

leiden, stattzufinden, eine Vorsichtsmaassregel, auf die schon Röse in seiner Arbeit hinweist, sondern entweder im Sandbade, auf einer heissen Platte, auf der Platte des Dampfapparates oder Trockenschrankes, am besten unter gleichzeitigem Durchleiten eines trockenen Luftstromes gegen Ende der Verdunstung. Alsdann genügt es, die Kolben 1 Stunde lang im Trockenschrank einer Temperatur von 95 bis 100° auszusetzen, um nach dem Erkalten im Exsiccator Gewichtskonstanz zu erzielen. Die Abwesenheit allen Wassers begünstigt hier das schnelle Austrocknen ungemein, da wasserhaltiges Fett die unangenehme Eigenschaft besitzt, geringe Antheile von Wasser hartnäckig längere Zeit zurückzuhalten.

Aluminiumschaale, Reiter, sowie mit Tara versehene kleine Kolben dazu sind von Mechaniker G. Westphal zu beziehen und genügt nur die Angabe der betreffenden Nummer der von ihm bezogenen specif. Gewichtswaage mit grossem Senkkörper, um die Schale nebst beliebiger Anzahl von Kolben genau dem Gesamtgewichte des zu der Waage gehörenden Senkkörpers entsprechend zu erhalten. Schüttelflaschen, gebogene Pipetten zu 20 oder 10 cc, wie auch die kleinen Kolben werden gefertigt und sind zu beziehen von C. M. E. Bodien, Glasinstrumentenfabrik in Hamburg, Wilhelminenstrasse.

Blankenese, Januar 1895.

### Elektrochemie.

Verfahren zur Herstellung von Legirungen der Alkali- oder Erdalkali-Metalle mit Schwermetallen von L. P. Hulin (D.R.P. No. 79 435) beruht in der Benutzung zweier unabhängiger, in demselben Bade arbeitender Anoden, welches aus einem Halogen-salz eines Alkalimetalles besteht. Die eine Anode besteht aus Kohle, die andere aus dem Schwermetall, welches in die Legirung eingeführt werden soll. Jede dieser Anoden empfängt für sich eine bestimmte und der herzustellenden Legirung entsprechend geregelte Menge Stromes. Während der Elektrolyse tritt das Halogen (z. B. Chlor) theilweise an die Kohleanode, von wo es entweicht, und theilweise an die Metallanode, von welcher es unter Bildung von Chlorid aufgenommen wird, das sich sofort in dem schmelzflüssigen Alkalibade vertheilt. Durch die gleichzeitig auf letztere Mischung einwirkende Elektrolyse wird zu derselben

Zeit am negativen Pol Alkali- und Schwermetall frei; das letztere kommt mit dem ersteren in statu nascendi zusammen und vereinigt sich dabei mit diesem trotz der geringen gegenseitigen Affinität vollständig.

In Fig. 71 zeigt *A* den zur Ausübung des Verfahrens dienenden eisernen Schmelztiegel. Um das Alkalisalz wenigstens bei Einleitung der Operation zu schmelzen, bringt man ihn in einen Ofen. *B* ist das im schmelzflüssigen Zustande befindliche, beispielsweise aus Natriumchlorid bestehende Alkalibad und *C* ein Rohrstutzen für den Austritt des frei werdenden Halogens (z. B. Chlor). Der Deckel *D* aus feuerfestem Material hat Öffnungen erhalten, durch welche die Elektroden hindurchgeführt sind, derart, dass die Öffnungen möglichst gut abgedichtet

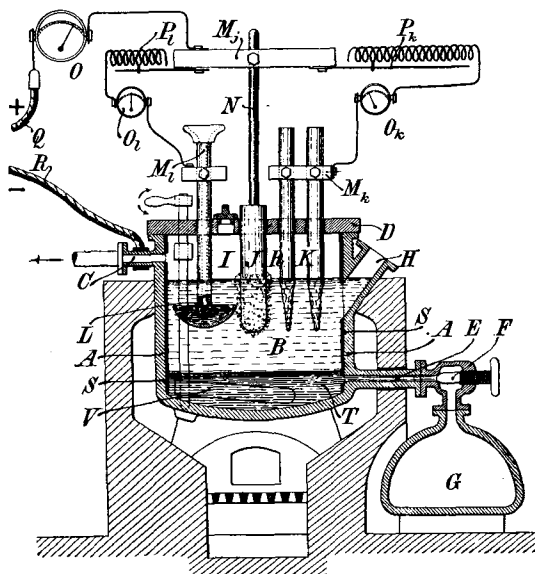


Fig. 71.

sind. *E* ist ein Rohr am Boden des Tiegels zum Abstich der gebildeten Legirung, *F* die Verschlussvorrichtung für dieses Rohr und *G* der Sammelbehälter. *H* ist ein grösseres seitliches Rohr, dessen untere Öffnung vollständig im Bade liegt, so dass man das Alkalisalz ohne Öffnung der das Chlor enthaltenden Kammer *I* und infolge dessen ohne Gasverlust und üblen Geruch einbringen kann. *J* ist die Kohlenelektrode, an welcher das Halogen in Freiheit gesetzt wird; dieselbe kann nöthigenfalls an einer Metallstange *N* aufgehängt sein, während *K* die zweitheilige, beispielsweise aus zwei Eisenstangen bestehende Metallanode darstellt. *L* ist ein Anodenträger aus Kohle mit das flüssige Schwermetall enthaltendem Napf, welches Metall durch die oben erweiterte, in der Achse der Anode befindliche Bohrung eingeführt werden kann und durch zwei seit-

liche Löcher unten am Napf in diesen gelangt.  $M_j M_k M_l$  sind metallische Träger für die Anoden. Dieselben dienen zur Zuführung des Stromes nach dessen Theilung und sind mit Druckschraube ausgestattet, welche den Stromschluss herstellt und vermittelt welcher die Anoden nach Belieben gehoben und gesenkt werden können.

Zur Controlirung der Stromstärke in jeder der drei Anoden dienen die Ampèremeter  $O$   $O_k$   $O_l$ , während behufs Vertheilung des Stromes in den Anoden je ein Ampèremeter und eine Metallanode durch regelbare Widerstände  $P_k$   $P_l$  verbunden ist.  $Q$  und  $R$  sind die beiden von der Stromquelle kommenden Hauptleiter, von denen der negative Stromleiter  $R$  mit dem die Kathode bildenden Tiegel in Verbindung steht.  $S$  ist ein Tiegelfutter, welches je nach Bedarf aus verschiedenem Material bestehen kann, bei Chlorid beispielsweise aus Magnesia.  $T$  bezeichnet die Alkalimetalllegirung.  $V$  ist eine gewöhnlich aus Eisen bestehende Rührvorrichtung, welche an einer senkrechten Achse angebracht ist und benutzt wird, falls man eine Legirung herstellen will, deren Metalle nur wenig oder keine gegenseitige Affinität haben. Mittels dieser Vorrichtung, welche auch mechanisch bewegt werden kann, wird auch die Homogenität der Legirung während der Operation aufrechterhalten.

**Elektrolyse von Schwarzkupfer.** Das Metallhüttenwesen in den Ver. Staaten von Nordamerika bespricht eingehend G. Kroupa (Bergh. J. 1894, \*276); der sehr beachtenswerthen Abhandlung möge die Beschreibung der Chicago Smelting Co. in Blue Island bei Chicago entnommen werden. Sind die daselbst einlösenden Erze silber- und goldhaltig, so werden sie behufs richtiger Probenahme in einem Gate'schen Steinbrecher zerkleinert und nach der mit dem Bridgman'schen Probennehmer erfolgten Probenahme in Walzenquetschen gemahlen. Die fein zerkleinerten Erze werden in einem Fortschauflungssofen vorgeröstet und dann im Flammofen auf einen Stein mit ungefähr 50 Proc. Kupfer geschmolzen. Dieser Stein wird nach seiner Zerkleinerung wieder geröstet und dann mit Eisenschlacken im Flammofen auf einen Stein von 70 bis 75 Proc. Kupfer concentrirt. Dabei bildet sich schon etwas Bodenkupfer. Der Concentrationsstein wird schliesslich in einem Flammofen auf Schwarzkupfer verschmolzen (vgl. Fig. 72).

Die im Schwarzkupfer und dem Bodenkupfer enthaltenen edlen Metalle werden vom Kupfer mittels Elektrolyse geschieden. Um nun für diese Operation ein gleichartiges

Product zu erhalten, wird das Schwarzkupfer im Raffiniröfen bis zur Hochgare raffinirt. Das von den fremden Metallen zum grossen Theile befreite Kupfer wird in Anodenplatten vom beiläufigen Gewichte von 100 k gegossen. Als Kathoden werden dünne Kupferbleche verwendet, welche mit Leinöl

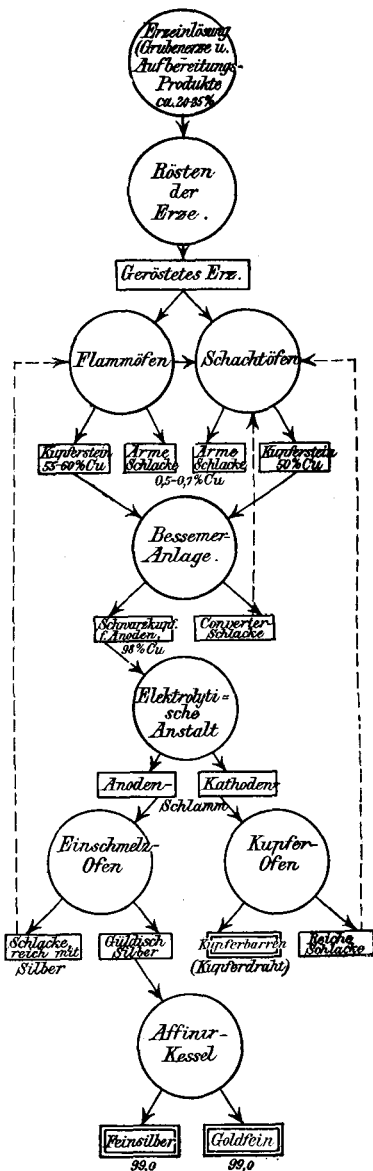


Fig. 72.

und Graphit überstrichen werden. Als Bäder dienen hölzerne Behälter, welche hier in 4 Reihen eingetheilt sind, und zwar:

3 Sätze mit 64 Behältern	192
1 Satz mit 60 Behältern	60
Zusammen Bäder	252

In jedem Bad werden 5 Anodenplatten und 6 Kathodenbleche eingehängt. Der verwendete Strom soll 80 Volt und 600 Am-

pères haben, was rund 80 Pf. entsprechen würde. In 24 Stunden werden 4,5 bis 5 t Kupfer gewonnen. Sobald sich an den mit dem erwähnten Anstrich versehenen Kathodenblechen eine verhältnissmässig dünne Kupferschicht gebildet hat, so werden die Bleche herausgezogen und der Überzug derselben abgestreift. Diese Kathodenablagerungen führen in Folge ihrer Form den Namen „skins“ (Haut) und gelangen in diesem Zustande in den Handel.

Die Zusammensetzung des Elektrolytes wird geheim gehalten; derselbe muss selbstverständlich der Qualität des Kupfers und der Stromstärke angepasst werden. Die an den Anoden ausgeschiedenen Metalle sammeln sich am Boden der Bäder. Die einzelnen Bäder werden behufs Entleerung aus der Circulation ausgeschaltet, die Lauge fliesst in den Sammelkasten ab, die Platten werden herausgehoben und aus dem Bade der Anodenschlamm ausgetragen. Derselbe wird gut filtrirt, getrocknet und ohne Zuschlag in Graphittiegeln eingeschmolzen. Es werden hier zu diesem Zwecke 2 grössere Graphittiegel übereinander gestellt und in einen eisernen Cylinder gebracht, in welchem sie mittels Ölbrenner erhitzt werden. Der untere Tiegel hat eine Stichöffnung, durch welche der eingeschmolzene Anodenschlamm abgestochen wird. Dieses Product soll 70 Proc. Silber und 1 Proc. Gold halten. Zum Kreislauf des Elektrolytes wird aus dem Sammelkasten die Lauge mittels Montejus in einen höher gelegenen Behälter gehoben, aus welchem die Lauge zum ersten Bad der Serie zufliesst. Die Luftzuführung der Drucktöpfe ist mittels eines Dreiweghahnes regulirbar; der Dreiweghahn wird durch einen Riembetrieb bewegt, wodurch einmal die Füllung, das anderemal jedoch das Heben der Lauge geschehen kann. Die hier verwendeten Dynamomaschinen sind die Weston-Maschinen, welche in Amerika am meisten geschätzt werden.

Geklärte Farbholzextracte erhält A. Fölsing (D.R.P. No. 80 036) mittels Elektrolyse. Man extrahirt das geraspelte, schwach fermentirte Farbholz in bekannter Weise  $\frac{1}{2}$  Stunde lang mit kochendem Wasser unter einem Drucke von 2,5 Atm. nach dem Diffusionsverfahren. Hierauf fügt man zu 10 cbm Brühe, welche ungefähr eine Dichtigkeit von 3° Bé. besitzt, 200 g doppeltchromsaures Kalium in wenig Wasser gelöst, sowie 100 g Schwefelsäure hinzu, sorgt durch ein Rührwerk für innige Mischung, erhält die Temperatur vermittels Dampfzuführung auf etwa 60° und elektrolysiert. Die beiden

Elektroden bestehen am besten aus Platin-drahtgeflechten, die in einem Holzrahmen festgespannt sind. Die Grösse der Elektrodenoberfläche richtet sich nach dem Bassingehalte. Am praktischsten sind Behälter von 12 cbm Inhalt, welche also 3 m breit, 4 m lang und 1 m hoch sind. Die Elektroden stehen sich alsdann etwa 4 m entfernt, an den Breitseiten der Bassinwandungen befestigt, einander gegenüber. Man lässt nun einen Strom von 12 Ampère und 60 Volt  $\frac{1}{4}$  Stunde lang auf die Flotte einwirken. Bei dieser Behandlung scheiden sich die schädlichen Stoffe grösstentheils als Schlamm aus; man neutralisirt durch Strontium- oder Baryumcarbonat, leitet die Gesamtflothe über einen Oberflächenkühlapparat, filtrirt durch eine Filterpresse und dampft das Filtrat im Vacuum zu Extract von gewünschter Stärke ein.

Zur Herstellung von Hydrazoverbindungen unterwirft E. Straub (D.R.P. No. 79 731) aromatische Nitrokohlenwasserstoffe in einer leitenden Flüssigkeit bei Gegenwart von Ätzkali oder eines anderen geeigneten Kalisalzes der elektrolytischen Reduction, wobei die Menge der anzuwendenden leitenden Flüssigkeit nicht geringer sein darf, als erforderlich ist, um die den Nitrokohlenwasserstoffen entsprechenden Azo- und Azoxyverbindungen in Lösung zu halten.

Ein elektrolytisches Bad wird durch ein Diaphragma, z. B. eine poröse Thonzelle, in Anodenraum und Kathodenraum getheilt. In den Kathodenraum kommt die Lösung des zu reducirenden Nitrokörpers. Der Anodenraum wird mit 10 bis 20proc. Kalilauge oder der entsprechenden Kaliumcarbonatlösung bez. der Lösung irgend eines anderen geeigneten Kalisalzes gefüllt. Dabei hat die Anwendung von kohlensaurem Kali als Anodenlösung noch die Wirkung, dass die Diaphragmen weniger rasch abgenutzt werden. Als Kathoden dienen Kohlen- oder Metallelektroden, als Anoden Metallelektroden. Die angewendete Stromstärke beträgt nicht über 17 bis 18 Ampère pro qdcm bei einer Spannung von 4 bis 5 Volt bei 60 bis 80°. Um bei Anwendung eines leicht flüchtigen Lösungsmittels dasselbe am Entweichen zu verhindern, kann der Kathodenraum verschlossen und mit einem Rückflusskühler versehen werden. Ausserdem kann noch ein zweiter Kühler angebracht werden, der das event. Abdestilliren des Lösungsmittels nach beendeter Reduction aus dem Kathodenraum selbst gestattet. Dieselbe Kalilauge und dasselbe Lösungsmittel können immer wieder zu neuen Reductionen benutzt werden.

Um auf diese Weise nun z. B. Hydrazobenzol aus Nitrobenzol darzustellen, werden 75 k Nitrobenzol gelöst in 460 l Alkohol von 96 Proc. und 80 l Kalilauge (2 KOH auf 1 H<sub>2</sub>O) und der Einwirkung der oben angegebenen Stromstärke bei 60 bis 80° so lange unterworfen, bis die Reduction zu Hydrazobenzol beendigt ist, was man an der gelblichweiss gewordenen Färbung des Lösungsmittels erkennt. Der Alkohol wird dann abdestillirt und das ausgeschiedene Hydrazobenzol auf einem Filter gesammelt. Man bekommt so 85 bis 90 Proc. der theoretischen Ausbeute. Das Hydrazobenzol kann dann nach üblicher Methode in Benzidin umgewandelt werden.

An Stelle des Alkohols können auch andere Lösungsmittel, wie z. B. Methylalkohol u. dgl. zur Anwendung gelangen; es kann fernerhin bei geringerem Alkaligehalt der Alkohol u. dgl. zum Theil durch Wasser ersetzt werden, so dass die Zusammensetzung der Lösung in weiten Grenzen schwanken kann, selbstverständlich aber immer unter der Voraussetzung, dass sie dem wesentlichen Erforderniss, die Durchgangsproducte in Lösung zu halten, gerecht wird. Auch richten sich die Mengen der anzuwendenden Bestandtheile der leitenden alkalischen Flüssigkeit nach der Natur des zur Verwendung gelangenden Nitrokörpers bez. des aus demselben entstehenden Azo- oder Azoxykörpers.

Calciumcarbid. F. Wyatt (J. Frankl. 139, 72) macht über den Preis des neuerdings von Willson mit Hülfe des elektrischen Ofens in grösseren Mengen dargestellten Calciumcarbides (vgl. Z. 1894, 591) Mittheilungen. Nach den Erfahrungen der „Willson Aluminum Company“ kann man aus 660 k gepulverter Kohle und 1100 k gepulvertem, gebranntem Kalk bei Anwendung von 180 elektrischen Pferdekraften 11 t Calciumcarbid in einem Zeitraum von 12 Stunden gewinnen. Die Kosten sind etwa folgende:

660 k gepulverte Kohle	11 M.
1100 k gepulverter, gebr. Kalk	18
180 elektr. Pferdekraften, von einer Wasserkraft geliefert	27
Arbeit	11
Kosten für 1 t Calciumcarbid	67 M.
Kosten für 1 t Acetylen	163 M.

Die Eigenschaften des bereits von Wöhler erhaltenen Calciumcarbides sind bekannt. Mit Wasser und Säuren liefert es das zu Kohlenwasserstoffsynthesen vielfach verwendete Acetylen. Ein Gemisch desselben mit Stickstoff gibt beim Durchschlagen des elektrischen Funkens den Cyanwasserstoff. Durch Wasserstoffaufnahme wird aus dem Acetylen

das Äthylen erhalten, welches mit Schwefelsäure die Äthylschwefelsäure und durch Destillation dieser mit Wasser den Äthylalkohol liefert.

Ganz besonderes Interesse aber muss das Acetylen wegen seiner Verwendbarkeit zur Beleuchtung beanspruchen; es bedarf zu diesem Zweck einer starken Verdünnung mit Wassergas oder atmosphärischer Luft. Die Versuche der „Electric Gas Company“ haben gezeigt, dass 1 t Calciumcarbid durch Mischen mit Wasser 328 cbm Acetylen zu liefern vermag, welches nach der gehörigen Verdünnung mit Luft etwa 3120 cbm Leuchtgas gleichwerthig ist. Nimmt man an, dass die durch Fracht und dergleichen entstehenden Kosten für 1 t Calciumcarbid sich auf 67 M. belaufen, so würde der Preis eines cbm reinen Acetylens auf 0,40 M., die von 1 cbm Leuchtgas entsprechende Menge auf 0,04 M. kommen. *G.*

### Hüttenwesen.

Laugegefäss für Erze. Nach E. und L. Davidson, G. Cedergren und M. Söderlund (D.R.P. No. 79415) ist in jedem Behälter *a* (Fig. 73 u. 74) ein mittleres gerades

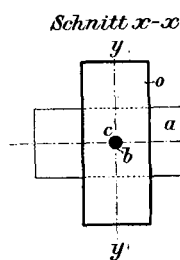


Fig. 73.

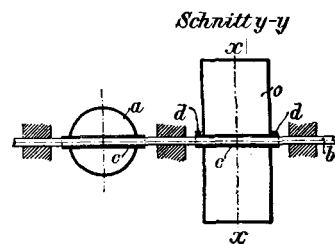


Fig. 74.

Rohr *c* eingesetzt, dessen Enden in den Wänden des Behälters befestigt sind. Durch dieses beiderseits etwas über den Behälter hinausreichende Rohr, welches mit dem Innern des Behälters nicht in Verbindung steht, geht die Achse *b* hindurch, so dass der Behälter frei um die Achse sich drehen kann. Vermittels einer passenden Kuppelungsvorrichtung, z. B. mittels Schrauben *d*, kann man die Behälter an der Drehung der Achse Theil nehmen lassen und ebenso schnell wieder entkuppeln, so dass sie unabhängig von einander arbeiten können.

Festigkeitseigenschaften von Kupfer. A. Martens (Mitth. Vers. 1894, 37) berichtet über die Ergebnisse ausgedehnter Versuche über die Festigkeitseigenschaften von Kupfer.

Wolfram. Nach M. E. Pennington und E. F. Smith (Z. anorg. 8, 198) ist das Atomgewicht des Wolframs = 184,92, wenn  $O = 16$ , nach E. D. Desi (das. 205) = 184,70.

Widerstandsfähigkeit von Aluminiumlegierungen gegen Säuren und Salze ist nach J. W. Richards (J. Frankl. 139, 69) grösser als die von Neusilber.

Verhalten des Aluminiums gegen Wasser u. dgl. prüfte E. Donath (Dingl. 295, Sonderabdr.). Es erscheint zweifellos, dass Aluminium von der Beschaffenheit und dem Grade der Reinheit, wie er dem Aluminiumblech entspricht, in der Form, in der es thatsächlich zur Verwendung gelangt, durch luftfreies, kochendes, destillirtes Wasser keine Veränderung erfährt, während es von kochendem, natürlichem Wasser mehr oder minder verändert und angegriffen wird. Gypshaltiges Wasser wirkt gar nicht, Chloride stärker, Nitrate aber ziemlich bedeutend auf Aluminiumblech. Es lässt sich demnach gegen die Verwendung des Aluminiums zu Kochgeschirren vom hygienischen Standpunkte allein kein gewichtigerer Einwurf erheben, zum Mindesten keiner, der schwerwiegender wäre, wie der, der gegen die Verwendung unzweckmässig emailirter Gefässe geltend gemacht werden kann.

Versuche ergaben ferner, dass Fette und Fettsäuren selbst bei Zutritt von Luft nahezu ohne jede Einwirkung auf Aluminium sind; das Aluminium kann in dieser Richtung als das widerstandsfähigste aller unserer technisch verwendeten Metalle angesehen werden. Das Aluminium eignet sich daher besonders zur Erzeugung von Versandgefässen für Fette und fettreiche Producte, sodann in Form von Aluminiumfolie als zweckmässigstes Emballagemittel für fetthaltige Nahrungsmittel und Conserven; es wird ferner ausser den bereits bekannten noch weitere Verwendungen als zweckmässiges Constructionsmaterial für manche Zwecke der Fettindustrie finden, zum Umschmelzen von Fetten und Fettsäuren, zu Leitungsröhren für solche, zu Krystallisirtassen für Fettsäuren statt der bisherigen verzinnten oder emailirten Gefässe, welche, abgesehen von ihrer Schwere, noch den Nachtheil haben, dass bei der geringsten Verletzung des Überzuges sofort ein energischer Angriff des Eisens und deshalb Missfärbung der Fettsäuren erfolgt.

Bei dem Umstande, dass schon geringe Mengen gewisser färbender Metalloxyde auf die Eigenschaften der Carbonsäure einen

Einfluss besitzen, wurde schliesslich noch das Verhalten geschmolzenen reinen wasserfreien Phenols, sowie einer 10 proc. kochenden Phenollösung in beiden Fällen bei 60-stündiger Einwirkung und häufigerem Lüften untersucht. Geschmolzenes wasserfreies Phenol zeigte nicht die geringste Einwirkung, weder Gewichtszunahme noch Abnahme oder äussere Veränderung der Oberfläche; dagegen war bei den kochenden 10 proc. Phenollösungen die Bildung mehrerer kleiner, gelblich gefärbter Fleckchen wahrzunehmen, wobei der Probeblechstreifen von 7,9501 g eine Gewichtsabnahme von 0,0051 g zeigte. Zweifellos war hier die Veränderung vorzugsweise durch die Wirkung des lufthaltigen Wassers eingeleitet und durch die Säurewirkung des Phenols dann unterstützt. Es dürfte sich immerhin empfehlen, die Verwendung des Aluminiums bei der technischen Darstellung der reinen Carbonsäure, z. B. zur Erzeugung von Kühlschlangen, statt der bisherigen silbernen, zur Erzeugung von Versandgefässen und zu anderen Zwecken zu versuchen, wenn dies nicht vielleicht schon geschehen sein dürfte.

Volumetrische Bestimmung des Phosphors in Stahl und Gusseisen. Nach W. A. Noyes und J. S. Royse (J. Am. Soc. 17, 129) liefert folgende, im Wesentlichen bereits von Dudley und Pease (J. Am. Soc. 16, 230) angegebene volumetrische Bestimmung des Phosphors in Stahl und Gusseisen völlig sichere Werthe. Die bei dem Verfahren in Anwendung kommenden Reagentien sind folgende:

Salpetersäure von 1,18 spec. G.

Kaliumpermanganatlösung: 12,5 g werden in 1 l Wasser gelöst.

Eisensulfat, krystallisirt, nicht verwittert.

Ammoniaklösung von 0,96 spec. G.

Molybdänlösung: 100 g Molybdänsäureanhydrid werden in 400 cc Ammoniak (0,96) gelöst, die Lösung filtrirt und langsam in 1 l Salpetersäure (1,20) eingetragen. Zu der auf 45° erwärmten Lösung wird 1 cc einer 10 proc. Lösung von Natriumphosphat gegeben und die zweckmässig im Dunkeln aufbewahrte Lösung unmittelbar vor dem Gebrauche filtrirt.

Ammoniumsulfat: Zu 500 cc Wasser füge man 27,5 cc Ammoniak (0,96), 24 cc einer concentrirten Ammoniumsulfatlösung und Wasser bis zu 1 l Flüssigkeit.

Kaliumpermanganatlösung: 4 g Kaliumpermanganat werden in 2 l Wasser gelöst und 1 Stunde lang bis fast zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird dann durch ein Asbestfilter gesaugt, indem man dafür Sorge trägt, dass sie nicht mit Gummi oder anderen organischen Substanzen in Berührung kommen kann. Eine so bereitete Lösung soll völlig lichtbeständig sein. Der Gehalt an

Permanganat wird bestimmt durch eine schwefelsaure Lösung von Ammoniumoxalat und durch Eisensulfat, welches aus einer schwach sauren Lösung auskristallisiert ist. Die Quotienten  $\frac{112}{142}$  bez.  $\frac{1}{7}$  ergeben das Eisenäquivalent. Indem man dieses mit  $\frac{31}{36,56} = 0,01538$  multiplicirt, erhält man das Phosphoräquivalent.

„Jones Reductor.“ Eine Glasröhre von 45 cm Länge und 2 cm innerem Durchmesser wird an dem einen Ende ausgezogen, um durch den Kork einer Saugflasche geführt zu werden. An der Verengung befindet sich ein auf einer durchbrochenen Porzellanplatte ruhendes Asbestfilter, die Röhre ist fast vollständig mit Zinkstaub angefüllt. Vor jedesmaligem Gebrauche gebe man verdünnte Schwefelsäure durch das Filter, wobei man darauf zu achten hat, dass keine Luft durch dasselbe streicht, da sonst Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Die abfiltrirte Schwefelsäure versetze man bis zur eintretenden Färbung mit Kaliumpermanganatlösung, wozu in der Regel 0,2 cc erforderlich sind. Diesen Betrag ziehe man von der bei einer Analyse gebrauchten Anzahl von Cubikcentimetern Permanganatlösung ab. Zur Analyse löse man 2 g Stahl in 50 cc Salpetersäure (1,18), koche dann eine Minute, füge 10 cc der  $1\frac{1}{4}$  proc. Permanganatlösung hinzu und koche bis zum Verschwinden der violetten Farbe. Dann wird vorsichtig Eisensulfat, bis die Lösung sich klärt, zugegeben, die auf 50° abgekühlte Flüssigkeit mit 8 cc Ammoniak (0,90) versetzt und bis zur Lösung des Niederschlages geschüttelt. Zur 60° warmen Lösung werden 60 cc der 27° warmen Molybdänlösung gegeben, 5 Minuten lang geschüttelt und, nachdem der Niederschlag sich gesetzt hat, filtrirt und mit Ammoniumsulfatlösung gründlich gewaschen. Der Niederschlag wird bei geringem Phosphorgehalte mit einer Lösung von 12 cc Ammoniak (0,96) in 13 cc Wasser gelöst übergossen, mit 100 cc Wasser und dann mit 90 cc verd. Schwefelsäure (1:8) gewaschen. Die so erhaltene Lösung lasse man dann durch den „Reductor“ gehen und spüle mit 200 cc Wasser nach; man vermeide wieder den Zutritt von Luft. Das Molybdänesquioxid wird hierbei zu dem Trioxyd reducirt und durch die nun folgende Titration mit Kaliumpermanganatlösung wieder zur Molybdänsäure oxydirt.

Die so erhaltenen Zahlen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den auf gewichtsanalytischem Wege gefundenen Werthen. Die Methode ist unabhängig von der Anwesenheit von Silicium oder Arsen.

**Bestimmung von Nickel in Nickelstahl.** Nach E. D. Campbell und W. H. Andrews (J. Am. Soc. 17, 125) wird 1 g Nickelstahl mit 25 cc Salpetersäure von 1,20 sp. G. gekocht und in der Kälte mit 13 g Natriumpyrophosphat, in 75 cc warmem Wasser gelöst, versetzt. Alsdann fügt man eine klare 20 proc. Sodalösung hinzu, bis der Niederschlag sich gelöst und die Flüssig-

keit eine dunkle, olivengrüne Farbe angenommen hat (etwa 55 cc). Nach dem Filtriren wird eine frisch bereitete Lösung von 2 g xanthogensaurem Kalium in 20 bis 25 cc Wasser zugegeben und etwa 10 Minuten lang geschüttelt. Man filtrire möglichst rasch durch ein Asbestfilter und wasche einige Male mit einer 1 proc. Lösung von xanthogensaurem Kalium nach. Der Niederschlag, welcher alles vorhandene Nickel und Kupfer neben etwas Eisen enthält, wird durch langsames Zutropfen einer wässrigen Lösung von rauchender Salpetersäure (1:1) gelöst, das Filter erst mit heissem Wasser und dann mit 5 cc verdünnter Schwefelsäure (2:3) und wieder mit heissem Wasser ausgewaschen. Man koche dann so lange stark, bis Dämpfe von Schwefelsäure zu entweichen beginnen. Nach dem Erkalten füge man 20 bis 25 cc Wasser zu und leite zur Fällung des Kupfers in die heisse Lösung Schwefelwasserstoff ein. Der Niederschlag wird filtrirt und mit etwas schwefelwasserstoffhaltigem, warmem Wasser gewaschen. Zur Oxydation des Eisens füge man nach dem Kochen des Filtrates wenig Wasserstoff- oder Natriumsuperoxyd hinzu, koche und fälle das Eisen mit einem geringen Überschuss von Ammoniak. Nach nochmaligem Lösen des Niederschlages in Schwefelsäure und Fällen mit Ammoniak hat man in den Filtraten die Gesamtmenge des Nickels, welches nun entweder elektrolytisch oder volumetrisch bestimmt werden kann.

Zur elektrolytischen Bestimmung gibt man die Filtrate des Eisenhydratniederschlages in eine geräumige Platinschale und fügt 30 cc einer 10 proc. wässrigen Lösung von Dinatriumphosphat und dann 30 cc concentrirten Ammoniaks hinzu. Man leitet 12 Stunden lang einen Strom von 0,14 Amp. auf 100 qc Flächenraum bei einem Abstand der Elektroden von etwa 5 mm hindurch.

Zur volumetrischen Bestimmung setzt man zu der nickelhaltigen Lösung so viel Ammoniak hinzu, dass ein schwacher Geruch bemerklich ist. Dazu gibt man 5 cc Silbernitratlösung (1:2000) und 5 cc Jodkaliumlösung (2:100); die Flüssigkeit zeigt infolge von suspendirtem Jodsilber ein deutliches Opalisiren. Man titrirt mit der unten beschriebenen Cyankaliumlösung (1 cc = 0,001 g Ni), bis die Flüssigkeit vollkommen durchsichtig wird. Die Möglichkeit, Jodsilber als Indicator zu benutzen, beruht auf der That-sache, dass erst, nachdem alles Nickel als Cyandoppelsalz in der Lösung vorhanden ist, auch das Silber als Cyandoppelsalz in Lösung geht. Die zur Bildung des letzteren erforderliche Menge Cyankaliumlösung, welche

durch einen besonderen Versuch gefunden wird, muss man von der Gesamtmenge in Abzug bringen.

Eine Nickellösung, welche zur Feststellung des Titors der Cyankaliumlösung dient, stellt man sich in der Weise dar, dass man die 1 g reinem Nickel entsprechende Menge Nickeldraht in 25 cc Salpetersäure auflöst, mit wenigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet und in 25 cc warmem Wasser löst. Nach dem Verdünnen mit etwa 30 cc Wasser fügt man 6 g Natriumacetat in wenig Wasser gelöst hinzu, kocht bis zur vollständigen Ausscheidung des vorhandenen Eisens, filtrirt, wäscht gründlich mit heissem Wasser, fügt 5 cc Schwefelsäure hinzu und verdünnt mit Wasser bis auf 1 l Flüssigkeit.

Zur Darstellung der Cyankaliumlösung löst man 4,5 g Cyankalium in 1 l Wasser. Zur Vergleichung dieser Lösung mit der Nickellösung verdünnt man etwa 30 cc der Nickellösung auf 100 cc Flüssigkeit, versetzt mit 10 cc Schwefelsäure, Ammoniak u. s. w., in der bei der Nickelbestimmung angegebenen Weise. Die Indicatorcorrection führt man in analoger Weise aus, ohne jedoch Nickellösung zuzusetzen.

Der Titer der Cyankaliumlösung verändert sich in geringem Maasse mit der Zeit.

G.

### Apparate.

Apparat zur gegenseitigen Einwirkung von Flüssigkeiten und Gasen von G. Lunge und L. Rohrmann (D.R.R. No. 79 493). Entsprechend den früheren

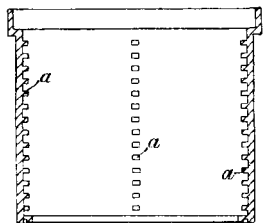


Fig. 75.

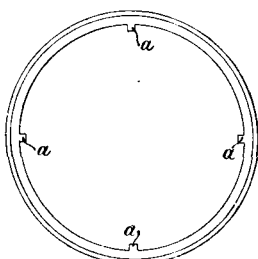


Fig. 76.

von einander gehalten. Die Neuerung besteht nun darin, dass die ringförmigen Träger weggelassen und dafür kurze Ansätze als Plattenträger angewendet werden, wodurch die Anlage bedeutend billiger und — da die über einander gestellten ringförmigen Träger mit der cylindrischen Thurmwandung einen die Wärme schlecht leitenden Luftmantel einschlossen, welcher nun vermieden ist — auch besser kühlen wird. Es

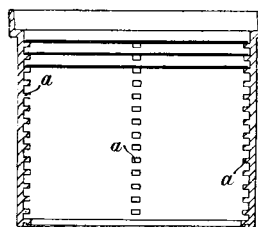


Fig. 77.

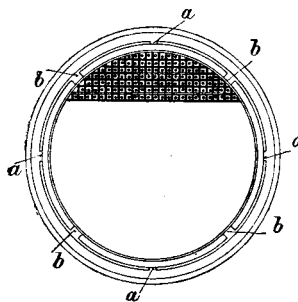


Fig. 78.

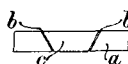


Fig. 79.

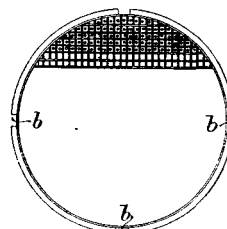


Fig. 80.

zeigen Fig. 75 den Verticalquerschnitt durch einen Theil des Plattenthurmes ohne Platten, Fig. 76 die Oberansicht desselben, Fig. 77 den Verticalquerschnitt durch einen Theil des Plattenthurmes mit eingelegten Platten, Fig. 78 die Oberansicht desselben, Fig. 79 einen Plattenausschnitt sammt Verschluss, Fig. 80 die Oberansicht einer Platte.

Im Innern des Thurmes sind verticale Reihen kleiner Ansätze *a* angebracht, welche als Plattenträger dienen sollen. Die Platten sind mit auf diese Ansätze passenden Einschnitten *b* versehen, so dass die Platten in den Thurm eingelassen werden können. Nachdem die Platten bis auf die gewünschte Höhe herabgelassen worden sind, werden dieselben gedreht, so dass die Einschnitte *b* neben die Ansätze *a* zu liegen kommen.

Angaben (d. Z. 1890, 156) werden die Platten in den cylindrischen Thürmen durch ringförmige Träger in beliebigen Abständen

Damit die in den Platten angeordneten Einschnitte *b* keine Veranlassung zur Bildung falscher Gaskanäle geben können, werden diese Einschnitte kegelförmig ausgeführt, die so ausgeschnittenen Stücke *c* gesammelt, gebrannt und später wieder in die Einschnitte *b* eingesetzt.

Zur Füllung einschenkiger Druckmesser schlägt F. Lux (J. Gasb.; Sonderabdr.) Tetrachlorkohlenstoff und Bromoform vor.

Polarisationsinstrument mit dreitheiligem Gesichtsfelde von Schmidt & Hänsch empfiehlt F. Strohmer (Österr. Zuck. 1894, \*912).

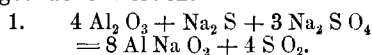
### Unorganische Stoffe.

Darstellung von neutralem Natriumcarbonat, neutralem Natriumsulfit und neutralem Natriumborat unmittelbar aus Natriumchlorid wollen E. Dresel und J. Lennhof (D.R.P. No. 80185) durch die Umsetzung des Natriumchlorids je nach dem darzustellenden Natriumsalz mit 1 Äq. von neutralem Ammoniumcarbonat, neutralem Ammoniumsulfid oder neutralem Ammoniumborat und Ausfällung des gebildeten Natriumsalzes aus der Lösung der Reactionsproducte durch Einleiten von Ammoniak unter Abkühlung oder Druck erreichen.

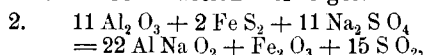
Zur Darstellung von neutralem Natriumcarbonat bez. neutralem Natriumsulfit soll man in eine ammoniakalisch gemachte Kochsalzlösung 1 Äq. Kohlensäure bez. Schwefligsäuregas und danach unter Abkühlung auf 5 bis 8° bei Carbonat bez. auf 15° bei Sulfit und unter schwachem Druck (etwa 1 m Flüssigkeitssäule) trockenes Ammoniakgas so lange einleiten, als noch Fällung stattfindet. Das neutrale Natriumsulfit fällt wasserfrei, das Natriummonocarbonat dagegen mit 1 Mol. Wasser verbunden aus, welches durch Erhitzen auf 100° leicht ausgetrieben werden kann. Man kann auch, obschon weniger vortheilhaft, die Chlornatriumlösung mit dem zur Ausfällung nöthigen Ammoniaküberschuss versehen. Zur Darstellung des Borats soll man 1 Äq. Borsäure in fester Form oder als Lösung unter das Kochsalz mischen, Ammoniakgas einleiten und bis auf 12° kühlen.

Alkalialuminat erhält D. A. Peniakoff (D.R.P. No. 80063) durch Glühen von Bauxit oder anderen thonerdehaltigen Verbindungen (wie z. B. Aluminiumsulfat) mit Alkalisulfat bei Gegenwart von Schwefel-

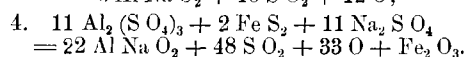
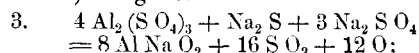
alkalien oder Pyriten, wobei das entwickelte Schwefligsäuregas zwecks Gewinnung von Alkalisulfat und Chlor mit Luft gemischt oder in Gegenwart bekannter Sauerstoffüberträger (z. B. Ba O<sub>2</sub>) auf Alkalichlorid in bekannter Weise zur Einwirkung gebracht werden kann. Die Zersetzung soll durch folgende Formel ausgedrückt werden.



Ein weiterer Vortheil lässt sich angeblich erzielen durch Ersetzen des Schwefelalkalis durch Pyrit, da hierdurch eine noch viel lebhaftere Reaction herbeigeführt wird.



wobei 1 Th. Pyrit auf 6 bis 7 Th. Alkalisulfat kommen würde. Der Schwefel des Pyrits wird dabei gleichfalls zu Schwefligsäure verbrannt, was ein Mehr von 36 Proc. in der Ausbeute an Schwefligsäure ausmacht. Wenn man von irgend einem anderen thonerdehaltigen Material (wie z. B. Thonerdesulfat) ausgeht:



Füllvorrichtung für Zündhütchen beschreibt V. Alder (D.R.P. No. 79562). Zur Herstellung von Dauermunition ist es nöthig, dass die Zündsatzmaterialien in trockenem Zustande in die Zündkapseln eingepresst werden. Dies setzt aber voraus, dass der Zündsatz, um verarbeitbar zu sein und eine möglichst gleichförmige Dosirung zu gestatten, ein gleichförmiges Korn habe. Die Herstellung des Zündsatzes in dieser Beschaffenheit bietet jedoch ebenso wie die spätere Verarbeitung desselben in trockenem Zustande mannigfache Gefahren, und diese Gefahren werden durch die in neuerer Zeit verlangte äusserst kräftige, durch hohe Entzündungstemperatur ausgezeichnete Initiativzündung (für schwer entzündliche Pulver) noch mehr gesteigert, weil diese Zündung die Verwendung von äusserst reaktionsfähigen Stoffen, wie amorphen Phosphor, wie Phosphor-, Cyan-, Rhodanverbindungen u. s. w., zur Voraussetzung hat.

Um diese Gefahren möglichst zu mässigen, werden die Bestandtheile der Zündmasse, wie amorpher Phosphor, das Schwefel-, Phosphor-, Cyan- oder Rhodanmetall u. s. w., sowie der jeweilig verwendete Sauerstoffträger, wie chloresäures oder überchloresäures Kali, Salpeter u. s. w., und endlich das etwa verwendete Frictionsmittel (Glas, Porzellan, Quarz u. s. w.) einzeln oder ge-



menzt, sofern das Gemisch keine oder wenigstens keine grössere Gefahr bietet, in üblicher Weise auf die erforderliche Korngrösse gebracht. Die so getrennten Bestandtheile werden erst unmittelbar vor ihrer Verarbeitung in den erforderlichen Mengen durch blosses wiederholtes Zusammenlaufen in einem Sieb oder in sonst geeigneter Weise zu einem losen gleichförmigen Gemenge vereinigt und sodann in verhältnissmässig geringeren, keine grössere Gefahr bietenden Mengen auf die Dosirplatten gebracht, in die Zündkapsel vertheilt und hierauf eingepresst. Die Beseitigung der Gefahr liegt darin, dass der innige Contact zwischen den einzelnen Partikelchen der Zündmassebestandtheile, wie er durch ein vorübergehendes inniges Mischen der fein gepulverten Zündstoffmaterialien und darauf folgendes Körnen entsteht, vermieden und derselbe durch ein loses Nebeneinanderlagern der gekörnten Bestandtheile ersetzt wird, was überdies den grossen Vortheil bietet, dass man auch äusserst brisante Stoffe für Zündmasse verarbeiten kann.

Soll nun aber auch bei noch mehr gesteigerter Empfindlichkeit der Zündmasse die Gefahr verringert werden, so werden die gekörnten Bestandtheile der Zündmasse, und zwar jeder einzelne für sich oder jene Gemenge von mehreren derselben für sich, die als solche keine oder nur eine geringe Gefahr bieten, behufs Dosirens in die Löcher der Dosirplatte gebracht. Der Inhalt dieser Platten bez. die Füllung der Löcher derselben wird in die entsprechend grösseren Vertiefungen einer Mischplatte allmählich durch Umleeren oder mittels Schieberanordnung eingetragen und durch wiederholtes Wenden der mit einer Kautschuk- oder Lederauflage bedeckten Mischplatte in den Vertiefungen derselben das erwähnte lose Mengen der Bestandtheile nur in jenen Mengen bewirkt, die der Füllung einer Zündkapsel entsprechen, so dass hier die gefährlichen Folgen einer Explosion auf ein Minimum reducirt erscheinen. Der Inhalt der Mischplatte wird dann in gebräuchlicher Weise in die Zündkapsel übergefüllt und eingepresst.

Als Füllmasse dient beispielsweise ein Gemenge von amorphem Phosphor mit chlorsaurem Kali. Das Körnen des ersteren geschieht in der Weise, dass man denselben mit Gummi arabicum oder einem anderen Klebmittel zu einer teigigen Masse anmacht, diese durch Siebe drückt, die erhaltenen Körner trocknet und mittels Sieben von bestimmter Maschenweite sortirt. Das chlorsaure Kali bringt man in ähnlicher Weise

oder durch Zerstossen auf die gleiche Korngrösse. Das Mengen geschieht entweder dadurch, dass man kleine Mengen der in beschriebener Weise erhaltenen gekörnten Massen mehrmals zusammen durch Siebe laufen lässt, bis man ein gleichmässiges loses Gemenge derselben erhält, oder aber man füllt die Löcher der oberen Platte der Dosirvorrichtung mit dem gekörnten, amorphen Phosphor und bringt diese Vorrichtung über die Führungsstifte einer Unterlagsplatte, auf welche man vorher die Mischplatte gebracht hatte. Durch Verschieben der unteren Platte kommen die Löcher derselben unter jene und lassen den Inhalt derselben (den amorphen Phosphor) in die entsprechend grösseren Vertiefungen der Mischplatte fallen. Die Dosirvorrichtung wird dann abgehoben, die untere Platte gegen die obere verstellt, wobei dieselben durch Führungsstifte stets in der richtigen gegenseitigen Lage erhalten bleiben. Nun füllt man die oberen Löcher einer zweiten Dosirvorrichtung mit chlorsaurem Kali, streicht den Überschuss ab und bringt das chlorsaure Kali nun in derselben Weise in die Löcher der Mischplatte ein, wie dies bezüglich des amorphen Phosphors beschrieben wurde. Es befindet sich nun in jeder Höhlung die zur Füllung einer Zündkapsel erforderliche Menge von amorphem Phosphor und chlorsaurem Kali in zwei über einander liegenden Schichten; um letztere zu mengen, legt man auf die Mischplatte ein Kautschukband und wendet das Ganze mehrmals nach unten und oben, wodurch das lose Mengen sehr rasch erzielt wird.

Bestimmung löslicher Phosphorsäure. Nach V. Edwards (Chem. N. 71, 69) werden sehr gute Resultate erhalten, wenn man die filtrirte wässrige, phosphorsäurehaltige Lösung mit 50 cc einer Lösung von citronensaurem Magnesium und einem Überschuss von Ammoniak unter kräftigem Umrühren versetzt, nach  $2\frac{1}{2}$  stündigem Stehenlassen filtrirt, mit verdünntem Ammoniak wäscht, trocknet und glüht. Längeres Stehen des Niederschlages gibt etwas geringere Werthe.

Die Oxydation organischer Substanz und die Zersetzung von Ammoniumsalzen durch Königswasser, anstatt durch Glühen, bei der Bestimmung von Kalium in Düngmitteln. Nach R. de Roode (J. Amer. Soc. 17, 85) wird sowohl die Oxydation organischer Substanz wie auch die Zerstörung von Ammoniumsalzen durch Eindampfen mit Königswasser erreicht, so dass man das Kalium in dem

erhaltenen Rückstände als Platindoppelsalz bestimmen kann. Es wurden freilich noch nicht durchweg gute Resultate erzielt.

Zur Kenntniss des Stickstofftrioxyds von G. Lunge und G. Porschnew (Z. anorg. 7, 209). Stickstofftrioxyd ist von G. Porschnew einer sorgfältigen Untersuchung unterzogen worden, deren Ergebnisse er in folgenden Sätzen zusammenfasst:

1.  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}$  verbinden sich gar nicht oder nur in sehr geringem Maasse zwischen den Temperaturen  $+27,3^\circ$  und  $100^\circ$

2.  $\text{NO}$  und Peroxyd ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) verbinden sich bei  $-21^\circ$  so gut wie quantitativ (98,3 Proc.) zu einem chemischen Individuum, dem Salpetrigsäureanhydrid. Dasselbe ist beständig unter der erwähnten Temperatur bei gewöhnlichem Drucke, die Zersetzung fängt dagegen schon in flüssigem Zustande über der Temperatur von  $-21^\circ$  an.

3. Producte der Einwirkung von Sauerstoff auf überschüssiges  $\text{NO}$ -Gas (wobei sich gasförmiges  $\text{N}_2\text{O}_3$  bilden sollte) verhalten sich gegen Schwefelsäure identisch mit einem Gemisch von  $\text{NO}$  und Peroxyd.

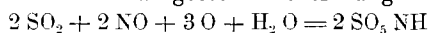
4. Dämpfe des flüssigen  $\text{N}_2\text{O}_3$  sind der Einwirkung von überschüssigem Sauerstoff gegenüber nicht stabil, sie verwandeln sich vielmehr vollständig zu Peroxyd.

5. Der Dampf vom flüssigen  $\text{N}_2\text{O}_3$  nimmt dasselbe Volumen ein wie das Gemisch von  $\text{NO}$  und Peroxyd, aus dem es entstanden.

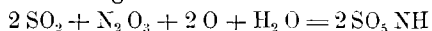
Das unter  $-21^\circ$  bei gewöhnlichem Drucke flüssige Salpetrigsäureanhydrid bildet eine rein indigoblaue Flüssigkeit. Das bei Erhöhung der Temperatur entstehende Gemisch reagirt jedoch völlig analog einem Gase von der Zusammensetzung  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

G. Lunge weist darauf hin, dass durch diese Untersuchungen seine Theorie des Bleikammerprocesses keine wesentliche Änderung erfährt. Der Vorgang in der Bleikammer kann durch folgende Formeln wiedergegeben werden:

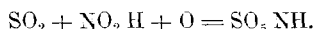
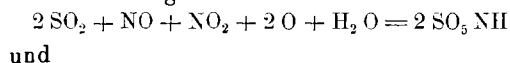
Die früher aufgestellte Gleichung



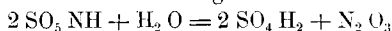
bleibt bestehen. Dagegen treten an Stelle der Gleichung



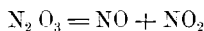
die wahrscheinlich nebeneinander verlaufenden Gleichungen



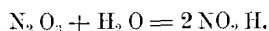
Das nach der Gleichung



primär entstehende Stickstofftrioxyd zersetzt sich sofort nach den Gleichungen:



und



Die gebildeten Producte wirken dann nach den gegebenen Gleichungen neben Sauerstoff (und Wasser) auf überschüssige Schwefligsäure unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure ein. G.

### Organische Verbindungen.

Dialkylirte Tetrazoamidoverbindungen der Benzidinreihe erhalten die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 79 727) durch Einwirkung von 1 Mol. einer Tetrazoverbindung auf 1 Mol. eines secundären Amins der Fettreihe; z. B. Tetrazodiphenyldiäthylamid aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl + 1 Mol. Diäthylamin, Tetrazoditolyl dimethylamid aus 1 Mol. Tetrazoditolyl + 1 Mol. Dimethylamin, Tetrazoditolyl diäthylamid aus 1 Mol. Tetrazoditolyl + 1 Mol. Diäthylamin, Tetrazodimethoxydiphenyldimethylamid aus 1 Mol. tetraz. Dianisidin + 1 Mol. Dimethylamin, Tetrazodimethoxydiphenyldiäthylamid aus 1 Mol. tetraz. Dianisidin + 1 Mol. Diäthylamin, Tetrazodiäthoxydiphenyldimethylamid aus 1 Mol. tetraz. Diphenetidin + 1 Mol. Dimethylamin, Tetrazodiäthoxydiphenyldiäthylamid aus 1 Mol. tetraz. Diphenetidin + 1 Mol. Diäthylamin.

Pyridinabkömmlinge erhalten dieselben Farbwerke (D.R.P. No. 79 863), indem sie auf die im Pat. 79 087 beschriebenen Methenylverbindungen Ammoniak einwirken lassen.

Zur Darstellung von p-Oxy- $\gamma$ -phenylchinaldin erhitzen dieselben Farbwerke (D.R.P. No. 79 871) Methoxy- bez. Äthoxy- $\gamma$ -phenylchinaldin mit Halogenwasserstoffsäuren.

Zur Darstellung von Isochinolin lassen dieselben Farbwerke (D.R.P. No. 80 044) eine in der Kälte hergestellte Lösung von Benzylidenamidoacetal in concentrirter Schwefelsäure einfließen in concentrirte Schwefelsäure, deren Temperatur constant auf 150 bis  $170^\circ$  gehalten wird. — Das Verfahren zur Darstellung von  $\alpha$ -Methylchinolin besteht darin, dass man Acetophenon und Amidoacetal in kalt gehaltener concentrirter Schwefelsäure löst und die Lösung rasch bis zum heftigen Schäumen erhitzt.

Rosenöl bez. Rhodinol will A. Pertsch (D.R.P. No. 80 007) aus Geraniumöl von Pelargonium odoratissimum gewinnen. Da der Siedepunkt des Rhodinols im annähernden Vacuum (14 mm Druck) bei 122 bis  $123^\circ$  liegt, so ist es leicht möglich, dasselbe durch fractionirte Destillation von den anderen

wohlriechenden Bestandtheilen des genannten Geraniumöls zu trennen, indem man die zwischen 120 und 130° destillirende Fraction besonders auffängt und die anderen Fractionen zur Gewinnung von Stearopten und zu anderen Präparaten verwendet. Die bei der fractionirten Destillation des Geraniumöls zwischen 120 und 130° destillirende Fraction kann als unreines Rhodinol betrachtet werden. 1,550 k unreines Rhodinol und 1,150 k Essigsäureanhydrid werden sorgfältig zusammengemischt, in einen emaillirten Autoclaven gebracht und diese Mischung auf dem Ölbade während ungefähr 8 Stunden auf 140 bis 145° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Reactionsproduct zuerst mit alkalischem und nachher mit reinem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Product vollständig von Essigsäure befreit ist. Das eine flüssige Masse darstellende Reactionsproduct wird alsdann im Vacuum destillirt und die zwischen 127 und 132° abdestillirende Fraction, welche besonders aufgefangen wird, stellt den Acetylcster des Rhodinols dar. Dieser Äther wird mit einem gleichen Volumen Alkohol gemischt und durch allmähliches Zutsetzen von 1 Mol. Kali auf 1 Mol. Acetylrhodinol unter beständigem Umrühren verseift, wobei sich die Mischung erwärmt. Durch einstündiges Stehenlassen, unter zeitweisem Umrühren, lässt man die Reaktionsmasse erkalten und befreit dieselbe vom Alkohol durch Abdestilliren dieses letzteren unter verdünnter Atmosphäre bez. unter einer 100° nicht erreichenden Temperatur. Der im Destillirapparat verbleibende Rückstand wird mit einem Überschuss Wasser versetzt und so lange durch langsames Wasserabscheiden gewaschen, als noch Spuren von Kali im abgeschiedenen Waschwasser vorhanden sind, nachher filtrirt und schliesslich im Vacuum destillirt, indem man hierbei die zwischen 120 und 125° destillirende Fraction auffängt. Die so erhaltene öltartige, farblose Flüssigkeit besitzt den lieblichen Geruch des feinsten Rosenöls und ist demselben in allen Beziehungen gleichwerthig.

Picen. E. Bamberger und Fr. D. Chat-taway (Lieb. Ann. 284, 52) haben das von O. Burg im Braunkohlentheer und von Graebe und Walter in californischen Petrolrückständen nachgewiesene Picen,  $C_{22}H_{44}$ , näher untersucht. Durch Auskrystallisiren aus den hochsiedenden Braunkohlentheerdestillaten und Umkrystallisiren aus kochendem Cumol erhält man ein unreines Product vom Schmelzpunkt 300°, welches durch vorsichtige Sublimation und oft wiederholte Krystallisation einen Schmelzpunkt von 350°

zeigt. Seiner Constitution nach ist es das Phenanthren der Naphtalinreihe.

Zur Kenntniss des Äthers. Um nach Lassar-Cohn (Lieb. Ann. 284, 226) Äther qualitativ und quantitativ auf seinen Alkoholgehalt zu prüfen, kann man ihn mit Wasser ausschütteln, den Äther abdestilliren und den im Wasser gelösten Alkohol durch Oxydation mit Schwefelsäure und wenig Braunstein in Aldehyd überführen, dessen abdestillirte wässrige Lösung mit Nessler'schem Reagens einen rothen Niederschlag von Aldehydquecksilber gibt. In dieser Weise untersucht, gab jeder Äther die Aldehydreaction. Eine Rückbildung von Äther in Alkohol glaubt Lassar-Cohn aus dem Grunde nicht annehmen zu können, weil die Reaction erst bei längerem Kochen bei 100°, bei welcher Temperatur aller Äther vertrieben sein muss, eintritt.

Zur möglichst vollständigen Reinigung des Handelsäthers wurde derselbe zur Entfernung des Vinylalkohols mit alkalischer Quecksilberlösung, welche nach und nach während eines Zeitraumes von 5 Tagen eingetragen wurde, durchgeschüttelt. Der so behandelte Äther gibt erst nach der Oxydationsmethode untersucht eine reichliche Fällung mit Nessler's Reagens. Auch die Behandlung des Äthers mit flüssigem Kaliumnatriumamalgam vermochte anscheinend nicht allen Alkohol zu binden. Es wurde auch versucht, den in dem Äther enthaltenen Alkohol durch Oxydation in Aldehyd bez. Säure überzuführen und diese durch Phenylhydrazin zu binden. Nach der Oxydationsmethode untersucht, wurde wieder nach wenigen Minuten ein rother Niederschlag erhalten. Zur quantitativen Bestimmung des Aldehyds wurde der wässrige Auszug des Äthers bei 60° im Wasserstoffstrom erwärmt, um so auch die letzten Spuren desselben zu entfernen. Dann wurde in bekannter Weise oxydirt und das während 10 Minuten langen Kochens übergehende Destillat in 10 cc  $\frac{1}{100}$ -Normaljodlösung aufgefangen. Nach dem Durchschütteln mit 10 cc Normalkali wurde das nicht zur Jodoformbildung verwendete Jod durch Salzsäure frei gemacht und zurücktitirt. Zwei in dieser Weise untersuchte Ätherproben gaben dabei nahezu übereinstimmend einen Gehalt von 0,001012 Proc. Aldehyd.

### Stärke, Zucker.

Hydrolytische Spaltungen organischer Stoffe bespricht E. Donath (Z. f. Naturw.; Sonderabdr.), besonders Stärke,

Zuckerinversion, Dextrin u. s. w. Er gelangt zu folgenden Schlüssen:

1. Alle solcher Spaltungen fähigen organischen Substanzen enthalten in ihrem Molecül mindestens ein Sauerstoffatom in der anhydrid- oder oxydartigen Bindung (bei den Substanzen, die einen eigentlichen Abbau erfahren, Stärke, Proteinsubstanzen, sind mehrere solcher Sauerstoffatome vorhanden). Dieses hat das Bestreben, in die mit bedeutend grösserer Wärmeentwicklung verbundene Hydroxylbindung überzugehen.

2. Die die Spaltung veranlassenden Substanzen, Säuren, Alkalien sowie Enzyme, sind in ihren Lösungen entweder in hochhydratisirtem Zustande enthalten (die erstere) oder haben das Bestreben sich zu hydratisiren.

3. Zwischen dem spaltbaren und dem spaltenden Körper besteht eine wenn auch sehr geringe Affinität (chemische Spannung), welche ev. durch eine Erhöhung der Temperatur unterstützt den (hydratisirten) spaltenden Körper veranlasst, ein Molecül Wasser in einer Art von molecularem status nascens abzutrennen.

4. Das lockerere, nicht als Hydroxyl gebundene Wasserstoffatom desselben veranlasst den verkettenden Sauerstoff der organischen Substanz zur Hydroxylbildung, infolge deren die Spaltung und eine Art innerer Verbrennung (unter Wärmeentwicklung) erfolgt.

### Faserstoffe, Färberei.

Farbstoffe auf Wolle erhalten die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 77 552) mit Hilfe der Sulfosäuren der hydroxylirten und amidirten Naphtole bez. der hydroxylirten Naphtylamine. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, dass viele farblose Verbindungen, welche als Componenten zu Azofarbstoffen in Beziehung stehen, wie z. B. Amidonaphtole, Dioxynaphtaline, Amidodioxynaphtaline, besonders aber die Sulfosäuren dieser und analoger Körper, wie z. B. Amidonaphtol-, Dioxynaphtalin- und Naphtol-Sulfosäuren, von der Wollfaser im sauren Bade ausserordentlich gleichmässig, gleichmässiger als die Mehrzahl der Azofarbstoffe selbst, fixirt werden und alsdann durch Oxydation Farbtöne liefern, welche den höchsten Anforderungen in Bezug auf Gleichmässigkeit der Ausfärbung und Widerstandskraft gegen die Einwirkung starker Alkalien, der Walke und des Lichtes entsprechen. Besonders auffällig ist noch der Umstand, dass die Ausfärbung weder durch gleichzeitige Behandlung der Faser mit der farblosen Verbindung und dem Oxydationsmittel, noch durch Behandlung mit den ausserhalb der Faser hergestellten Oxydationsproducten gelingt, indem dabei die Faser so gut wie ungefärbt bleibt. Ein Chokoladebraun, welches das Alizarinbraun auf chromirter Wolle weit übertrifft,

erhält man mit Hilfe der Chromotropsäure der Patentinhaber (Dioxynaphtalindisulfosäure des Patents 67 563, vgl. Bd. 14, S. 434), Schwefelsäure und Kaliumbichromat, weitere Nuancen von Braun (z. B. Olive-, Kupfer-, Gelb-, Röthlich-, Nuss-, Holz-, Reh-, Roth-, Bister-, Kastanien-Braun) erhält man mit Hilfe von Dioxynaphtalin (1—8) und verschiedenen isomeren Dioxynaphtalin-Mono- und Disulfosäuren, Amidonaphtoldisulfosäuren u. s. w.

Färben von Wolle und Seide geschieht nach E. Erdmann und O. Borgmann (D.R.P. No. 78 409) mit Orthooxyazofarbstoffen. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, dass solche Farbstoffe, in welchen sich eine Azogruppe in Orthostellung zu einer Hydroxylgruppe befindet, sich nach Art der Alizarin-farben mit Schwermetallsalzen fixiren lassen, ähnlich wie dies bisher schon von solchen Farbstoffen bekannt war, welche eine Hydroxyl-, Carboxyl- oder Nitrosyl-Gruppe in Orthostellung zu einer Hydroxylgruppe enthalten. Man behandelt demgemäss diejenigen Orthooxyazofarbstoffe, welche aus diazotirtem Orthoamidophenol oder seinen Sulfo- oder Carbonsäuren auf Wolle oder Seide entstehen, mit Metallbeizen, besonders Chromoxydbeizen, wobei saure und alkalische Färbungen von bordeaux, braun-, oder rothvioletten, braunen, blauen u. a. Nuancen entstehen. So z. B. ist die Nuance des Farbstoffes aus Orthoamidophenol und Resorcin auf chromgebeizter Wolle bordeaux, aus Orthoamidophenol und Schäffer's Säure braunviolett, aus Orthoamidophenolsulfosäure und Amidonaphtolsulfosäure (1 : 8) dunkelblau u. s. w.

Schwarze Azofarbstoffe auf der Faser. Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cp. (D.R.P. No. 78 552) haben gefunden, dass noch tiefere schwarze Töne auf der Faser erhalten werden als nach Pat. 53 799, wenn man von denjenigen Azofarbstoffen ausgeht, welche durch Combination der Tetraverbindungen von Diaminen zunächst mit 1 oder 2 Mol.  $\alpha$ -Naphtylamin oder gewissen Naphtylaminderivaten (Mittelgliedern), Weiterdiazotiren der gebildeten Amidoazoderivate und Vereinigen mit 2 Mol. Amidonaphtolmonosulfosäure G ( $\gamma$ ) und Amidonaphtol- $\beta$ -disulfosäure oder nur mit 1 Mol. derselben und dann mit 1 Mol. eines anderen Amins oder Phenols entstehen. Diese Farbstoffe sind entweder Tris- oder Tetrakis-Azofarbstoffe. Bei diesem Verfahren werden folgende Paradiamine verwandt: Benzidin, Tolidin, Diamidophenyltolyl, Diamidoalkyloxydiphenyl und -phenyltolyl, Diamidodiphenol-

äther, Diamidostilben und seine Disulfosäure, p-Phenylendiamin (bez. unter Verwendung von Acetyl-p-Phenylendiamin oder Nitränilin), sowie folgende Mittelglieder:  $\alpha$ -Naphtylamin und seine Monosulfosäuren 1:6 oder 1:7, Amidonaphtol und seine Mono- oder Disulfosäure,  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphtoläther und seine  $\beta$ - und  $\delta$ -Monosulfosäure,  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphtoxyl-essigsäure und -essigsulfosäure.

**Hyposulfit-Indigoküpe.** Nach E. Michaelis und C. Henning (D.R.P. No. 78 794) soll beim Vergrünen der mit Indigo-weiss getränkten Gewebstoffe durch Flüssigkeiten, welche Sauerstoff gelöst enthalten, statt Ammoniak gemäss dem Hauptpat. (58 124), ein Zusatz von Säuren, besonders Essigsäure oder sauer gemachten essigsauren Alkalien oder anderen sauer reagirenden Salzen eine sehr schnelle und vollständig gleichmässige Wirkung hervorrufen.

**Indigodruck.** Nach Société Blanchon & Allegret (D.R.P. No. 78 477) bedruckt man das Gewebe mit in Stärkeverdünnung eingerührtem Indigo, reducirt ihn durch Eintauchen in ein Bad von unterschwefligsaurem Kalk und reoxydirt ihn dann wieder wie üblich an der Luft, wobei die Ausfärbung der bedruckten Stellen stattfindet. Ein Bad von angesäuertem Wasser beschliesst, wie gebräuchlich, das Verfahren.

Zur Herstellung mehrfarbiger Drucke auf Baumwollgewebe mit Hülfe von  $\beta$ -Naphtholazofarbstoffen wird nach E. Jantsch (D.R.P. No. 78 618) auf die mit direct färbenden Farbstoffen gefärbten Stoffe  $\beta$ -Naphtholnatrium gefätscht, dann eine Reserve, welche gleichzeitig den direct färbenden Farbstoff reducirt, aufgedruckt und dann durch Überdrucken mit Diazoverbindungen der  $\beta$ -Naphthol-Azofarbstoff in bestimmten Mustern an den nicht renovirten Stellen hervorgehoben. Der Farbstoff, z. B. Diaminblau, kann auch sofort dem Naphtholnatrium zugesetzt werden. Man reducirt dann z. B. mit Zinnsalz oder Zinkstaub, passirt durch den Dämpfapparat und überdruckt mit den Diazoverbindungen aus Paranitränilin,  $\alpha$ -Naphtylamin, Benzidin, Amidoazobenzol.

Zur Herstellung violett-schwarzer bis schwarzer Färbungen und Drucke auf Baumwolle, Jute, Leinen werden nach Badische Anilin- und Sodafabrik (D.R.P. No. 79 208) durch Färben, Drucken, Klotzen u. s. w. mittels eines Gemisches von  $\alpha_1 \alpha_4$ - oder  $\alpha_1 \alpha_4$ - und  $\alpha_1 \alpha_3$ -Dinitronaphtalin und Traubenzucker (Milchzucker u. s. w.) und

Natriumcarbonat (Potasche, Kali-, Natronhydrat, Wasserglas oder ähnlich wirkenden Substanzen) die Färbungen bez. Drucke auf der Faser direct erzeugt.

Es werden 50 k calcinirte Soda in 500 l heissem Wasser gelöst, dann 1 k Dinitronaphtalin in Form fein vertheilter Paste und 2 k Traubenzucker zugegeben und in diesem Bad 10 k Baumwolle (Stoff, Garn) 1 Stunde kochend ausgefärbt, dann gewaschen und geseift. Auf diese Weise wird ein schönes tiefes Schwarz erhalten. Bei Anwendung grösserer Mengen Traubenzucker werden bläulichere Töne erzielt.

Druckverfahren:

400 g	20procentige Dinitronaphtalinpaste,
280 g	Wasser,
200 g	Verdickung (Leigomme, Gummi, Stärke),
70 g	calcinirte Soda,
50 g	Traubenzucker
1000 g	Druckfarbe

werden innig gemengt, auf Baumwollstoff aufgedruckt, getrocknet und letzterer etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde ohne Druck gedämpft, gewaschen und geseift.

## Fettindustrie, Leder u. dgl.

Zur Herstellung harter, trockener Seife empfiehlt H. J. Kratzenberg (D.R.P. No. 78 751) gut polirte Nickel- oder Kupferkessel. Der untere Theil A' des Kessels (Fig. 81) ist mit einem kupfernen Heizschlangenrohr umgeben, wobei die, die obere Hälfte des Cylinders A' (Fig. 81) umgebende, Dampfheizschlange B einen besonderen Dampfeintritt C mit Dampfaustritt D besitzt, und die, die untere Hälfte des Cylinders A' umgebende, Heizschlange E ebenfalls mit Dampfeintritt F und Dampfaustritt G ausgestattet ist; der nach der Mitte zu abfallende Boden H des Kessels wird durch eine Heizschlange I mit Dampfeintritt K und Dampfaustritt L geheizt. Die Dampfeintritte C F K sind durch Hähne c f k an- und abstellbar, in Verbindung mit einer Hauptdampfzuleitung M, während Dampfaustritt G sich an den durch Hahn d an- und abstellbaren Dampfaustritt D anschliesst; letzterer vereinigt sich mit Dampfaustritt L durch den Hahn l zu einem gemeinsamen Dampfableitungsrohr O, das etwa nach einem Heisswasserbehälter N führen und denselben mit concentrirtem Dampf speisen kann.

An der tiefsten Stelle des Kesselbodens H ist eine Ablassöffnung angeordnet, welche einen durch Hebelwerk Q zu bethätigenden Verschluss P besitzt. Innerhalb des Kessels ist in der Längsachse desselben eine mittels Triebwerks R drehbare Welle S angebracht,

welche mit Rührarmen *T* ausgestattet ist. Diese Rührarme tragen Messer *U*, die zum Abkratzen der Seife von den inneren Kesselwänden dienen.

Zur Herstellung von ungefähr 100 k trockener Seife bringt man in den Kessel: 72,9 k wasserfreien Talg oder eben soviel dickflüssige oder flüssige Öle, oder 80,25 k Schweineschmalz, oder 36,45 k irgend welcher Öle und 32,85 k Stearin, oder 72,9 k einer Mischung von Talg und Olein oder Talg und irgend welcher Öle, oder 48,6 k Talg oder Talg mit Ölen oder Olein gemischt und 20 k Kolophonium, und giesst hierzu sodann 10 l Condens- oder Flusswasser, welches auf bekannte Weise mit Alaun gereinigt ist. Hierauf öffnet man die Hähne *cfk* und führt in die drei Schlangengeröhre *B E I* Dampf unter einem Druck von 2 Atm. ein.

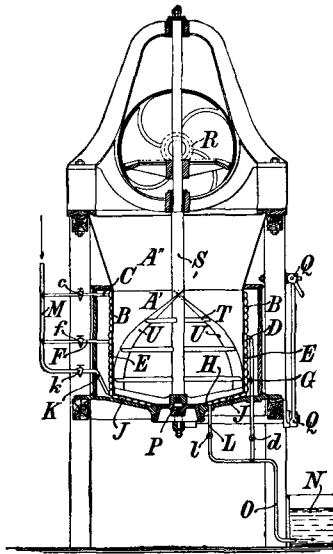


Fig. 81.

Sobald die Mischung von Fett und Wasser zu sieden anfängt, setzt man das Rührwerk in Bewegung und bringt in den Kessel in Zwischenräumen von einigen Minuten anfangs kleine, später immer grössere Mengen raffinierte Handelspotasche (die beste ist 90 proc.), bis die Mischung wenigstens 25,92 k, höchstens aber 28 k reines kohlen-saures Kali enthält, oder man bringt in den Kessel so viel gepulverte calcinirte Soda, bis die Mischung 19,95 k bis 21,5 k reines kohlen-saures Natron enthält, oder man gibt zu der Mischung Potasche und Soda zusammen im entsprechenden Verhältniss.

Wenn die Mischung nach 2 bis 3 stündigem Kochen zu schäumen erheblich nachlässt, so erhöht man die Temperatur des Dampfes bis zu einem Druck von 5 Atm. und giesst von Zeit zu Zeit je 2 l Wasser zu, und zwar so lange, bis die Mischung völlig zu schäumen aufhört und eine gleichförmige, halbdurchsichtige Masse bildet und die ihr entnommene Probe, zwischen den Fingern geknetet, keine Spur von Fett mehr aufweist. Alsdann werden zum letzten Mal 2 bis 4 l Wasser zugegossen, die Dampfzufuhr zur oberen Heizschlange *B* abgestellt und die Seife bei fortgesetz-

tem Umrühren und einer Dampfdrucktemperatur von etwa 3 bis 5 Atm., entsprechend dem geringeren oder grösseren Siedepunkt des zur Verseifung benutzten Fettes, getrocknet.

Das Trocknen dauert einige Stunden. Am schnellsten und bei niedrigster Temperatur geht dasselbe bei Talg-Cocosseifen oder Stearin-Cocosseifen vor sich: am längsten und bei höchster Temperatur trocknen dagegen Baumöl-Seifen, und am längsten, bei einem Dampfdruck von 4 Atm., Harz-Seifen. Während der ersten Trocknungsperiode wird die Seife hart, doch erweicht eine zwischen den Fingern geknetete Probe immer mehr. Bei fortgesetzter Erwärmung schmilzt die Seife und wird dünner, worauf sie wiederum eine compacte, matte Masse bildet. Die Trocknung ist beendet, wenn eine der Masse entnommene Probe nach ihrer Abkühlung die gewünschte Härte und Formbarkeit aufweist. Nunmehr schliesst man die Zuleitungshähne *f* und *k*, stellt unter die im Boden *H* befindliche Ablassöffnung eine eiserne, gut polirte oder mit Blech ausgelegte Form, deren eine Seite beweglich sein muss, und öffnet alsdann den Verschluss *P*. Das sich drehende Rührwerk *STU* treibt die Seife in die Form hinein.

Nach Füllung derselben deckt man letztere mit einem hölzernen, mit Blech ausgeschlagenen, 10 bis 15 cm dicken, genau in die Form einpassenden Deckel zu. Darüber legt man ein dickes Brett von etwas grösserer Dimension als die ganze Oberfläche der Form, worauf dieselbe unter eine starke Presse gebracht wird, unter welcher sie bis zur Abkühlung der Seife verbleiben kann, was etwa 10 Stunden dauert, nöthigenfalls aber ist eine viertelstündige Pressung genügend.

Nach erfolgter Abkühlung ist die Seife fertig, um zerschnitten und in den Handel gebracht zu werden. Sie erlangt einen höheren Werth, wenn sie nach dem Zerschneiden auf einige Wochen auf trockenes Lager gelegt wird, und zwar in Haufen oder in zum Versenden fertigen Packeten.

**Talgschmelzapparat von O. Hentschel (D.R.P. No. 77 143)** ist heizbar, mit rotirender, mit Rührarmen oder Filterrohren versehener Welle.

**Reinigung von Wollfett** geschieht nach W. Busse (D.R.P. No. 79 131) mittels Essigester. Das freie Fettsäuren enthaltende Wollfett wird zunächst mit derjenigen Menge einer concentrirten wässrigen Lösung von Alkali oder von Alkalicarbonat, welche ausreicht, um die vorhandene Säure zu binden, unter Umrühren bei 70 bis 80° geschmolzen. Das so erhaltene Gemisch von Fett und Seife wird sodann mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser und der doppelten Menge Essigäther bei einer Temperatur von etwa 60° stark durchgeschüttelt. Hierbei löst der Essigäther das Fett, während das Wasser die Seife aufnimmt. Die Seifenlösung lässt man abfließen, die zurückbleibende essigätherische Fettlösung

wäscht man zweimal mit einer verdünnten wässrigen Alkalicarbonatlösung bei 60° aus, um die letzten Spuren freier Säure zu entfernen, sodann viermal in der gleichen Weise mit Wasser, um alles Alkalicarbonat fortzunehmen. Beim Abdestilliren des Essigäthers erhält man ein vollkommen neutrales Wollfett.

Zur Reinigung von Wollfett will R. Hutchison (D.R.P. No. 77 831) Harz und Alkalilösung zusetzen. Die Behandlung geschieht in der Weise, dass das Wollfett in einen grossen Behälter gebracht und auf je 9 Th. desselben so viel von der mit Harz versetzten Alkalilösung genommen wird, als 1 Th. Harz entspricht. Die Lösung wird mit einer reichlichen Menge Wasser versetzt, in welchem Kochsalz gelöst ist, das sämtliche Fettstoffe in ungelöstem Zustande erhält. Das Gemisch wird gekocht und zweckmässig durch ein Dampfgebläse in Bewegung erhalten. Nachdem das gekochte Gemisch einige Stunden absetzen gelassen wurde, wird das Wasser abgelassen; es enthält dann den grössten Theil der Unreinigkeiten, welche der Masse einen starken, unangenehmen Geruch verleihen. Das zurückbleibende Fett wird zur Entfernung aller löslichen Verunreinigungen wiederholt mit frischem Salzwasser gewaschen und das anhängende Salzwasser sorgfältig entfernt. Die dem Fett anhaftende geringe Seifenmenge wird durch salzfreies Wasser ausgewaschen. Bei der weiteren Behandlung wird zur Verseifung freier Fettsäuren reines Wasser und Alkali hinzugesetzt, das Gemisch gekocht und mit so viel reinem Wasser versetzt, als zur Lösung der gebildeten Seife nothwendig ist. Das „Lanichol“ steigt langsam an die Oberfläche dieser Seifenlösung und kann leicht abgeschieden werden, während das abgezogene Seifenwasser durch Behandlung mit Salz eine gute Seifenmasse liefert.

**Lederschmiermittel.** Nach L. Alexander (D.R.P. No. 78 055) wird das Leder getränkt bez. bestrichen mit einer Mischung, bestehend aus Benzin (2 Th.), Terpentinöl (2 Th.), Colophonium (3 Th.), Firniss (1 Th.). Das Leder wird durch diese Behandlung dauerhafter und widerstandsfähiger, welche Eigenschaft sich bei den Schuhsohlen dadurch zeigt, dass eine Abnutzung der letzteren beim Gebrauch so gut wie garnicht stattfindet.

**Isolirmasse für elektrische Zwecke** erhält man nach A. Gentzsch (D.R.P.

No. 79 110) dadurch, dass Harze (Ozokerit, Bernstein, Asphalt) in einer Destillirblase bei einer Temperatur von 400° so lange erhitzt werden, bis kein Entweichen von Gasen oder Ölen mehr stattfindet.

**Klebkraft verschiedener Gummisorten.** Versuche von G. Dalén (Mitth. Vers. 1894, 148) ergaben, dass bei Verwendung von dünneren Lösungen, bez. bei geringeren Gummimengen Gummi arabicum eine bedeutend grössere Bindekraft oder Ausgiebigkeit als die mituntersuchten künstlichen Gummisorten besitzt.

**Schuppenförmige Gelatine.** Nach E. S. Spencer (D.R.P. No. 79 400) wird Gelatine in der Form von Platten oder in sonstiger fester, trockener Beschaffenheit gekörnt oder gestossen, und nach dem Absieben bez. nach der Entfernung des feinen Pulvers werden die gröberen Körner zwischen glatten Walzen oder mit Hülfe anderer geeigneter Vorrichtungen gepresst, so dass die Körner zu dünnen Schuppen oder Häutchen zerdrückt werden.

**Gewinnung von Leim aus Knochen** mittels Schwefligsäure nach W. Grillo und M. Schröder (D.R.P. No. 79 156). Die Knochen können sowohl im entfetteten als auch im unentfetteten Zustande zur Verarbeitung gelangen. Die Entfernung des Fettes durch Extraction ist jedoch insofern vortheilhaft, als damit zugleich viele riechende Stoffe entfernt werden und auch ausserdem die Poren der Knochen für das Eindringen der Schwefligsäure freier gelegt werden. Die vorherige mechanische Zerkleinerung der Knochen zu nussgrossen Stücken ist selbstredend für die Beschleunigung der Absorption und der Umsetzung von Nutzen.

Zur Aufschliessung der Knochen mittels gasförmiger schwefliger Säure eignen sich grosse, luftdicht geschlossene Bottiche aus Holz, verbleite Kasten oder auch eiserne Cylinder. Der Process kann auch in thurmartigen Apparaten ausgeführt werden, welche von oben beschickt und unten von Zeit zu Zeit theilweise entleert werden.

Bei verdünnten SO<sub>2</sub>-Gasen ist die Anwendung einer grösseren Anzahl Apparate vorzuziehen, welche durch Rohrleitungen zu einer Batterie vereint sind. Die schweflige Säure passirt hier die ganze Reihe der Apparate, indem sie die einzelnen von unten nach oben durchstreicht. Hat das Knochenmaterial im ersten Apparat 10 bis 12 Proc. SO<sub>2</sub> aufgenommen, so wird derselbe ausge-

schaltet und muss nun längere Zeit stehen, damit diejenige Menge  $\text{SO}_2$ , welche vorläufig nur durch Condensation festgehalten wird, noch durch innere, bisher nicht gesättigte Knochentheile chemisch gebunden wird. Arbeitet man mit 8 Apparaten, so werden 4 stets für die Absorption der schwefligen Säure verwendet werden können, während sich von den übrigen Apparaten 3 im Zustande der Ruhe nach der Absorption und einer im Stadium der Entleerung oder der Füllung befindet. Nach dem Ausschalten des Apparates I wird der Apparat V mit frischem Knochenmaterial eingeschaltet. Die  $\text{SO}_2$ -Gase durchstreichen alsdann die Apparate II, III, IV, V nach einander, während VI, VII, VIII und I sich im Zustande der Ruhe befinden. Der am längsten stillstehende Apparat VI wird sodann entleert, mit frischen Knochen beschickt und hierauf an Stelle des ausscheidenden Apparates II eingeschaltet und so fort im stetigen Kreislauf nach dem Princip des Gegenstroms.

Ist die Grösse der Apparate derartig, dass jeder das Knochenmaterial für eine Tagesproduction fasst, so würde der Kreislauf immer in 8 Tagen beendet sein. Davon dienen 4 Tage zur Absorption, 3 zur Ruhe — behufs chemischer Bindung der oberflächlich condensirten  $\text{SO}_2$  — und 1 Tag zur Entleerung und Füllung. Diese Batterieapparate werden besonders da angebracht sein, wo keine reinen  $\text{SO}_2$ -Gase, sondern Gasgemische von  $\text{SO}_2$  und indifferenten Gasen, wie die Verbrennungsgase von Schwefel, oder die Röstgase von Schwefelkies angewendet werden sollen.

Steht flüssige  $\text{SO}_2$  zur Verfügung, so kann die Operation sehr einfach unter Druck in getrennten eisernen Cylindern ausgeführt werden. Man hat alsdann auf 100 hk Knochen nur 11 bis 12 hk flüssige  $\text{SO}_2$  in den Apparat zu lassen und kann abwarten, bis die Bindung der  $\text{SO}_2$  regelrecht erfolgt ist. Die sich aus den Knochen entwickelnde geringe Menge Kohlensäure ist, wenn der Druck zu hoch steigt, von Zeit zu Zeit durch ein Ventil abzulassen. Nach Beendigung der Umsetzung wird die Knochenmasse einem Vacuum ausgesetzt, um die noch vorhandene freie  $\text{SO}_2$ , welche bei der Entleerung des Apparats lästig sein würde, möglichst zu entfernen. An Stelle der flüssigen  $\text{SO}_2$  kann auch die entsprechende Menge reiner  $\text{SO}_2$ -Gase mittels einer Pumpe in den Apparat gedrückt werden. Man würde auf 50 hk Knochen etwa 200 cbm reines  $\text{SO}_2$ -Gas gebrauchen.

Nach der Entfernung aus den Absorptionsapparaten werden die Knochen zunächst 2

bis 3 Tage gewässert, um lösliche Salze und besonders auch durch die  $\text{SO}_2$  löslich gewordene riechende und färbende Stoffe aus denselben zu entfernen. Hierauf findet das Versieden der Knochen zu Leimbrühe statt. Da eiserne Kessel wegen der sauren Eigenschaften der entstehenden Leimbrühe nicht gut anwendbar sind, bedient man sich hierzu offener Holzbottiche oder auch verbleiter Gefässe. Dieselben werden mit den Knochen beschickt und hierauf bis zur Bedeckung derselben mit Wasser gefüllt. Die Erwärmung auf  $100^\circ$  geschieht entweder mittels Dampfschlangen oder auch durch die directe Dampfeinführung am Boden des Gefässes. Da nach 2 bis 3 stündigem Kochen die Hauptmenge der Leimsubstanz gelöst ist, lässt man am besten diese erste Brühe ab, damit durch längeres Kochen keine Zersetzung des Leims bewirkt wird. Man kocht dann nochmals mit frischem Wasser eine dünnere Brühe aus, welche mit der ersten in besonderen Klärbottichen vereinigt werden kann. Durch ein drittes Kochen lässt sich schliesslich eine ganz dünne Lösung erzielen, welche man zum Ansetzen der nächsten Knochenmenge benutzt. Hat man entfettete Knochen verwendet, so wird man in den Klärbottichen zunächst die Trennung des sich an der Oberfläche abscheidenden Fettes von der Leimlösung bewirken müssen. Bei durch Extraction entfetteten Knochen fällt diese Manipulation selbstredend fort.

Es folgt sodann unter Umrühren die Neutralisation der noch heissen Leimbrühe mit Kalkmilch, um die gelösten Phosphate und Sulfite zu entfernen. Man kann hierzu eine Kalkmilch verwenden, welche etwa 10 Th. Ätzkalk auf 100 Th. Wasser enthält. Nach der Neutralisation bleibt die Leimbrühe einige Zeit ruhig stehen. Es erfolgt hierbei eine ganz vollkommene Abscheidung der ausgefällten Stoffe am Boden. Die klare, hellgelbe Leimlösung kann man abziehen oder rationeller mit Hülfe einer Filterpresse vom Niederschlag trennen. Die weitere Verarbeitung der Leimbrühe zu Tafeln geschieht nach bekanntem Verfahren durch Eindampfen in offenen Pfannen oder im Vacuum, Eingiessen in Formen, Abkühlen, Schneiden und Trocknen. Bei Verarbeitung von ganz frischen, hellen Knochen erhält man nach diesem Verfahren eine fast farb- und geruchlose Gelatine. Die Ausbeute an Leim beträgt je nach der Qualität des angewendeten Knochenmaterials 16 bis 24 Proc.

Der bei dem Kochprocess verbleibende Sulfid-Phosphat-Rückstand der Knochen wird getrocknet und unter leichtem Druck zu Pulver gemahlen. Die inneren nicht umgesetzten, noch



harten Stücke der Röhrenknochen behalten hierbei ihren Zusammenhang und können durch Absieben vom Pulver getrennt werden. Dieselben haben (wahrscheinlich in Folge Wassermangels in den innersten Theilen der harten Knochen) nur 3 bis 4 Proc.  $\text{SO}_2$  aufgenommen und können eventuell nochmals der Behandlung mit  $\text{SO}_2$  ausgesetzt werden. Da sie jedoch nur etwa 10 Proc. der angewendeten Knochen ausmachen und nicht viel Leimsubstanz enthalten, kann man auch ohne grossen Verlust von der nochmaligen Behandlung Abstand nehmen, namentlich da der Stickstoff derselben auch als Dünger einen gewissen Werth hat. Der gemahlene Rückstand dürfte wegen des Sulfidgehalts nicht direct zu Düngezwecken verworthen werden können. Man wird daher das Pulver in geschlossenen, mit Rührwerk versehenen Cylindern mittels Schwefelsäure aufschliessen, um unter Bildung von Superphosphat die schweflige Säure in Gasform zu entfernen. Die entwickelte  $\text{SO}_2$  wird wieder durch Einführung in die Absorptionsapparate zur Behandlung neuer Knochenmengen verwendet.

### Dünger, Abfall.

Durch Bakterien erzeugte Seuche unter den Forellen wurde von R. Emmerich und E. Weibel beobachtet. (Arch. Hyg. 21, 1.) Es ist beachtenswerth, dass dieselbe verschwand, als die Umgebung des Fischteiches drainirt wurde. Für Beurtheilung von Flussverunreinigungen ist diese Erscheinung ebenfalls beachtenswerth.

Quantitative Staubbestimmungen in der Luft bespricht C. Arens (Arch. Hyg. 21, 325); — H. Wegmann (das. S. 359) die Bedeutung des Staubs in den Gewerben; er empfiehlt, besonders an die Stelle von Handarbeit möglichst Maschinen zu setzen, welche den Staub selbst abführen.

Abwasserreinigung. Nach W. Bruch (D.R.P. No. 79 486) eignet sich zur Vorklärung die bei möglichst niedriger Temperatur calcinirte Asche der Niederschläge, welche durch Absetzen städtischer Abwässer, u. U. nach Zusatz geringfügiger Mengen Kalkmilch, Trennung der Niederschläge von der Flüssigkeit und Trocknung der ersteren erhalten wird. Diese Asche soll, den städtischen Abwässern beigemischt, eine sehr vollständige Klärung bewirken, ohne den Phosphatgehalt der Abwässer wesentlich zu beeinträchtigen. Werden die mit Hilfe dieser Vorklärung von schwebenden Substanzen gereinigten Ab-

wässer nunmehr mit einem Überschuss von Ätzkalk (Kalkmilch) versetzt, so bewirkt dieser Zusatz die Entstehung eines Niederschlags, welcher, getrocknet, bei Wiesbadener Kanalwasser etwa 2 Proc. Eiweisssubstanzen und etwa 2 Proc. Phosphorsäure,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , enthält. Der Stickstoffgehalt dieses Niederschlags geht beim Glühen fast vollständig in Ammoniak über, welches technisch gewonnen werden kann, während der Glührückstand wieder einen phosphorsäurehaltigen Ätzkalk von sonst fast genau der chemischen Zusammensetzung des zuerst zur Klärung verwendeten Ätzkalks bildet. Wird dieser so erhaltene Ätzkalk wiederholt zur Hauptklärung verwendet, so lässt sich der Phosphorsäuregehalt des Niederschlags der Hauptklärung so stark vermehren, dass der getrocknete Klärschlamm ein landwirtschaftlich werthvolles Düngemittel darstellt, dessen Kosten angeblich auch einen weiteren Transport decken.

### Neue Bücher.

G. Lunge: Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige. 2. Bd. Sulfat, Salzsäure, Leblancverfahren. 2. Aufl. (Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn). Pr. 30 M.

Seit Erscheinen der ersten Auflage dieses ausgezeichneten Werkes sind auf dem Gebiete der Sulfat-, Salzsäure- und Sodaindustrie bedeutende technische Fortschritte gemacht, besonders aber wurden die verschiedenen chemischen Vorgänge — meist vom Verf. selbst — untersucht und klargestellt. Dementsprechend wurde diese neue Auflage so vollständig umgearbeitet und erweitert, dass thatsächlich ein neues Buch vorliegt. Dass es dem heutigen Stande der Wissenschaft und Technik durchaus entspricht, bedarf keiner besonderen Versicherung. Hervorgehoben zu werden verdient noch die grosse Anzahl neuer und guter Abbildungen, von denen viele für Neueinrichtung von Fabriken, aber auch — entsprechend vergrössert — als Wandtafeln für Unterrichtszwecke recht brauchbar sind.

Der vorliegende Band ist daher in jeder Beziehung empfehlenswerth. Mit fast noch grösserem Interesse kann man dem Schlussband, welcher das Ammoniaksodaverfahren, die Elektrolyse und die Industrie des Chlores bringen wird, entgegensehen.

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

Das drei Bände starke Werk ist in etwa 2 Jahren vollständig erschienen, eine anerkannteswerthe Leistung, die dadurch möglich wurde, dass die Arbeit auf 9 Verf. vertheilt wurde. Diesem Vorzug der Einzelbearbeitung steht naturgemäss die Gefahr gegenüber, dass die einzelnen Abthei-