmachung des beim Aufschliessen fluorhaltiger Phosphate auftretenden Fluorsiliciums werden nach Angabe der Silesia (D.R.P. No. 53045) die beim Aufschliessen der Phosphate entweichenden Gase durch Vorlagen geleitet, in welchen sie sich verdichten. Es bildet sich eine, Kieselfluorwasserstoff enthaltende Kieselsäure, welche mit Wasser behandelt wird. Man erhält hierdurch eine Lösung von Kieselfluorwasserstoff, welche von der Kieselsäure durch eines der bekannten Hilfsmittel (Decantiren, Filterpressen aus Holz o. dgl.) getrennt wird. Die erhaltene Lösung der Kieselfluorwasserstoffsäure, welche am besten in einer Stärke von 12 bis 15 Volumproc. zur Anwendung kommt, wird mit Thonerdehydrat und kohlensauen oder ätzenden Alkalien in einer der folgenden Gleichung entsprechenden Weise behandelt:



Zersetzt man Kieselfluorwasserstoffsäure mit Thonerdehydrat nach der Formel:



so scheidet sich die Kieselsäure gallertartig aus und die Lösung enthält Fluoraluminium. Zersetzt man Kieselfluorwasserstoffsäure durch Alkalicarbonat oder -Hydrat nach der Formel:



so scheidet sich ebenfalls gallertartige Kieselsäure aus und die Lösung enthält Alkalifluorid. Mischt man nun beide Flüssigkeiten (mit oder ohne die abgeschiedene Kieselsäure) zusammen, oder zersetzt man

1. Kammer			2. Kammer
1	2	3	
65,6	80,0	81,0	?
?	75,0	81,5	97,9
53,0	78,7	89,5	99,0

zunächst die Hälfte der Kieselfluorwasserstoffsäure mit dem Thonerdehydrat und setzt dann das Alkali hinzu, so gibt die nun entstandene Verbindung an Wasser kein Fluoraluminium oder Fluoralkali mehr ab. Beide haben sich also zu einem in Wasser nicht löslichen Aluminiumalkalifluorid verbunden. Das erhaltene Product lässt sich vortheilhaft bei der Fabrikation von Milch- und Emailleglas oder Emaille verwenden.

Zur Herstellung von Chlor werden nach P. de Wilde und A. Reyckler (D.R.P. No. 53749) nahezu äquivalente Mengen von Manganchlorür, Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat in ihrem Krystallisationswasser zusammengeschmolzen, getrocknet und im Muffelofen an der Luft auf Rothglut erhitzt. Die rückständige schwarze Masse besteht aus einem fast chlorfreien Gemenge von Magnesiumsulfat und Magnesiummanganit ($\text{Mn}_3\text{Mg}_3\text{O}_8$). Dieses Gemenge von ausgezeichnet fester poröser Beschaffenheit kommt, in nussgrosse Stücke zerschlagen, in einen mit Eisenblech umgebenen thönernen Cylinder. Dieser kann mittels directer oder auch mittels Regenerativfeuerung auf die erwünschte Temperatur gebracht werden und steht oben mit zwei eisernen Röhrensystemen in Verbindung, von denen das eine, welches das Salzsäuregas zuführt, in einem besonderen Ofen erwärmt wird, das andere, welches zum Erhitzen der Luft dient, im Innern des Ofens aufgestellt ist, durch welchen der Reactionscylinder selbst auf die erwünschte Temperatur gebracht wird. Eine dritte Öffnung am entgegengesetzten Ende des Cylinders trägt eine Röhre, durch welche die chlorführenden Gase aus dem Apparat entweichen. Alle diejenigen Apparate, welche in der Hochofenindustrie zum Erhitzen der Luft dienen, können hier ebenfalls zum Vorwärmen der

dem Reactionscylinder zustreichenden Gase benutzt werden. Das Verfahren besteht nun hierin, dass man das Gemenge von Magnesiumsulfat und Magnesiämanganit, welches sich im Cylinder befindet, bei hoher Temperatur der abwechselnden oder gleichzeitigen Einwirkung von Salzsäure und Luft (bez. concentrirterem Sauerstoff) unterwirft. Das concentrirte Salzsäuregas wirkt am besten bei etwa 450°. Das entweichende Gasgemenge besteht aus Salzsäure, Wasserdampf und Chlor (50 Vol.-Proc.). Findet die Reaction bei dunkler Rothglut statt, so wird auch eine gewisse Menge Sauerstoff entwickelt. Von der verbrauchten Salzsäure werden 80 bis 90 Proc. zur Chlor- und Chlorürbildung benutzt, die übrigen 10 bis 20 Proc. als Salzsäure wiedergewonnen. Man kann die Einwirkung der Salzsäure bis zum Äussersten treiben, ohne dass selbst bei heller Rothglut irgend welche Gefahr des Schmelzens für die Reaktionsmasse zu befürchten wäre. Zweckmässig aber unterbricht man den Salzsäurestrom, sobald die Chlorbildung nachlässt, die austretenden Gase also nur noch 25 bis 30 Vol. Chlor enthalten.

Die Einwirkung der Luft bez. des concentrirteren Sauerstoffes auf die von der Salzsäure veränderte Reaktionsmasse geschieht am besten bei einer etwas höheren, zwischen anfangender und dunkler Rothglut liegenden Temperatur und liefert ein chlorreiches Gasgemenge mit durchschnittlich 18 bis 20 Vol.-Proc. Chlor. Bei anfangender Lufteinwirkung und etwas hellerer Rothglut lässt sich der Chlorgehalt bis auf 25 Vol. steigern. Lässt auch hier nach längerer Einwirkung die Chlorproduction ab, so ist es Zeit, von Neuem den regenerirten Manganit mit gasförmiger Salzsäure zu behandeln. Die erhaltenen Gase werden, wie beim Deaconprocess, gewaschen, getrocknet und zu verschiedenen industriellen Zwecken, hauptsächlich zur Bereitung von Chlorkalk, benutzt.

Ununterbrochen lässt sich das Verfahren ausführen, wenn man heisse Luft bez. concentrirteren Sauerstoff und Salzsäuregas zusammen auf das poröse Gemenge von Magnesiumsulfat mit schon mehr oder weniger gechlortem Magnesiämanganit streichen lässt. Es geschieht dies am besten bei dunkler oder anfangender Rothglut. Der Chlorgehalt der entweichenden Gase bleibt dabei hoch genug, wenigstens wenn ein richtiges Verhältniss zwischen den eintretenden Gasen festgehalten wird. Die Ausnutzung (der Umwandlungsprocess) der Salzsäure ist aber weniger befriedigend.

Organische Verbindungen.

Gewinnung von Phenolen und Kresolen aus Holztheer und Kohlentheer. Nach P. Riehm (D.R.P. No. 53307) werden die Rohphenole heiss mit so viel Barythydrat und Wasser zusammengebracht, als zur Neutralisation der Phenole nöthig ist, d. h. bis das Gemisch nicht mehr nach Phenolkörpern riecht. Hierbei gehen die Phenolkörper in Form von Barytsalzen in Lösung, während sich alle fremden Beimengungen des Phenolgemisches absetzen. Öle können durch Auskochen entfernt werden, oder auch, wenn sie in grösserer Menge vorhanden, abgezogen werden. Das Barytsalz des Phenols löst sich in 40 Proc. seines Gewichts an Wasser von 100°, das Salz des Orthokresols erfordert zur Lösung 150 Proc., das des Parakresols 325 Proc. Wasser von 100°. Das in siedendem Wasser sehr leicht lösliche Metakresolsalz bildet beim Eindampfen schliesslich eine schmierige Masse, die nicht krystallisirt.

Die Lösung wird eingedampft und zur Krystallisation gebracht. Hierbei krystallisiren die Barytsalze des Phenols, sowie des Ortho- und Parakresols aus, während das Barytsalz des Metakresols in Lösung bleibt. Die Krystallmasse wird abgepresst und durch Umkrystallisation aus Wasser gereinigt. Da die Barytsalze des Phenols, des Ortho- und des Parakresols verschiedene Löslichkeit in Wasser besitzen, so können dieselben durch fractionirte Lösung der Krystallmasse getrennt werden, worauf man dann die einzelnen Phenole aus ihren Barytsalzen durch Salzsäure abscheidet.

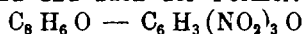
Man setzt zu der zuvor gepulverten Krystallmasse behufs Gewinnung des Phenolsalzes halb so viel Wasser, als man dem Gewichte nach Phenolsalz in dem Salzgemenge erwartet. Der Brei wird erhitzt und siedendheiss filtrirt. Das Filtrat enthält der Hauptmenge nach Phenolbaryt. Der verbleibende Rückstand wird nun mit dem 1,5fachen Gewicht siedenden Wassers behandelt, als man Orthokresol vermuthet und ebenfalls heiss filtrirt. Das Filtrat enthält Orthokresolbaryt. Den Rückstand nimmt man mit dem 3,5fachen Gewicht siedenden Wassers auf und filtrirt wieder heiss. Das Filtrat liefert Parakresol.

Die Abscheidung und Trennung der Phenolkörper aus dem Kreosot kann auch erfolgen durch allmähliche partielle Neutralisation mittels heisser Barytlösung und Krystallisation der heissen Salzlösung nach jedesmaligem Barytzusatz. Hierbei wird zunächst das Phenol, dann das Orthokresol

und schliesslich das Parakresol in Form des Barytsalzes ausgeschieden, während das Metakresol in Lösung bleibt. Man gibt zunächst so viel Barythydrat zu, als man Phenol vermuthet, und eine gleiche Gewichtsmenge Wasser, erhitzt zum Sieden und trennt heiss. Die heisse Salzlösung krystallisirt beim Erkalten Phenolbaryt aus. Die rückständigen Phenole werden nun mit so viel Barythydrat versetzt, als man Orthokresol darin vermuthet, worauf man mit der dreifachen Menge Wasser zum Sieden erhitzt und heiss trennt. Die heisse Lösung liefert beim Erkalten Orthokresolbaryt. Den Rest der Phenole versetzt man mit etwa dem gleichen Gewicht Barythydrat und mit der achtfachen Wassermenge und trennt heiss vom Rückstande. Die Lösung liefert beim Erkalten Parakresolbaryt.

Bei der Destillation von Colophonium im Vacuum erhält man nach C. A. Bischoff und O. Nastvogel (Ber. deutsch. G. 1890 S. 1919) den Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{58}$, Colophen genannt und Isosylvin-säure, $C_{30}H_{32}O_2$. Die bei der gewöhnlichen Destillation unter Luftdruck erhaltenen Stoffe sind Producte sehr weit gegangener Zersetzung.

Cumaron ist nach Angabe der Chemischen Fabriks-Actiengesellschaft (D. R. P. No. 53 792) in dem Schwerbenzol (Solvent-Naphta), und zwar vorzugsweise in den zwischen 160 bis 180° siedenden Antheilen desselben vorhanden und findet sich in diesen vermisch mit gewissen methylyrten Benzolen, besonders den Cumolen. Zur Abscheidung des Cumarons genügt es, das genannte Rohmaterial zunächst gut zu fractioniren und daraus eine von 165 bis 175° siedende Fraction abzuschneiden, in welcher die vorhandene Menge Cumaron mittels Bromtitrirung oder auf andere bekannte Weise bestimmt wird. Man löst dann in dieser Fraction so viel Pikrinsäure warm auf, wie zur Bildung von Cumaronpikrat genügt, lässt erkalten und trennt die ausgeschiedenen Krystalle, welche das Cumaronpikrat sind und nach der Formel:



zusammengesetzt sind, auf irgend eine Weise von der Mutterlauge. Man trocknet und zerlegt sie in einem passenden Destillationsgefäss durch Einleiten von Wasserdampf für sich oder unter Zusatz von verdünnten Alkalien, Ammoniak o. dgl. Hierbei geht Cumaron über, während die Pikrinsäure bez. das dem angewendeten Alkali entsprechende Salz derselben zu erneutem Gebrauche zurückbleibt.

Das Cumaron dient zur synthetischen Darstellung von Chrysen und ähnlichen Kohlenwasserstoffen (s. Ber. deutsch. G. 23 S. 84) sowie zur Gewinnung einer schellackartigen Substanz, des Paracumarons, von gleicher Zusammensetzung wie das Cumaron, welches letztere auf Zusatz von concentrirten Mineralsäuren in das Paracumaron umgewandelt wird. Dieses dient für sich oder in seinen Auflösungen zu wasserdichtem Überzug von Holz, Papier o. dgl. Zur Gewinnung des Paracumarons bedarf es nicht erst der Reindarstellung des Cumarons aus dem Pikrat, sondern es genügt, die cumaronhaltige Schwerbenzolfraction von etwa 160 bis 180° siedend mit 10 Proc. oder mehr concentrirter Schwefelsäure (oder einer anderen Mineralsäure) tüchtig durchzuschütteln. Die nach kurzer Ruhe über der Säure sich absetzende Flüssigkeit wird durch Waschen mit Wasser und Alkali entsäuert und dann abdestillirt. Was zurückbleibt, ist das Paracumaron, das man in Form eines mehr oder weniger gefärbten, durchscheinenden Harzes von muschligem Bruch erhält.

Zur Herstellung von Methylphenacetin behandeln die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. (D. R. P. No. 53 753) Natrium-p-acetphenetidin mit Methylhaloiden.

Zur Darstellung von Diamidodiphenylmethan erhitzen die Farhwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 53 937) Anhydroformaldehydanilin mit salzsaurem Anilin und Anilin.

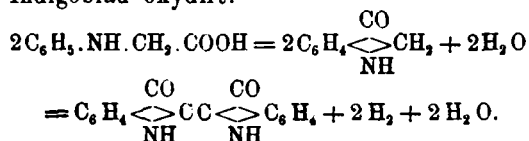
Terpentinölersatz. L. Reisberger (D. R. P. Nr. 53 936) mischt 2 Th. Petroleum und 1 Th. ätherisches Kampheröl und filtrirt.

Farbstoffe.

Indigosynthese. Nach L. Lederer (J. pr. Chem. 42 S. 383) werden 2 g Anilidoessigsäure unter Umrühren in die 4- bis 5fache Menge geschmolzenen Ätznatrons eingetragen. Die Schmelze, welche Anfangs nur schwache Gelbfärbung zeigt, wird so lange erwärmt, bis die Farbe in reines Orange übergeht. Die Reaktionsmasse wird nun in viel Wasser gelöst, wobei sich der Indigo sofort in reinem Zustande abscheidet.

Pseudindoxyl oder Indoxyl, deren Bildung bei dieser Reaction zu erwarten war, zu erhalten, gelang nicht. Intermediär gebildetes Pseudindoxyl wird wahrscheinlich durch die verhältnissmässig hohe Tempe-

ratur des geschmolzenen Alkalis gleich zu Indigoblau oxydirt:



Für directe Bildung von Indigoblau beim Schmelzen von Phenylglycin mit Ätznatron spricht der Umstand, dass eine der Schmelze entnommene Probe beim Lösen in verdünnter Schwefelsäure sofort Indigo abscheidet.

Indigosynthese. Zimmtsäureäthyläther liess sich nach Angabe der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning (D.R.P. No. 53 671) bis jetzt nur durch Ätherificirung der Zimmtsäure gewinnen. Es ist gelungen, denselben aus Benzaldehyd direct, ohne Isolirung der Zimmtsäure, darzustellen, indem man auf Essigäther, in welchem metallisches Natrium suspendirt war, Benzaldehyd einwirken liess. Die Reaction verläuft leicht und glatt, und es erscheint bei dem geringen Verbrauch von Natrium dieses Verfahren zur Darstellung von Zimmtsäureäthyläther billiger als jedes bisher bekannte. Da die Darstellung der Nitrozimmtsäure am besten durch Nitrirung des Äthyläthers der Zimmtsäure, nicht der Zimmtsäure selber, geschieht, so bietet dieses neue Verfahren eine wesentliche Vereinfachung der Synthese der o-Nitrophenylpropionsäure bez. des Indigos.

Zu alkoholfreiem Essigäther (etwa 5 bis 6 Mol.), in Eiswasser gekühlt, fügt man fein geschnittenes Natrium (1 At.). Alsdann lässt man Benzaldehyd allmählich hinzufliessen, so dass die Reaction nie zu lebhaft wird. Wenn alles metallische Natrium verschwunden ist, wird eine dem Natrium entsprechende Menge Essigsäure zugesetzt. Durch Verdünnen mit Wasser scheidet man hierauf den Äther aus, trennt die ölige Schicht ab, trocknet mit Chlorcalcium, destillirt den Essigäther aus dem Wasserbade ab und rectificirt den Äther, welcher (bei etwa 260 bis 275°) übergeht.

Patent-Anspruch: Vorfahren zur Darstellung von Zimmtsäureäthyläther, darin bestehend, dass man Benzaldehyd auf Essigäther in Gegenwart von metallischem Natrium einwirken lässt.

Tetramethylbenzidinfarbstoffe. H. v. Perger und F. Ulzer (Mitth. techn. Gew. 1890 S. 34) erhitzten 25 g Dimethylanilin mit 85 g Schwefelsäure, welche 4 Proc. Anhydrid im Überschusse enthielt, durch 8 Stunden bei 210°. Nach dem Eingiessen

der Reactionsmasse in Wasser, Neutralisiren mit Ätznatron und Abblasen des unveränderten Dimethylanilins wurde das Chlorhydrat der Base dargestellt und die wässrige Lösung desselben mit Knochenkohle bis zur Entfärbung gekocht; aus der Lösung liess sich die Base durch Ammoniak so rein ausscheiden, dass ein einmaliges Krystallisiren genügte, um dieselbe zu weiteren Versuchen benützen zu können. Zur Nitrirung wurden auf 1 Mol. der Base, welche in der stöchiometrischen Menge Salzsäure (2 Mol.) gelöst worden war, in 75facher Verdünnung noch 2 Mol. Salzsäure zugesetzt und unter stetem Rühren die berechnete Menge einer 1proc. Nitritlösung zutropfen gelassen. In die Lösung wurde ein Luftstrom eingeblasen und die entstandene Fällung filtrirt und gewaschen. Die Rohausbeute betrug 80 Proc. der berechneten Menge; das Product zeigte einen Schmelzpunkt von 140°. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gelang es, die bei 188 bis 189° schmelzende Nitroverbindung zu gewinnen, deren Ausbeute als eine verhältnissmässig geringe bezeichnet werden muss.

Aus dem Dinitrotetramethylbenzidin wurde die entsprechende Diamidoverbindung erzeugt. Die orangen Krystalle wurden in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Zinnspänen erwärmt, bis Entfärbung eintrat. Durch Schwefelwasserstoff wurde das Zinn, und aus den durch Eindampfen concentrirten Lösungen mit Ammoniak die Base gefällt. Diese Verbindung sieht im Äusseren dem Tetramethylbenzidin sehr ähnlich; die Base krystallisirt aus Alkohol in schönen Blättchen, ihr Schmelzpunkt entspricht dem von W. Michler und H. Pattinson angegebenen (168°). Die Ausbeute aus dem Nitroderivat ist nahezu die theoretische. Aus der Base wurde nun in bekannter Weise durch Behandlung mit der stöchiometrischen Menge von Natriumnitrit in salzsaurer Lösung das Tetrazotetramethyldiamidodiphenyl erzeugt und letzteres mit verschiedenen Verbindungen zu Farbstoffen zu kuppeln versucht. Zu dem Zwecke wurde die Lösung der Tetrazoverbindung in die alkalisch gemachte Lösung der berechneten Menge der Naphtol- oder Naphtylaminsulfonsäure unter Rühren einfliessen gelassen. Die erhaltenen Farbstoffe erscheinen wenig werthvoll.

Herstellung rother, Baumwolle direct färbender Farbstoffe aus Diamidophenyltolyl von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D.R.P. No. 53 986).

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung rother, die Baumwolle direct färbender Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man in den durch die Patente No. 28 753, 35 615, 39 096, 41 095, 41 362, 43 125, 41 761, 42 021, 42 771 und 43 169 geschützten Verfahren dasjenige Diamidophenyltolyl, welches sich nach dem Verfahren des Patentes No. 52 839 herstellen lässt, an die Stelle der in jenen Patenten genannten Basen Benzidin, Tolidin und Diamidodixyl setzt und 1 Mol. der aus dem Diamidophenyltolyl dargestellten Tetraverbindung combinirt mit:

1. 2 Mol. Naphtionsäure,
2. 1 Mol. Naphtylamin-disulfosäure (Patent No. 40 571) + 1 Mol. Naphtionsäure,
3. 1 Mol. β -Naphtylamin-disulfosäure R + 1 Mol. β -Naphtylamin- β -monosulfosäure (Brönner),
4. 1 Mol. Naphtionsäure + 1 Mol. α -Naphtol-sulfosäure (Nevile & Winter),
5. 2 Mol. β -Naphtylamin-monosulfosäure (Brönner),
6. 2 Mol. Äthyl- β -naphtyl- δ -monosulfosäure,
7. 2 Mol. α -Naphtylamin- α -sulfosäure (Laurant),
8. 2 Mol. β -Naphtylamin- γ -sulfosäure (Dahl),
9. 2 Mol. α -Naphtylamin- δ -disulfosäure (Patent No. 40 571),
10. 2 Mol. β -Naphtylamin-disulfosäure R,
11. 1 Mol. Naphtionsäure + 1 Mol. β -Naphtylamin- β -sulfosäure (Brönner),
12. 1 Mol. β -Naphtionsäure + 1 Mol. β -Naphtylamin- δ -monosulfosäure,
13. 1 Mol. β -Naphtylamin- δ -monosulfosäure + 1 Mol. β -Naphtylamin- δ -monosulfosäure,
14. 1 Mol. β -Naphtylamin-disulfosäure R + 1 Mol. β -Naphtylamin,
15. 1 Mol. β -Naphtylamin-disulfosäure R + 1 Mol. Naphtionsäure,
16. 1 Mol. α -Naphtylamin- δ -disulfosäure + 1 Mol. β -Naphtylamin,
17. 1 Mol. α -Naphtylamin- δ -disulfosäure + 1 Mol. α -Naphtylamin,
18. 2 Mol. β -Naphtylamin- δ -monosulfosäure,
19. 1 Mol. Naphtylamin- δ -monosulfosäure + 1 Mol. Äthyl- β -naphtylamin- δ -monosulfosäure.

Mononitrosodioxynaphtalin. Nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (D.R.P. No. 53 915) lässt sich das aus der β -Naphtol- α -monosulfosäure des Patentes No. 18 027 durch Verschmelzen mit caustischem Alkali zu erhaltende Dioxynaphtalin in eine Mononitrosoverbindung überführen, welche, mit Metallsalzen gedruckt oder gefärbt, echte Lacke bildet. 2,5 k des β - α -Dioxynaphtalins werden in der Kälte in Natronlauge gelöst, mit 1,2 k Natriumnitrit versetzt und die klare Lösung mit Essigsäure schwach angesäuert. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Mononitrosoverbindung als ein röthlicher Niederschlag ab. Dieselbe ist in concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter, in Alkalien mit rother Farbe löslich und fällt aus ersterer

Lösung auf Zusatz von Wasser, aus letzterer auf Zusatz von Säure wieder aus. Mit Chrom oder Eisensalzen auf Baumwolle aufgedruckt, bildet sie intensive schwarze Lacke, die echt gegen Luft, Licht und Wäsche sind; mit Metallsalzen vorgebeizte Wolle wird dagegen tief dunkelbraun gefärbt.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung einer Mononitrosoverbindung des durch Verschmelzen der β -Naphtol- α -monosulfosäure des Patentes No. 18 027 zu erhaltenden β - α -Dioxynaphtalins durch Behandlung desselben mit 1 Mol. oder mehr eines salpetrigsauren Salzes in Gegenwart einer Säure.

Zur Darstellung eines blauvioletten substantiven Azofarbstoffes aus 1-8-Dioxynaphtalin werden von der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. No. 53 499) 6 k o-Dianisidin in 100 k Wasser unter Zusatz von 22 k Salzsäure (25 Proc. HCl) heiss gelöst; nach dem Abkühlen gibt man 50 k Eis hinzu und diazotirt durch Hinzufügen von 3,5 k Natriumnitrit, gelöst in 10 k Wasser. Die Disazoverbindung lässt man in eine zuvor mit Essigsäure angesäuerte Lösung von 8 k 1-8-Dioxynaphtalin in 2 k Ätznatron und 50 hl Wasser, welcher 20 k krystallisirtes, essigsäures Natron zugefügt wurden, eintreten. Nach 2stündigem Rühren wird der entstandene blaue Niederschlag auf einem Filter gesammelt, gepresst und getrocknet. Der erhaltene Farbstoff löst sich schwer in heisser Sodalösung, in verdünnter Natronlauge dagegen leicht mit violetter Farbe; er färbt ungebeizte Baumwolle in stark alkalischem Bade blauviolett.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung eines blauvioletten substantiven Azofarbstoffes durch Combination von 1 Mol. der Disazoverbindung des o-Dianisidins mit 2 Mol. 1. 8-Dioxynaphtalin.

Gelben Farbstoff erhält man nach J. R. Geigy & Co. (D. R. P. No. 53 666) durch Einwirkung von Ammoniak auf die Diazoverbindung des Primulins.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung eines gelben, ungebeizte Baumwolle färbenden Farbstoffes durch Behandlung der Diazoverbindung des Primulins mit Ammoniak.

Darstellung gelber bis orangerother, basischer Farbstoffe von A. Feer (D.R.P. No. 53 614).

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung gelber bis orangerother Farbstoffe durch Einwirkung von Schwefel auf Tetramethyldiamidodiphenylmethan bei Gegenwart von Ammoniak oder primärer, aromatischer Amine, wie Anilin, Para- oder Orthotolidin und Xylidin.

Dimethoxylphtaleine untersuchte O. Ostersetzer (Mitth. techn. Gew. 1890 S. 59). Das durch Behandeln von Dimethoxylfluorescein mit rauchender Salpetersäure erhaltene Tetranitrodimethoxylfluorescein färbt thierische Fasern gelbroth. Tetra-bromdimethoxylfluoresceinkalium ist dem gewöhnlichen Eosin sehr ähnlich.

Die Herstellung blauer Azofarbstoffe aus Tetrazodiphenoläthern und Dioxynaphtalinmonosulfosäuren wurde von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. (D.R.P. No. 53 567) verbessert.

Patent-Anspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes No. 38 802 und 40 571 zur Darstellung blauer, direct färbender Farbstoffe, darin bestehend, dass man Tetrazodiphenolmethyl- oder -äthyläther auf die durch Verschmelzen der β -Naphtholdisulfosäuren R und G des Patentes No. 3229 zu erhaltende Dioxynaphtalinmonosulfosäure R und G einwirken lässt.

Wasserlösliche indulinartige Farbstoffe von ausserordentlichem Färbevermögen erhalten dieselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 53 198) aus p-Phenylendiamin und Azobenzol.

Patent-Anspruch: Neuerung an dem durch Anspruch 1 des Patentes No. 36 899 ausgedrückten Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher, indulinartiger Farbstoffe, darin bestehend, dass man statt der dort genannten Amidoazoverbindungen Azobenzol bez. Azotoluol auf p-Phenylendiamin in Gegenwart von etwas salzsaurem p-Phenylendiamin, Chlorammonium oder Oxalsäure bei 150 bis 200° einwirken lässt.

Wasserlöslicher, beizefärbender Baumwollfarbstoff aus Indulin. Nach K. Oehler (D.R.P. No. 53 357) geht das Endproduct der gewöhnlichen Indulinschmelze, das in Wasser nahezu unlösliche, in Spiritus schwer lösliche sogenannte Spritindulin, welches entsteht, wenn man Amidoazobenzol oder Azophenin mit Anilin und salzsaurem Anilin längere Zeit auf höhere Temperatur (bis zu 210°) erhitzt, und dessen Base die Formel $C_{36}H_{27}N_5$ zugeschrieben wird (Ber. deutsch. Ges. 1883, 1102; 1888, 2619), leicht und vollständig in einen wasserlöslichen Farbstoff über, wenn es mit p-Phenylendiamin auf 150 bis 200° erhitzt wird. Irgend ein anderer Zusatz, wie z. B. von Benzoësäure, wie es in dem Patent No. 43 088 und No. 50 819 angegeben, ist bei diesem Ausgangsmaterial nicht nöthig.

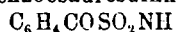
In 25 k geschmolzenes p-Phenylendiamin werden z. B. 20 k Spritindulin eingeführt und die Masse während 4 Stunden auf 175° erhitzt; die erkaltete und zerkleinerte

Schmelze wird in heissem Wasser und so viel Salzsäure, als zu ihrer Neutralisirung erforderlich ist, gelöst und der Farbstoff mit Salz abgeschieden. Er löst sich in jedem Verhältniss in Wasser und färbt tannirte Baumwolle grünstichig blau; durch Behandlung der gefärbten Faser mit chromsauren Salzen wird die Färbung dunkler und widerstandsfähiger.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Herstellung eines wasserlöslichen blauen, auf tannirte Baumwolle färbenden Farbstoffes durch Erhitzen auf 150 bis 200° von p-Phenylendiamin mit demjenigen Spritindulin, welches sich durch länger dauernde Einwirkung von Anilin und salzsaurem Anilin auf Amidoazobenzol oder Azophenin bei 170 bis 210° bildet und dessen Base die Formel $C_{36}H_{27}N_5$ zugeschrieben wird.

Nahrungs- und Genussmittel.

Den Einfluss des Saccharins auf die Verdaulichkeit der Eiweissstoffe durch Magensaft untersuchte A. Stutzer (Landw. Vers. 38 S. 63). Das sog. Saccharin besteht aus Benzoësäuresulfimid,



gemengt mit etwa 40 Proc. Parasulfaminbenzoësäure; nur die erste Verbindung hat die starke Süßkraft. Darnach übt das Saccharin thatsächlich einen störenden Einfluss auf die Wirkung des Magensaftes aus.

Salzfleisch. C. J. de Freytag (Arch. Hyg. 11 S. 60) untersuchte die Einwirkung concentrirter Kochsalzlösungen auf das Leben von Bakterien. Darnach starben ab:

Milzbrandbacillen	nach 2 Stunden
Sporen d. Milzbrandbacillen	noch nicht nach 6 Mon.
Typhoidbacillen	nach stark 5 Mon.
Bacillen d. Schweinerothlaufs	- - - 2 -
Cholera-bacillen	nach 6—8 Stunden
Erysipelstreptococcen	noch nicht nach 2 Mon.
Eiterstaphylococcen	nach stark 5 Mon.
Tuberkelbacillen	noch nicht nach 3 Mon.
Diphtheriebacillen	- - - 3 Woch.

Darnach wird das Fleisch tuberculoser Thiere durch Einsalzen nicht gebessert.

Mehl aus Roggen vom linken Weserufer gilt im Bezirk Minden als weniger backfähig, wie das des rechten Ufers. Nach A. Stood (Landw. Vers. 38 S. 89) ist nun der Gehalt an Stickstoffverbindungen und Dextrin im ersteren Roggen durchweg höher, während Roggen vom rechten Weserufer mehr Dextrose enthält.

Untersuchung von Peptonen. Alph. Denaeyer (Anal. 1890 S. 170) weist darauf hin, dass Pepton und Gelatine in gleicher Weise durch Phosphorwolframsäure gefällt

werden, und dass daher bei Untersuchung von Handelspeptonen meist zu viel Pepton gefunden würde, wenn nach der König'schen Methode gearbeitet würde. Man hat jedoch in dem Kaliumquecksilberjodid ein vorzügliches Reagens, um Albumose, Pepton und Gelatine auseinanderzuhalten. Bei der Untersuchung von Peptonen sei es nöthig: Wasser, Asche, etwaige unlösliche Theile, Gelatine, Albumose, Pepton und gewisse ständige Begleiter der genannten Bestandtheile zu bestimmen. Der Wassergehalt wird durch Trocknen der Probe im Wasserbade, dann bei 100° im Trockenofen gefunden. Schliessliches Verbrennen des Rückstandes ergibt die Asche.

Die unlöslichen Bestandtheile bleiben beim Verdünnen des Peptons mit Wasser zurück; sie werden abfiltrirt, gewaschen und bei 100° getrocknet.

Die Bestimmung der Gelatine beruht auf ihrer Fällbarkeit durch Ammonsulfat; jedoch muss zunächst die Albumose mit Hilfe von Kaliumquecksilberjodidlösung entfernt werden, da diese gleichfalls ausfallen würde. Das beim Fällen der Gelatine mitgerissene Ammonsulfat wird durch Titration mittels Baryumchlorid gefunden. Eine andere Menge Peptonlösung wird gleichfalls mit Ammonsulfat gefällt, wodurch also Gelatine und Albumose niedergeschlagen werden. Das neue bekannte Gewicht der ersteren wird von dem des Niederschlags subtrahirt und somit die Menge der Albumose gefunden. Der Peptongehalt wird folgendermassen ermittelt: Man löst die Probe in Wasser und trocknet die Lösung bei 60° ein, wobei sich die Masse stark aufbläht. Dieselbe wird mit Alkohol ausgezogen, um Kreatin, Kreatinin, Harnstoff, Fleischmilchsäure, Ameisen-, Essig- und Buttersäure zu entfernen. Der Rückstand wird mit wenig Wasser aufgenommen und mit einer Lösung von phosphorwolframs. Natron versetzt; Gelatine, Albumose und Pepton fallen aus, werden abfiltrirt, getrocknet und gewogen. Nach dem Veraschen wird das Gewicht der Asche von dem der Trockensubstanz abgezogen; es bleibt das Gewicht der ausgefällten peptonhaltigen Substanz, von dem nun dasjenige der Gelatine und das der Albumose subtrahirt werden müssen, um die Menge des Peptons zu ergeben. Die Resultate dieser Methode sollen ebenso genau sein, wie die, welche auf Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Proben beruhen, aber weniger Zeit erfordern. Die stickstoffhaltigen Basen, Kreatin u. dgl., sowie die Fettsäuren und Amidosauren der Muskelsubstanz sind theils in Alkohol löslich, theils unlöslich. Erstere

bestimmt man zusammen durch Verdampfen des alkoholischen Auszuges, welcher bei Feststellung des Peptongehaltes gewonnen wurde. Letztere ergeben sich aus der Differenz.

Verfasser hat verschiedene Handelspräparate und eigene Producte nach seiner Methode geprüft und ist zu befriedigenden Resultaten gekommen. Als hauptsächlichstes Ergebniss seiner Untersuchungen führt er den grossen Unterschied der Peptone in Bezug auf ihren Gehalt an Pepton und Albumose an, dessen Ursache er dem angewandten Herstellungsverfahren zuschreibt. B...t.

Zur Stickstoffbestimmung in Sauer- und Pressfutter wird nach J. König (Landw. Vers. 38 S. 227) das Futter zunächst, wenn es nicht schon hinreichend zerkleinert ist, thunlichst fein zerschnitten bez. zerhackt, gehörig durchgemischt, und hiervon bei feinstengeligem Material wie Gras u. dgl. 100 g, bei grobstengeligem wie Lupinen, Mais, Klee u. dgl. 200 g und mehr abgewogen; diese trägt man portionsweise in 100 bis 150 cc der für die Kjeldahl'sche Methode bestimmten, in einer Porzellanschale von 500 bis 700 cc Inhalt befindlichen Schwefelsäure (3 Vol. conc. und 2 Vol. rauchende), indem man leicht mit dem Pistill anrührt. Porzellanschale und Pistill sind vorher gewogen. Durch Eintragen der feuchten Futtermasse in die Schwefelsäure findet eine starke Wärmeentwicklung statt, und zergehen selbst dicke Maisstengel beim leisen Drücken innerhalb kurzer Zeit. Andernfalls unterstützt man die Aufschliessung bez. Lösung der Masse dadurch, dass man die Schale in ein heisses Sandbad stellt und den Inhalt zeitweise mit dem Pistill durchrührt. Durch Anwendung von mehr oder weniger Schwefelsäure hat man es in der Hand, einen dünneren oder dickeren Brei zu erhalten. Durchweg genügen auf 100 bis 200 g Futtermasse 100 bis 150 cc Kjeldahl-Schwefelsäure. Ist die Futtermasse zu einem gleichmässigen Brei zergangen, so lässt man unter Bedecken der Schale mit einem grossen Uhrglase in ammoniakfreier Luft erkalten, wägt Schale, Pistill und Inhalt und füllt von dem gehörig durchgerührten Brei mittels eines Porzellanlöffels 30 bis 60 g, d. h. eine 2 bis 4 g oder mehr Trockensubstanz entsprechende Menge in die für die Kjeldahl'schen Bestimmungen verwendeten Kaliglaskolben. Man verwende solche von 500 bis 600 cc Inhalt, in welchen gleichzeitig die Destillation des Ammoniaks vorgenommen wird. Es genügt, diese bei der grösseren zur Verwendung gelangenden

Menge vor und nach dem Einfüllen auf einer grösseren Wage zu wägen, welche noch 1 cg genau anzeigt.

Ist der Brei steif, so kann man denselben auch in kleinen Patronen von Stanniolpapier abwägen und die ganze Patrone in den Kolben bringen.

Zu der abgewogenen breiartigen Substanz gibt man noch weitere 10 bis 15 cc Schwefelsäure, erhitzt anfänglich mit ganz kleiner Flamme, bis alles Wasser entfernt ist, dann stärker und verfährt in üblicher Weise weiter, wie bei den Kjeldahl-Bestimmungen.

Faserstoffe, Färberei.

Zur Holzschliffbestimmung empfiehlt W. Herzberg (Mitth. Vers. Berlin 1890 S. 132) besonders Phloroglucin in concentrirter Salzsäure gelöst, welches auf holzschliffhaltiges Papier gebracht, eine je nach der Menge des vorhandenen Holzes mehr oder minder starke Rothfärbung erzeugt.

Diese Reaction könnte aber nur dann als eine zuverlässige und einwandfreie bezeichnet werden, wenn ausser Holzschliff keine anderen im Papier vorhandenen Stoffe mit Phloroglucin eine Rothfärbung gäben; solche kommen aber vor: 1. gewisse Farbstoffe, welche durch Säuren roth gefärbt werden, z. B. Metanylegelb, ein in der Papierfabrikation vielfach gebrauchter Farbstoff, und 2. gewisse Fasersorten je nach dem Grade ihrer Verarbeitung, z. B. die nicht gebleichten Scheven des Hanfes, ungebleichte Jute- und Adansoniasfasern, nicht völlig aufgeschlossene Cellulose¹⁾.

Der unter 1 genannte Fall kann indessen zu Irrthümern keine Veranlassung geben, weil die Art und Weise des Auftretens der Reaction eine ganz andere ist wie beim Holzschliff. Bringt man Phloroglucin auf holzschliffhaltiges Papier, so entsteht ganz allmählich eine an Tiefe zunehmende Rothfärbung, wobei einzelne dickere Fasern besonders hervortreten und durch ihre dunklere Färbung auffallen. Ist indessen kein Holzschliff, sondern nur Metanylegelb vorhanden, so entsteht der Fleck ziemlich plötzlich und fast mit einem Male in seiner ganzen Dunkelheit; das Papier erscheint ganz gleichmässig gefärbt und es sind keine einzelnen Fasern durch besonders hervortretende Färbung sichtbar; der Fleck verblasst in wenigen Minuten und umgibt sich

mit einem violetten Hof, während Holzschliff-flecken erst nach längerer Zeit und ganz allmählich verblässen und sich hierbei mit einem Hof umgeben. Sollten trotzdem noch Zweifel auftauchen, so befeuchte man das zu untersuchende Papier mit verdünnter Salzsäure allein: entsteht auch jetzt die Rothfärbung, so ist nur ein Farbstoff vorhanden, entsteht sie nicht, so handelt es sich um Holzschliff.

In den unter 2 genannten Fällen sind indessen Verwechselungen des Holzschliffs mit anderen Fasern nicht ausgeschlossen; ein Papier ohne Holzschliff, welches Hanfscheven enthält, die nicht völlig gebleicht sind, zeigt beim Behandeln mit Phloroglucin dasselbe Aussehen, wie ein anderes mit geringen Mengen Holzschliff; in beiden Fällen färben sich die in Frage kommenden Theilchen schön roth und heben sich, einander in der äusseren Form sehr ähnelnd, deutlich von dem nicht gefärbten Untergrund des Papiers ab; es wird Niemand wagen können, sich in solchen Fällen auf Grund der Färbung allein für die eine oder andere Ursache zu entscheiden.

Etwas günstiger, aber durchaus auch nicht über jeden Zweifel erhaben liegen die Verhältnisse, wenn ungebleichte Jute bei der Herstellung des Papiers verwendet worden ist; das Papier wird dann durch Phloroglucin ausgesprochen roth gefärbt; da aber die Fasern der Jute länger und geschmeidiger sind als die des Holzschliffs, so ist das äussere Ansehen des Fleckes in beiden Fällen ein etwas verschiedenes; beim Holzschliff kurze, gerade, mehr oder weniger dicke, bei der Jute längere, vielfach geschwungene und in einander gewundene Fasern. In dem Maasse wie die Jute nun gebleicht wird, schwindet diese Färbung und es kann vorkommen, dass schwach gebleichtes Jutepapier in Verbindung mit Phloroglucin nur einen gleichmässigen, rosafarbenen Ton annimmt und keine einzelnen Fasern mehr erkennen lässt, während bei stark gebleichtem überhaupt keine Reaction mehr auftritt.

Das Verhalten der Andansoniasfaser ist dem der Jutefaser sehr ähnlich; jedoch ist dieser Rohstoff für unsere Papierindustrie zur Zeit noch von sehr untergeordneter Bedeutung.

Schlecht aufgeschlossene Cellulose nun kann auf Grund der Phloroglucinreaction mit Holzschliff nicht verwechselt werden; beim Holzschliff heben sich stets einige dunkel gefärbte Fasern besonders ab und der Fleck zeigt so zu sagen „ein faseriges Aussehen“. Diese Eigenthümlichkeit fällt bei schlecht aufgeschlossener Cellulose fort; die Färbung

¹⁾ Für diejenigen Holzschliffreagentien, die ohne Zusatz von Säure Verwendung finden (schwefelsaures Anilin), fällt natürlich die unter 1 erwähnte Möglichkeit fort.

ist hier eine ziemlich gleichmässige, mehr in's Rosafarbene übergehende; vom rosafarbenen Untergrund heben sich keine einzelnen Fasern besonders ab, es sei denn, dass die Kochung so mangelhaft war, dass die inneren Theilchen des Holzes mit der Kochlauge nicht in dem Maasse in Berührung gekommen sind, wie es nöthig ist, um die Holzsubstanz der Hauptsache nach zu lösen.

Um die mikroskopische Prüfung vorzunehmen, werden Theile des Papiers

dunkelbraungelb gefärbt, hell in dünnen Schichten, dunkel in dickeren. Einzelne, ganz erhaltene Zellen sind niemals vorhanden; in Folge des Schleifprocesses hat man es nur mit Bruchstücken einer Zelle zu thun, oder mit einer Zelle, an welcher noch Bruchstücke der sie umgebenden hängen, oder endlich mit Bündeln von Zellen oder Zellbruchstücken; in Folge der mechanischen Zerfaserung des Holzes kommen natürliche Enden der Zelle nicht oder höchstens als

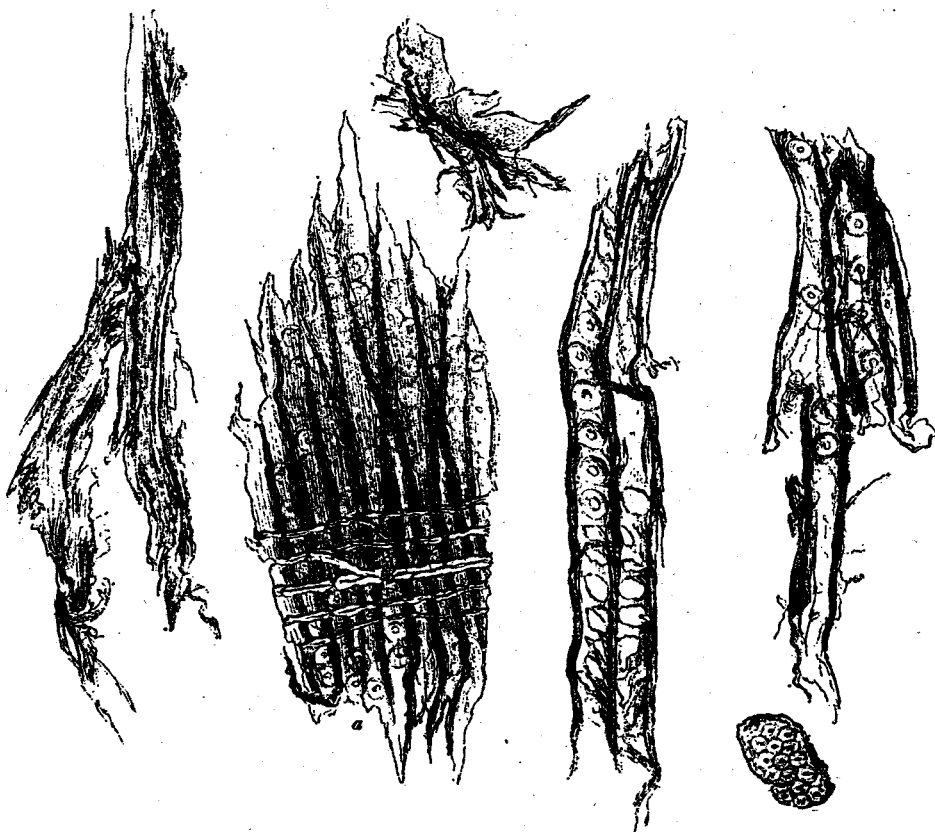


Fig. 284.

mit verdünnter Natronlauge gekocht²⁾, der Brei auf einem geeigneten Siebe mit Wasser ausgewaschen und dann durch Schütteln mit Granaten gleichmässig zertheilt. Als Präparationsflüssigkeit dient eine wässrige Jod-Jodkaliumlösung, welche bekanntlich die Eigenschaft besitzt, alle verholzten Zellen gelb zu färben und zwar um so dunkler, je verholzter sie sind; die Färbung allein würde demnach zur Unterscheidung nicht ausreichen, indessen sind die unterscheidenden anatomischen Merkmale für die einzelnen Faserarten so charakteristisch, dass eine Verwechselung auf alle Fälle ausgeschlossen ist.

Der Holzschliff erscheint im mikroskopischen Bilde ganz hell citronengelb bis

grosse Seltenheit vor. Besonders auffallend sind die behöftten Poren (Tüpfelzellen), welche der Zelle ein äusserst charakteristisches Aussehen verleihen und mit grösster Deutlichkeit zu erkennen sind. Die Tüpfel erscheinen von der Fläche aus gesehen meist als zwei concentrische Kreise, wie solches in Fig. 284 deutlich wahrzunehmen ist.

Neben diesen Holzzellen sind jedoch noch andere vorhanden, welche sich ebenso vorzüglich zur Erkennung des Holzschliffs eignen, nämlich die Markstrahlzellen, welche im Stamme von der Mitte aus sternförmig nach aussen verlaufen und durch ihr gitterförmiges Gefüge sofort auffallen. Fig. 284 zeigt derartige Markstrahlen, wie sie über darunterliegende Holzzellen fortlaufen.

Die schlecht aufgeschlossene Holzcellu-

²⁾ Siehe „Mittheilungen“ 1887 Ergänzungsheft III und „Leitfaden für Papier-Prüfung“ S. 41.

lose erscheint ganz hell citronengelb, theilweise fast farblos. Man hat es in Folge des chemischen Zubereitungsprocesses nur mit einzelnen Zellen beziehungsweise mit deren Bruchstücken zu thun, an denen noch Bruchstücke von benachbarten Zellen hängen, oder endlich Bündel von Zellen oder Zellbruchstücken treten niemals auf. Natürliche Enden der Zelle sind in grosser Zahl vorhanden. Das Gefüge der Zellen ist in Folge

waschen des Papiers. Es erfährt dabei das Papier dieselbe Färbung, welche auch beobachtet wird, wenn Sulfitzellstoff mit Chlorkalklösung gebleicht werden soll. Hier wirkt der im Chlorkalk noch enthaltene Ätzkalk auf die im Sulfitstoffe enthaltenen Fette, Harze und deren Zersetzungsproducte und färbt die Faser gelblich; nur durch einen Überschuss von Chlor wird die Farbe zerstört. Die gelbliche Färbung des

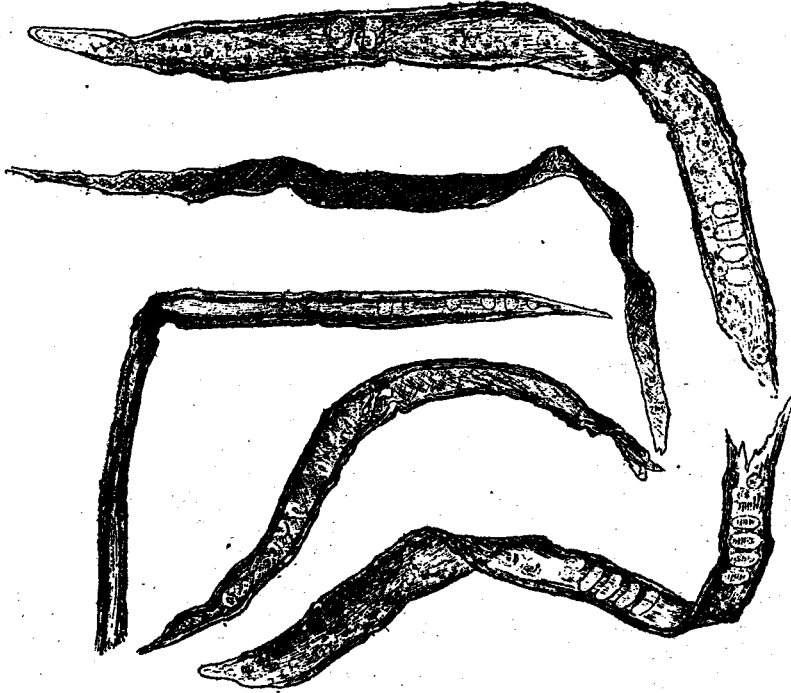


Fig. 285.

des vorausgegangenen chemischen Lösungsprocesses viel weniger deutlich als beim Holzschliff. Häufig ist man nicht im Stande, die beiden concentrischen Kreise der Poren genau wahrzunehmen; die Tüpfel erscheinen dann mehr wie kreisförmige beziehungsweise elliptisch geformte helle Stellen auf den Zellhäuten (Fig. 285). Ferner fehlen bei der Cellulose die charakteristischen, gitterförmigen Markstrahlzellen.

Zur Unterscheidung von echtem und nachgeahmtem Pergamentpapier empfiehlt E. Muth (Dingl. 277 S. 360) Kalkwasser. Pergamentpapier aus Baumwollfaser, welche pergamentirt ist, kann in stark gesättigtes Kalkwasser getaucht werden und behält, wenn weiss, seine ursprüngliche Farbe; das Kalkwasser übt auf das Papier keine Änderung aus. Pergamyn oder aus Sulfitzellstoff hergestelltes Pergament färbt sich, wenn in Kalkwasser einige Zeit getaucht, gelblich bis bräunlich gelb und behält diese Farbe auch nach dem Aus-

Sulfitstoffes findet nicht statt, wenn solcher vor der Bleiche mit Soda gekocht wird.

Dieses Verhalten des Sulfitstoffes gegen Kalkwasser und Alkalien dürfte als sicheres Erkennungsmittel dienen, um in dem besseren Papiere ungebleichten oder schlecht gebleichten Sulfitstoff nachzuweisen. Zu beachten ist jedoch, dass Holzschliff die gleiche Färbung erfährt, weshalb dessen Anwesenheit vorher mit schwefelsaurem Anilin oder Phloroglucin (vgl. S. 653) nachgewiesen werden muss; sobald dieser gefunden ist, lässt sich das Verfahren nicht anwenden. Papiere, welche auf der Oberfläche mit thierischem Leim geleimt sind oder Zusatz von Stärkemehl haben, werden zuvor mit heissem Wasser ausgewaschen, um diese Stoffe zu entfernen; nach dem Trocknen lässt sich mit Sicherheit auf Sulfitzellstoff schliessen, wenn sich das Papier mit Kalkwasser gelblich färbt.

Bei dem Trockengehaltsprüfer für Papierhalbstoffe von Friedr. Pläschke in

Aschaffenburg wird durch die Röhre *F* (Fig 286) Wasser eingefüllt, bis dasselbe durch den Hahn *H* abläuft; dann legt man den zu trocknenden, vorher abgewogenen Stoff in das punktiert dargestellte Korbsieb *S*, welches in den Trockenbehälter eingehängt ist. Wenn der Stoff aus Blättern besteht, werden dieselben in Stücke von etwa 30 bis 40 cm Breite und 14 cm Höhe gerissen, der cylindrischen Korbform entsprechend ge-

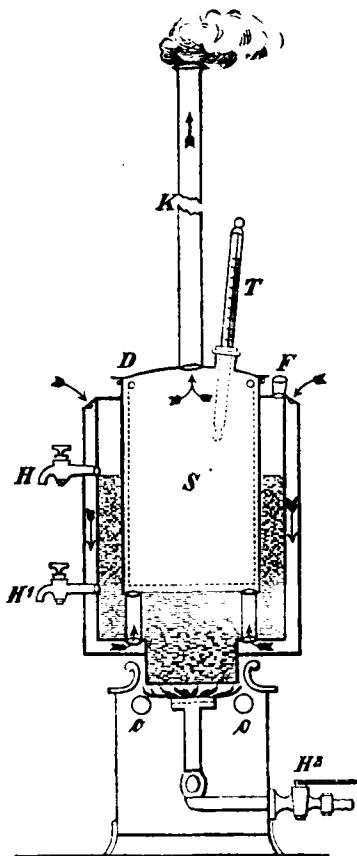


Fig. 286.

bogen und auf hoher Kante im Siebe *S* so aufgestellt, dass erhitzte Luft zwischen ihnen hindurchstreichen kann. Dann setzt man den Deckel *D* auf, desgleichen das Abzugsrohr *K* und steckt schliesslich das Thermometer *T* etwa 6 cm tief in den Trockenraum hinein. Bei Gasheizung wird jetzt der Hahn *H*₂, welcher durch Gummischlauch mit einer Gasleitung verbunden ist, geöffnet und das Gas durch eine der Öffnungen *o* entzündet. Nach mehrstündigem Betrieb des Prüfers ist Nachfüllung von Wasser erforderlich. Unter die Höhe des Hahns *H*₁ soll der Wasserstand niemals sinken.

Bleichöl. Nach H. Ermisch (D.R.P. No. 52505) werden etwa 10 k 100proc. Chlorkalkes in 1 hl kaltem Wasser aufgelöst. Alsdann mischt man ungefähr 20 l der klar

gewordenen Lösung mit 100 k dunklem, schwerstem Paraffinöl von 0,905 sp. G. bei 20° oder Theeröl, rührt diese Mischung tüchtig durcheinander und lässt absetzen. Das noch etwas trübe Öl wird abgezogen und zu 25 bis 30 Th. mit 50 bis 75 Th. schwerstem, destilliertem Harzöl (sog. Mittelöl) gemischt.

Die damit behandelten Faserstoffe erfordern angeblich zum eigentlichen Bleichen viel weniger Zeit und Chemikalien als sonst.

Die Färberei und Appretur halbseidener Bandgewebe beschreibt G. Schulz (Mitth. techn. Gew. 1890 S. 15). Der baumwollene Schussfaden ist schon früher gebleicht, das Entschälen der Seide erfolgt durch Lösungen von Marseiller Seife bei 70 bis 85°.

Die Farben auf Halbseide lassen sich nach ihrer Herstellungsweise in mehrere Gruppen theilen. Wir unterscheiden:

a) Farben, welche nach einer Präparation der Pflanzenfaser gefärbt werden. Diese zerfallen wieder in solche, bei denen die Seide zuerst gefärbt, sodann die Baumwolle präpariert und letztere bei gewöhnlicher Temperatur ausgefärbt wird — und in solche, bei welchen die Baumwolle gebeizt und hierauf Baumwolle und Seide zusammen oder aber auch nacheinander gefärbt werden.

b) Farben, die man mittels Diphenylfarbstoffe, welche die thierische und pflanzliche Faser direct färben und deren Lösung als „Grundbad“ bezeichnet wird, erzeugt. In den meisten der hieher gehörigen Fälle erfordert die Seidenfaser ein ergänzendes Nachfärben.

Bemerkt sei, dass saure Farbstoffe, Alkalisalze von Sulfonsäuren, welche zur Entfaltung ihrer Färbekraft des Zusatzes von mineralischen Säuren zum Färbebad bedürfen, dem Zwecke des erwähnten Nachfärbens nicht dienen können — ausgenommen dann, wenn das Grundbad ausschliesslich aus blauen Diphenylfarbstoffen besteht; andere Farbstoffe dieser Klasse sind gegen Mineralsäuren meist zu empfindlich.

c) Farben, welche ohne Präparation und ohne Anwendung von Diphenylfarbstoffen auf Baumwolle und Seide gleichzeitig hergestellt werden.

Der Verf. gibt dann besondere Vorschriften zur Erzielung verschiedener Farben.

Waschechte Farben auf Seide. Um nach E. Cleve (Färberzg. 1 S. 430) Modelfarben, Grau u. s. w., waschecht auf Seide zu färben, wird dieselbe nach dem Ent-

basten sehr gut gespült und kochend mit Alaun gebeizt. Auf 5 k Seide nimmt man 1 k Alaun, legt 5 bis 6 Stunden ein und fixirt sodann, indem man auf einem kalten Bade unter Zusatz von 100 g Eisenvitriol $\frac{1}{4}$ Stunde bewegt, dann wird die Seide gut ausgewaschen. Man verwendet nun 30 bis 40° warmes Wasser unter Zusatz von wenig Marseiller Seife und Blauholzabkochung; mit dem Zusatz von letzterer muss man sehr vorsichtig sein, da ein wenig zu viel davon die Farbe um mehrere Töne zu dunkel machen würde, so dass man genöthigt wäre, um sie wieder heller zu machen, mit Schwefelsäure die Farbe zu zerstören. Die ganze Behandlung mit Alaun und Eisen müsste wiederholt werden; die Farbe fällt aber bei zweimaligem Beizen nie so schön aus, als wenn sie das erste Mal richtig getroffen ist. Ist die Färbung nach Muster ausgefallen, so zieht man durch ein 50° warmes Seifenbad; die Farbe ist nunmehr vollständig waschecht.

Wenn man Farbtöne erzielen will, welche mehr in's Röthliche oder Gelbliche fallen, so setzt man dem Färbebad je nach der Nüance mehr oder weniger Gelbholz- oder Rothholzabkochung hinzu. Hat man Farben, welche in's Bräunliche fallen, z. B. Kupfer, Hellbraun, Dunkelbraun, Rothbraun u. s. w., so grundirt man dieselben, je nach dem Farbeton, mit mehr oder weniger Orleans, wäscht gut aus, alaunirt 5 bis 6 Stunden (lässt aber Eisenvitriol weg) und färbt aus in 50 bis 60° warmem Bade mit Blauholz, Rothholz und Gelbholz. Nach dem Färben wird noch durch eine warme Seife genommen; auch diese Färbungen sind vollständig waschecht.

Für waschechtes Marineblau wird die Seide mit spritlöslichem Victoriablau grundirt, gut ausgewaschen und mit Alaun und Eisenvitriol gebeizt, wie eben bei Grau beschrieben. Man färbt dann aus mit Blauholz, 60 bis 75° warm, unter Zusatz von etwas Marseiller Seife, bei dunkeln Tönen fügt man Rothholz und Gelbholz hinzu. Sowie die gewünschte Farbe erreicht ist, wird 60° warm geseift, ausgewaschen und ganz schwach mit Essigsäure geschönt. Man kann dieses Marineblau auch mit Alizarin färben, doch stellt sich dabei die Farbe viel theurer, auch macht das Nüanciren mehr Schwierigkeiten.

Wenn man ein schönes waschechtes Grün erzielen will, so grundirt man ebenso mit Victoriablau, alaunirt wie beschrieben und färbt mit Gelbholz unter entsprechendem Zusatz von Blauholz, seift, wäscht und schönt mit Essigsäure.

Auf diese Art lassen sich von einem geübten Färber fast alle Farben waschecht herstellen. Ein waschechtes Roth kann bis jetzt nur mit Alizarin gefärbt werden.

Die Verwendung von Nitrosoverbindungen in der Färberei und im Zeugdrucke beschreibt G. Ulrich (Mitth. techn. Gew. 1890 S. 47).

Versuche mit neuen Farbstoffen wurden von H. v. Perger (Mitth. techn. Gew. 1890 S. 85) ausgeführt; den Färbevorschriften sind Proben beigegeben. Derselbe (das. S. 113) bespricht die Erzeugung von Azofarbstoffen in der Faser nach dem Verfahren von Holliday (Fischer's Jahresb. 1881 S. 877); trotz mehrfacher Verbesserungen lässt aber die Seifenechtheit noch zu wünschen übrig.

Behandlung der Tussah, vor, während und nach dem Färben. Nach E. Cleve Färberz. 1. S. 389) wird Tussah zunächst mit Sodalösung entbastet, durch ein Seifenbad gezogen; sie verliert dabei 25 Proc. des Gewichtes.

Zum Färben hellerer Töne muss die Tussah zunächst gebleicht werden. Sie wird nach dem Kochen in Wasser geschleudert, dann:

Tussah	5 k
Kochendes Wasser	30 l
Wasserstoffsüperoxyd	10 l
Wasserglas	750 cc

Wiederholt ziehen, zugedeckt stehen lassen, spülen und seifen.

Fettindustrie, Leder u. dgl.

Untersuchungsmethoden und Apparate, welche im Laboratorium der Börse zu Paris in Gebrauch sind und theilweise von dem Laboratoriumsdirigenten F. Jean angegeben sind, werden von Muter (Anal. 1890 S. 85) beschrieben:

1. Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Fetten (Fig. 287). In die Biegung V des U-Rohres G wird das Fett in verflüssigtem Zustande eingegossen und durch die geraden Schenkel zwei Platindrähte P und P' bis in das Fett eingesenkt, jedoch ohne dass Berührung ihrer beiden Enden stattfindet. Nachdem das Fett erstarrt ist, wird in den etwas erweiterten Schenkel U so viel Quecksilber eingegossen, dass dasselbe beim Verdrängen des während der Untersuchung schmelzenden Fettes die Platindrähten verbindet. Die aus den Schenkeln herausragenden Platindrähte werden in den Stromkreis einer Batterie und elektrischen Glocke, wie dies in der Figur

angedeutet ist, eingeschaltet. Das U-Rohr wird gleichzeitig mit einem Thermometer in ein Gefäß mit Wasser getaucht und letzteres erhitzt. Beim Schmelzpunkte des Fettes wird das Fett durch das Quecksilber ver-

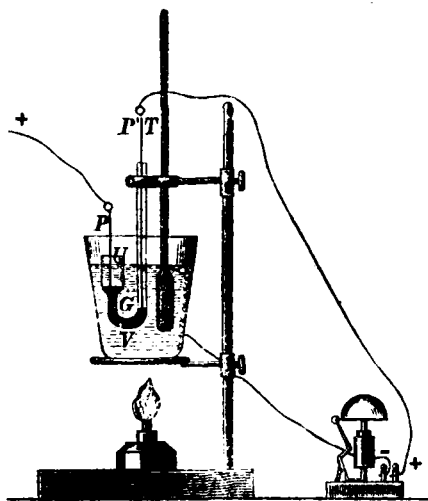


Fig. 287.

drängt, der Stromkreis geschlossen und durch die Klingel das Signal zum Ablesen des Wärmegrades gegeben. (Vgl. S. 366 d. Z.)

2. Apparat zur Bestimmung des

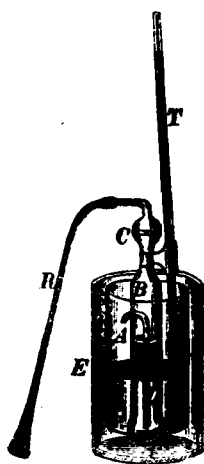


Fig. 288.

Erhitzungsgrades von Ölen beim Vermischen mit Schwefelsäure (Fig. 288). Ein Glaszylinder *A* dient als Mischgefäß; derselbe fasst bis zu einer Marke 15 cc. Das Röhrchen *B* dient als Schwefelsäurebehälter. Der Stöpsel *C* ist mit einer Bohrung versehen und mit einem Gummischlauche *R* verbunden, an dessen einem Ende sich ein Mundstück befindet. Durch die Wandung von *B* geht ein an beiden Enden offene Röhrchen. Das obere Ende ist ausserhalb der Wandung von *B* etwas nach abwärts gebogen; das andere Ende

reicht bis fast auf den Boden von *B*. Ein Thermometer *T* lässt sich mit einer Klammer an *B* befestigen.

Man bringt nun 5 cc gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure (1,819 sp. G.) in das Rohr *B*, während man in den Cylinder *A* 15 cc des zu untersuchenden Öles eingiesst. (Bei der Untersuchung von trocknenden Ölen verdünnt man die 15 cc mit 5 cc eines die Reaction verzögernden Mineralöles [0,860 sp. G.], dessen Einfluss bei der Berechnung selbstverständlich berücksichtigt werden muss.) Man stellt nun den Cylinder *A* in ein schlecht wärmeleitendes Gefäß *E*, taucht *B* mit *T* zusammen in das Öl und indem man beide als Rührer benutzt, treibt man durch Einblasen in das Mundstück des Gummischlauches die Schwefelsäure in das Öl. Man rührt so lange, bis die Temperatur nicht mehr steigt.

3. Oleorefractometer. Die Analyse von Ölen und Fetten geschieht durch Bestimmung des specifischen Gewichtes, des oben erwähnten Erhitzungspunktes und des Lichtbrechungsvermögens. Zu dem letztgenannten Zwecke dient nebenstehender Apparat Fig. 289. Ein cylindrisches Metallgefäß *B* hat zwei seitliche, einander gegenüberstehende Öffnungen, welche durch Glasplatten *DD'* geschlossen sind, vor welchen in zwei röhrenförmigen Stützen Linsen *EE'* angebracht sind. Auf die Stützen sind die Metallrohre *SS'* aufgeschoben. Eines derselben ist an seinem Ende mit einem Visir

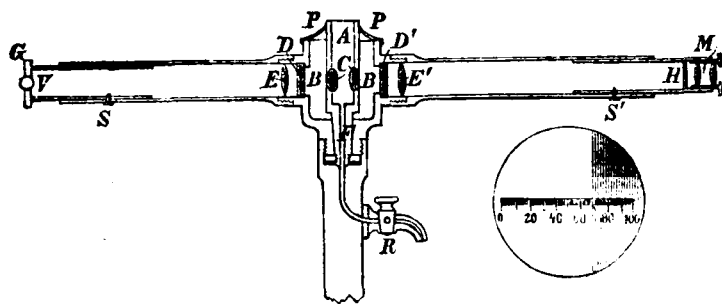


Fig. 289.

G versehen, während in dem andern das Fernrohr *M* steckt. Vor der Feldlinse ist innerhalb des Rohres eine photographische Skala *H* angebracht. Eine Klappe *V* in *G* theilt das einfallende Lichtstrahlenbündel in zwei Theile, von welchen einer etwas verschattet wird. Aus der Stellung der Trennungslinie von Licht und Schatten liest man die Ablenkung des Lichtes ab. Als Lichtquelle dient eine Gasflamme.

Dem Gefässe *B* ist in der Mitte ein zweites cylindrisches Gefäß *A* eingefügt, in dessen Wandungen zwei Glasplatten *C* der-

artig eingesetzt sind, dass sie die Seiten eines Prismas bilden. Beide Gefässe sind mit Ablassvorrichtungen versehen. Wird in beide Gefässe die gleiche Flüssigkeit gebracht, so wird die Schattengrenze durch das Prisma auf den Nullpunkt der Skala geworfen. Jean benutzt für das äussere Gefäss ein von ihm zusammengesetztes Ölgemisch, welches das Licht nicht ablenkt. Vor der Untersuchung werden beide Gefässe mit diesem Öle gefüllt und die Schattengrenze auf Null eingestellt, wenn sie nicht schon von selbst dahin fällt. Nun wird das innere Gefäss entleert und mit der Ölprobe gefüllt. Die Temperatur des Öles wird durch warmes Wasser, welches in einen das Gefäss *B* umgebenden Blechmantel eingegossen werden kann, auf 22° erhalten. Die Ablenkung wird auf der Skala abgelesen.

Alle Pflanzen- und einige Fischöle lenken den Lichtstrahl nach der rechten Seite vom Nullpunkte, während die Öle von Landthieren nach der linken Seite drehen. (Wie die Ablenkung letzterer Ölsorten in dem Apparate bestimmt wird, ist aus Zeichnung und Beschreibung nicht zu ersehen. Vielleicht durch Zumischen rechtsablenkender Öle? Oder durch Eingiessen rechtsdrehender Öle in das äussere Gefäss? — Ref.)

Folgende Tabelle enthält die Beobachtungsergebnisse an einer Reihe von Ölsorten:

1) Pflanzenöle:		
Oliven-	+	1,5 bis + 2,0
Colza-	+	16,5 bis + 17,5
Erdnuss-	+	4,5
Sesam-	+	17,0
Baumwollsam-	+	20,0
Ricinus-	+	40,0
Leinsamen-	+	53,0
Hanfsamen-	+	33,0
Mohn-	+	30,0 bis + 34,0
Mandel-	+	6,5.
2) Thieröle und Fette:		
Rindsklauöl	—	3,0
Pferdehuföl	—	12,0
Schmalzöl	—	12,5
Rindtalg	—	16,0
Hammeltalg	—	20,0
Butter	—	35,0
Margarin	—	15,0
Ölsäure	—	34,0.

Ist das zu untersuchende Öl oder Fett schon etwas ranzig, so wird es in einem Scheidetrichter mit heissem Alkohol ausgeschüttelt, um die freien Fettsäuren zu entfernen und nachher bei 110° getrocknet. Dies ist besonders bei den geringeren Graden von Olivenöl erforderlich.

Um feste Fette zu untersuchen, verfährt man, um Butter als Beispiel herauszugreifen, folgendermassen:

Butter wird bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen und durch Mousselin

filtrirt. Sie wird dann in Äther gelöst, die ätherische Lösung mit lauwarmem Wasser in einem Scheidetrichter geschüttelt, und aus der so gereinigten Lösung der Äther abdestillirt, der Rückstand bei 110° getrocknet und nach dem Abkühlen auf 45° in das Refractometer gebracht. So behandelte Butter zeigt eine Ablenkung von 35°, während Margarin nur 15° nach links ablenkt. Jean hat bei seinen Untersuchungen gefunden, dass die Ablenkung nur sehr selten unter 35° beträgt und ist es nur ein Mal vorgekommen, dass eine Butterprobe aus Milch von einer einzigen Kuh den Lichtstrahl nur 33° ablenkte. In dem Laboratorium der Pariser Börse herrscht die Regel, dass über Butterproben, welche in nicht ganz frischem Zustande eingesandt werden, kein Gutachten abgegeben wird.

Verfälschungen von amerikanischem Schmalz mit Pflanzenölen werden sehr häufig durch den Apparat nachgewiesen in Folge des grossen Ablenkungs-Unterschiedes von Schmalz (— 12,5) und Baumwollsamöl (+ 20,0).

Ausser für die vorgenannten Fälle eignet sich der Apparat auch zur Untersuchung von methylyrttem Alkohol. Reiner Alkohol wird in das Gefäss *B* gegeben und nach Füllung des inneren Gefässes die Schattengrenze auf den Nullpunkt eingestellt. Das Gefäss *A* wird dann entleert und mit dem zu untersuchenden Alkohol gefüllt. — Es ist zu beachten, dass der reine Alkohol auf dieselbe Dichtigkeit gebracht wird, wie die Probe. 10 Proc. Methylalkohol geben eine Ablenkung von 13° nach links. Fuselöl lenkt nach rechts ab.

Zur Untersuchung von Terpentingöl verfährt man wie beim Alkohol. Die Anwesenheit von leichten Theer- oder Petroleumdestillationsproducten gibt sich sofort durch kräftige Linksablenkung des Lichtes zu erkennen.

Der Umstand, dass die Dichtigkeit der Fette mit dem Lichtbrechungsvermögen in keinerlei Zusammenhange steht, gibt dem Chemiker sehr werthvolle Anhaltspunkte für Untersuchungen auf diesem Gebiete. Es scheint, als ob man endlich durch die Ermittlung des specifischen Gewichts und des Lichtbrechungsvermögens, verbunden mit einer genauen Bestimmung des Erhitzungspunktes mit Schwefelsäure und erforderlichenfalls noch unter Zuhülfenahme des Reichert'schen und Jodirungs-Verfahrens in den Stand gesetzt wäre, mit Sicherheit die zahlreichen Fette und Öle in ihren Gemischen zu unterscheiden und zu erkennen.

Bei Vergleichung der Erstarrungspunkte verschiedener Talgsorten für zolltechnische Untersuchungen ist nach Finkener (Mitth. Vers. Berlin 1890 S. 153) die Grösse der Probe und die Schnelligkeit der Abkühlung von Einfluss; er empfiehlt daher folgende Vorrichtung (Fig. 290). Der viereckige Kasten ist aus Buchenholz angefertigt, hat 9 mm Wandstärke, 70 mm lichte Weite und 144 mm lichte Höhe. In der Mitte des Bodens ist ein Kork befestigt 22 mm hoch mit einer kleinen Vertiefung in Form einer Kugelschale, in welcher der Kolben steht. Wenn das in den Kolbenhals eingeschliffene Thermometer in den Schliff eingesetzt wird, fällt der Mittelpunkt seiner Kugel mit dem der Kugel des Kolbens in einen Punkt. In dem Schliff des Thermometers ist parallel der Axe eine Rinne angebracht, so dass die Luft in dem Kölbchen über dem Talg immer unter dem Druck der Atmosphäre steht, wenn man die Schliffflächen rein hält. Werden die beiden Klappen, welche den Deckel des Kastens bilden, heruntergelassen und in dieser Lage durch 2 Haken befestigt, so halten sie das Thermometer, welches eine Durchbohrung in der Mitte des Deckels gerade ausfüllt, und mit ihm den Kolben in der richtigen Lage fest. Der Hals des Kolbens ist zunächst etwas weit, 25 mm, damit die Kugel beim Erkalten des Talgs sicher voll bleibt, wenn man den flüssigen Talg bis zu einer Marke am Hals, etwa 10 mm über der Kugel, eingefüllt hat. Die Thermometerkugel hat 9 mm Durchmesser, der dünnere Theil des Thermometers 5 mm und der Schliff 12 mm. Die Theilung in $\frac{1}{3}$ Grade geht bis 75° , die Thermometer-röhre hat aber ein etwas grösseres Reservoir, so dass das Thermometer bis 120° erhitzt werden kann, ohne zu platzen. Die Kugel des Kolbens hat 50 mm Durchmesser, so dass derselbe etwa 80 g Talg fasst.

Man bringt von einer Durchschnittsprobe des zu untersuchenden Talgs 150 g in einer unbedeckten Porzellanschale auf einem siedenden Wasserbade zum Schmelzen, lässt sie, nachdem dieses erfolgt ist, noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem siedenden Wasserbade stehen und füllt alsdann aus der aussen abgetrockneten Schale Talg in das Erstarrungskölbchen bis zur Marke. Das Kölbchen stellt man, nachdem wenn nöthig der Schliff abgeputzt und das Thermometer eingesetzt ist, sofort in den Kasten, klappt den Deckel desselben zu und fängt an, den Stand des Thermometers alle 2 Minuten abzulesen und aufzuschreiben, wenn das Thermometer auf 50° gesunken ist.

Bei hartem Talg fängt das Thermometer nach einiger Zeit an langsamer zu fallen,

bleibt einige Minuten stehen, steigt wieder, erreicht einen höchsten Stand und sinkt abermals. Dieser höchste Stand ist der Erstarrungspunkt.

Bei weichem Talg fängt das Thermometer nach einiger Zeit an, langsamer zu fallen, bleibt mehrere Minuten auf einem sich nicht ändernden Stand stehen und sinkt dann, ohne den vorigen dauernden Stand wieder zu erreichen. Der beobachtete höchste, sich auf einige Zeit nicht ändernde Stand gibt den Erstarrungspunkt an.

Längeres Erhitzen als $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade ist unschädlich.

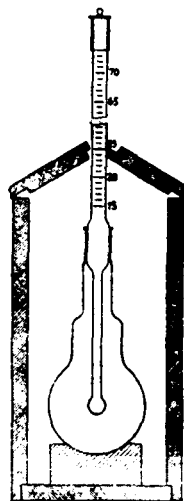


Fig. 290.

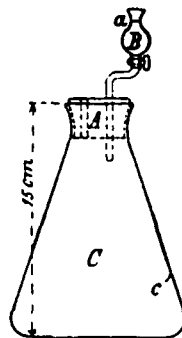


Fig. 291.

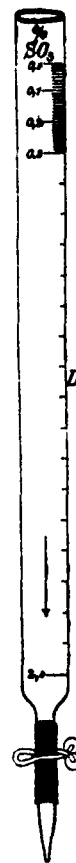


Fig. 292.

Eine genaue Regelung der Temperatur des Zimmers, wenn dieselbe von einer gewöhnlichen Zimmertemperatur nicht sehr stark abweicht, ist nicht erforderlich.

Das Abkühlen des mit einer Temperatur von 100° in den Kasten gebrachten Talgs auf 50° dauert etwa $\frac{3}{4}$ Stunden.

Wenn der Versuch beendet ist, bringt man den Talg in dem Kölbchen, am sichersten durch Einstellen desselben in siedendes Wasser, zum Schmelzen, nimmt erst dann das Thermometer heraus, giesst den Talg aus und spült das erkaltete Kölbchen mit wenigen cc Äther einige Male aus.

Maassanalytische Bestimmung des Säuregehaltes in Schmierölen, Für hellfarbige Öle wird nach Holde (Mitth. Vers. Berlin 1890 S. 151) der in den zweimal durchbohrten Korken *A* (Fig. 291) eingefügte, bis zur Marke *a* 10 cc fassende Scheidetrichter *B* auf den Erlenmeyerkolben *C* (von ungefähr 300 cc Inhalt) gesetzt und bei wagrechter Stellung des Hahnes mit dem zu prüfenden Öl bis zur Marke *c* gefüllt. Als dann wird der Hahn geöffnet und nach dem Abfliessen des grössten Theiles des Öles der Rest des letzteren mit einer phenolphthaleinhaltigen neutralisirten Mischung von 8 Th. Äther und 2 Th. absol. Alkohol in den Kolben gespült, bis dieser ungefähr bis zur Marke *c* mit der ätherischen Öllösung gefüllt ist. Hierauf wird nach Entfernung des Korkes nebst Trichter aus der Bürette *D* (Fig. 292) alkoholische Natronlauge, von welcher 1 cc 0,005 g SO₃ entspricht, bis zur bleibenden Rothfärbung hinzugefügt.

Die Theilung an der Bürette ist derartig eingerichtet, dass sie die directe Ablesung der Procentgehalte des Öles an freier Säure, berechnet als Schwefelsäureanhydrid, gestattet und beruht auf folgender Rechnung: Beträgt die zur Neutralisation der angewandten 10 cc Öl erforderliche Menge Natronlauge *x* cc bei einem Säuregehalt des Öles von 1 Proc., so muss $\frac{10 \cdot x \cdot 0,005}{0,914} = 1$

sein, wenn 0,005 die 1 cc Natronlauge entsprechende Menge Schwefelsäureanhydrid ist und 0,914 als durchschnittliches specifisches Gewicht der Öle angenommen wird. Hiernach berechnet sich $x = 18,3$ cc. Diesen Inhalt muss der 1 Proc. Säuregehalt entsprechende Raum haben; letzterer ist nun weiterhin in gleiche Theile eingetheilt, welche $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{100}$ und $\frac{1}{1000}$ Proc. entsprechen. Die gesammte Theilung der Bürette reicht bis zu 2 Proc.

Für dunkle Öle werden in einen mit gut eingeschliffenem Glasstopfen versehenen Glaszylinder von 20 cm Höhe und 2,5 cm Weite bis zur unteren Marke 20 cc Öl und bis zur oberen Marke 50 cc absol. Alkohol eingefüllt. Dann werden beide Flüssigkeiten tüchtig durchgeschüttelt, nach der durch ruhiges Stehenlassen erfolgten Trennung der Alkohol- und Ölschicht von ersterer 25 cc in den Erlenmeyerkolben gegossen und nach Zusatz von etwa 20 cc der phenolphthaleinhaltigen Alkohol-Äthermischung wie oben titirt. Beträgt der abgelesene Säuregehalt mehr als 0,03 Proc., so muss der Rest des im Schüttelcylinder befindlichen Alkohols abgegossen und eine wiederholte Ausschüttelung mit 50 cc absol. Alkohol vorgenom-

men werden. Der bei der letzten Titrirung abgelesene Säuregehalt ist der maassgebende.

Für die Bestimmung des Flüssigkeitsgrades von Schmieröl ist nach A. Martens (Mitth. Vers. Berlin 1890 S. 143) die von ihm angegebene einfache Vorrichtung ebenso brauchbar als die von Engler (vgl. S. 412 d. Z.).

Das Gantter'sche Verfahren zur Bestimmung des Gerbstoffes mit Permanganat (d. Z. 1889, 377) ist nach von Schröder und J. Pässler (Dingl. 277 S. 361) als Ersatz der Löwenthal'schen Methode für solche Laboratorien zu empfehlen, die Gerbstoffbestimmung nur gelegentlich ausführen. Wo man sich dagegen auf die Löwenthal'sche Methode wirklich gut eingeübt hat, wird das Gantter'sche Verfahren keinen wesentlichen praktischen Nutzen bringen, denn bei hochgradigen Proben wie gerbstoffreichen Extracten u. s. w. greift man so wie so lieber zur indirect gewichtsanalytischen Methode. Es wäre am richtigsten, in der Praxis der Gerbmateriale Untersuchungen die Zahlen der Gewichtsmethode als allein massgebend gelten zu lassen, und dabei müsste es dem Urtheile und Geschicke eines jeden Chemikers überlassen bleiben, ob er diese Zahlen im Einzelfalle direct mit der Gewichtsmethode oder mit Hilfe der Löwenthal'schen oder Gantter'schen Methode feststellen will. Im Streitfalle würde dann aber immer die Gewichtsmethode entscheidend sein, und die Anwendung einer der beiden Titirmethoden müsste, bei nachgewiesenen praktisch in's Gewicht fallenden Differenzen, als Ausrede nicht gelten dürfen.

Verdicktes Mohnöl empfiehlt E. Friedlein (Techn. Maler. 1890 S. 152) ganz besonders zum Anreiben der Farben für Ölmalerei. Zur Herstellung desselben wird Mohnöl 24 Stunden im Sandbade erhitzt.

Dünger, Abfall.

Knochenmehl. Nach J. König (Landw. Vers. 38 S. 81) sollten für die Bezeichnung der einzelnen Sorten Knochenmehl folgende Bestimmungen gelten:

1. Knochenmehle, welche 4 bis 5,3 Proc. Stickstoff, 19 bis 22 Proc. Phosphorsäure enthalten und in welchen sich nach Abzug des durch Chloroform Abtrennbaren ein Verhältniss von N:Ph. wie 1:4 bis 5,5 herausstellt, werden als Normal-Knochenmehle oder als Knochenmehl No. 0 bezeichnet.

2. Knochenmehle, welche 3 bis 4 Proc. Stickstoff, 21 bis 25 Proc. Phosphorsäure enthalten und

in welchen sich nach Abzug des durch Chloroform Abtrennbaren ein Verhältniss von N:Ph. wie 1:5,5 bis 8,5 herausstellt, heissen einfach „Knochenmehl“.

3. Knochenmehle, welche 1 bis 3 Proc. Stickstoff und 24 bis 30 Proc. Phosphorsäure enthalten und in welchen sich nach Abzug des durch Chloroform Abtrennbaren ein Verhältniss von N:Ph. wie 1:8,5 bis 30 herausstellt, führen die Bezeichnung „entleimtes Knochenmehl“.

4. Nur solche Knochenmehle dürfen als „rohe Knochenmehle“ bezeichnet werden, welche auch wirklich durch Zerkleinern von rohen Knochen gewonnen sind.

5. Düngemehle, welche nach Abzug des durch Chloroform Abtrennbaren weniger als 1 Proc. Stickstoff in Form von Knochenleimstickstoff enthalten und in welchen sich ein höheres Verhältniss von N:Ph. wie 1:30 herausstellt, dürfen nicht mehr die Bezeichnung „Knochenmehl“, sondern höchstens die von „gemischten Düngemehlen“ führen.

Ausgenommen von diesen Bestimmungen ist das bei der Fleischextractfabrikation gewonnene Düngemehl, welches durch die Bezeichnung „Fleischknochenmehl“ oder „Fleischdüngemehl“ hinreichend von dem eigentlichen Knochenmehl in vorstehendem Sinne unterschieden wird.

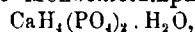
Atmosphärischer Stickstoff wird nach O. Loew (Ber. deutsch. G. 1890 S. 1443) durch Platinmohr in Gegenwart von Natronlauge in Salpetrigsäure und Ammoniak übergeführt. Diese Umwandlung des freien Stickstoffs in assimilirbare Formen, ohne Mitwirkung von Elektrizität und ohne Einfluss hoher Temperatur kann ein pflanzenphysiologisches Interesse in Anspruch nehmen, denn was Platinmohr bei Anwesenheit starker Basen zu Stande bringt, werden Zellen mit besonders energischem Protoplasma auch bei nur schwach alkalischer Reaction zu Stande bringen können.

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl. Nach Versuchen von O. Förster (Land. Vers. 38 S. 165) ist die Bestimmung des Nitrastickstoffes unter Anwendung von Phenolsulfonsäure nicht zulässig, die Mitverwendung von Zinkstaub nicht empfehlenswerth. Er empfiehlt statt dessen unterschwefligsaures Natrium (vgl. d. Z. 1889, 532). Der Salpeter wurde mit 6 Proc. Phenol enthaltender Schwefelsäure übergossen und letztere in Bewegung gehalten, bis der Salpeter vollständig gelöst war. Da die Lösung des Salpeters, namentlich des Natronsalpeters, ziemlich langsam von Statten geht, so würde es sich der Zeitersparniss halber empfehlen, zur Bewegung der Kolben einen Apparat, etwa den von Stutzer (d. Z. 1889, 640) angegebenen Schüttelapparat für Flüssigkeiten zu benutzen. Für 1 g

Salpeter gebraucht man 30 cc, für 0,5 g 15 cc, für andere Gewichtsverhältnisse entsprechende Menge der Säuremischung. Nachdem der Salpeter vollständig gelöst ist, wird 3 bis 5 g reines krystallisirtes unterschwefligsaures Natrium hinzugesetzt, und das Säuregemisch nach der Beendigung der eintretenden Reaction und Zusatz von etwa 0,5 g. Quecksilber mit reiner Schwefelsäure verdünnt, und zwar so, dass auf 30 cc der ersteren 20 cc der letzteren kommen. Diese Verdünnung ist nothwendig, weil ohne dieselbe die vorhandene Schwefelsäure zur Oxydation des Phenols nicht ausreicht, die Masse im Kolben trocken wird und verkohlt. Zu bemerken ist noch, dass weder ein Zusatz von Phosphorsäureanhydrid zur Schwefelsäure noch eine Beschleunigung der Oxydation durch übermangansaures Kalium nöthig erscheint, da die Flüssigkeit auch ohne diese Zuthaten in 1 bis 1½ Stunden völlig farblos wird. Der Zusatz von Permanganat kann nach mehrfachen Beobachtungen unter Umständen sogar Verluste an Stickstoff veranlassen.

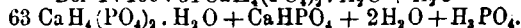
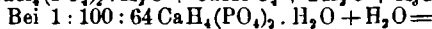
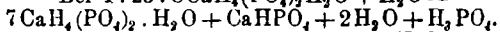
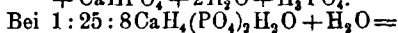
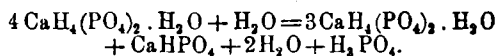
Sehr empfehlenswerth ist es, statt Phenol Salicylsäure zu verwenden: 0,5 g Salpeter, 15 cc einer 6 Proc. Salicylsäure haltenden Schwefelsäure. Zusatz von 5 g Natriumhyposulfit und darauf folgende Verdünnung mit 10 cc reiner Schwefelsäure geben sehr gute Resultate. Dieses Verfahren eignet sich auch zur Bestimmung des Gesamtstickstoffes. Für die Untersuchung von Chilisalpeter ist die Sulfosalicylsäure besonders der Phenolsulfonsäure vorzuziehen, weil dann ein Chlor bindender Zusatz überflüssig ist.

Die wasserlöslichen Verbindungen der Phosphorsäure in den Superphosphaten. J. Stoklasa (Landw. Vers. 38 S. 197) stellte Monocalciumphosphat,



durch Lösen von Dicalciumphosphat in Phosphorsäure her. Dasselbe ist nicht hygroskopisch, wenn es keine freie Phosphorsäure enthält.

Das Monocalcium wird bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, in concentrirten Lösungen stark, in verdünnten Lösungen nimmt sie ab und schon beim Verhältnisse 1:200 ist sie so gering, dass man dieselben nicht mehr bestimmen kann. Beim Verhältnisse von Monocalcium und Wasser wie 1:1 ist die Reaction:



Das Monocalciumphosphat löst sich in jeweiliger Menge Wasser erst dann, wenn es soviel freie Phosphorsäure enthält, als sich bei der Zersetzung des reinen Monocalciumphosphates bildet; demnach:

	Freie Phosphorsäure	Maximale Löslichkeit beim Verhältnisse
$4\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$	7,04 Proc.	1 : 1
$8\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$	3,52 „	1 : 25
$64\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$	0,43 „	1 : 100

In vielen Versuchsstationen in Deutschland, Frankreich und England wurde das Löslichkeitsverhältniss der Superphosphate geprüft, und es wurde gefunden, dass man ohne Sorge 20 g Superphosphat in 1000 cc Wasser lösen kann. Dies trifft zu, so weit es die durch Schwefelsäure erzeugten Superphosphate anbetrifft. Namentlich die durch Schwefelsäure von 50° B. zersetzten Phosphate enthalten immer eine grössere Menge von freier Phosphorsäure, weniger die Superphosphate, welche mittels Schwefelsäure von 60° B. erzeugt wurden. Diese enthalten wenigstens 80 Proc. lösliche Phosphorsäure als Monocalciumphosphat. Disuperphosphate enthalten zwar direct nach der Bereitung (Phosphate, welche 70 bis 85 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ enthalten, werden durch Phosphorsäure von 50 bis 55° B. zersetzt) etwas freie Phosphorsäure; diese verbindet sich aber bald mit dem unzersetzten Tricalciumphosphate.

Löst man bei der Bestimmung der freien Phosphorsäure 20 g Disuperphosphat in 100 cc Wasser, so sind folgende Verhältnisse zu beachten:

Das Disuperphosphat mit 40 Proc. löslicher Phosphorsäure: 14,18 g $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 1000 cc Wasser
Das Disuperphosphat mit 35 Proc. löslicher Phosphorsäure: 12,4 g $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 1000 cc Wasser
Das Disuperphosphat mit 30 Proc. löslicher Phosphorsäure: 10,6 g $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 1000 cc Wasser.

In allen diesen Fällen erfolgt Zersetzung, und man findet weniger freie Phosphorsäure, als wirklich das Disuperphosphat enthält (bei Abwesenheit der freien Phosphorsäure).

Beachtenswerthe Umwandlungen bilden sich im Boden. Das Superphosphat ist da immer in kleineren oder grösseren Stückchen angehäuft; wenn es im Erdboden unrichtig zertheilt ist, entsteht immer die Zersetzung bei kleinerer Einwirkung des Wassers, als angegeben wurde.

Wohl wird die Energie der Zersetzung durch die Anwesenheit der freien Phosphorsäure bedingt. Je mehr das Superphosphat freie Phosphorsäure enthält, desto weniger wird es bei Einwirkung des Regens zersetzt.

Man kann sich denken, dass bei kleinerem Regen oder bei der Feuchtigkeit des Erd-

bodens die Verhältnisse 1 : 1 bis 1 : 50 entstehen. In solchen Fällen verhält sich die frei gewordene Phosphorsäure nach der Beschaffenheit des Erdbodens. Das Wasser löst bei Einwirkung der organischen und unorganischen Säuren das fast bei allen Reactionen gebildete Dicalciumphosphat. Es ist anzunehmen, dass in Erdböden, welche nicht eine grössere Menge von Eisenoxyd und Eisenoxydul enthalten, die freie Phosphorsäure in eine Form übergeht, welche den thätigen Wurzelfasern zu Gebote steht und in nicht untergeordneter Weise an der Ernährung Theil nimmt, wie man jetzt allgemein behauptet.

Verschiedenes.

Kohlengewinnung Österreichs i. J. 1889. Die Gesamtförderung an Braunkohlen betrug 138 458 629 hk im Werthe von rund 23 Millionen Gulden; davon:

Böhmen	109 464 950 hk
Steiermark	21 228 438
Oberösterreich	3 654 151
Krain	1 110 570
Mähren	985 721
Istrien	720 740.

Steinkohlen wurden 85 928 760 hk gefördert im Werthe von 26 647 937 Gulden; davon:

Böhmen	37 002 336 hk
Schlesien	32 309 590
Mähren	10 914 433
Galizien	5 195 876
Niederösterreich	504 230
Steiermark	2 295.

Verkocht wurden 9 896 931 hk Steinkohlen und lieferten 6 019 507 hk Koks. An Nebenproducten gab die Koksanstalt in Wittkowitz 2840 hk Ammoniak, 3664 hk Ammonsulfat, 18 122 hk Theer, 1459 hk Hartpech.

Die Hüttenwerke Österreichs lieferten i. Jahr 1889:

Gold	13,16 k
Silber	35 435,35
Quecksilber	5 666,18 hk
Kupfer	8 629
Frischroheisen	5555 080
Gussroheisen	615 038
Blei	82 178
Glätte	23 019,50
Zink	48 402
Zinn	566
Wismuth	1,11
Antimon	2 211,59
Uranpräparate	38,20
Schwefel	403
Schwefelsäure und Oleum	97 319
Vitriolstein	35 391
Eisenvitriol	10 823
Kupfervitriol	1 578
Alaun	15 475
Mineralfarben	7 730

Hüttenbetrieb in Frankreich und Algier i. J. 1888:

	Production	Einfuhr	Ausfuhr
Roheisen . . .	1 683 300	136 408	73 383 t
Eisen, verarb. .	817 000	85 857	172 359
Stahl	517 200	12 977	46 067
Blei	6 509	54 001	8 850
Kupfer	2 184	48 158	6 260
Zink	16 960	27 643	5 146
Nickel	30	511	29
Antimon	240	474	19
Aluminium . . .	4 155	—	1 807 k
Silber	49 396	—	—

Zur Spiritusverwendung. Der Bundesrath hat in seiner Sitzung vom 20. Juni d. J. folgenden Beschluss gefasst:

1. Bei jeder unter amtlicher Aufsicht erfolgenden Entleerung von Gebinden, Bassinwagen u. dergl., welche unter steuerlicher Controle befindlichen Branntwein enthalten, ist seitens der Abfertigungsbeamten sorgfältig darauf zu achten, dass die Entleerung der betreffenden Gefässe eine vollständige ist. Dasselbe gilt für die zur Überleitung des Branntweins benutzten Pumpen, Schläuche u. dergl.
2. a) Entleerte Gebinde dürfen aus den Branntwein-Theilungslagern und aus den Branntwein-Reinigungsanstalten erst entfernt werden, nachdem sie durch Ausspülen oder längeres Auslaugen mit Wasser gereinigt worden sind.
Auf Gebinde, welche einen inneren, in Branntwein nicht löslichen Anstrich tragen (Feinspritzfässer), findet diese Vorschrift keine Anwendung.
- b) Soll die Reinigung der Gebinde durch Ausspülen erfolgen, so ist dieselbe unter den Augen der Abfertigungsbeamten — und zwar thunlichst mit heissem Wasser und unmittelbar nach ihrer Entleerung — vorzunehmen; soll die Reinigung der Gebinde durch längeres Auslaugen derselben mit Wasser be-

wirkt werden, so ist der Erfolg in geeigneter Weise zu controliren.

- c) In allen Fällen, in welchen die Reinigung nicht durch Ausspülen unter den Augen der Abfertigungsbeamten unmittelbar nach der Entleerung der Gebinde stattfindet, sind die entleerten Gebinde an einem hierfür zu declarirenden Orte des Lagers oder der Reinigungsanstalt so lange aufzubewahren, bis die Ausspülung unter Aufsicht der Beamten erfolgen kann oder die Auslaugung beendigt ist.
3. Eine Reinigung der entleerten Fässer hat ferner stattzufinden:
 - a) bei der unter steuerlicher Controle stattfindenden Umfüllung steuerpflichtigen Branntweins aus den Versandfässern in Bassinwagen,
 - b) bei allen Denaturirungen, bei welchen der zu denaturirende Branntwein im amtlichen Beisein aus den Versandfässern abgelassen wird.
 Die Vorschriften unter 2b und c finden auf diese Fälle entsprechende Anwendung.
 4. Inwieweit bei kleineren Theilungslagern und Reinigungsanstalten bei der Umfüllung von Branntwein auf Bassinwagen ausserhalb des Versendungsortes, sowie bei der Denaturirung von kleineren Mengen Branntwein Ausnahmen von den Vorschriften unter 2a Absatz I, b und c, sowie unter 3 zugelassen werden dürfen, bestimmen die obersten Landesfinanzbehörden.
 5. Das Spülwasser ist entweder zu vernichten oder unter Steuercontrole zu nehmen oder zur Denaturirung zu bringen, oder endlich gegen Steuerentrichtung in den freien Verkehr zu setzen.

Wird das Spülwasser sofort vernichtet, oder wird in den Fällen der Ziffer 2 das Spülwasser in das Lager oder in die Reinigungsanstalt aufgenommen, so darf von der Feststellung der in dem Spülwasser enthaltenen Litermenge reinen Alkohols abgesehen werden.

Deutsche Gesellschaft für angewandte Chemie.**Zum Mitgliederverzeichniss.**

Als Mitglieder der Deutsch. Ges. f. ang. Chem. werden vorgeschlagen:

- Justus Birckman**, Ingenieur, Chem. Fabrik Rhenania, Stolberg bei Aachen (durch M. A. v. Reis).
Dr. Karl Kraushaar, Director der Act.-Ges. Georg Egestorff's Salzwerke, Hannover, Ihmebrückstr. (durch Dr. P. W. Hofmann).
Wilh. Küssel, Director der Chlorkaliumfabrik der Deutschen Solvaywerke, Bernburg a. d. Saale (durch Dr. Precht).
Friedr. Russig, Chemiker der chemischen Fabrik für Theerproducte von Rudolf Rütgers, Schwientochlowitz, O.-Schl. (durch Ed. Jensch).
Herm. Schwitzer, Chemiker, in Firma: C. Feuerlein, Feuerbach bei Stuttgart (durch C. Vogtenberger).
Dr. Hugo Trommsdorff, Erfurt, Gartenstr. 35 (durch F. Fischer).
Carl Wollrab, Ingenieur, Königshütte, O.-Schl. (durch Ed. Jensch).

Der Vorstand.

Vorsitzender: **J. Schenkel**.

Schriftführer: **F. Fischer**.