

Tabelle II.

	Wasser	Asche	Fett	Stick- stoff- substanz	Rohfaser	Stickstoff- freie Extract- stoffe	In der Trockensubstanz			
							Fett	Stick- stoff- substanz	Stickstoff- freie Extract- stoffe	Stickstoff
Protein-Brot .	20,32	3,68	11,98	37,19	4,12	22,71	15,04	46,67	28,50	7,47
Protein-Cakes	6,01	2,72	25,15	32,93	4,79	28,40	26,76	35,04	30,22	5,61
Protein-Cakes	4,15	2,87	20,33	32,66	3,45	36,54	21,21	34,07	38,12	5,45

Tabelle III.

	Wasser	Asche	Fett	Stick- stoff- substanz	Roh- faser	Stick- stofffreie Extract- stoffe	In der Trockensubstanz			
							Fett	Stick- stoff- substanz	Stick- stofffreie Extract- stoffe	Stick- stoff
Brot aus 25 Proc. Proteinmehl u. 75 Proc. Weizenmehl . .	30,28	1,95	2,57	14,31	2,52	48,37	3,69	20,52	69,38	3,28
Brot aus 25 Proc. Proteinmehl u. 75 Proc. Roggenmehl . .	25,92	1,84	1,99	14,56	3,13	52,56	2,68	19,65	70,95	3,14
Brot aus 25 Proc. Proteinmehl u. 75 Proc. Stärkemehl . .	29,38	1,24	2,25	7,69	0,78	58,66	3,19	10,89	83,07	1,74
Brot aus 12½ Proc. Proteinmehl, 50 Proc. Weizenmehl und 37½ Proc. Stärkemehl . .	14,89	1,44	1,26	9,53	3,16	69,72	1,48	11,20	81,92	1,79
Brot aus 12½ Proc. Proteinmehl, 50 Proc. Roggenmehl und 37½ Proc. Stärkemehl . .	18,62	1,42	0,90	7,76	3,20	68,10	1,11	9,54	83,68	1,53
Cakes aus etwa 65 Proc. Pro- teinmehl u. 35 Proc. Fleisch	6,96	—	20,53	34,18	—	—	22,06	36,74	—	5,88

berechnet auf Trockensubstanz, woraus sich ein Proteingehalt ergibt von 45,00 bez. 49,19 Proc. Das Schwanken im Fettgehalt bei den Proteinmehlen ist eine Folge der schwächeren oder stärkeren Entfettung der Ölrückstände durch den chemischen Entfettungsprocess.

Die aus reinem Proteinmehl unter Beifügung der üblichen Zuthaten hergestellten Backwaaren zeigten vorstehende proc. Zusammensetzung (Tabelle II):

Die Tabelle III enthält die proc. Zusammensetzung von Backwaaren, welche aus einem Gemenge von Proteinmehl mit den sonst üblichen Brodstoffen hergestellt wurden.

Die aus den reinen Proteinmehlen sowohl als aus Gemischen von Proteinmehlen mit anderen Mehlen gebackenen Waaren zeigen guten Wohlgeschmack und grosse Haltbarkeit.

Da die Proteinmehle etwa 3 mal so viel Stickstoffsubstanz enthalten als die Getreidemehle und beinahe doppelt so viel wie die Mehle der Hülsenfrüchte, so dürften sie sich, vorausgesetzt, dass sie zu concurrenzfähigem Preise herzustellen sind, wohl eignen als Zusatz zu stickstoffarmen Brodstoffen, um deren Eiweissgehalt zu erhöhen und ein den jeweiligen Zwecken entsprechendes Nährstoffverhältniss herzustellen. Durch Verbacken von Roggenmehl oder Weizenmehl mit Proteinmehl kann man zu Nahrungsmitteln gelangen, welche in haltbarer und compen-

diöser Form hohen Nährstoffgehalt besitzen und darum passend scheinen für die Verproviantirung von Schiffen, Festungen u. s. w. Ferner dürfte das reine Proteinmehl, mit Rücksicht auch auf seinen niedrigen Gehalt an Kohlehydraten, sich eignen zur Herstellung von Gebäck für Diabetiker, Fettleibige u. a.

Chemisches Laboratorium, Stuttgart, Sept. 1892.

Brennstoffe, Feuerungen.

Die Bildung des Erdöles bespricht sehr eingehend C. Engler (Ber. österr. G. 1892 S. 93); er vertheidigt die Theorie, dass sich das Erdöl aus thierischen Resten gebildet hat (vgl. d. Z. 1888, 73 und 411). Hier möge nur der Schluss seiner Ausführungen folgen:

Die thierischen Stoffe bestehen in der Hauptsache aus N-haltiger Materie und aus Fettsubstanz. Wenn wir diese beiden Substanzen vom Gesichtspunkt ihrer Zersetzlichkeit betrachten, so sehen wir, dass die N-haltige Substanz viel zersetzlicher ist als das Fett. Indem aber dieses Fett lange Zeit mit Wasser in Berührung ist, erleidet es offenbar eine Zersetzung, das Fett geht in Fettsäure über und in den fossilen Knochen sind deshalb nur Fettsäuren und nur wenig eigentliches Fett enthalten. Das Glycerin wird also ausgeschieden, die Fettsäuren bleiben zurück und das ist die Substanz, mit der wir es zu thun haben.

Dass Anhäufungen von solchen Fettresten durch Meeresströmungen stattgefunden haben, wenn das Fett mit Schlamm zusammengemengt war, kann man sich leicht vorstellen. Solche Ansammlungen dürfen und müssen wir annehmen, und durch den Druck der später aufgelagerten sedimentären Schichten allein, vielleicht auch unter Mitwirkung von Wärme, kann die Umwandlung von Fett in Erdöl eingetreten sein. Es können der Druck allein, oder Druck und Wärme zugleich gewesen sein, wodurch die Umwandlung herbeigeführt wurde, denn es ist anzunehmen, dass man durch Druck allein Fett in Erdöl umsetzen kann; denn wenn man fettes Schmieröl (Rapsöl) untersucht, welches wiederholt dem starken Drucke der Achse unterlegen ist, so findet man unverseifbare Producte darin, die zwar vorläufig noch nicht näher untersucht sind, die aber wahrscheinlich aus theilweise oder ganz in Mineralöl umgewandelter Fettsubstanz bestehen.

Zum Schluss noch einige Einwände, die man gegen die Theorie der Bildung des Erdöls aus thierischen Resten erhoben hat. Vom geologischen Standpunkte aus hat sie wohl von vornherein das Meiste für sich. Geologen sind es auch gewesen, die von vornherein am erfolgreichsten für diese Theorie eingetreten sind, und es ist deshalb wohl auch überflüssig, auf diese specielle Frage noch einzugehen. Die chemischen Einwände dagegen will Engler zu entkräften suchen. So sei es merkwürdig, sagt man, dass so wenig oder gar kein Stickstoff in dem Erdöl enthalten sei. In der That ist wirklich wenig davon da. Engler hat seinerzeit zuerst auch Fische unter Druck destillirt; die Untersuchung ergab grosse Mengen N-haltiger Substanzen: Pyridinbasen, Picolin und anderes. Aber gerade dieser Befund führte darauf, dass das Petroleum sicher sich nicht aus N-haltigen Stoffen gebildet haben könne und dass man eine weitere Annahme machen müsse, die eben, dass die N-haltige Substanz sich zuerst zersetzt habe und in Gasgestalt sich verflüchtigt habe, so dass für die Petroleumbildung in der Hauptsache nur noch N-freies Fett zurückblieb. Jener Einwurf ist sonach nicht stichhaltig. Dabei ist übrigens von Interesse, dass in neuerer Zeit durch Höfer und Andere festgestellt worden ist, was sie schon früher in den Pechelbronner Erdölgasen gefunden hatten, dass die Erdölgase bis zu 15 bis 20 Pro. Stickstoff enthalten.

Des Weiteren hat Le Bel den Einwurf gemacht, dass das Erdöl auch secundäre und tertiäre Alkohole enthalte, was unter Voraussetzung eines Verwesungsprocesses nicht möglich sei, da dabei nur normale Kohlenwasserstoffe entstehen könnten. Dieser Einwurf muss jedoch auf einem Missverständniss beruhen, da ja keine Gährung vorliegt und bei der Zersetzung von Fettsäuren unbedingt auch die isomeren Kohlenwasserstoffe entstehen müssen, wie solche ja in der That im Thrandruckdestillat nachgewiesen wurden.

Ein anderer Einwurf ist der, dass es Erdöle gebe, welche Silicium gelöst enthalten, während das künstliche frei von Si sei. So ist in dem Asphalt von Lobsann Si bis zu $\frac{1}{2}$ Proc. nachgewiesen worden, während allerdings in dem aus Thran erhaltenen Öle Si nicht gefunden werden konnte.

Die äusseren Bedingungen für Aufnahme des Si waren aber auch nicht gegeben und wenn man das Thranöl mit irgend einem Fett oder einer Fettsubstanz, insbesondere mit gewissen Seifen mischt, so gelingt es, auch in dem künstlichen Erdöl Spuren von Si zu lösen. Engler glaubt sogar, dass auch im natürlichen Erdöl die Anwesenheit von Si, da, wo es überhaupt vorhanden ist, zurückzuführen ist auf die Anwesenheit von Fettsäuren oder gewissen fettsauren Salzen. Jedenfalls ist dies kein Einwand von grosser Bedeutung.

Schliesslich hat O. Ross den Einwand erhoben, dass in dem Öl aus Thran kein Paraffin enthalten sei. In den ersten Ölen konnte allerdings kein Paraffin nachgewiesen werden, neuerdings ist es jedoch gelungen, Paraffin aus Thrandrucköl zu isoliren. Auch dieses bisher noch fehlende Glied ist sonach aufgefunden worden.

So darf man sagen, dass vom chemischen Standpunkt aus alle nöthigen Aufklärungen, insoweit dieselben nöthig erscheinen, gegeben sind und nachdem die Geologie die erste Anregung zur Aufstellung dieser Theorie gegeben, wird es nun wiederum ihre Sache sein, die äusseren Bedingungen festzustellen, unter denen sich aus thierischen Resten das Erdöl gebildet hat.

Pyridinartige Basen im Erdöl. R. Zaloziecki (Monat. Chem. 1892 S. 498) hat aus der, bei Verarbeitung des Erdöles von Boryslaw erhaltenen Abfallsäure hydrirte Pyridinabkömmlinge abgeschieden. Für die Theorie der Erdölbildung aus thierischen Stoffen ist dieses beachtenswerth.

Apparat zum Raffiniren von Roherdöl. Nach The Kerosene Comp. und The Tank Storage & Carriage Comp. (D.R.P. No. 64330) wird Roherdöl zunächst in einen geeigneten Vorwärmer geleitet, in welchem es bis zu einer hohen Temperatur erhitzt wird. Aus diesem Vorwärmer, Ölüberhitzer genannt, gelangt das erhitzte Roherdöl in eine Retorte (Ölretorte), in welcher es mit überhitztem Dampf zusammentrifft. Letzterer bewirkt eine Absonderung des Theers und anderer Beimengungen und entführt die Erdöldämpfe durch einen Dampfdom oder ein Rohr von grossem Querschnitt nach einem geeigneten Kühler. Die in der Ölretorte niedergefallenen Theerbestandtheile u. s. w., „leichter Theer“ genannt, werden nach einem Behälter abgeführt und gelangen aus diesem durch einen Überhitzer (Theerüberhitzer) in eine zweite Retorte (Theerretorte), in der nochmals eine Mischung mit überhitztem Dampf vor sich geht, durch welche der letzte Rest von Öl bez. Öldämpfen abgeschieden und nach einem zweiten Kühler geführt wird. Der in der Theerretorte zurückbleibende Theer wird in passender Weise abgezogen. Die Einführung

des überhitzten Rohöls bez. des leichten Theers und des Dampfes in die Öl- bez. Theerretorte geschieht mittels siebartig durchlochter Röhren, so dass eine innige Mischung

des betreffenden Kohlenwasserstoffes und des Dampfes erzielt wird, ohne dass eine Condensation der Kohlenwasserstoffdämpfe stattfindet.

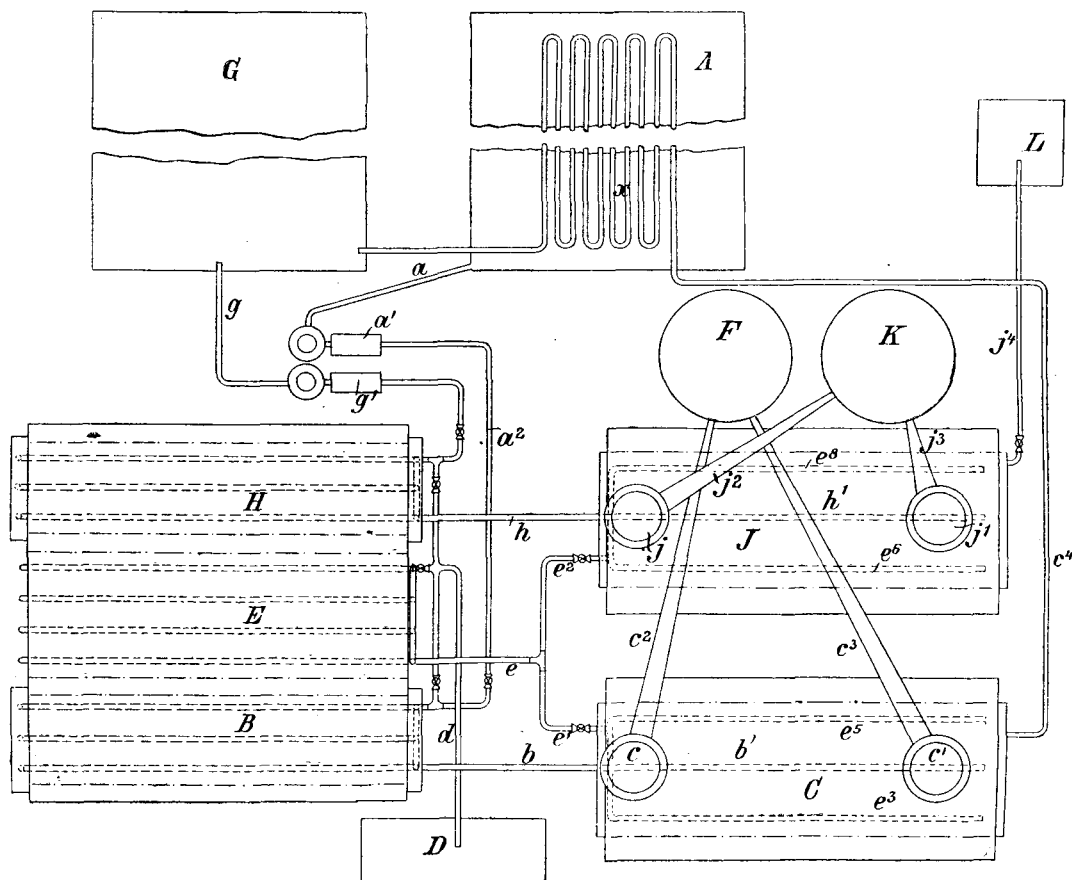


Fig. 311.

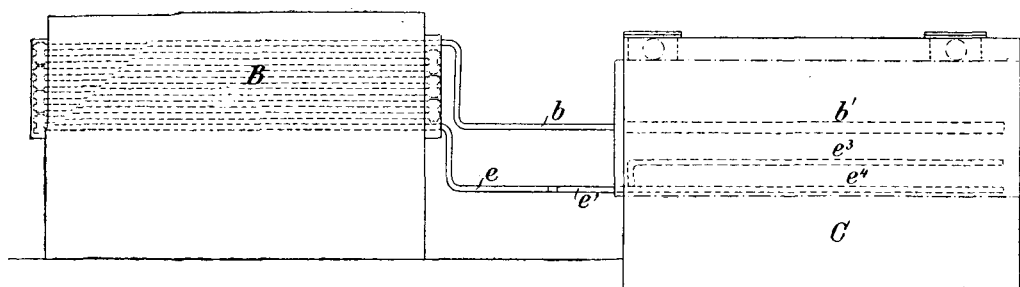


Fig. 312.

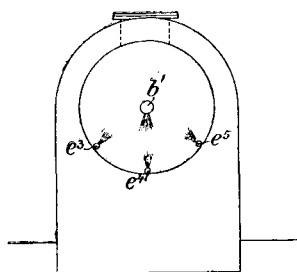


Fig. 313.

Das zu destillierende Roherdöl befindet sich in einem Behälter A (Fig. 311 bis 313), durch welchen ein Rohr x geführt ist, welches den in der Ölretorte abgesonderten heissen Theer nach dem Theerbehälter G leitet. Aus A gelangt das Roherdöl durch Rohr a , Pumpe a^1 und Rohr a^2 in den Überhitzer B. Hier wird es auf etwa 230 bis 270° erhitzt, so dass die Erdöldämpfe durch Rohr b bez. Siebrohr b^1 in die Retorte C überströmen und sich hier mit überhitztem Dampf vermischen. Letzterer wird in D erzeugt und

durch d zum Überhitzer E geführt, aus welchem er durch die Rohrleitung e e^1 mittels der Siebrohre e^3 e^4 e^5 in die Retorte E gelangt. Der sich mit den Kohlenwasserstoffdämpfen mischende überhitzte Dampf, welcher eine höhere Temperatur als diese besitzt, bewirkt eine Niederfällung der den Kohlenwasserstoffdämpfen beigemengten Bestandtheile, Theer u. s. w., und reisst die so gereinigten Öldämpfe durch die domartigen Aufsätze c c^1 und Rohrleitungen c^2 c^3 nach dem Kühler F mit fort. In dem letzteren werden die Petroleum- oder Kohlenwasserstoffdämpfe auf bekannte Weise verdichtet und abgelassen.

Die sich auf dem Boden der Retorte C ansammelnden Niederschläge, wie Theer u. s. w., werden durch Rohr c^4 und x nach dem Behälter G abgeleitet und geben auf dem Wege dorthin einen Theil ihrer Wärme an das in dem Behälter A enthaltene, zu destillirende Rohöl ab. Aus G gelangt dann der „leichte Theer“ durch Rohr g , Pumpe g^1 in den Überhitzer H , in welchem er auf 270 bis 300° gebracht wird. Der so erhitze Theer wird dann mittels der Rohre h h^1 in eine zweite Retorte J übergeführt, in welcher ihm durch nochmalige Mischung mit überhitztem Dampf der letzte Rest von Kohlenwasserstoffen entzogen wird, welcher wiederum schnell durch Rohrleitungen j j^1 j^2 j^3 in einen Kühler K abgeführt wird. Der überhitzte Dampf wird der Theerretorte J aus dem Überhitzer E durch die Rohre e e^2 und Siebrohre e^6 e^7 e^8 geliefert. Zum Ablassen des in der Retorte J niedergefallenen „schweren Theers“ dient das in einen Theerbehälter L einmündende Rohr j^4 .

Der Dampfüberhitzer E liegt zwischen dem Öl- und dem Theerüberhitzer H und B . Der Zweck dieser Anordnung ist der, dass, wenn man zum Erhitzen dieser drei Überhitzer nur eine mittlere Feuerung benutzt, der Wasserdampf eine höhere Temperatur erhält als die in den seitlichen Überhitzern befindlichen Rohproducte bez. die bereits ausgeschiedenen Bestandtheile derselben.

Gerippte Heizflächen und Scharmotteausmauerung bei eisernen Öfen sind nach H. Kori (Gesundh. 1892 S. 554) empfehlenswerth.

Verunreinigung der Luft in bewohnten Räumen durch undichte Fussböden findet nach V. Budde (Z. Hyg. 1892 S. 227) beim Absaugen der Zimmerluft statt.

Hüttenwesen.

Zur Bestimmung des Bleis im Bleiglanz löst L. Medicus (Ber. deutsch. G. 1892 S. 2490) in Salzsäure, trennt das Blei als Bleioxydkali von den andern Metallen, sättigt mit Kohlensäure, filtrirt das Bleicarbonat ab, löst in Salpetersäure und fällt elektrolytisch als Superoxyd. Oder das Chlorid wird in Kalilauge gelöst; die Lösung gibt man in einen Kolben mit doppelt durchbohrtem Kork, Gaszuleitungs- und Ableitungsrohr und lässt nun einen langsamen Strom von Bromdampf durch das Einleitungsrohr über die Flüssigkeit treten unter gelindem Erwärmen der Bleilösung. Das Brom wird sehr gut absorbiert, und es fällt allmählich das Blei als Superoxyd aus. Ist die Fällung beendet, d. h. hat das Superoxyd als feiner, brauner Niederschlag sich abgesetzt und beginnt die überstehende Flüssigkeit sich gelb zu färben, so wird unterbrochen und der Niederschlag abfiltrirt. Zur Filtration eignen sich am besten Nutschiegel. Man gibt in diese auf den Boden eine Scheibe Asbestpapier, dann feingeschlammten Asbest dann wieder eine Scheibe Asbestpapier und schliesslich die Siebplatte; das Ganze wird (nach Festnutschen der Filtrirschicht) bei 120° getrocknet und dann der Niederschlag abfiltrirt. Er lässt sich so bei einiger Vorsicht gut abnutschen und auswaschen; räthlich ist es, während des Filtrirens die Flüssigkeit allmählich zu verdünnen, um zu schroffe Übergänge in der Concentration der Flüssigkeit zu vermeiden.

Elektrolytische Trennung von Metallen. Le Blanc (Z. physik. Ch. 1892 S. 299) zeigte, dass die Höhe der elektrischen Ladung für alle gleichartigen Ionen völlig gleich und der Zersetzungspunkt eines Elektrolyts somit scharf bestimmbar ist. H. Freudenberg (Ber. deutsch. G. 1892 S. 2492) hat dementsprechend unter Benutzung eines Leclanché-Elements mit der elektromotorischen Kraft 1,35 Volt von einander geschieden: Silber von Kupfer und Silber von Wismuth, unter denselben Bedingungen Quecksilber als Oxydul von Kupfer, desgleichen von Wismuth und Arsen. Er arbeitete in schwach salpetersaurer Lösung. Die Metalle setzten sich gut ab und wurden völlig ausgefällt. Man kann den Gang der Analyse sehr genau beobachten durch Einschaltung eines Galvanometers, dessen Ausschläge stetig bis zur Null abnehmen.

Siemens - Martin - Ofen. Nach H. Schönwälder (D.R.P. No. 64 235) haben die bekannten Öfen den Übelstand, dass die Deckgewölbe der unter dem Herd liegenden Wärmespeicher übermässig stark auszuführen sind, weil die Auflager des Herdes sie unmittelbar belasten, wobei durch die wechselnde Last des leeren oder beschickten Herdes die erhitzten Gewölbe in so ungünstiger Weise beansprucht werden, dass ein Verdrücken und vorzeitiges Zerstören derselben eintritt. Schönwälder setzt nun die Auflager des Herdes nicht mehr auf die Wärmespeicher, sondern auf besondere Eisenträger, welche ihrerseits nur auf dem senkrecht stehenden Mauerwerk der Wärmespeicherwände aufliegen. Der Ofen nach Pat. 55 707 (d. Z. 1891, 300) wird dementsprechend mit Trägern *c* (Fig. 314 bis 317) versehen. Die tragende Mittelwand *D* zwischen den Wärmespeichern wird bis über deren Deckgewölbe hochgeführt. Letztere sind somit entlastet, die Wärmespeicher freistehend und gut zugänglich. Hierdurch ist auch die Möglichkeit geboten, die Züge auf den Gewölben der Wärmespeicher vortheilhafter als bisher anzuordnen. Die Züge, zwei oder auch mehr, für Gas und ebenso viel für Luft an jeder Ofenseite liegen für gewöhnlich dicht neben einander und in solcher Anordnung, dass je ein Gaszug zwischen zwei Luftzügen sich befindet, die Reihenfolge von Gas- und Luftzügen also eine gemischte ist. Die hierdurch bedingten schwachen Trennungswände werden durch Wachsen der Steine u. s. w. leicht undicht, Gas und Luft mischen sich, die Flamme entwickelt sich, statt im Ofen, schon an der Durchbruchsstelle, wirkt schnell zerstörend weiter und zerschmilzt vor Allem rasch die Stirnwand (den Kopf) des Ofens. Hiernach verbrennt das Gewölbe, da die Flamme nicht mehr unter Schonung desselben auf den Einsatz des Ofens, sondern nach oben hin wirkt. Eine Reparatur bedingt den Abbruch sämtlicher Züge bis auf die durchgebrannte Stelle, so dass stets fast die ganzen Kanalwände über den Wärmespeichern vollständig erneuert werden müssen.

Schönwälder ordnet nun diese Züge dergestalt an, dass Luft- und Gaszüge nicht neben einander zu liegen kommen, sondern letztere freistehend kaminähnlich aufgeführt werden. Hierdurch können die Luftzüge *L*¹ (Fig. 314 bis 316) mit einem so starken gemauerten Mantel umgeben werden, dass ein Durchbrennen der Wandungen unmöglich gemacht und somit erreicht wird, dass die Verbrennungsluft mit dem aus dem Wärmespeicher zuströmenden Heizgase absolut

sicher nur innerhalb des Ofens und in der Richtung gegen den Einsatz desselben zusammentrifft. Die Züge *L* für Generatorgase sind in ihrem unteren Theil überhaupt ganz zu freistehenden ummantelten Kaminen ausgebildet, wodurch es sehr erleichtert ist, von aussen an jeden einzelnen Zug heran-

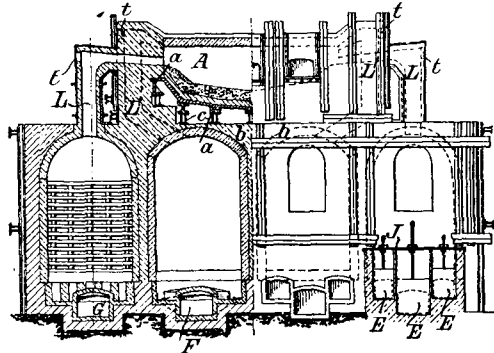


Fig. 314.

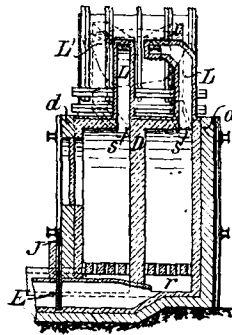


Fig. 315.

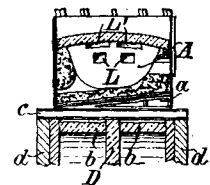


Fig. 317.

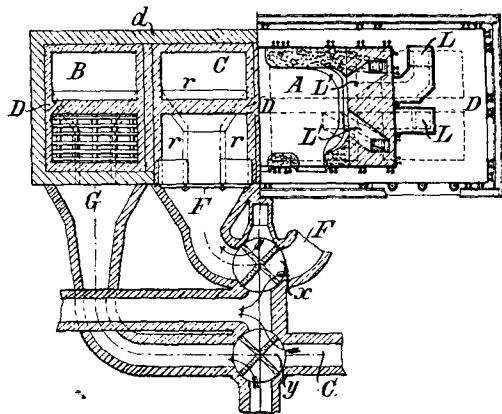


Fig. 316.

zukommen und etwa nothwendig werdende Ausbesserungen auszuführen. Der Querschnitt (Fig. 315) zeigt, dass die Einstromungsöffnung *r* für die dem Wärmespeicher zugeführten Gase der Abzugsöffnung *s* diagonal gegenüberliegt, so dass die durchströmenden Gase mit dem Gitterwerk des Wärmespeichers in die günstigste Berührung kommen.

Glas, Thon, Cement.

Das chemische Verhalten des Glases untersuchte eingehend F. Förster (Ber. deutsch. G. 1892 S. 2494). Um das Verhalten des Glases gegen überhitztes Wasser zu prüfen, wurden Glasröhren zu etwa $\frac{3}{4}$ mit destillirtem Wasser gefüllt, ohne Entfernung der über dem Wasser befindlichen Luft zugeschmolzen und alsdann aufrecht stehend 6 Stunden lang im Dampfe von siedendem Anilin erhitzt. Nach beendeter Digestion zeigte sich der Theil der Oberfläche, auf welchen das Wasser nach erfolgter Ausdehnung durch die Wärme eingewirkt hatte, von dem anderen Theile, welcher unter dem Einflusse des Dampfes gestanden hatte, scharf abgegrenzt. Es liess sich somit die Oberfläche der während der Digestion von Wasser benetzten Röhrentheile leicht, wenigstens angenähert, bestimmen. (Vgl. S. 456 d. Z.)

Unter dem Einflusse des hocheerhitzten, gespannten Wasserdampfes überziehen sich die demselben ausgesetzten Glasoberflächen mit einer, je nach der Güte des Glases mehr oder weniger dicken Schicht eines weissen, undurchsichtigen Zersetzungsproductes. Bei guten Gläsern wird dieselbe manchmal erst sichtbar, wenn die angegriffene Oberfläche an der Luft trocknet. Es gelingt, diese corrodirtten Glasteile von den darunter befindlichen, unversehrten Schichten mechanisch abzulösen. Bei Anwendung eines gewöhnlichen Einschliessrohres konnten beträchtliche Mengen dieser vom Dampf zersetzten Glassubstanz erhalten werden; dieselbe enthielt lufttrocken 27,5 Proc. Wasser, wovon nur 7,8 Proc. bei 100° entwichen. Von der lufttrockenen Substanz ging bei mehrstündigem Behandeln mit kaltem Wasser ein Theil (ausser einer Spur Kalk, nur Kieselsäure und Alkali) in Lösung; in letzterer wurde das Verhältniss $R_2O : SiO_2 = 0,8 : 1,1$ gefunden, wo R_2O die Summe des gelösten Alkalis, von Kali und Natron, bedeutet. Die Zusammensetzung der nach diesem Ausziehen mit Wasser hinterbleibenden und geglühten Substanz ist unter I, diejenige des ursprünglichen Glases unter II verzeichnet:

	I.	II.
Ca O	11,0 Proc.	8,9 Proc.
Al ₂ O ₃	3,7	0,9
Na ₂ O, K ₂ O	10,0	18,5
Si O ₂	75,3	71,7

Es ergibt sich also, dass unter dem Einflusse des gespannten Wasserdampfes eine starke Hydratation des Glases erfolgt; dieselbe erstreckt sich besonders auf die

Alkalisilicate und macht diese für kaltes Wasser leicht löslich.

In Folge der Einwirkung des überhitzten Wassers selbst findet man nach 6 stündiger Digestion bei 183° die Wände der Röhren mehr oder weniger stark mit einer weissen, flockigen, mechanisch leicht zu entfernenden Substanz bedeckt, von welcher auch Theile im Wasser aufgeschwemmt sind; sie besteht zum grossen Theil aus Kieselsäure neben wenig Kalk. Die in das Wasser übergehenden Mengen von Alkali sind so erheblich, dass sie selbst bei den besten bisher im Handel gebräuchlichen Röhrengläsern durch Titration mit Zehntelnormalsäure bestimmt werden konnten. Neben ihnen befinden sich auch beträchtliche Mengen von Kieselsäure in der Lösung. Das gegenseitige Mengenverhältniss der einzelnen, dem Glase durch überhitztes Wasser von 183° entzogenen Bestandtheile wurde in einem Falle gefunden: Si O₂ 55,1, Ca O 3,2, R₂ O 41,7 Proc. Daraus ergibt sich, dass auch unter hohem Druck und bei einer weit über 100° liegenden Temperatur das Wasser das Glas noch in demselben Sinne auslaugt, wie es für niedrige Temperaturen der Fall ist.

Da es den Anschein hat, als erfolge der Angriff des Dampfes auf ein Glas umso energischer, je stärker derjenige des Wassers unter denselben Bedingungen ist, so wurden die Gläser behufs des Vergleiches nur in Bezug auf die Wirkung des überhitzten Wassers untersucht und die Menge des während 6 stündigen Erhitzens auf 183° vom Wasser dem Glase entzogenen gesammten Alkalis durch Titration mit Zehntelnormalsäure und unter Anwendung von ganz verdünnter, ätherischer Jodeosinlösung als Indicator bestimmt. Folgende Zahlen beziehen sich auf einzelne zu Wasserstands-röhren benutzte Gläser; sie sind Mittelwerthe aus mehreren Bestimmungen und bedeuten mg Natron (Na₂ O), welche von 100 qc Oberfläche in Lösung gingen:

Glas A	22,4 mg Na ₂ O
- B	13,7
- C	7,1
- D	1,1

A ist ein gewöhnliches, B ein besseres Wasserstandsglas, C ist Verbrennungsröhrenglas aus der Hütte von Kavalier und D ist das neuerdings im Glastechnischen Laboratorium in Jena von Schott gefertigte Verbundglas zu Wasserstands-röhren.

Diese Verbundglasröhren bestehen aus zwei Schichten; sie werden so hergestellt, dass sie von zwei concentrisch über einander gelagerten, innig mit einander verbundenen Röhren aus verschiedenen Gläsern

gebildet sind. Die Mengen und die Art der beiden Glassorten sind so bemessen, dass das innere Rohr geringere Dicke und einen kleineren Ausdehnungscoefficienten besitzt, während das äussere stärker und von grösserem Ausdehnungscoefficienten ist. Durch diese Anordnung wird eine sehr hohe mechanische Widerstandskraft des Verbundglases erzeugt. Werden nun, wie es bei der Herstellung von Wasserstandsröhren der Fall ist, zu demselben noch Gläser von sehr hoher chemischer Widerstandsfähigkeit verwendet, so erscheinen die Vorzüge des neuen Glases noch wesentlich gesteigert. Nach Mittheilung von Schott ist das zu den inneren Theilen der Verbundglaswasserstandsröhren verwendete Glas das Thermometerglas 59^{III}; dasselbe besitzt die Zusammensetzung: Al_2O_3 5,0; Na_2O 11,0; Mn_2O_3 0,05; B_2O_3 12,0; SiO_2 71,95, ist also ein kalkfreies Natriumaluminiumborosilicat; dasselbe erweist sich kaltem und 80° warmem Wasser gegenüber erheblich widerstandsfähiger, als irgend eines der bisher in der Reichsanstalt untersuchten, kalkhaltigen Gläser des Handels. Das Glas 59^{III} bewährt sich gegen die Wirkung überhitzten Wassers wesentlich besser als die anderen untersuchten Gläser, von denen das Glas der Verbrennungsröhren bisher für Wasserstandsgläser als das widerstandsfähigste bezeichnet wurde; es wird unter den genannten Bedingungen weder vom Dampf noch vom überhitzten Wasser angegriffen.

Zur Untersuchung der Angreifbarkeit der Gläser durch Alkalien wurden Rundkolben angewandt, deren Oberfläche leicht zu berechnen war, und dieselben dem Einflusse verschiedenartiger Alkalilösungen sowohl bei gewöhnlicher als auch bei erhöhter Temperatur ausgesetzt. Die Digestionszeit für die Versuche bei gewöhnlicher Temperatur wurde auf 50 Tage bemessen, da Vorversuche ergeben hatten, dass die in dieser Zeit gelösten Mengen Glassubstanz gross genug waren, dass ihre Bestimmung von den Wägefehlern nicht allzu stark beeinflusst wird. Zur Untersuchung wurden die Kolben 3 Stunden lang im Paraffinbade auf 100° erhitzt. Die Versuche wurden mit 4 Glassorten angestellt, welche die gebräuchliche Handelswaare darstellten, und in ihrer Angreifbarkeit durch Wasser genügende Unterschiede aufwiesen, um auch das Hervortreten solcher beim Angriff durch Alkalien erwarten zu lassen. Die Gläser sind in der folgenden Übersicht nach ihrer Angreifbarkeit durch Wasser geordnet und mit römischen Zahlen bezeichnet; mit denselben sollen sie auch weiterhin stets benannt

werden. Die Zahlen bedeuten Tausendstelmilligramme Natron (Na_2O):

Nummer des Glases	Alkaliabgabe in 3 Tagen an Wasser von Zimmertemperatur	Alkaliabgabe bei einstündigem Erhitzen mit Wasser von 80°
I	6,3	63
II	16,5	210
III	23	337
IV	40	607

In folgender Übersicht ist die Zusammensetzung der Gläser in Procenten angegeben; die letzte Spalte enthält das moleculare Verhältniss $\text{SiO}_2 : \text{CaO} : \text{R}_2\text{O}$, wo R_2O die Summe der an Kali und Natron vorhandenen Molecüle bezeichnet; die Kieselsäure wurde in allen Fällen aus der Differenz bestimmt.

	CaO	Al_2O_3 (+ $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{MnO}$)	Na_2O	K_2O	SiO_2	$\text{SiO}_2 : \text{CaO} : \text{R}_2\text{O}$
I	8,0	0,6	11,8	5,4	74,2	8,65 : 1 : 1,70
II	9,4	0,9	10,5	8,7	70,5	7 : 1 : 1,56
III	7,6	3,0	12,7	7,4	69,3	8,6 : 1 : 2,1
IV	6,9	3,6	17,4	2,4	69,7	9,5 : 1 : 2,5

Die Einwirkung der Natronlauge auf Glas wurde in Bezug auf den Einfluss untersucht, welchen die Concentration der Lauge auf die Stärke ihres Angriffes bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100° ausübt. Diejenigen Mengen Glassubstanz, welche bei 50 tägiger Einwirkung von Natronlauge verschiedener Concentration bei Zimmertemperatur in Lösung gingen, sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt; die Concentration der Natronlauge ist in der ersten Spalte verzeichnet und bedeutet diejenige Menge Natronhydrat in g, welche in 100 cc der Lösung enthalten ist. Die Zahlen bedeuten mg und sind auf 100 qc Oberfläche bezogen.

Concentration der Natronlauge	I	II	III	IV
45	1,8	1,7	2,0	3,7
10	5,2	6,3	6,1	6,6
1	3,9	4,5	5,1	5,5

Es fällt zunächst auf, dass die hoch concentrirte Natronlauge Glas wesentlich schwächer angreift als verdünnte Lösungen. Zur Ermittlung des Einflusses, welchen bei 100° die Concentration der Natronlauge auf die Stärke ihres Angriffes auf Glas ausübt, wurden mit Glas III Versuche vorgenommen,

bei welchen die angewandten Natronlösungen aus reinem Natronhydrat hergestellt wurden:

Con- centration	Versuch	Bemerkungen
1	12,0	Der Kolben zeigte sich nach dem Ausspülen mit Salzsäure und Trocknen milchig getrübt.
10	46,1	Nach $2\frac{1}{2}$ Std. entstand ein dünner, durch Salzsäure leicht entfernbarer Beschlag.
20	51,0	Nach $2\frac{1}{2}$ Std. entstand ein dem vorigen ähnlicher, aber schwächerer Beschlag.
30	51,6	Die Kolben blieben während des Erhitzens und nach dem Trocknen ohne Spur von Beschlag.

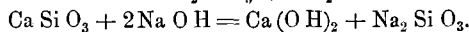
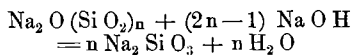
Bei 100° nimmt mit zunehmender Concentration der Natronlauge auch die Stärke ihres Angriffes auf Glas zu, anfangs rascher, später aber nur sehr langsam. Bei folgenden Versuchen war die angewandte Natronlauge nicht ganz rein:

Concen- tration	I	II	III	IV	Bemerkungen
45	46,6	52,5	52,7	52,8	Die Kolben blieben während des Erhitzens und nach dem Trocknen frei von Beschlag.
10	54,0	58,3	60,6	62,9	Es bildete sich in kurzer Zeit ein dicker, weisser Beschlag, welcher allmählich zunahm.
1	27,6	32,8	35,2	34,5	Es trat ein dünner, weisser Beschlag auf, welcher gleich dem vorigen leicht zu entfernen war.
0,1	—	—	18,3	—	Der Kolben änderte sein Aussehen nicht.

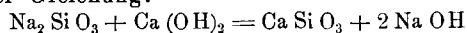
Darnach wirkt gewöhnliche, also unreine Natronlauge wesentlich anders auf Glas als reine Natronhydratlösung. Während hier die Stärke des Angriffs stetig mit der Concentration zunimmt, zeigt sich in jenem Falle unter den untersuchten Concentrationen für den Werth 10 ein Maximum für die Löslichkeit des Glases in der Natronlauge. Der an den Kolben auftretende leicht entfernbare weisse Beschlag, dessen Menge namentlich unter der Einwirkung der unreinen Natronlauge von der Concentration 10 sehr erheblich ist, konnte isolirt werden und erwies sich als kieselsaures Calcium, Ca Si O_3 ; dasselbe ist wasserhaltig, zieht aus der Luft Kohlensäure an und löst sich leicht in verdünnter Salzsäure; das Wasser entweicht, wenigstens zum Theil, erst beim Glühen, die Verbindung ist dann in Salzsäure nur noch wenig löslich.

Die Entstehung dieser Verbindung ist auf den Kieselsäuregehalt der unreinen Natronlauge zurückzuführen. Soweit das Glas hier in Betracht kommt, ist es als ein Kalk-

alkalisilicat aufzufassen; die Zersetzung desselben durch Natronlauge kann man sich vorstellen, als verlief sie gleichzeitig in den beiden Reactionen:



Hierbei soll der Einfachheit wegen unberücksichtigt bleiben, dass das Salz $\text{Na}_2\text{Si O}_3$ nicht als solches in Lösung geht, sondern nur auf Grund vorangegangener Aufnahme von Wasser. Von beiden Reactionen ist die zweite umkehrbar; sobald die Menge von gelöstem, kieselsaurem Alkali im Verhältniss zu derjenigen des wirksamen, freien Natronhydrates einen bestimmten Betrag überschreitet, wird die Reaction im Sinne der Gleichung:



vor sich gehen, und eine Fällung von Calciumsilicat erfolgen. Ist eine solche Ausscheidung erfolgt, so kann die Natronlauge, ebenso wie sie es im Anfange gethan hatte, auf's Neue ihre lösende Wirkung im Sinne der zweiten Gleichung entfalten; es wird sich nun, ebenso wie vorher, wieder Calciumsilicat ausscheiden und neues dafür in Lösung gehen und so fort. So kommt es, dass die Geschwindigkeit der Reaction zwischen der Natronlauge und dem kieselsauren Kalk des Glases dadurch vergrößert wird, dass in der Natronlauge Kieselsäure gelöst enthalten ist. Mit der Vermehrung der Löslichkeit des Calciumsilicates aber wird auch eine Erhöhung der Angreifbarkeit des mit diesem im Glase verbundenen Alkalisilicates Hand in Hand gehen. In reiner Natronlauge von der Concentration 10 wurde soviel Kieselsäure gelöst, dass 2,5 g derselben in 100 cc der Lösung vorhanden waren. Als nun Kolben des Glases III einmal mit reiner und dann mit dieser stark verunreinigten Natronlauge 3 Stunden bei 100° behandelt wurden, gingen im ersten Falle 46, im zweiten 73 mg der Glassubstanz auf 100 qc Oberfläche in Lösung.

Gegenüber den concentrirteren Natronlösungen vermag eine Lauge von der Concentration 1 Calciumsilicat nur in geringem Maasse zu zersetzen. Hier geht nur das Alkalisilicat des Glases in Lösung und das Calciumsilicat bleibt zum grössten Theil zurück. Wird aber in Folge des Kieselsäuregehaltes unreiner Natronlauge die kleine Menge gelösten Kalkes wieder ausgeschieden, so löst sich neuer auf, und schliesslich geht das von der reinen Natronlauge ungelöst gelassene Calciumsilicat auch in Lösung. In diesem Falle ist der Unterschied in der Angreifbarkeit der Gläser

durch reine und durch kieselsäurehaltige Natronlauge ein verhältnissmässig sehr grosser.

Die Kolben, welche zu den in der dritten Übersicht angegebenen Versuchen gedient hatten und mit Natronlauge von der Concentration 10 bez. 1 behandelt worden waren, wurden weitere 50 Tage damit in Berührung gelassen; die nach dieser Zeit gefundenen Gewichtsabnahmen, bezogen auf 100 qc Oberfläche und ausgedrückt in mg, finden sich in folgender Übersicht unter b, während die Werthe unter a der früheren Übersicht entnommen sind. Schliesslich wurden die Kolben, welche nunmehr 100 Tage mit Natronlauge von der Concentration 10 in Berührung gewesen waren, noch in der Weise in ihrem Verhalten gegen kaltes Wasser geprüft, wie dies mit den frischen Gläsern geschehen war; auch hier sind unter b die neu gefundenen Zahlen den früher ermittelten unter a an die Seite gestellt; sie bedeuten Tausendstelmilligramme.

Nummer des Glases	Natronlauge der Concentration 1		Natronlauge der Concentration 10		Kaltes Wasser	
	a	b	a	b	a	b
I	3,9	4,6	5,2	5,7	6,6	6,0
II	4,5	5,1	6,3	6,2	16,5	12,6
III	5,1	6,4	6,0	6,7	23	22,5
IV	5,5	5,0	6,6	—	—	—

Die Wirkung der Natronlauge wächst also proportional der Zeit, und das Glas verhält sich nach längerer Behandlung durch Natronlauge dem Wasser gegenüber nicht anders als im frischen Zustande; es kann also nur eine Schicht der Glassubstanz selbst an ihrer Oberfläche durch die Natronlauge beseitigt sein. Man wird die Fehler, welche beim Gebrauch der Gläser zu wissenschaftlichen Zwecken in Folge der Löslichkeit des Glases in Alkalilösung entstehen können, nicht wesentlich vermindern, wenn man statt des Glases IV beispielsweise Glas I anwenden würde. Die Fehler dieser Art, welche durch solche Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur herbeigeführt werden, scheinen gelegentlich überschätzt zu werden. Über die Grösse einiger solcher Fehler kann man sich an der Hand der Zahlen der dritten Übersicht (S. 614, u.) ein ungefähres Bild verschaffen. Man kann ohne Weiteres berechnen, dass Normalnatronlauge aus 100 qc Oberfläche eines besseren Glases in 50 Tagen etwa 5 mg desselben auflösen wird; damit dadurch ein bei der Kalibrirung deutlich bemerkbarer Fehler in der Theilung einer gewöhnlichen Bürette von 50 cc Inhalt und

50 cm Scalenhöhe hervortrete, müsste man in dieser Bürette Normalnatronlauge 50 000 Tage aufbewahren. Hebt man, um ein ferneres Beispiel anzuführen, Normalnatronlauge in einer Literflasche von der gewöhnlichen Form auf, so wird, wenn man in dem Glase einen Basengehalt (Alkali und Kalk) von 20 Proc. annimmt, der Titer der Natronlauge in 50 Tagen erst um 0,0001 gestiegen sein.

Einwirkung verdünnter heisser Kalilauge auf Glas. Die gewählten Concentrationen 14 und 1,4 sind den entsprechenden Werthen 10 und 1 bei der Natronlauge äquivalent, die Zahlen haben durchweg dieselbe Bedeutung wie oben:

	Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur					Kalilauge bei 100°			
	Conc. 49	Conc. 14	Conc. 1,4	Conc. 10		Conc. 49	Conc. 14		
	Tag 1—50	Tag 1—50	Tag 1—50	Tag 1—50	Tag 51—100	Std. 1—3	Std. 4—6	Std. 1—3	Std. 4—6
I	2,9	4,3	3,6	3,9	3,6	20,8	20,9	22,3	21,2
II	3,5	4,6	4,4	4,4	4,0	21,6	20,6	23,0	23,7
III	2,8	5,1	4,3	4,6	3,9	21,6	—	26,5	27,4
IV	4,2	5,0	4,2	5,2	4,4	24,6	23,6	28,0	29,1

Die Einwirkung mittlerer und höher concentrirter Kalilauge zeigt kaum irgend welche Unterschiede. Demnach greift Kalilauge erheblich schwächer an als Natronlauge von äquivalenter Concentration.

Fernere Versuche zeigten, dass der Unterschied in der Angreifbarkeit der Gläser durch Kali- und Natronlauge bei den kalkfreien Wassergläsern stark vermindert, bez. aufgehoben erscheint. Immerhin aber greift Kalilauge diese Gläser nicht stärker an als Natronlauge.

Die Versuche in Bezug auf die Einwirkung von Ammoniak auf Glas sind nur bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen. Es wurde mit dem concentrirten, 25 proc., und dem verdünnten, 10 proc. Ammoniak des Handels gearbeitet; ausserdem wurden Lösungen angewandt, welche 4,3 g bez. 0,43 g Ammoniak in 100 cc enthielten, also der Natronlauge von der Concentration 10 und 1 äquivalent waren. Die Zahlen bedeuten wie üblich Milligramme und beziehen sich auf 100 qc Oberfläche.

Stärke des Reagens	25 Proc.		10 Proc.	Concentration 4,3			Conc. 0,43
	Tag 1—50	Tag 51—100		Tag 1—50	Tag 51—100	Tag 101—150	
I.	0,9	0,5	—	3,5	2,3	2,8	—
II.	1,0	0,6	3,2	3,5	2,7	2,3	3,6
III.	1,0	0,5	3,6	3,5	2,8	3,0	3,4
IV.	0,9	0,7	4,1	3,5	2,7	2,4	3,2

Die Stärke des Angriffes des Ammoniaks ist somit, ähnlich dem der Natron- und Kalilauge, auf die einzelnen untersuchten Gläser im Allgemeinen die gleiche. Es steht aber nichts der Annahme entgegen, dass auch durch Ammoniak diejenigen Gläser stärker angegriffen werden, welche in Wasser am löslichsten sind, eine Annahme, welche in den von Weber und Sauer gefundenen Zahlen ihre Bestätigung findet. Wenn man daher reines Ammoniak herstellen und aufbewahren will, so kommt es nicht so sehr auf die Beschaffenheit des dazu angewandten Glases an (vorausgesetzt, dass man es überhaupt mit mittleren oder besseren Glassorten zu thun hat), als vielmehr darauf, dass man sich eine möglichst concentrirte Lösung herstellt.

Die mit kohlensauren Alkalien vorgenommenen Versuche wurden ganz ähnlich den oben beschriebenen angestellt; zur Untersuchung gelangten Lösungen von Kalium- und Natriumcarbonat, welche den Natronlauge von der Concentration 10 und 1 äquivalent waren. Die bei der Behandlung der Gläser mit diesen Lösungen entstandenen Gewichtsabnahmen der Kolben sind in der folgenden Übersicht in der oben mehrfach gebrauchten Ausdrucksweise zusammengestellt:

	Natriumcarbonat				Kaliumcarbonat	
	Bei gewöhnlicher Temperatur		Bei 100°		Bei gewöhnl. Temper.	Bei 100°
Conc.	13,2		13,2	1,32	17,2	17,2
Zeit	Tag 1-50	Tag 51-100	3 Std.	3 Std.	50 Tage	3 Std.
I.	4,4	3,5	75,8	46,4	2,0	48,1
II.	4,6	4,3	83,3	49,5	2,1	52,8
III.	2,2	1,7	45,2	26,3	0,8	21,2
IV.	2,0	1,4	41,2	21,8	0,9	20,0

Kali wirkt somit als Hydrat und Carbonat sehr viel schwächer auf Glas ein als Natron in der gleichen Gestalt.

Die S. 614 mitgetheilten Analysen der vier untersuchten Gläser zeigen, dass es der Thonerdegehalt ist, durch welchen sich Glas III und IV wesentlich von I und II unterscheiden. Schon ein verhältnissmässig geringer Zusatz von etwa 3 Proc. Thonerde zu einem Glase erhöht die Widerstandsfähigkeit desselben gegen die Lösungen kohlensaurer Alkalien dorthat, dass die Gläser trotz ihres hohen Alkali- und geringen Kalkgehaltes in dieser Hinsicht wesentlich besser erscheinen als solche, welche wenigstens in Bezug auf das Verhältniss von Alkali und Kalk als „normal“ gelten können. Die

Thatsache, dass gelöste kohlensaure Alkalien gewissen Gläsern gegenüber wesentlich anders wirken als kaustische Alkalien, führt es herbei, dass gegenüber der Einwirkung sehr verdünnter Alkalilauge die Reihenfolge in der Angreifbarkeit der Gläser nicht immer derjenigen entspricht, welche sich aus dem Angriffe des Wassers und der concentrirteren Lauge ableiten lässt, sondern gelegentlich nicht unerhebliche Abweichungen zeigt. Schon die geringen, von den Alkalilösungen angezogenen Kohlensäuremengen brachten es zu Wege, dass bei Anwendung von Natronlauge von der Concentration 0,1 oder von Kalilauge von der Concentration 1,4 bei mehreren Versuchsreihen bei 100° ganz unregelmässige Werthe erhalten wurden.

Es war noch zu untersuchen, in wie weit das Verhalten der kohlensauren Alkalien gegen Glas als typisch für Salze überhaupt gelten kann, ob es also zulässig wäre, dass man ein Glas gegen die Lösung irgend eines Salzes für widerstandsfähiger erklärt als ein anderes, welches sich gegen kohlensaures Alkali weniger gut gehalten hat als jenes. Da sich herausstellte, dass diese Erwartung sich nicht erfüllte, so wurde den Versuchen nach dieser Richtung nur eine geringe Ausdehnung gegeben. Einerseits wurde eine Lösung von schwefelsaurem Natrium angewandt, welche 17,8 g des wasserfreien Salzes in 100 cc enthielt, also einer Natronlauge von der Concentration 10 äquivalent war, und andererseits eine Lösung von phosphorsaurem Natron, welche 5,9 g wasserfreies Salz in 100 cc enthielt und demnach der Concentration 5 für Natronlauge entsprach. Mit diesen Lösungen wurden die Gläser in der gewöhnlichen Weise 3 Stunden bei 100° behandelt; die dabei beobachteten Gewichtsabnahmen der Kolben sind in der früheren Ausdrucksweise zusammengestellt:

	Gewichtsabnahme unter der Einwirkung von Natriumsulfatlösung	Gewichtsabnahme unter der Einwirkung von Natriumphosphatlösung
I.	1,8	28,4
II.	3,1	71,6
III.	1,6	20,6
IV.	2,3	18,3

Die für die Einwirkung des schwefelsauren Natrons gefundenen Werthe sind zu gering, als dass sie sichere Schlüsse zu ziehen erlaubten. Sehr viel stärker ist, wie bekannt, die Angreifbarkeit der Gläser durch phosphorsaures Natron. Auch hier erweisen sich wieder die thonerdehaltigen Gläser III und IV trotz ihrer geringen Widerstandsfähigkeit gegen Wasser als die am wenigsten löslichen;

Glas I unterscheidet sich nur wenig von jenen, während Glas II ganz ausserordentlich stark angegriffen wird. Glas II überzieht sich während des Versuches schon nach Verlauf der ersten halben Stunde mit einer Schicht von phosphorsaurem Kalk, welche bei weiterer Digestion immer stärker wird, während sie auf den anderen Kolben erst viel später entsteht und bei Weitem auch nicht in dem Maasse, wie es dort der Fall ist. Nach dem Ausspülen und Trocknen der Kolben schillern die Innenwände derselben sehr hübsch in den Farben dünner Blättchen, und auch diese Erscheinung tritt auf dem Glase II am stärksten auf.

Es kommen naturgemäss zwei Umstände in Betracht, nämlich der Angriff des Wassers und derjenige des gelösten Salzes auf die Silicate des Glases. Der erstere wird in seiner Art nicht anders erfolgen, als es für reines Wasser bekannt ist, er wird aber in seiner Stärke dadurch verändert werden, dass die gelösten Salze ihrerseits eine hydratisirende Wirkung auf Kieselsäure ausüben können, wie es die kohlensauen Alkalien thun, oder aber dadurch, dass solche Salze die durch Wasser bewirkte Hydratation zu hindern streben. Letzteres ist für Neutralsalze der Fall, und dies ist der Grund für die von Emmerling gemachte Beobachtung, dass die Lösungen derselben, z. B. die der Chloride von Kalium, Natrium und Ammonium, auf Glas umso schwächer wirken, je concentrirter sie sind. Die Stärke der Einwirkung der gelösten Salze auf Glas ist abhängig von der anwesenden Masse derselben; sie kann daher, wenn ein Salz nicht auch gleichzeitig hydratisirend auf Kieselsäure wirkt, erst für verhältnissmässig concentrirte Lösungen neben derjenigen des Wassers merklich in Betracht kommen; es findet dann ein doppelter Austausch zwischen den Bestandtheilen des Glases und denen des in Lösung befindlichen Salzes statt, etwa so, als wenn durch den Einfluss überschüssiger Kochsalzlösung auf kohlensauen Kalk auch Chlorcalcium und Natriumcarbonat in die Lösung übergehen. Sind alle bei der Reaction entstandenen Salze löslich, so wird sich allmählich ein Gleichgewichtszustand herstellen; ist aber eines der entstandenen Reactionsproducte unlöslich, so wird dies nicht geschehen können, und der Angriff der Lösung wird keinem Stillstande sich nähern, sondern immer weiter erfolgen.

Die genauere Kenntniss der Einwirkung sehr concentrirter Salzlösungen auf Glas ist von keiner hohen praktischen Bedeutung. Wenn in der analytischen Chemie der von Salzlösungen auf Gläser ausgeübte Ein-

fluss in Frage kommt, so handelt es sich sehr oft nur um verdünnte Lösungen, deren Wirkungsweise von derjenigen des Wassers nur unerheblich abweicht. Hierbei werden aber die Verhältnisse zumeist noch dadurch sehr verwickelt, dass man es nicht mit neutralen, sondern mit sauren oder alkalischen Salzlösungen zu thun hat. Während man die Gläser in ihrem Verhalten gegen verdünnte neutrale Salzlösungen nach demjenigen gegen Wasser beurtheilen darf, wird man sich für die Lösungen derjenigen Salze, welche schon in ziemlich grosser Verdünnung Glas stark angreifen, daran zu erinnern haben, dass ihr Verhalten von dem des Wassers erheblich abweichen kann. In diesem und überhaupt in allen Fällen, in denen in der messenden Chemie die durch Glasgeräthe in ihrer Berührung mit wässrigen Salzlösungen entstehenden Fehler von Belang sind, wird es erforderlich sein, die Grösse und Art dieser Fehler für alle besonderen Verhältnisse besonders zu bestimmen. Ob es ein Glas gibt, welches wenigstens den meisten der wichtigeren chemischen Reagentien gegenüber in gleichem Maasse ein Maximum von Widerstandsfähigkeit besitzt, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Förster gelangt zu folgenden Schlüssen:

1. Lösungen kaustischer Alkalien wirken auf Glas sehr viel stärker ein als Wasser, indem sie, wenn man von ganz verdünnten Lösungen absieht, alle Bestandtheile des Glases, also das Glas als solches auflösen.
2. Von den kaustischen Alkalien wirkt Natronlauge am stärksten ein, dann folgt Kalilauge und schliesslich Ammoniak und Barytwasser.
3. Die Steigerung der Temperatur vermehrt die Stärke des Angriffs der Alkalien sehr beträchtlich.
4. Mit der Concentration der wirkenden Alkalilösungen wächst bei erhöhter Temperatur die Angreifbarkeit der Gläser anfangs rasch, um aber alsdann nur langsam weiter zuzunehmen.
5. Bei gewöhnlicher Temperatur wirken stark concentrirte Alkalilösungen schwächer als verdünntere Lösungen auf Glas ein.
6. Reine, nicht zu hoch concentrirte Alkalilösungen wirken schwächer auf Gläser als solche, welche durch geringe Mengen von Kieselsäure verunreinigt sind.
7. Kohlensäure Alkalien greifen schon in sehr verdünnten Lösungen Glas sehr viel stärker an als Wasser. Ihre Wirkungsweise entspricht weniger der von kaustischen Alkalien als vielmehr derjenigen anderer Salze. Bei äquivalenter Concentration wirken die Lösungen von Natriumcarbonat stärker als diejenigen von Kaliumcarbonat.
8. Die Einwirkung von Salzlösungen auf Glas setzt sich, je nach deren Concentration und der Art des gelösten Salzes, in wechselnder Weise

aus der Einwirkung des Wassers und derjenigen des vorhandenen Salzes zusammen.

9. Beide Arten des Angriffes werden von der Zusammensetzung des Glases verschieden beeinflusst.

10. Von den Salzen greifen diejenigen stärker als Wasser an, deren Säuren unlösliche Kalksalze bilden. Bei diesen nimmt die Wirkung mit der Concentration zu.

11. Weniger als Wasser greifen die an, deren Säuren lösliche Kalksalze bilden; bei diesen nimmt die Wirkung mit wachsender Concentration ab.

Apparate.

Die Kühlbatterie für Destillation und Rückfluss von K. Zulkowski (Ber. österr. G. 1892 S. 13) besteht aus einem stufenförmig hergestellten Kasten oder Arbeitstisch, welcher in die Nähe einer Wand aufzustellen ist, an welcher sich die Hähne für die Zuleitung von Leuchtgas und Wasser zu befinden haben. Dieser Arbeitstisch trägt zwei hölzerne Wangentheile *a a'* (Fig. 318 und 319), welche den Kühlkasten zu tragen

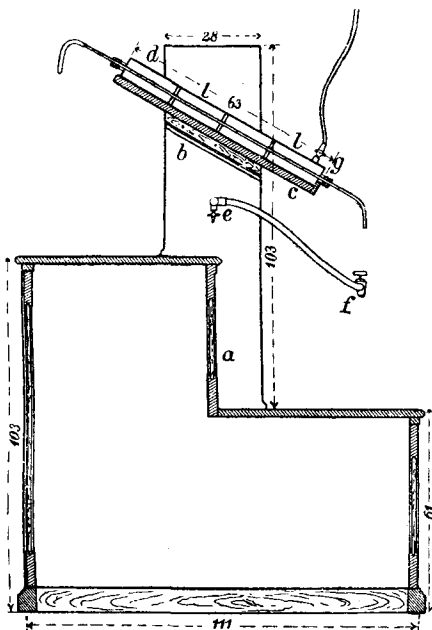


Fig. 318.

haben, die Holzleiste *b* in schräger Lage an dem Wangentheile mit Holzschrauben befestigt und einen hölzernen, mit Querleisten versehenen Rahmen *c*, auf welchem der Kühlkasten aufliegt. Damit letzterer nicht herabrutschen kann, ist an dem vorderen und tieferen Ende eine Holzleiste mit Holzschrauben befestigt. Dieser Rahmen kann nicht durch ein einfaches Brett ersetzt werden, weil sich dasselbe werfen würde. Seine Befestigung an den Wangenstücken erfolgt

ebenfalls mittels Holzschrauben. Der Kühlkasten *d* ist aus starkem Zinkblech, dessen Abmessungen betragen 112, 63 und 6 cm. Damit derselbe durch den, wenn auch geringen Wasserdruck keine Ausbauchung erleide, gehen durch denselben 15 Röhrchen *l* hindurch, welche an den gegenüberliegenden Blechwänden angelöthet sind und daher eine Versteifung bewirken. An der vorderen und rückwärtigen Schmalseite dieses Kühlkastens sind je sechs schwach kegelförmige Rohransätze angelöthet. In denselben stecken ein-

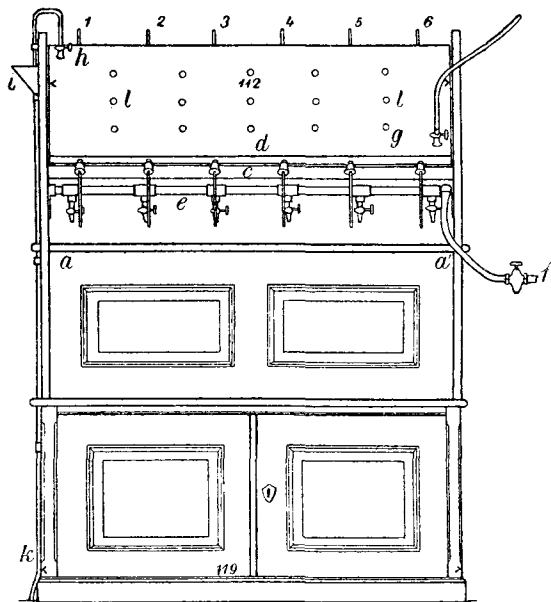


Fig. 319.

fach gebohrte Kautschukstöpsel, durch welche gläserne Kühlröhren hindurchgehen. Die Kühlröhren 1, 3, 5 dienen für den Rückfluss und sind an der Vorderseite nach abwärts gebogen. Die Kühlröhren 2, 4, 6 dienen für die Destillation und sind deren nach oben herausragende Enden ebenfalls nach abwärts gegen die Tischfläche gerichtet. Sie können erforderlichenfalls mit Sicherheitskugeln versehen sein, um ein Mitreißen von Flüssigkeitströpfchen zu verhindern. Da bei dieser Anordnung nur 3 Kühlröhren ein und demselben Zwecke dienen, so ist deren Abstand untereinander hinreichend gross für die Aufstellung der hierzu erforderlichen Kochkolben, Auslaugeapparate u. s. w. Für die Aufstellung derselben benützt man die gewöhnlichen eisernen Ringstative oder allenfalls Dreifüsse.

Der an dem Kühlkasten angelöthete Hahn *g* ist bestimmt für den Wasserzufluss mittels eines Kautschukschlauches, der angelöthete Hahn *h* für den Abfluss des Kühlwassers, in dem mittels eines Kautschukröhrchens ein gläsernes Übersteigrohr be-

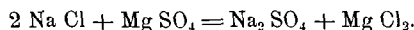
festigt ist. Durch ein an einem Wangentheile befestigtes Trichterrohr aus Messingblech *i k* wird das gebrauchte Kühlwasser in ein unter dem Fussboden befindliches Abflussrohr geleitet. Das mit 6 Gashähnen versehene Gasrohr *e* erhält das Leuchtgas mittels Kautschukschlauch von dem Gasauslass *f*. Die 6 Hähne sind nach abwärts gerichtet und es werden daran die Schläuche für die 6 Brenner befestigt, von denen 3 für die Destillation und 3 für den Rückfluss zu dienen haben. Alle Abmessungen sind so getroffen, dass man sehr kleine und auch sehr grosse Kochkolben oder Auslaugeapparate verwenden und für das Erhitzen der Flüssigkeiten auch Wasserbäder aufstellen kann. Um den Raum des Arbeitstisches auszunützen, sind in der Vorder- und Rückwand Thüren angebracht. Die Wassermenge, die der Kühlkasten birgt, ist so gross, dass bei der Benützung von nur 2 bis 3 Kühlröhren gar kein Wasserwechsel nöthig ist und erst bei weiterer Ausnützung ein beständiger, jedoch schwacher Zu- und Abfluss nöthig ist.

Unorganische Stoffe.

Unlöslicher Schwefel. Von Bellamy findet sich (Compt. r. 91, 330) eine kurze Mittheilung betreffend einen Unterschied im chemischen Verhalten des in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefels gegenüber dem löslichen. Wird nämlich zur Darstellung von Natriumthiosulfat aus neutralem Sulfit und Schwefel die unlösliche Abart verwandt, so sollen folgende Erscheinungen auftreten, welche bei Benutzung von löslichem Schwefel angeblich ausbleiben: 1. Während des Kochens entwickelt sich Schwefelwasserstoff. 2. Die heiss filtrirte Lösung wird beim Stehen milchig und scheidet zugleich mit dem auskrystallisirenden Thiosulfat eine merkliche Menge Schwefel ab. 3. Der unlösliche Schwefel wird in weit grösserer Menge gelöst. W. Schmitz - Dumont (Ber. deutsch. G. 1892 S. 2659) zeigt dagegen, dass beide Abarten des Schwefels beim Kochen mit Wasser die gleichen Mengen Schwefelwasserstoff entwickeln; auch beim Kochen mit Natriumsulfit verhalten sich beide gleich.

Stickoxyd in höherer Temperatur. F. Emich (Monat. Chem. 1892 S. 615) findet, dass Stickoxyd, durch auf etwa 900° erhitzte Porzellanröhren geleitet, nur ganz unbedeutend zersetzt wird, dass aber bei etwa 1200° (Fletcherofen mit Gebläse) bis etwa 66 Proc. zerfallen.

In den Kalibergwerken von Kalusz fand R. Zaloziecki (Monat. Chem. 1892 S. 504) krystallisirtes Glaubersalz, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Dasselbe ist entstanden aus Kranit nach:



Kiesabbrände wurden von A. Buisine (Rev. chim. 1892 S. 251) zur Herstellung von Eisensulfat, mit Schwefelsäure von 60° B. vermischt, auf 130°, 180° und 300° erhitzt; auf 45 Th. Abbrände wurden 100 Th. Schwefelsäure verwendet; die erhaltenen Producte hatten folgende Zusammensetzung:

	130°	180°	300°
Wasser	20,63	8,41	0
Eisenoxyd, unlösl.	11,75	7,38	2,74
, lösl.	13,89	29,93	40,29
Schwefelsäure, ges.	55,10	64,38	70,93
, frei	20,39	9,39	0
Ferrisulfat	47,23	74,82	96,65

Zur Herstellung von Eisenvitriol muss das Ferrisulfat durch metall. Eisen in Ferrosulfat übergeführt werden.

Die Percussions-Zündvorrichtung für Sprengschüsse von W. Norres (D.R.P. No. 64 224) besteht aus einer Hülse und einem durch den durchlochten Boden der letzteren gezogenen glatten Draht, auf welchen ein ebenfalls durchlochstes Zündhütchen gesteckt wird, und dessen Ende als Haken durch einen Schlitz in der Wandung der Hülse nach aussen umgebogen ist, so dass beim Losziehen der Haken in das Hütchen schlägt und dasselbe entzündet.

Elektrische Reinigung der Salzsoole. C. G. Collins (Elektrot. 1892 S. 384) will die als Verunreinigungen in der Salzsoole vorkommenden Bicarbonate von Eisen, Calcium und Magnesium, Chlorkalcium, Chlormagnesium und Gyps dadurch ausscheiden, dass er durch die Soole einen elektrischen Strom von etwa 2½ V-Spannung — nicht mehr — hindurchgehen lässt. Das Kochsalz wird angeblich durch einen Strom von solcher Spannung nicht angegriffen, während die erwähnten Unreinigkeiten unlöslich gemacht werden, sodass sie zu Boden sinken und von dort entfernt werden können. Als Beispiel dieser Wirkung möge die Wirkung des Stromes auf das Calciumbicarbonat betrachtet werden. Dasselbe wird elektrolytisch und die Kohlensäure löst sich in Bläschen von der Anode ab, und an der Kathode bildet sich Kalkhydrat. Die Molecüle dieses letzteren greifen einige der Molecüle des unzerlegten Bicarbonats an und verwandeln es in kohlensauen Kalk, welcher zu Boden fällt. Dieser Niederschlag wird von Zeit

zu Zeit aus dem Gefässe entfernt, während die gereinigte Salzsoole weiter oben abgefüllt wird. Man kann auch das Verfahren dahin abändern, dass man die Flüssigkeit und den Niederschlag unter hydraulischem Druck durch eine Filterschicht hindurchzwingt, in welcher die Elektroden einer zweiten Batterie untergebracht sind, mittels deren die Wiederauflösung der niedergeschlagenen Unreinigkeiten verhütet wird.

Salzbergbau in den österreichischen Alpen bespricht eingehend A. Aigner (Bergh. J. 1892 S. 203).

Haltbarkeit titrierter Permanganatlösungen. Von B. Grützner (Arch. Pharm. 231 S. 321) wurden mit ausgekochtem Wasser hergestellte Permanganatlösungen theils in Stöpselflaschen, theils in Flaschen mit doppelt durchbohrtem Kautschukpfropfen, welche, nach Art der Spritzflaschen eingerichtet, das Ausfliessen der Flüssigkeit ohne Öffnung des Stöpsels gestatten, aufbewahrt.

Die dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt gewesene Lösung 1:1000 hatte sich ein Jahr lang unverändert gehalten, nach $1\frac{1}{2}$ Jahren zeigte der Kaliumpermanganatgehalt eine Abnahme von 2,61 Proc. Im geschwärzten Glase zeigte sich nach $1\frac{1}{2}$ Jahren eine Gehaltsabnahme von nur 0,94 Proc. Bei der stärkeren Lösung 3:1000 war sowohl in dem geschwärzten Gefäss, als auch in der dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt gewesenen Glasstöpselflasche der Gehalt während $1\frac{1}{2}$ Jahren der gleiche geblieben. Die in Spritzflaschen aufbewahrten Lösungen verhielten sich genau so wie die der Glasstöpselflaschen.

Die zum Einstellen der Permanganatlösung benutzte $\frac{1}{10}$ -Normal-Oxalsäurelösung hielt sich bei Abschluss von Licht und Staub 5 Monate unverändert. Ein Jahr alt, zeigte der Oxalsäuregehalt eine Abnahme von 2,85 Proc.

Zur elektrolytischen Darstellung von Alkali- und Erdalkalimetallen und der Hydrate derselben wollen G. J. Atkins und E. Applegarth (D.R.P. No. 64409) über die Kathode ununterbrochen Quecksilber fliessen lassen.

Ein Metallcylinder *A* (Fig. 320 bis 324), welcher an seiner Innenfläche mit Quecksilber in üblicher Weise amalgamirt ist, wird an seinem unteren Ende mit einem Ablassrohr *B* versehen, das durch einen Hahn oder ein Ventil abschliessbar oder mit einem Heber *B'* versehen ist, der mit einem geeigneten Gefäss verbunden ist. Das obere

Ende dieses Cylinders ist bei *C* trichterförmig ausgebildet und nimmt das untere Ende eines zweiten Cylinders *D* auf. Ein enger, ringförmiger Raum ist zwischen der Aussenseite des inneren Cylinders *D* und der Innenseite des äusseren *A* gelassen, so

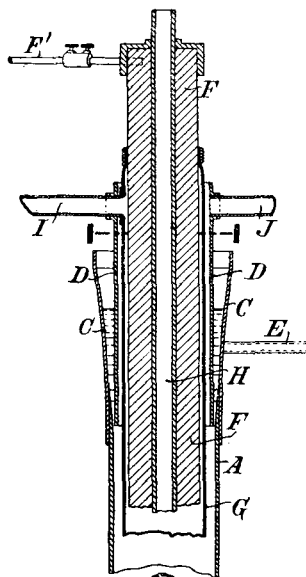


Fig. 320.

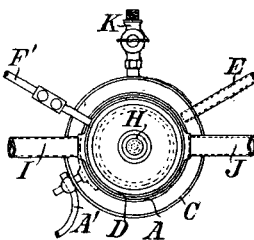


Fig. 321.

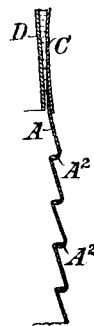


Fig. 323.

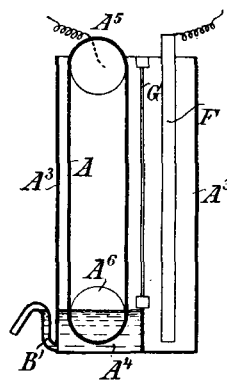
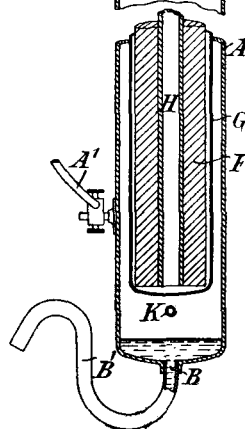


Fig. 324.

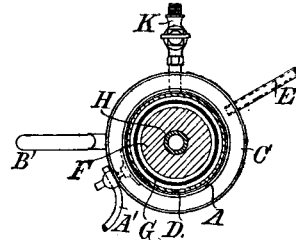


Fig. 322.

dass, wenn Quecksilber von einem hochgestellten Behälter durch das Rohr *E* in diesen Trichter laufen gelassen wird, es durch diesen ringförmigen Raum geht und mit der amalgamirten Fläche des äusseren Cylinders *A* in Berührung kommt und verhältnissmässig langsam über die amalgamirte Fläche fliesst

und durch den Auslass *B* nach dem Aufnahmebehälter gelangt. Der Metallcylinder *A* bildet eine feststehende Kathodenkammer, welche durch eine Leitung *A*¹ mit einer Dynamomaschine in Verbindung gebracht ist. Diese Kathodenkammer enthält eine geeignete Lösung, wie z. B. von Chlornatrium. In der Mitte dieses Kathodencylinders befindet sich eine Anode *F*, z. B. aus Kohle, die von einem Schlauch *G* umgeben wird, der z. B. aus dichtgewebtem Hanfgewebe besteht und am unteren Ende geschlossen ist. Dieser Schlauch *G* wird zweckmässig mit Natriumsilicat behandelt, um die zerstörende Wirkung der Lösung auf den Schlauch mehr oder weniger auszuschliessen. Die Kohlen- oder andere Anode *F* wird durch eine Leitung *F*¹ mit der Dynamomaschine verbunden.

Die Anode kann aus einer Hohlspindel oder einem Rohr *H* bestehen, auf welches Kohlenringe gezogen sind, oder kann in anderer Weise von der Kohle *F* umschlossen werden. Der zu zersetzende Stoff, z. B. die Chlornatriumlösung, wird durch dieses Rohr *H* nach dem Boden des Schlauchrohres *G* geleitet, und wird, während er allmählich bis zum oberen Theil um die Aussenfläche der Anode *F* hochsteigt, der elektrolytischen Einwirkung unterworfen, wobei der grösste Theil des Natriums durch die Seitenwände des Schlauchrohres hindurch an die Kathode *A* treten und die ihres Natriums mehr oder weniger beraubte Lösung an dem Rohr *I* nahe dem oberen Ende des Schlauchrohres *G* überfließen und mit dem freigesetzten Chlorgas abziehen soll, um irgend wie nutzbar gemacht zu werden; die Lösung kann z. B. nach Verstärkung wieder in dem elektrolytischen Apparat benutzt werden. Die Lösung in dem Kathodencylinder *A* ausserhalb des Schlauches *B* wird allmählich mit Natriumhydrat geladen und kann mit dem freigesetzten Wasserstoffgas durch das Rohr *J* aus dem oberen Theil des Kathodencylinders abgelassen werden; dabei wird Wasser durch das Rohr *K* auf dem entgegengesetzten Ende des Kathodencylinders eingelassen, um die Stelle der abgezogenen Natriumhydratlösung einzunehmen. Um die Sammlung und Entfernung des Chlors und Wasserstoffs aus der Kathoden- bez. Anodenkammer zu erleichtern, können dieselben mit Deckeln versehen werden, die Auslassrohre erhalten, welche zu geeigneten Kammern oder Gasbehältern führen.

Es wird zuweilen die Kathode von der Anode durch gewöhnliches poröses Material anstatt durch das gewebte Schlauchrohr ge-

trennt; wenn dieser poröse Cylinder eine derartige Länge erhalten muss, dass er mit Vortheil nicht aus einem Stück hergestellt werden kann, so wird er aus mehreren Theilen hergestellt, die über einander gestellt und durch umgelegte Gummibänder oder dgl. vereinigt werden.

Um den Niedergang des Quecksilbers über der Kathodenfläche *A* zu verzögern und dazu beizutragen, dass letztere amalgamirt bleibt, kann die Kathode mit wagrechten Rippen versehen werden (Fig. 323); jede Rippe *A*² bildet einen Falz, welcher einen kleinen Theil Quecksilber enthält, der durch das Quecksilber, das über die Kante niederrieselt, allmählich fortgewaschen wird. Auf diese Weise wird die Zeit des Niederganges des Quecksilbers und Amalgams von dem oberen Theil nach dem Boden der Kathode erheblich verlängert. Es ist zu bemerken, dass die Kathodenkammer *A* eine rechteckige oder andere geeignete Gestalt anstatt der runden, in Fig. 320 und 321 dargestellten erhalten kann, und dass dem Apparat statt der lothrechten Lage eine unter einem beliebigen Winkel geneigte gegeben werden kann. Ebenso kann, anstatt das Quecksilber dem oberen Ende der Kathode zuzuführen und durch seine Schwere über die wirksame Fläche laufen zu lassen, die Kathode selbst durch irgend eine geeignete mechanische Vorrichtung bewegt werden, so dass sich mit derselben eine dünne Schicht Quecksilber bewegt. Eine solche Anordnung ist als Beispiel in Fig. 324 dargestellt; hier ist *A*³ eine elektrolytische Zelle, die am Boden einen Behälter hat, welcher Quecksilber *A*⁴ enthält. Dieser Behälter kann mit einem Heber *B*¹ zur Abführung des Quecksilbers und Amalgams, wie bei dem Apparat Fig. 320, versehen sein. *F* ist die Anode und *G* eine poröse Theilwand. Die Kathode *A* besteht aus einem endlosen Bande, z. B. aus Kupferblech, welches über die Rolle *A*⁵ und unter die Rolle *A*⁶ führt; der untere Theil dieses Kupferbandes taucht in das Quecksilber ein. Die Rolle *A*⁵ wird in umlaufende Bewegung gesetzt; dadurch wird das Band *A*, dessen Oberfläche amalgamirt ist, durch das Quecksilber *A*⁴ gehen gelassen und eine dünne Schicht davon durch das Band mitgenommen; durch diese Einrichtung wird in derselben Weise wie durch das fließende Quecksilber das Metall und der Wasserstoff aufgenommen.

Die Nitrirschleuder von Selwig & Lange (D.R.P. No. 64447) unterscheidet sich dadurch von ähnlichen, zu gleichem

Zwecke dienenden Apparaten, dass bei derselben der Säurebehälter wie bei einem gewöhnlichen Nitrirapparat feststeht und eine gelochte Schleudertrommel der gebräuchlichen Construction in demselben drehbar angeordnet ist.

In diese Trommel, deren Inneres sich durch die Löcher im Mantel ebenfalls mit Säure anfüllt, wird der zu nitrirende Stoff eingetragen, darauf der Nitrirprocess in bekannter Weise geleitet und nach Beendigung desselben die Säure aus dem Behälter abgelassen. Sodann wird die Trommel in schnelle Umdrehung versetzt und so die von dem Nitrirproduct aufgesogene Säure durch Abschleudern entfernt. Der Umstand, dass bei diesem Apparat der Säurebehälter feststeht, ermöglicht es, denselben mit einer Einrichtung zur Regelung der Temperatur der darin enthaltenen Säure vor und während des Nitrirens, welche unbedingt erforderlich zur Erzielung eines guten, gleichmässigen und bestimmten Nitrirproductes ist, zu versehen. Zu diesem Zwecke ist der Behälter entweder mit einem zum Hindurchleiten von Wasser eingerichteten Mantel versehen, oder in den die Schleudertrommel umgebenden Raum ist eine Kühl- bez. Wärmeschlange oder ein Heizkörper beliebiger passender Form gelegt. Indem man nun vor und während des Nitrirens je nach Bedarf kaltes oder warmes Wasser durch den Mantel (Schlange, Heizkörper) circuliren lässt, hat man es vollständig in der Hand, die Temperatur der Säure während des Nitrirens auf jeder gewünschten Höhe zu halten, was für den regelmässigen Verlauf des Processes, von welchem die Qualität des erzielten Productes abhängt, von allergrösster Wichtigkeit ist. Ferner lassen sich Säurebehälter und Schleudertrommel nach beendigtem Nitriren einfach durch Öffnen des am Boden des Säurebehälters angebrachten Säureablasshahnes von der nicht vom Nitrirproduct aufgesogenen Säure entleeren. Es ist demnach nicht erforderlich, eine bis oben hin mit Säure angefüllte, also sehr schwere Trommel in Umdrehung zu versetzen, wodurch ja Zeitverlust entsteht, ferner fällt das Abschleudern der Säure über den oberen Trommelrand hinweg fort, welches mit starker Entwicklung von Säuredämpfen verbunden ist. Im Übrigen ist der Apparat mit allem Zubehör versehen, welches die gewöhnlichen, bisher angewendeten Nitrirapparate besitzen, also einem Ablasshahn am Säurebehälter, Säureeintrassrohr mit drei Hähnen für die verschiedenen zur Anwendung kommenden Säuren, Dunstfang (Giftherd) mit Arbeitsthür, aus dessen oberen Theil die sich bei der

Arbeit entwickelnden Säuredämpfe durch einen Exhaustor abgesaugt werden. Zum Absaugen der Säuredämpfe aus dem Säurebehälter während des Abschleuderns der Säure ist noch ein besonderes, in den Deckel desselben einmündendes Rohr angebracht, welches ebenfalls mit einem Exhaustor verbunden ist. Andererseits besitzt der Apparat sämtliche für den Antrieb der Trommel erforderlichen Theile, welche an gewöhnlichen Centrifugen vorhanden sind.

Der Antrieb derselben kann von unten wie von oben erfolgen oder es kann die Trommel bei oberem Antrieb aufgehängt sein wie bei Weston's Centrifuge. Stets ist jedoch dafür Sorge zu tragen, dass, wenn der Apparat mit Säure angefüllt ist, dieselbe mit keinem Lager der Trommelspindel in Berührung kommen kann. Da es aus verschiedenen Gründen unthunlich ist, die Trommelspindel durch eine im Boden des Säurebehälters angeordnete Stopfbüchse gehen zu lassen, so wird bei unterem Trommelantrieb das Halslager, bei oberem das Spurlager stets in einer die Mitte des Säurebehälters einnehmenden, kegelförmigen Erhöhung angeordnet, deren oberer Rand über den Spiegel der Säure hervorragte.

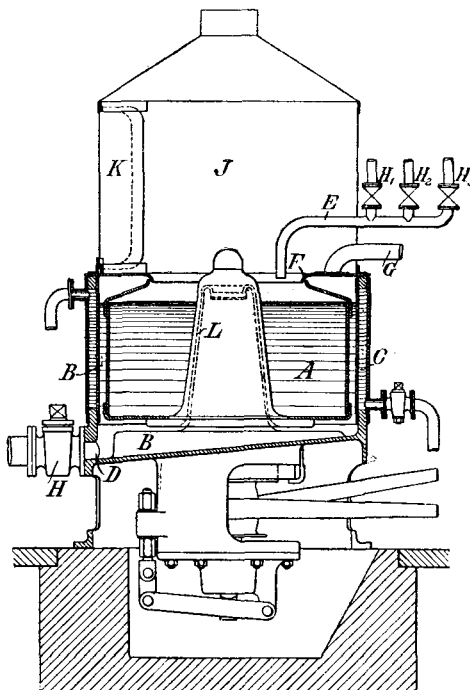


Fig. 325.

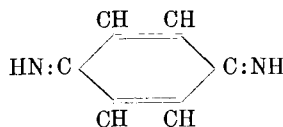
Fig. 325 stellt einen Nitrir- und Centrifugaltrockenapparat im Querschnitt dar. *B* ist der cylindrische, mit schmiedeisernem Kühl- oder Wärmemantel *C* versehene, im Übrigen gusseiserne Säurebehälter, welcher gleichzeitig das Gestell des ganzen Apparates

bildet. Der Boden desselben ist geeignet, und an der Entleerungsöffnung *D*, welche sich an der tiefsten Stelle desselben befindet, ist der Säureablasshahn *H* angebracht. *A* ist die theils aus Schmiedeeisen, theils aus Gusseisen angefertigte Schleudertrommel, welche den Säurebehälter möglichst ausfüllt. Die Spindel, auf welcher die Trommel befestigt ist, geht durch den auf dem Boden des Säurebehälters aufstehenden, centralen kegelförmigen Aufsatz *L* hindurch nach unten, wo sie die Antriebsriemscheibe trägt und durch ein Spurlager unterstützt wird. Ihr Halslager ist der Einwirkung der Säure dadurch entzogen, dass der obere Rand des Aufsatzes *L*, in welchem es angeordnet ist, über dem Säurespiegel liegt. Ein ringförmiger, bis über den Innenrand der Trommel *C* hinüberreichender Deckel *F* über dem Säurebehälter verhindert, dass beim Eintragen des zu nitrirenden Materials in die mit Säure angefüllte Trommel etwas davon in den Zwischenraum zwischen letzterem und dem Mantel *C* fällt. *J* ist der über dem Behälter angeordnete Dunstfang (Giftherd), welcher mit der seitlichen Arbeitstür *K* versehen ist und welcher behufs Absaugens der Säuredämpfe oben mit dem Exhaustor verbunden ist, *G* ist ein gleichfalls zu letzterem führendes Rohr, welches in den Deckel *F* einmündet und die während des Schleuderns auftretenden Säuredämpfe abführt. *E* ist das Säurezuflussrohr, welches durch die Hähne *N*₁ *N*₂ *N*₃ mit den drei verschiedenen Säurebehältern verbunden ist. Das Nitriren findet in dem Apparat in genau derselben Weise wie in gewöhnlichen Nitrirapparaten statt. Nach Beendigung des Nitrirprocesses wird der Hahn *N* behufs Ablassens der überflüssigen Säure geöffnet, die Trommel in Umdrehung versetzt und so die letzte Säure aus dem Nitrirgut ausgeschleudert, welches darauf aus der Trommel herausgenommen und wie üblich gewaschen wird.

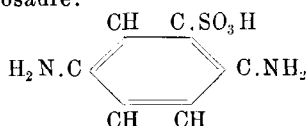
Organische Verbindungen.

Herstellung von p-Phenylendiaminmonosulfosäure nach E. Erdmann und H. Erdmann (D.R.P. No. 64908). Das p-Phenylendiamin lässt sich nur sehr schwer sulfuriren; um die Reaction zu Ende zu führen, ist mehrtägige Einwirkung von starker rauchender Schwefelsäure bei hoher Temperatur erforderlich. Die Base geht dann nach den Angaben des Pat. No. 47426 in eine Disulfosäure über. Die Monosulfosäure ist bisher durch Sulfurirung des p-Phenylendiamins nicht erhalten worden. Dagegen lässt sich das p-Phenylendiamin glatt

in p-Phenylendiaminmonosulfosäure überführen, wenn man die Base mit einem Oxydationsmittel behandelt und auf das entstandene Product Alkalidisulfit einwirken lässt. Das p-Phenylendiamin wird dabei durch ein Atom nascirenden Sauerstoffes in das Chinondiimid:

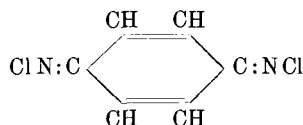


übergeführt, welches durch Addition von 1 Molecül schwefliger Säure in p-Phenylendiaminmonosulfosäure:

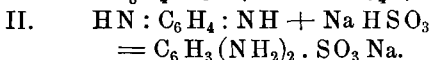
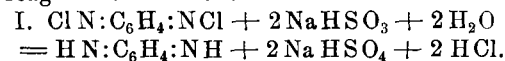


übergeht.

Statt des in trockenem Zustande nicht isolirbaren Chinondiimids lässt sich auch das Chinondichlordiimid:



anwenden, welches durch 2 Molecüle Disulfit unter Bildung von Disulfat und Salzsäure zu dem mit einem dritten Molecül Disulfit reagirenden Chinondiimid reducirt wird:



Zur Darstellung von p-Phenylendiaminmonosulfosäure aus p-Phenylendiamin werden 1,5 k salzsaures p-Phenylendiamin in 12 l Wasser gelöst und mit 1,80 k concentrirter Essigsäure versetzt. In die so hergestellte Lösung lässt man unter Kühlung und unter gutem Umrühren eine Auflösung von 0,825 k doppeltchromsaurem Kali in 9 l Wasser einlaufen. Das grüne gefärbte Reactionsproduct wird sofort nach dem Eintragen des Chromats mit einer Lösung von 3,45 k krystallisirtem neutralen schwefligsauren Natron in 5 l Wasser versetzt. Das durch die Essigsäure gebildete Natriumdisulfit entfärbt die Flüssigkeit; bald darauf scheidet sich Phenylendiaminmonosulfosäure als dicker krystallinischer Niederschlag ab. Man kann auch (und es ist dies wegen der sehr geringen Beständigkeit des Chinondiimids zweckmässig) das schwefligsaure Natron der Lösung von salzsaurem p-Phenylendiamin vor der Oxydation zusetzen. Beim Eintragen der Chromatlösung eilt dann die Oxydation der Einwirkung des Alkalidisulfits

voraus und zum Schluss der Operation fällt die schwer lösliche Sulfosäure in Krystallnadeln aus. In jedem Falle lässt man stehen, bis die Ausscheidung beendet ist, filtrirt und krystallisirt aus heissem Wasser um.

Zur Darstellung von p-Phenylendiaminmonosulfosäure aus Chinondichloridimid werden 1,6 k Chinondichloridimid mit wenig Wasser zu einem Brei angerieben und mit 10 l einer 50 proc. Lösung von saurem schwefligsauren Natron versetzt. Nach kurzem Stehen beginnt die Reaction, bei welcher sich Schwefligsäure entwickelt. Durch Erwärmen auf dem Wasserbad wird die Reaction zu Ende geführt, worauf die in weissen Krystallnadeln ausgeschiedene Sulfosäure abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Die so dargestellte p-Phenylendiaminmonosulfosäure soll zur Herstellung von Farbstoffen Verwendung finden. Die freie Säure krystallisirt mit 2 Moleculen Wasser, ihr leicht lösliches Natronsalz krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung in compacten Krystallen, welche der Formel:

$C_6H_3(NH_2)_2SO_3Na + 4aq.$
entsprechen.

Eine Mischung von β -Naphtylamin- und β -Naphtolsulfosäure erhält man nach Kern & Sandoz (D.R.P. No. 64859) durch Erhitzen der aus β -Dinaphtylamin und Schwefelsäure gewonnenen β -Dinaphtylamindisulfosäuren mit Mineralsäuren in Druckgefässen.

Zur Herstellung von Thiodinaphtyloxyd löst man nach M. Schiller-Wechsler (D.R.P. No. 64816) Thio- β -naphtol (Ber. 21, 260) in Natronlauge, filtrirt die Lösung und fügt zu derselben nach dem Erkalten unter Umrühren eine Lösung von Kaliumferricyanid, so fällt ein dichter Niederschlag. Derselbe wird abfiltrirt, sehr gut ausgewaschen, dann bei 50 bis 60° getrocknet. Man erhält einen orangefarbenen, geruchlosen Körper, der in Wasser und kalter Natronlauge unlöslich, schwer löslich in Alkohol, beim Erhitzen leicht löslich in Eisessig, Äther, Benzol, Toluol, Chloroform, Aceton, Methyl- und Amylalkohol ist. Die Oxydation des Thio- β -naphtols wird in gleicher Weise erzielt, wenn man zu der alkalischen Lösung desselben die entsprechende Menge Jod in Jodkaliumlösung fügt. Die Oxydation mittels Chlorkalkes, Chlorgases u. s. w. verläuft nicht so glatt. Das Thiodinaphtyloxyd soll zu pharmaceutischen Zwecken dienen; dasselbe zeigt

besondere Wirkungen bei Behandlung von Hautkrankheiten, besonders chronischer und parasitärer Formen, und besitzt den Vorzug absoluter Geruchlosigkeit.

Zur Darstellung von Chinin aus Cupreïn erhitzt die Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis (D.R.P. No. 64832) die Natriumverbindung des Cupreïn-methyljodids mit Methyljodid in einem verschlossenen Rohr bei 100° in alkoholischer Flüssigkeit. Nach beendeter Reaction giesst man die Masse in Wasser und erhält, wie Hesse (Ann. 230, 69) angegeben, ein braunes Harz; ausserdem hat sich aber noch Chininjodmethylat gebildet, welches die Eigenschaft besitzt, aus seiner alkoholischen Lösung nicht durch Wasser gefällt zu werden, und sich folglich in der Flüssigkeit befindet.

Man erhitzt z. B. in einem Druckkessel eine Lösung von 3,1 k Cupreïn und 0,25 k Natrium in 30 k Methylalkohol unter Hinzufügung von 1 k Methylbromid 10 Stunden hindurch auf 120 bis 130°. Nach der angegebenen Zeit destillirt man den Alkohol ab und verdampft den Rückstand zur Trockne. Man nimmt hierauf mit verdünnter Natronlauge auf, welche nur das noch nicht veränderte Cupreïn löst. Aus dem trockenen Rückstand zieht man das Chinin mittels Äther aus; das Sulfat des erhaltenen Chinins gleicht in jeder Hinsicht dem gewöhnlichen Chininsulfat. In diesem Beispiel kann man das Methylbromid ersetzen durch 0,55 k Methylchlorid, 1,50 k Methyljodid, 0,80 k Methylnitrat oder 1,20 k Methylsulfat. — Oder man ersetzt das 1 k Methylbromid durch 1,15 k Äthylbromid oder eine äquivalente Menge eines anderen Äthers und löst in Äthylalkohol; man erhält auf diese Weise den Äthyläther des Cupreïns bez. Äthylcupreïn (Chinäthylin). Derselbe wird aus seiner sauren Lösung durch verdünnte Natronlauge in Form blauer, amorpher, in Wasser und in Äther leicht löslicher Flocken gefällt. Schmelzpunkt 160°.

Das basische Sulfat

$(C_{19}H_{21}N_2O \cdot O C_2H_5)_2SO_4H_2 + H_2O$
ist in kochendem Wasser sehr löslich, in Wasser von +15° in 397 Th.; es scheidet sich bei Abkühlung der concentrirten Lösungen in Gestalt einer gallertartigen Masse, aus verdünnten Lösungen in Gestalt kleiner weisser Nadeln ab. Das in der Wärme und in der Kälte leicht lösliche neutrale Sulfat krystallisirt beim Verdampfen der Lösungen in Prismen. Schmelzpunkt 163°.

Der Propyläther des Cupreïns, welcher bei der Einwirkung der Äther des Propyl-

alkohols auf Cuprein unter den bereits angegebenen Bedingungen entsteht, wird durch Verdampfen seiner ätherischen Lösung in Gestalt eines harten, mikrokristallinen Harzes gewonnen. Schmelzpunkt 164° . Die Formel des Propylcupreins (Chinopropylin) ist $C_{19}H_{21}N_2O \cdot OC_3H_7$; diejenige des basischen Sulfats

$(C_{19}H_{21}N_2O \cdot OC_3H_7)_2SO_4H_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Das letztere verliert sein Wasser bei 100° . Alle diese Äther des Cupreins haben die Eigenschaft, in verdünnter schwefelsaurer Lösung eine prächtige blaue Fluorescenz zu zeigen.

Zur Untersuchung von Desinfektionsmitteln aus Steinkohlentheer verdünnt man nach H. Helbing und F. W. Passmore (Pharm. Centr. 1892 S. 507) 50 g der Probe mit 50 oder 100 g Äther, zieht mit etwa 100 g 10proc. Natronlauge aus und dann nochmals mit 50 g Natronlauge. Die Ätherschicht wird mit Wasser, die Lauge mit Äther gewaschen. Die ätherische Lösung der Kohlenwasserstoffe wird dann 3 bis 4 Mal mit 20 cc verdünnter Schwefelsäure zur Entfernung der Basen ausgewaschen, mit Wasser nachgewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nachdem der Äther auf dem Wasserbade grösstentheils verdampft ist, werden die hinterbleibenden Kohlenwasserstoffe der fractionirten Destillation unterworfen. Das Thermometer bleibt unter 40° , bis die letzten Antheile Äther verdampft sind, und steigt dann rasch auf 100° , 200° und höher, je nach der Beschaffenheit der Kohlenwasserstoffe. Die zwischen 200° und 250° übergehende Fraction wird ihres Naphtalingehaltes wegen häufig fest. Man wiegt die Fractionen unter 200° , von 200 bis 250° , von 250 bis 300° und über 300° . Der Rückstand, welcher bei 300° noch nicht destillirt, erstarrt meist durch die Anwesenheit von Anthracen und Phenantren. Aus der alkalischen Ausschüttelung werden sodann mit Schwefelsäure die Phenole ausgefällt und mittels Scheidetrichters getrennt. Die ablaufende wässrige Flüssigkeit wird mit Äther ausgeschüttelt und die hierdurch erzielte Lösung den Phenolen hinzugefügt.

Um kleine Mengen Phenol in den Kresolen nachzuweisen, übersättigt man die alkalische Lösung mit einem geringen Überschuss an Schwefelsäure, wodurch Phenol zuerst ausgeschieden wird. Hat man sich von der Abwesenheit der Carbonsäure überzeugt, so betrachtet man die zwischen 180 und 210° übergehenden Antheile als Kresole,

während über 250° die aus der Harzseife abgeschiedenen Harzsäuren destilliren. Die mit Schwefelsäure aus der ätherischen Lösung der Kohlenwasserstoffe ausgeschüttelten Basen (Pyridine, Chinolin und deren Homologe) werden durch Alkali abgeschieden und können durch Titration mit einem Alkaloidreagens bestimmt oder am besten in Sulfate übergeführt und als solche gewogen werden.

Bei der Beurtheilung der als Desinfektionsmittel benutzten Steinkohlentheeröle gibt die Menge der darin enthaltenen Kresole den Ausschlag. In guten Handelspräparaten soll die Menge an letzteren und an Kohlenwasserstoffen einander gleich sein.

Zur Werthbestimmung der rohen Carbonsäure werden nach F. Seiler (Schweiz. W. Ph. 1892 S. 365) 100 g der Probe mit 100 g Kalkmilch (1:5) unter Umrühren eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit 100 cc Wasser versetzt. Nach dem Erkalten wird filtrirt, mit Salzsäure angesäuert und die abgeschiedenen Kresole durch Scheidetrichter getrennt. Sogenannte 40 bis 60proc. (d. h. löslich in Natronlauge) rohe Carbonsäure enthielt nur 3 bis 5 Proc. Kresole, war demnach werthlos.

Cocablätter enthalten nach O. Hesse (Lieb. Ann. 271 S. 180):

Cocaïn anscheinend in allen Cocasorten, fast frei von andern Alkaloiden in der breitblättrigen Coca aus Peru und meist aus Bolivien.

Cinnamylcocaïn, in erheblicher Menge in der Trujillococa, namentlich in der Javacoca und in der Coca aus Britisch-Indien, in kleinen Mengen bisweilen auch in der breitblättrigen Coca aus Peru und Bolivien.

Cocamin, in allen Cocasorten, besonders aber in der als Pariser Coca bezeichneten Sorte, in Trujillococa und japanischer und ostindischer Coca.

Isococamin, anscheinend in allen Cocasorten, namentlich in der Trujillococa.

Homococamin in kleiner Menge in südamerikanischer Coca, ausgenommen in der von Venezuela.

Homoisococamin; sein Vorkommen ist in südamerikanischer Coca anzunehmen, jedoch kann es sich nur in Spuren darin vorfinden.

Benzoylpseudotropoïn in der Javacoca.

Amorphe, noch nicht näher ermittelte, nicht flüchtige Basen in der Javacoca und wohl in noch andern Cocasorten.

Cocagerbsäure (Niemann) in der breitblättrigen Coca aus Peru und Bolivien und wohl in noch andern Cocasorten.

Cocetin, ein dem Quercetin ähnlicher, von Ward ebenfalls Cocagerbsäure genannter Körper, $C_{17}H_{22}O_{10} \cdot 2H_2O$, in der Coca aus Britisch-Indien.

Carotin, in einer Boliviococa.

Palmityl- β -Amyrin, in südamerikanischer und javanischer Coca.

β -Cerotinon, desgleichen.

Myristyl- β -Amyrin, in javanischer Coca.

Cerin (Cerotinsäure-Cerylester), desgleichen.

Oxycerotinsäure (in Verbindung mit einem Alkohol?), desgleichen.

Die Verbreitung der Alkoloide in den Strychnosarten bespricht F.A. Flückiger (Arch. Pharm. 231 S. 343).

Farbstoffe.

Zur Herstellung stickstoffhaltiger Farbstoffe der Alizarinreihe werden nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (D.R.P. No. 64876) 10 k des trockenen Ammoniakproductes aus Alizarinbordeauxschwefelsäureäther (vergl. Pat. 61919) in 150 k Schwefelsäure von 66° B. in der Kälte gelöst und unter beständigem Umrühren mit 12 k fein gepulvertem Braunstein versetzt, wobei man die Temperatur nicht über 30 bis 40° steigen lässt. Ist nach zweistündigem Umrühren die Oxydation beendet, so wird in Wasser gegossen, der sich abscheidende Farbstoff abfiltrirt und durch Umlösen gereinigt. Auch durch Erhitzen mit Arsensäure bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure lässt sich die Oxydation bewerkstelligen.

Man erhält so den Farbstoff in Form einer dunkel gefärbten Paste. Seine Lösung in Ammoniak ist violettblau, in Natronlauge indigoblau, in concentrirter Schwefelsäure blau. Thonerdebeizen werden von ihm blauviolett, Chrombeizen grünstichig blau angefärbt.

Patent-Anspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patentes No. 62019 zur Darstellung von stickstoffhaltigen Farbstoffen der Alizarinreihe, indem man, anstatt auf das bei der Oxydation von Alizarinbordeaux mit Braunstein u. s. w. entstehende Zwischenproduct des Patentes No. 62505 Ammoniak einwirken zu lassen, hier in umgekehrter Reihenfolge den durch Einwirkung von Ammoniak auf den Alizarinbordeauxschwefelsäureäther entstehenden Farbstoff in concentrirter Schwefelsäurelösung mit Oxydationsmitteln, wie z. B. Braunstein oder Arsensäure, behandelt.

Darstellung der (1.3) α -Naphthol-sulfosäure nach Kalle & Co. (D.R.P. No. 64979).

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung der im Patent No. 57910 beschriebenen Naphthol-sulfosäure 1.3, darin bestehend, dass man

- a) die α -Naphthylamin- ϵ -disulfosäure des Patentes No. 45776 mit Wasser allein oder mit verdünnten organischen oder Mineralsäuren auf Temperaturen zwischen 150 bis 250° unter

Druck erhitzt oder mit verdünnter Schwefelsäure am Rückflusskühler kocht, oder

- b) die bei diesem Verfahren als Zwischenproduct auftretende Naphthylaminsulfosäure 1.3 mit Wasser unter Druck erhitzt oder deren Diazoverbindung mit Wasser zersetzt.

Blauer Farbstoff aus Gallocyanin nach Durand, Huguenin & Co. (D.R.P. No. 65000).

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung blauer bis grünblauer Farbstoffe nach dem Verfahren des Patentes No. 57459, indem man an Stelle der in letzterem genannten Amine der Fettreihe wässrige Lösungen von Trimethylamin, Monopropylamin, Isobutylamin und Amylamin mit Gallocyanin auf Wasserbadtemperatur erhitzt.

Rother Farbstoff der Rosindulinreihe aus Indocarmin des Pat. 59180. Nach Th. Peters (D.R.P. No. 64993) werden 5 k der freien Sulfosäure oder ihres Natronsalzes in getrocknetem Zustande allmählich eingetragen in 15 k rauchende Schwefelsäure von etwa 1,915 spec. G. Man hat hierbei darauf zu achten, dass die Temperatur nicht über 40 bis 50° steigt. Das Gemisch überlässt man nach vollendetem Eintragen etwa 4 Stunden sich selbst. Hin und wieder zieht man Probe, an der man das Fortschreiten der Sulfurirung beobachtet. Der Endpunkt des Processes wird durch folgende Reactionen angezeigt: Bildung eines ziegelrothen Niederschlages beim Auftropfenlassen des Sulfurirungsgemisches auf Eis; Erzeugung einer rein rothen Nüance beim Ausfärben des ziegelrothen Niederschlages auf Wolle in mit Schwefelsäure angesauerter Flotte. Vollständige Fällung des Farbstoffes aus verdünnter wässriger oder aus saurer Lösung durch Chlornatrium. Intensiver Farbenumschlag aus Roth in Blau beim Übersättigen mit Alkali bez. umgekehrt beim Ansäuern der verdünnten Farbstofflösung.

Nach vollendetem Sulfuration giesst man behufs Trennung und Reinigung des Farbstoffes das gesammte Sulfurirungsgemisch auf Eis, sammelt den ausgeschiedenen ziegelrothen Niederschlag auf Filtern und befreit ihn durch Waschen mit Kochsalzlösung von anhängender Säure. Hierauf löst man ihn heiss in etwa 100 l Wasser und setzt 75 bis 100 k gesättigte Kochsalzlösung zu. Beim Erkalten scheidet sich der neue rothe Farbstoff in körnig krystallinischem Zustande aus. Zu einer Paste angerieben, zeigt derselbe ein chokoladenbraunes, flimmerndes Aussehen. Er löst sich ziemlich leicht in kaltem, besser in heissem Wasser mit rother Farbe, welche einen schwachen Stich in's Bläuliche besitzt.

Letzterer verschwindet durch Zusatz einer geringen Menge Mineralsäure, wodurch das Roth lebhafter und gelblicher wird, während umgekehrt eine kleine Menge Alkali sofort einen sehr intensiven Farbumschlag der wässerigen Lösung in reines Blauviolett bewirkt. Dieses Verhalten ist für den neuen Farbstoff, der im Übrigen die Eigenschaften einer Polysulfosäure, wie Indocarmin, hat, charakteristisch. Aus schwach alkalischer Lösung lässt sich im Gegensatz zu Indocarmin durch Kochsalz sein Natronsalz nur äusserst schwer und nie gänzlich ausfällen. Die freie Sulfosäure krystallisirt aus concentrirten wässerigen Lösungen in goldigen Flimmern und gleicht hierin, wie in der grünen Farbe ihrer Lösung in Schwefelsäure von 66° B., dem Indocarmin. In schwefelsaurem Bade auf Wolle ausgefärbt, erzeugt dieser Farbstoff eine rein rothe und feurige, in jeder Beziehung echte Färbung.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Herstellung eines rothen Farbstoffes durch mehrstündiges Behandeln des nach dem durch Anspruch 2. des Hauptpatentes (59 180) geschützten Verfahren hergestellten, mehrfach sulfurirten Productes mit rauchender Schwefelsäure bei 50° nicht übersteigender Temperatur, bis an einer Probe die dem neuen Farbstoff eigenthümlichen Reactionen wahrgenommen werden.

Fettindustrie, Leder u. dgl.

Zur Reinigung von Rohtalg schmilzt H. Nördlinger (D.R.P. No. 64 136) denselben, vermischt ihn mit einigen Procenten einer flüssigen Auflösung von Bleioleat in Talg und lässt die frische Mischung in der Wärme so lange stehen, bis sich die Verunreinigungen in feinen Flocken ausgeschieden haben. Dann zieht man den klaren Talg vom Niederschlag ab oder filtrirt. Thran reinigt man durch Vermischen mit der entsprechenden Menge eines Reinigungsöles, bestehend aus einer Auflösung von fettsaurem Eisen in Thran oder einem anderen Öl u. s. w.

Mineralölseife. Nach J. Kathrein (D.R.P. No. 62556) wird in eine mit Alkali vollständig gesottene Seife, welche bereit ist zum Aussalzen oder in Form zum Füllen, und welche eine Temperatur von 106° aufweist, bis zu 100 Proc. der in der Seife enthaltenen Fettsäuren Mineralöl mit einer Temperatur von 10 bis 20° hinzugesetzt und die Temperatur des Gemenges auf 60 bis 70° gebracht, wobei ein sehr energisches Verrühren so lange vorgenommen wird, bis der entstandene teigdicke Seifenleim lang wird und sich an den Wänden ganz zäh festsetzt.

Neue Bücher.

G. Lunge: Taschenbuch für die Soda-, Pottasche- und Ammoniak-Fabrikation. 2. Aufl. (Berlin, Julius Springer). Pr. 7 M.

Dass die vorliegende neue Auflage ganz auf der Höhe der Zeit steht, bedarf keiner ausdrücklichen Versicherung. In bekannter Meisterschaft werden behandelt: *Allgemeiner Theil.* Atomgewichte, Formeln. Löslichkeiten. Spec. Gewichte. Wärme und Ausdehnung. Elektrizität. Mathematik. Maasse, Gewichte, Münzen, Gesetze. *Specieller Theil.* I. Brennmateriale und Feuerungen. II. Schwefelsäurefabrikation. Schwefel (Rohschwefel). Gasschwefel. Schwefelkies. Abbrände. Zinkblende. Geröstete Blende. Gasanalysen. Schwefelsäure. III. Sulfat- und Salzsäurefabrikation. Steinsalz und Kochsalz. Sulfat. Austrittsgase aus der Salzsäurecondensation. Salzsäure. IV. Chlorkalkfabrikation. Natürlicher Braunstein. Regenerirter Braunstein, Weldonverfahren. Kalkstein. Kalk. Chlorkalk. Deacon-Verfahren. Chlorsaures Kali. V. Sodafabrikation. Rohstoffe. Rohsoda. Sodarückstand. Rohsodalauge. Carbonisirte Lauge. Ammoniumsodafabrikation. Tabellen. Analyse der Handelsoda. Kaustische Soda. VI. Schwefelregeneration. Verfahren von Schaffner-Mond. Verfahren von Chance-Claus. VII. Salpetersäurefabrikation. Chilisalpeter. Bisulfat. Salpetersäure. Mischsäure. VIII. Pottaschefabrikation. Chlorkalium. Kaliumsulfat. Kalkstein. Kohle. Rohpottasche. Pottaschenrückstand. Pottaschenlauge. Carbonisirte Lauge. Handelspottasche. Schlempekohle. Gehalt und Pottaschelaugen n. d. spec. Gew. Spec. Gew. der Kalilaugen. IX. Ammoniakfabrikation. Gaswasser. Schwefelsaures Ammoniak. X. Bereiten der Normallösungen. *Anhang.*

O. Dammer: Handbuch der anorganischen Chemie (Stuttgart, Ferd. Enke).

Das Werk soll 3 Bände umfassen; es ist bestimmt, gleichsam Beilstein's organische Chemie für die unorganische zu ersetzen.

Der vorliegende 1. Bd. enthält zunächst einen von Nernst verfassten allgemeinen Theil; derselbe gibt auf 360 S. eine ganz vortreffliche Darstellung der allgemeinen, bez. physikalischen Chemie. Dieser Theil ist auch den Fachgenossen ganz besonders zu empfehlen, welche nicht Zeit hatten, die bez. Fortschritte des letzten Jahrzehnts zu verfolgen.

Von dem speciellen Theil liegen bis jetzt vor: Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor- und Schwefelgruppe; wir werden darauf zurückkommen, sobald er fertig vorliegt. Nur die von Kaiser verfasste synchrone Zusammenstellung der wichtigsten chemischen Zeitschriften (S. 735) sei noch erwähnt, weil diese mangelhaft ist; es sind manche Zeitschriften angeführt, welche kaum dahin gehören, während die Zeitschr. f. angew. Chemie (obgleich im Text als Quelle angeführt, z. B. S. 639), hervorragende hüttenm. Zeitschriften, ferner Journ. Soc. Chem. Ind., Journ. Anal. Chem. u. s. w. nicht erwähnt werden.

Alwin Engelhardt: Chemisch-technisches Recept-Taschenbuch (Leipzig, O. Spamer). Pr. 6 M.

In keiner Weise zu empfehlen.

Ph. v. Haas: Tabellen zur qualitativen chemischen Analyse (Leipzig, F. Deuticke).

E. Kittler: Handbuch der Elektrotechnik. 2. Aufl. (Stuttgart, Ferd. Enke).

Das Werk erscheint in 3 Bänden; der vorliegende 1. Bd. behandelt auf 1000 Seiten mit 674 Abbildungen den Magnetismus, die Induction, sehr ausführlich die elektrische Messkunde und die Maschinen. Es ist zweifellos das vollständigste und beste Werk über Elektrotechnik, welches wir besitzen und daher Jedem bestens zu empfehlen, wer sich eingehend über den heutigen Stand der Elektrotechnik unterrichten will.

G. Krüss: Specielle Methoden der Analyse. (Hamburg, Leopold Voss.) Pr. 3,5 M.

Die Schrift gibt Anleitung zur Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie, besonders spec. Gewicht, Moleculargewicht, spec. Wärme, Spectralanalyse, Colorimetrie und Polarisationsanalyse. Bei der zunehmenden Wichtigkeit der physikalischen Chemie verdient die Schrift allgemeine Beachtung.

A. Lainer: Anleitung zu den Laboratoriumsarbeiten mit besonderer Rücksicht auf die Bedürfnisse der Photographen (Halle, W. Knapp).

Die in photochemischen Laboratorien vorkommenden Arbeiten werden beschrieben und durch Abbildungen verdeutlicht, so dass die Schrift besonders Anfängern empfohlen werden kann.

R. Meyer: Jahrbuch der Chemie (Frankfurt a. M., H. Bechhold). Pr. 12 M.

Auf 518 Seiten (ohne Abbild.) werden hier die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie kurz besprochen; Vollständigkeit ist nicht beabsichtigt, da der Bericht nicht zum Nachschlagen, sondern zum Lesen bestimmt ist. Diesem Zweck entspricht das Buch recht gut.

T. Mukai: Studien über chemisch-analytische und mikroskopische Untersuchung des Manganstahles (Freiberg, Craz & Gerlach).

C. Neuburg: Goslars Bergbau bis 1552 (Hannover, Hahn'sche Buchhandlung).

Die Schrift ist ein schätzbarer Beitrag zur Wirthschafts- und Verfassungsgeschichte des Mittelalters, sie bildet aber gleichzeitig einen werthvollen Beitrag zur Geschichte des Harzer Bergbaus und

Hüttenwesens von der zweiten Hälfte des 10. Jahrhunderts bis zum Jahre 1552. Da auch das Hüttenwesen des übrigen Deutschlands mit berücksichtigt wird, so verdient sie allgemeinere Beachtung.

W. Ostwald: Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 2. umgearb. Aufl. (Leipzig, W. Engelmann). Preis 1. Bd. = 28 M., 2. Bd. I = 16 M.

Der 1. Bd. behandelt sehr eingehend die Stöchiometrie im weitesten Sinne (Massenverhältnisse, Gase, Flüssigkeiten, Lösungen, feste Stoffe, Systematik); der zweite Bd. die Thermochemie und den Anfang der Elektrochemie; sobald dieser Band fertig vorliegt, soll auf diesen für die angewandte Chemie ganz besonders wichtigen Theil zurückgekommen werden. Schon jetzt aber verdient dieses gründlichste Werk der gesammten Literatur auf diesem Gebiete das höchste Lob!

E. Preuss: Leitfaden für Zuckerfabrikchemiker (Berlin, Julius Springer). Preis geb. 4 M.

Dieser Leitfaden zur Untersuchung der in der Zuckerfabrikation vorkommenden Producte und Hilfsstoffe ist zunächst für Studirende bestimmt und für diese auch zu empfehlen; er wird aber auch in den Laboratorien der Zuckerfabriken von Nutzen sein; nur die Untersuchung der Rauchgase und der Brennstoffe lässt zu wünschen übrig.

Schimmel & Cp.: Bericht über ätherische Öle, Essenzen u. dgl. April 1892.

Die rühmlichst bekannte Fabrik (Inh. Gebr. Fritzsche) liefert wieder einen vortrefflichen Bericht.

E. Vogel: Praktisches Taschenbuch der Photographie, 2. Aufl. (Berlin, Robert Oppenheim.) Preis 3 M.

Die zunächst für Studirende der Techn. Hochschule bestimmte Schrift berücksichtigt nicht nur die Bedürfnisse der praktischen Photographen, sondern auch die der Ingenieure. Für die Auswahl der gegebenen Anleitungen waren die im photochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Charlottenburg gemachten Erfahrungen maassgebend. Die kleine Schrift kann als zuverlässig empfohlen werden.

Vereinigte Fabriken chemisch-pharmaceutischer Producte Feuerbach-Stuttgart u. Frankfurt a. M. Zimmer & Cp. Jahresbericht 1891.

Umfassender Bericht über Chinarine und Alkaloide, Antipyretica und Antineuralgica, sowie sonstiger Artikel.

R. Wegscheider: Zur Regelung der Nomenclatur der Kohlenstoffverbindungen (Leipzig, F. Deuticke).

O. Wenzel: Adressbuch und Waarenverzeichniss der chemischen Industrie des deutschen Reichs (Berlin, Rud. Mückenberger).

Auf 1164 Seiten werden zunächst die chemischen Fabriken und chemischen Laboratorien, dann die chemischen Producte und Rohstoffe, ferner die Agenturen, Grosshandlungen u. s. w. aufgeführt. Das ungemein reichhaltige Werk ist Jedem unentbehrlich, der geschäftlich mit der chemischen Industrie zu thun hat, es ist aber auch für Laboratorienvorstände durch Angabe der Bezugsquellen u. dgl. sehr werthvoll und empfehlenswerth.

Patentanmeldungen.

Klasse:

(R. A. 22. Sept. 1892.)

6. H. 12399. Apparat zum Filtriren, Entschalen oder Enttrebern von Flüssigkeiten. — O. Hentschel in Grimma i. S. 16. Juni 1892.
- T. 3355. Feuerung für Braupfannen und andere offene Kessel. — J. A. Topf & Söhne in Erfurt. 12. Febr. 1892.
12. K. 9033. Herstellung von reinem Amylen. C. A. F. Kahlbaum, Berlin. 8. Sept. 1891.
22. F. 5718. Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Farbstoffen der Alizarinreihe. (Zus. z. P. No. 61919.) — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. 12. Nov. 1891.
- L. 7315. Verfahren zur Darstellung eines Orange-Farbstoffes der Acridinreihe. (Zus. z. P. No. 59179.) — A. Leonhardt & Co. in Mühlheim i. H. 6. Febr. 1890.
40. S. 6628. Darstellung von Legirungen des Aluminiums mit Nickel oder Kobalt, Zinn und Kadmium. — H. Solbisky in Witten a. Ruhr. 4. Mai 1892.
42. E. 3560. Verfahren zur Messung von Lichtstärken unter Verwendung einer lichtelektrischen Vacuumzelle. — J. Elster u. H. Geitel in Wolfenbüttel. 4. Aug. 1892.

(R. A. 26. Sept. 1892.)

18. G. 6511. Verfahren zur Kohlhung von Eisen im Erzeugungsapparat durch Einbringen von in beschwerten Behältern eingeschlossener zerkleinerter oder pulverisirter Kohle. — Gutehoffnungshütte, Aktien-Verein für Bergbau und Hüttenbetrieb in Oberhausen H. a. Ruhr. 27. Dec. 1890.
22. W. 7601. Verfahren zur partiellen Reduction von Dinitroverbindungen. — A. Wülfig in Elberfeld. 1. Mai 1891.
32. S. 6514. Vorrichtung an Schmelzöfen zum Abstecken, Läntern und Abkühlen geschmolzener Massen ausserhalb der Schmelzöfen. — P. Sievert in Döhlen. 17. März 1892.
40. P. 5825. Verfahren zur Vorbereitung des Eisens zum Legiren. — H. Pidot in Stanhope Gardens. 4. Juli 1892.
75. B. 13466. Apparat zur Erzeugung von Schwefelsäure. — E. J. Barbier in Paris. 9. Juli 1892.

80. C. 4105. Herstellung von Isolirplatten. — J. Carstanjen in Duisburg a. Rh. 29. April 1892.
- H. 11758. Rotirende Presse zur Herstellung von Kohlenziegeln u. dgl. — J. C. Harkort in Harkorten. 17. Dec. 1891.
- M. 8889. Herstellung eines marmorähnlichen Kunststeins durch Tränkung von Gipsstein mit Kaliumsulfid. — H. A. Majewski in Berlin N. 9. Mai 1892.

(R. A. 29. Sept. 1892.)

8. W. 8168. Verfahren und Apparat zum Drucken von Kettengarnen. — Gebr. Wiede in Alt-Chemnitz. 16. Febr. 1892.
12. E. 3423. Verdunstungskühlapparat. — O. Engel in Berlin N. 21. März 1892.
- H. 12303. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen aus Chloral und Aldoximen, Ketoximen und Chinonoximen. — F. von Heyden Nachf. in Radebeul bei Dresden. 19. Mai 1892.
22. B. 12356. Verfahren zur Herstellung einer haltbaren und geruchfreien thierischen Leimgallerte. — E. Brand in Rostock i. M. 24. Aug. 1891.
- C. 3783. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfosäure. (Zus. z. P. No. 55648.) — L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. 30. Juni 1891.
- F. 5065. Verfahren zur Darstellung von Oxydationsproducten des Alizarins und seiner Analogen, sowie von Schwefelsäureäthern derselben. (Zus. z. P. No. 60855.) — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. 7. Nov. 1890.
- W. 8213. Verfahren zur Darstellung von Dinitrodiphenylmethan und seinen Homologen. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. 5. März 1892.
53. W. 8382. Verfahren zur Gewinnung der werthvollen Bestandtheile der Kolanuss. — C. E. Wilsdorf in Mühlhausen i. E. 14. Mai 1892.
89. St. 3002. Vorrichtung zum Anpressen von Rüben gegen die Schneidetrommel von Schnitzelmaschinen. — F. Stephan in Werchniatschka. 13. August 1891.
- Z. 1510. Darstellung von Baryumsaccharat aus Zuckerlösungen. — H. Zschewe in Biendorf und C. Mann in Stassfurt. 1. April 1892.

(R. A. 3. Oct. 1892.)

8. E. 3483. Verfahren zum Ätzen von Azoroth auf Alizarinblau, Alizarinschwarz und Alizarin grün. (Zus. z. P. No. 55779.) — W. Elbers in Hagen i. W. 27. Mai 1892.
10. L. 7416. Verkohlungssofen. — J. Leschhorn in Pluder. 23. Mai 1892.
22. F. 5257. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Alizarin-Bordeaux und seinen Analogen. (Zus. z. P. No. 62018.) — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. 26. Febr. 1891.
- F. 5266. Verfahren zur Darstellung von Alizarincyaninen und deren Chinonen aus Oxychrysazin. (Zus. z. P. No. 62018.) — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. 3. März 1891.
- R. 7103. Verfahren zur Herstellung einer Anstrich- und Isolirmasse. — J. Robson in Shandon. 1. Febr. 1892.
23. K. 9838. Verseifung von Fetten mit Laugen mittels eines Centrifugalemulsors. — C. Katt in Hamburg. 4. Juli 1892.
24. St. 3194. Zugmesser. — O. Steinle in Quedlinburg. 6. April 1892.

Deutsche Gesellschaft für angewandte Chemie.

Sitzung des Gesamtvorstandes

am 12. und 13. November d. J. in Hannover.
Etwaige Anträge baldigst erbeten.

Der Vorstand.

Vorsitzender: Dr. Krey.
(Granschütz.)

Schriftführer: Ferd. Fischer.
(Göttingen, Wilh. Weber-Str.)