

## Elektrochemie.

Elektrolytischer Zersetzungsapparat. Th. Craney (D.R.P. No. 79 658) beschreibt einen solchen, bei welchem die aus einem Drahtgeflecht oder dergl. bestehende, in Form eines flachen Behälters ausgeführte Kathode *H* (Fig. 84 bis 88) ein wesentlich ebenso gestaltetes Diaphragma *G*

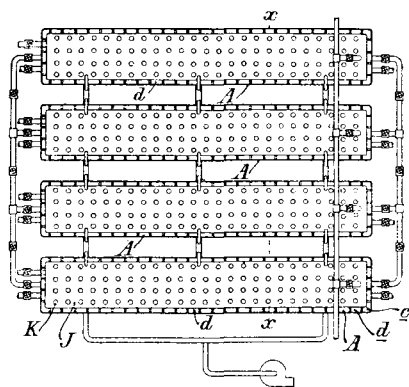


Fig. 84.

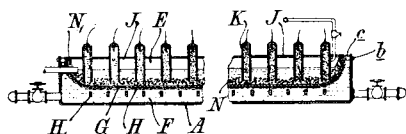


Fig. 85.

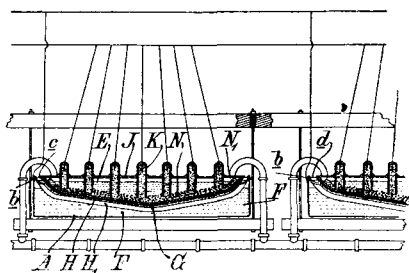


Fig. 86.

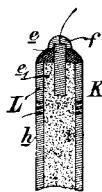


Fig. 87.



Fig. 88.

und das auf letzterem ruhende, als Anode dienende Kohlenpulver *N* trägt, dem der Strom nach der durch Patent 71 674 (Z. 1893, 710) geschützten Art zugeführt werden kann. Fig. 84 zeigt einen solchen elektrolytischen Apparat von vier Zellen, Fig. 85 einen Längsquerschnitt durch eine der Zellen, Fig. 86 einen Querschnitt nach der Linie *x—x* in Fig. 84, Fig. 87 einen vergrößerten Querschnitt durch eine der Anoden und Fig. 88

einen Schnitt, einige Einzelheiten darstellend. Jede der vier Zellen ist in folgender Weise aufgebaut: Ein grosser eiserner Trog *A* ist in eine Anodenabtheilung *E*, die den oberen Theil des Troges einnimmt, und in eine Kathodenabtheilung *F*, die den Raum unter dem Diaphragma einnimmt, geschieden. Die Scheidewand ist ein flacher Behälter *H*, der das aus porigem Material bestehende Diaphragma *G* trägt und als Kathode dient; derselbe kann in beliebiger Weise hergestellt sein; zweckmässig besteht er aus einem Drahtgeflecht, das in entsprechenden Zwischenräumen durch eiserne Träger *H*<sup>1</sup> unterstützt wird, die ihrerseits an den Enden durch Nieten oder Schrauben *b* an dem Trog *A* gehalten werden. Wie Fig. 88 erkennen lässt, sind die Träger *H*<sup>1</sup> an den Enden abgeflacht; Unterlagscheiben *c* halten die Enden des Behälters von den Kanten des Troges *A* ab, wobei sich ein freier Raum *d* zum Durchlass der Gase aus der Kathodenabtheilung bildet. Das Diaphragma wird zweckmässig aus Asbest in Form von Asbestpappe hergestellt, die auf das Drahtgeflecht in mehreren Lagen so aufgelegt wird, dass die Kanten zu einander versetzt sind und dadurch ein gleichmässiger Belag entsteht.

Die Anodenabtheilung ist durch einen Deckel *J* geschlossen, in welchen Öffnungen zum Durchtritt und zur Befestigung der Anoden *K* angebracht sind. Jede Anode besteht aus Gaskohle *e*, die in eine irdene Röhre *L* eingeschlossen ist; letztere ist am Boden offen. Um die Gaskohle *e* ist ein Metallknopf *f*, meist aus Blei, gegossen, um den Stromzuleitungsdraht zu halten. Die Gaskohle ist von dem Kohlenpulver *e*<sup>1</sup> umgeben und ihr oberes Ende mittels Gyps oder anderem Kitt luftdicht in die Röhre *L* eingesetzt.

Diese röhrenförmigen Anoden gehen bis nahe an den Boden des Behälters *H*; der Boden ist mit kleineren Gaskohlestücken *N* belegt, während die Kanten von grösseren Stücken oder besonderen Formstücken *N*<sup>1</sup> aus Gaskohle umsäumt sind, zu dem Zwecke, diese Kanten bei zufälliger Berührung nicht in Unordnung zu bringen. Die Kohlestücke auf dem Boden des Behälters bilden die Anode, die also im Wesentlichen nach der d. Z. 1893, 710 angegebenen Weise construiert ist. Durch die Kohlelage auf dem Boden werden die unteren Enden der Röhre *L* in ihrer anfänglichen Stellung erhalten und gegen zufällige Verschiebungen geschützt; auch verhütet die Kohle den Eintritt der Gase in die Röhren. Auf diese Weise wird eine lange Dauer der Anode erzielt, die sonst durch die entstehenden ätzenden Gase bald

zerstört werden würde. Zu noch grösserer Sicherheit sind oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche Löcher *h* in die Röhren *L* eingebohrt, durch welche etwa in den Röhren sich bildendes Gas nach dem Anodenraum austreten kann, ohne dass die Spitze der Röhre und deren metallische Theile angegriffen werden.

Der flache Behälter *H* besitzt keine senkrechten Wände. Dadurch wird der Asbestbelag auch ohne besondere Hilfsmittel in seiner Lage erhalten und die schädlichen inneren Ecken werden vermieden. Am besten ist es, dem Behälter eine nach der Mitte hin sanft abfallende Neigung zu geben, so dass sich entwickelndes Gas verhindert wird, an der Unterseite sich anzusammeln.

Amidophenolcarbonsäureester der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D.R.P. No. 79 865). Werden an Stelle der im Patent 77 806 genannten Nitrocarbonsäuren deren Ester der elektrolytischen Reduction unterworfen, so entstehen hierbei in glatter Reaction die Ester der dort beschriebenen Amidophenolcarbonsäuren. Die Sulfate derselben scheiden sich zum Theil direct bei der Elektrolyse im krystallinischen Zustande ab und können in diesem Falle durch directe Filtration über Asbest gewonnen werden. In anderen Fällen findet die Abscheidung erst auf Zusatz von Wasser statt, und es ist auch unter diesen Umständen die Reingewinnung der Sulfate durch Filtration zu erreichen. In manchen Fällen scheidet sich auch auf Zusatz von Wasser kein Sulfat ab, und es ist dann erforderlich, die mit viel Wasser verdünnte schwefelsaure Lösung zum grössten Theile mit Kalk, Calciumcarbonat, Bleicarbonat u. s. w. abzusättigen und dann nach der Filtration von den unlöslichen Sulfaten das noch schwach saure Filtrat mit Soda, Natriumbicarbonat oder Natriumsulfat zu neutralisiren, wobei sich die freien, in kaltem Wasser schwer löslichen Ester abscheiden.

1. 20 k m-Nitro-p-toluylsäuremethylester werden in 100 k concentrirter Schwefelsäure gelöst und in der im Patent 77 806 angegebenen Weise der elektrolytischen Reduction unterworfen. Versetzt man nach Beendigung der Reduction die schwefelsaure Lösung mit  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  ihres Volumens Wasser, so scheiden sich nach längerem Stehen farblose Krystalle ab, welche aus dem schwefelsauren Salze des Amidokresotinsäuremethylesters bestehen und durch Filtration über Asbest gewonnen werden können.

2. 20 k Nitrobenzoesäuremethylester werden in 100 k concentrirter Schwefelsäure gelöst und darauf der elektrolytischen Reduc-

tion unterworfen. Sobald kein unveränderter Nitroester mehr nachzuweisen ist, giesst man in das zehnfache Volumen Wasser, neutralisirt den grössten Theil der Schwefelsäure mit Calciumcarbonat ab und filtrirt die noch schwach saure Lösung vom Gyps ab. Neutralisirt man dieselbe nun vollends mit Soda, so scheidet sich der entstandene Amidosalicylsäuremethylester in krystallisirtem Zustande ab.

In ganz analoger Weise werden durch Reduction anderer Ester der obigen beiden Säuren oder von Estern anderer Nitrocarbonsäuren die entsprechenden Ester von Amidophenolcarbonsäuren erhalten, die zur Darstellung von Farbstoffen und pharmaceutischen Präparaten Verwendung finden. Zur Charakteristik der so erhaltenen Körper dienen die folgenden Angaben.

Sämmtliche der bislang dargestellten Amidophenolcarbonsäureester reduciren ammoniakalische Silberlösung und geben mit Eisenchlorid violette Färbungen. Die meisten Ester lassen sich aus Wasser umkrystallisiren, woraus sie zum Theil wasserfrei, zum Theil wasserhaltig krystallisiren. Sie sind im Gegensatz zu den freien Säuren durch scharfe Schmelzpunkte charakterisirt, wofür sie nicht flüssig sind.

1. Reductionsproduct des m-Nitrobenzoesäuremethylesters. Scheidet sich nicht auf Zusatz von Wasser ab und wird deshalb durch Neutralisation gewonnen. Aus Wasser krystallisirt es in wasserhaltigen, verwitternden Nadeln; aus Ligroin wasserfrei vom Schmelzpunkte  $96^{\circ}$ .

2. Reductionsproduct des m-Nitrobenzoesäureäthylesters. Scheidet sich bei der Neutralisation flüssig ab und wird daher mit Äther aufgenommen. Bildet mit verdünnter Schwefelsäure ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Sulfat.

3. Reductionsproduct des Nitrotoluylsäuremethylesters. Dasselbe scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser in Form des Sulfates in farblosen Krystallen ab. Der freie Ester krystallisirt aus Wasser in wasserhaltigen verwitternden Nadeln. Wasserfrei schmilzt er bei  $92^{\circ}$ .

4. Reductionsproduct des Nitrotoluylsäureäthylesters. Verhalten wie bei 3. Schmilzt wasserfrei bei  $70^{\circ}$ .

5. Reductionsproduct des o-Nitrobenzoesäureäthylesters. Scheidet sich nicht auf Zusatz von Wasser ab, wird durch Neutralisation gewonnen. Der freie Ester (Oxyanthranilsäureäthylester) krystallisirt aus Wasser in wasserfreien, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $146^{\circ}$ .

Calciumcarbid und Acetylen. A. Frank (M. Gewerbl. 1895, Sitzb. 20) bespricht die Angaben von Wyatt (S. 140 d. Z.) und macht dann folgende Angaben für deutsche Verhältnisse.

Wir brauchen in Berlin zur Erzeugung von 2800 cbm Gas von 16 Kerzen Lichtstärke 10 t Kohle, deren Preis sich zusammensetzt aus den Grubenkosten mit rd. 82 M. und den Frachtkosten mit 118 M., also zusammen 200 M. Diese 10 t Kohlen liefern neben 2800 cbm Gas an verkäuflichen Producten Koks, Theer, Ammoniakwasser, Retortengraphit, Reinigungsmassen u. s. w. eine Einnahme von 110 M. Es bleiben also an Kosten für Kohle zur Erzeugung von 2800 cbm Gas 90 M.; hierzu kommen die Kosten für Retorten, Reinigung, Löhne, für 10 t Kohle 40 M., und für Reparatur von Retorten und Öfen, für 10 t Kohle 5 M., oder zusammen  $90 + 40 + 5 = 135$  M. 1 t Calciumcarbid, welches in Form von Acetylgas nicht nur dieselbe, sondern sogar eine noch höhere Lichtmenge liefert als 10 t Kohle, kostet (voraussichtlich) in Oberschlesien 70 M., dazu Fracht für 1 t nach Berlin 11,8 M. = 81,8 M. Bei der Zersetzung des Calciumcarbids werden gewonnen 850 k Kalk, welcher, für Bauzwecke vorzüglich geeignet, mindestens einen Werth von 13 M. hat, so dass nach Abzug dieses Betrages  $81,8 - 13 = 68,8$  M. als Materialkosten des Carbidgases übrig bleiben. Rechnet man hierzu für die verhältnissmässig geringe Arbeit, welche die Gewinnung des Acetylgases verursacht, noch 11 bis 12 M., so ergibt dies eine Gesamtsumme von 80 M. gegenüber dem jetzt bei Steinkohlengas für eine geringere Lichtmenge aufzuwendenden Betrage von 135 M. Bei der Rechnung sind die Ersparnisse in Anlagekosten und Zinsen nicht mit berücksichtigt. Bei einer Gasanstalt, welche mit Calciumcarbid allein arbeiten könnte, würde die kostspielige Einrichtung der Retortenhäuser, Reiniger u. s. w. überhaupt nicht nöthig sein; das Werk würde vielmehr nur aus einem entsprechend umgestalteten Kalklöschapparat für die Gasentwicklung und Kalkgewinnung und aus einem Gasbehälter bestehen, der aber, da das reine Acetylgas die 10 bis 15fache Leuchtkraft des jetzigen Gases hat, auch entsprechend kleiner sein könnte; in gleicher Weise würden für das Acetylgas auch Rohrleitungen von entsprechend geringerem Querschnitt ausreichen.

Bei der allgemeinen Verbreitung der Steinkohlengasbeleuchtung in allen grösseren Städten ist nun zwar nicht anzunehmen, dass man diese zu Gunsten des neuen Acetylgases völlig aufgeben und damit grosse Ca-

pitalien zinslos machen wird; dagegen zweifle ich nicht, dass man die jetzt immer dringender geforderte Erhöhung der Lichtstärke des Gases mit Hilfe des aus Calciumcarbid hergestellten Acetylgases gern bewirken wird, da dies die einfachste und zuverlässigste Form der Lichtvermehrung bietet.

Welche Erfolge das Acetylgas im Kampf gegen das Auerlicht und gegen das elektrische Licht erringen wird, lässt sich heute noch nicht klar beurtheilen, doch scheinen mir die Aussichten nicht ungünstig zu sein. Es sind gerade diese Fragen so sehr von den örtlichen Preisverhältnissen abhängig, dass man dafür kaum eine Formel, geschweige denn eine allgemein gültige Regel construiren kann. Einen national-ökonomisch sehr wichtigen Gesichtspunkt möchte ich jedoch noch hervorheben, nämlich die bedeutende Ersparniss, welche das Acetylgas in Bezug auf Menge und Güte der Kohlen in Aussicht stellt. Sind jetzt für 2800 cbm Gas etwa 10000 k Gaskohlen bester theuerster Beschaffenheit zu fördern, so sind dagegen für 1 t Calciumcarbid nach vorher aufgestellter Rechnung an Reductionskohle 600 k, an Betriebskohle für die Maschinen 2500 k und an Kohle zum Brennen von 1000 k Kalk 300 k nöthig, also nur etwa der dritte Theil; da wir wissen, dass unsere Kohlenvorräthe, wenn auch zum Glück noch gross, doch keineswegs unerschöpflich sind, so liegt auch in dieser Ersparniss ein Vorzug, umsomehr, als für Herstellung des Calciumcarbids zum grösseren Theil auch geringere Kohlen Verwendung finden können. Einzelne Formen der Gasbeleuchtung werden durch die Benutzung des Calciumcarbids überhaupt erst neu entstehen. Bei der Leichtigkeit, mit welcher sich dieses Material in Formen giessen, befördern und zersetzen lässt, ist mit Sicherheit zu erwarten, dass wir sehr bald tragbare Gaslampen haben werden, die nur aus einer kleinen verschliessbaren Gasentwicklungsflasche bestehen, in welche man Wasser und Calciumcarbid im richtigen Verhältniss einführt, um dann das in seiner Entwicklung entsprechend geregelte Gas an einem aufgeschraubten Brenner unmittelbar zur Beleuchtung zu verwenden. Für Eisenbahnbeleuchtung, Leuchtbojen und dergl. wird die Verwendung von Acetylgas sich wahrscheinlich ebenso rasch einbürgern, und endlich dürfte die hohe Verbrennungswärme das Acetylgas auch zu einem beachtenswerthen Material für die Gasmaschinen machen.

Dass es auch, abgesehen von den Zweifeln über die Richtigkeit der uns mitgetheilten Berechnungen, nicht an Bedenken gegen das Acetylgas mangelt, ist wohl selbstverständ-

lich; ich nehme von diesen als hier beachtenswerth nur das heraus, welches sich auf die Giftigkeit des Acetylengases stützt. Es ist Thatsache, dass das Acetylen gas giftig wirkt, indem es sich mit dem Hämoglobin des Blutes verbindet; doch ist es sicherlich minder gefährlich als das auch wegen seiner Geruchlosigkeit so heimtückische Kohlenoxydgas, um so mehr, als Acetylen einen selbst in kleinen Mengen äusserst auffälligen und unangenehmen Geruch hat. Im Übrigen kann aber darauf hingewiesen werden, dass die Menge von Kohlenoxyd in unserem gewöhnlichen Leuchtgas auch sehr bedeutend ist. So enthält das Berliner Gas 8,4 Proc. und das Londoner 3,13 bis 6,97 Proc. Kohlenoxyd, und da man für Acetylen gas für gleiche Lichtmengen nur  $\frac{1}{10}$  des Volumens von Leuchtgas bedarf, so ist schon hiernach eine Gefährdung ausgeschlossen. Übrigens kommen auch bei dem stark kohlenoxydhaltigen Wassergas, welches in den Ver. Staaten vielfach benutzt wird, Vergiftungen nur äusserst selten vor.

So tiefgreifende und bedeutende Umwälzungen die Einführung von Calciumcarbid und Acetylen aber auch in der Beleuchtungstechnik herbeiführen wird, so erscheinen diese doch noch gering gegenüber den reichen Aussichten und Arbeitsgebieten, die sich dem Chemiker aus der neu erschlossenen Gewinnung von Acetylen gas eröffnen.

Ich habe schon darauf hingewiesen, dass man das Benzol, welches jetzt als Nebenproduct der Steinkohlengasdestillation gewonnen wird, ebenso durch Condensation bez. Polymerisirung des Acetylen darzustellen kann. Ich will es auch nur kurz streifen, dass Calciumkohlenstoff sich wahrscheinlich auch mit Vortheil zu Legirungen, also auch zum Kohlen anderer Metalle, verwenden lässt, so dass man mit Hilfe von Calciumcarbid unter Umständen die Stahlerzeugung in ganz neue Bahnen führen kann. Wir haben in letzter Zeit ja gelernt, was kleine Zusätze von Aluminium oder Magnesium für die Metallbereitung bedeuten und welche merkwürdigen ungeahnten Erfolge dadurch erzielt sind. Aber auch diese beiden Verwendungsformen des Acetylen sind wiederum nicht die wesentlichsten. Ich habe schon auf die grosse Verbindungsfähigkeit dieses Körpers in organischen Formen hingewiesen und möchte davon noch einige Anwendungen vorführen. Lässt man Acetylen,  $C_2H_2$ , in eine alkalische Lösung von übermangansaurem Kali treten, so wird aus  $C_2H_2$  durch Oxydation Oxalsäure,  $C_2O_4H_2$ , die wir bisher nur als ein Product aus Pflanzenstoffen gewannen. Leitet man Acetylen durch eine Chromsäurelösung,

so erhält man Essigsäure,  $C_2H_4O_2$ ; geht man aber weiter und addirt dem Acetylen  $C_2H_2$  nach bekannter Methode 2 Äquivalente nascirenden Wasserstoff, so erhält man daraus Äthylen,  $C_2H_4$ , und wird dieses in Schwefelsäure geleitet, so ergibt dies Äthylschwefelsäure,  $C_2H_4 + H_2SO_4 = C_2H_5HSO_4$ , und dieses, mit Wasser destillirt, zerfällt in Alkohol,  $C_2H_6O$ , und Schwefelsäure,  $H_2SO_4$ . Destillirt man die Äthylschwefelsäure anstatt mit Wasser mit Alkohol, so erhält man Schwefeläther (Äthyläther) und Schwefelsäure. Berthelot's Vorschlag, auf obige Weise aus Äthylengas Alkohol synthetisch herzustellen, scheiterte bisher nur daran, dass Äthylengas zu theuer war; jetzt, wo man es aus Acetylen und dieses wieder aus Kalk und Kohle gewinnen kann, bekommt die Sache doch einen praktischen Hintergrund, und von diesem aus habe ich einmal berechnet, wie die Erzeugung aus Calciumcarbid sich zu der heimischen Spiritusproduction aus Kartoffeln stellen könnte. Eine gute Ernte liefert pro ha 16 000 k Kartoffeln mit 18 Proc. Stärkegehalt = 2880 k Stärke; 1 k Stärke liefert theoretisch 0,5679 k absoluten Alkohol, das praktische Ausbringen erreicht aber höchstens 85,1 Proc. des berechneten, also 0,4832 k = 60,5 l-Proc.; mithin ergeben 2880 k Stärke in 16 000 k Kartoffeln 1391,6 k Spiritus = 175 500 l-Proc. 1 t = 1000 k Calciumcarbid liefert 406 k Acetylen, welche 718,1 k absoluten Alkohol ergeben; mithin liefern 2 t = 2000 k Calciumcarbid theoretisch 1436,2 k absoluten Alkohol, also mehr als eine vorzügliche Kartoffelernte von 16 000 k 18 proc. Kartoffeln pro ha. Eine mittlere Kartoffelernte, welche 12 000 k mit 12 Proc. Stärke = 1440 k Stärke hereinbringt, liefert nicht mehr als 695,8 k Spiritus, d. h. als 1 t Calciumcarbid.

Wie die einwerthigen Alkohole wird man aber später auch die zwei- und mehrwerthigen aus dem Acetylen nach theilweise bereits bekannten Verfahren aufbauen und so Zucker, Stärke und andere Stoffe aus den Urstoffen synthetisch erzeugen. Bringt man ferner Acetylen gas,  $C_2H_2$ , mit Stickstoff zusammen und lässt elektrische Funken durch das Gemisch schlagen, so bildet sich glatt Blausäure,  $C_2H_2 + 2N = 2HCN$ , und damit ist der Ausgangspunkt für die Herstellung nicht allein der Cyanverbindungen, Cyankalium u. s. w., sondern auch der Amide und eventuell der Eiweissverbindungen gegeben.

### Brennstoffe, Feuerungen.

Verkohlungsofen. Die Chemische Fabrik Pluder (D.R.P. No. 79 184) hat den

Verkohlungsofen Pat. 67 099 (Z. 1893, 178) etwas geändert.

Vorrichtung zum Bündeln von Zündhölzern von J. Ch. Donnelly (D.R.P. No. 79 555) besitzt einen durchlöcherten Aufnehmer für die Hölzer; diese werden diesem Aufnehmer in kurzen Zwischenräumen zugeführt und darauf festgehalten durch das Entziehen der Luft aus einem Raum, welcher mit den Löchern des Aufnehmers in Verbindung steht.

Anthracit kommt in Böhmen in abbauwürdiger Mächtigkeit nur an zwei Stellen vor: im Erzgebirge bei Brandau und in Südböhmen bei Budweis. Die letztere Ablagerung übertrifft jene am Rücken des Erzgebirges wesentlich an Ausdehnung und noch mehr an Bedeutung. F. Katzer (Österr. Z. Bergh. 1894, 16) beschreibt dieselbe eingehend. Anthracit aus der Josephgrube hat folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff . . . . .	88,90 Proc.
Wasserstoff . . . . .	2,91
Sauerstoff und Stickstoff . .	2,10
Schwefel . . . . .	1,49
Wasser . . . . .	1,80
Asche . . . . .	2,80

Torfschneide- und Aushebemaschine von O. Streng (D.R.P. No. 79 798). Es wird von einem verstellbaren Gerüst eine endlose Kette getragen, an welcher abwechselnd die Schneidmesser und Aushebeeimer angeordnet sind; es tritt hierzu die Einrichtung, dass das erwähnte Gerüst von einem Führungsgestell gehalten wird, welches auf einer zur Fortschaffung des ausgehobenen Torfes dienenden Rinne ruht und auf dieser entlang bewegt werden kann.

Rauchverbrennung. Schneider (Verh. Gewerbe. Sitzb. 1894, 232) berichtet über Versuche an Dampfkesselfeuerungen. Die Rauchstärke wurde photometrisch bestimmt. Von dem nach der Dulong'schen Formel berechneten Brennwerth wurden 58 bis 80,2 Proc. ausgenutzt. (Vgl. d. Z. 1893, 398.)

Herstellung von Heizgas. Nach C. H. Knoop (D.R.P. No. 78 848) werden die heissen Verbrennungsproducte von Heizgas und Luft zugleich mit überhitztem Wasserdampf durch in geschlossenen und geheizten Kammern befindliche Kohlen geleitet. Dabei werden aus den letzteren Destillationsproducte entwickelt, während zugleich die eingeführten Verbrennungsgase und Wasserdämpfe zu Kohlenoxyd und Wasserstoff reducirt werden. Durch die Verbrennung des

Heizgases wird zugleich die Heizung der Kammern und die Überhitzung des Wasserdampfes bewirkt; die Hitze des erzeugten Gases dient zum Vorwärmen der für die Verbrennung erforderlichen Luft.

Gasreinigung. Nach P. Suckow (D.R.P. No. 79 064) wird das Gas über feinkörnige (pulverige) Reinigungsmasse geleitet, welche auf Platten ausgebreitet ist, von denen sie durch abwechselnd nach rechts und links schrägstehende, gezahnte Flügelpaare entweder von innen nach aussen oder von aussen nach innen bewegt, gefurcht und schliesslich auf die nächstfolgende Platte abgeschoben wird, bis sie abgenutzt in einen Abfalltrichter gelangt.

Gasreinigungsmasse von Th. Grothe (D.R.P. No. 78 898) besteht aus einer Mischung des bei der elektromagnetischen Aufbereitung als Nebenproduct gewonnenen Magneteisens und Zinkoxyds mit dem beim Verzinken als Abfallproduct entstehenden Eisenchlorür.

### Hüttenwesen.

Vorrichtung zum Auffangen von Zinkdämpfen an Muffelöfen von Th. Hollek und C. Feikis (D.R.P. No. 79 717) besteht aus dem viereckigen, unteren Kasten *A* (Fig. 89 bis 92) mit den Röhren *B B'*, welche letzteren zur Verbindung mit zwei Zinkvorlagen durch die Vorlagenschliesser dienen, sowie aus dem oberen Kasten *C*. Der untere Kasten hat zwei Spurlöcher mit verschiebbaren Klappen *d d'* zum Stochern und einen abnehmbaren Deckel *e* oder *e'*. Im Innern desselben sind die an der oberen Wand hängenden, in Gelenken beweglichen gelochten Klappen *f f' f'' f'''* angebracht, oben befindet sich ein Verbindungsstutzen *g*, welcher in den Oberkasten *C* mündet. Der obere Kasten *C* enthält an den inneren Wänden befestigte, drehbare Klappen *h* und *i*, welche wechselseitig aus ungelochten und gelochten Blechen bestehen. Auf der Zeichnung sind mit *h* die ungelochten und mit *i* die gelochten Bleche bezeichnet, und zwar sollen die Lochungen unten weiter und nach oben zu immer enger werden. Oben wird der Kasten *C* durch den mit einem Abzugsrohr *k* versehenen Deckel *l* geschlossen.

Die Muffelgase durchziehen den langen Weg von den Röhren *B B'* durch die Siebbleche *f'''* des unteren Kastens, gehen dann im Zickzack in der Richtung der eingezeichneten Pfeile durch die gelochten Bleche des Oberkastens *C* und werden endlich durch das obere Rohr *k*, nachdem sie ihre festen

Bestandtheile zurückgelassen haben, über die Ofenhöhe in's Freie abgeleitet. Wenn sich in dem Kasten *C* genügend Zinkstaub abgesetzt hat, so nimmt man denselben herunter und kehrt ihn um, so dass der obere Deckel *l* nach unten kommt, und hierbei fallen die in den Gelenken drehbaren Klappen nach unten und entleeren sich ihres Zinkstaubes, der nach Hinwegnahme des Deckels *l* herausfällt, worauf der so gereinigte Ballon wieder heraufgesetzt wird und betriebsfähig ist..

Verarbeitung des in einer Goldchlorid- oder Goldbromidlösung durch Schwefligsäure und Schwefelwasserstoff ent-

der darin gesammelte Niederschlag ziemlich trocken, so dass sich die schwarzbraunen und ziemlich harten Kuchen des Niederschlages leicht von dem Filtertuche trennen lassen. Der ausgehobene Niederschlag wird in eine Eisenblech-Pfanne gebracht und in die Muffel *M* (Fig. 93) eingetragen. Die Pfannen sind 50 cm breit, 90 cm lang und 10 cm hoch. Zu dem Röst- und Schmelzofen in Deadwood wird folgende Buchstabenklärung gegeben: *N* Feuerung; *E* Aschenfall; *D* gepflasterte Hüttensohle; *C* gusseiserner Rahmen; *H* Register; *I* Verankerung; *L* Essenkanal; *K* Dixon's Graphittiegel No. 100; *O* Gussform. Die gusseiserne Muffel ist 0,61 m breit, 1,22 m lang und 30 cm

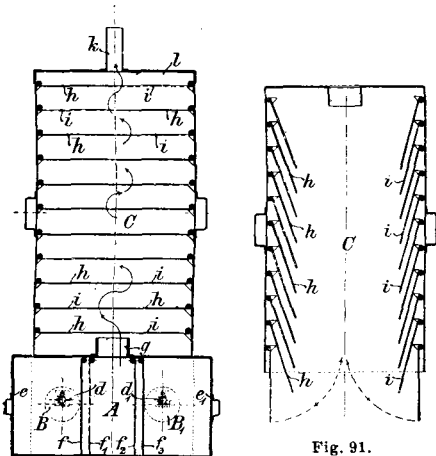


Fig. 91.

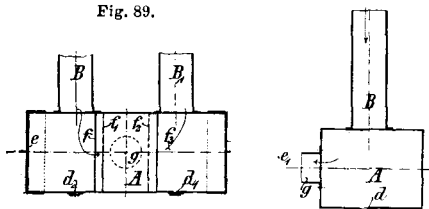


Fig. 90.

Fig. 92.

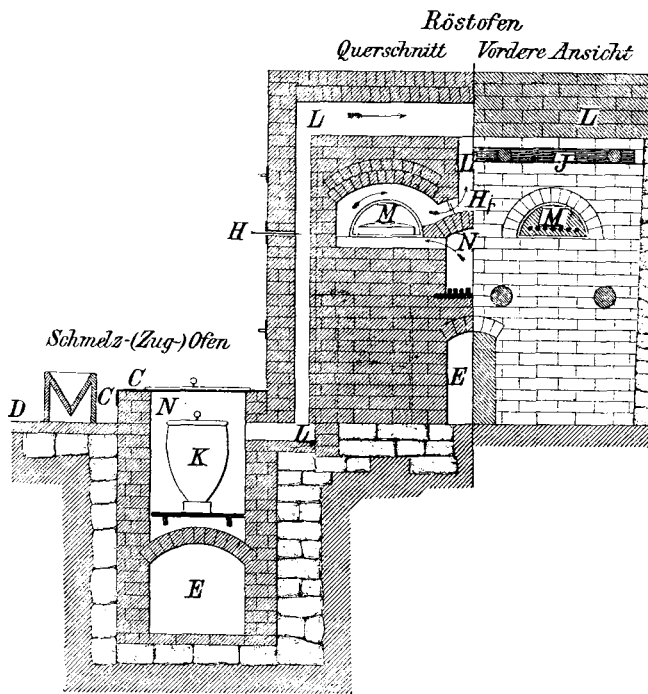


Fig. 93.

standenen Goldniederschlags beschreibt G. Kroupa (Österr. Z. Bergh. 1895, 69). Auf den Black Hills Works wurden 1893, als der Cholera wegen die Chlorkalkpreise stiegen, mehrere tausend Tonnen Erze mit Brom behandelt. Die Fällung des Goldes aus der Goldbromidlösung geschieht wie aus der Goldchloridlösung mittels Schwefligsäure und Schwefelwasserstoff. Der dadurch entstandene Niederschlag, welcher bekanntlich aus Schwefelgold, Arsen- und Antimonsulfiden, Schwefelkupfer, Schwefelsilber, Schwefel u. s. w. besteht, wird auf den Golden Reward Chlorinations-Works nach der von Langguth schon im J. 1890 eingeführten Methode behandelt. Nachdem durch die Filterpresse Pressluft längere Zeit durchgeleitet wird, erscheint

hoch. Die Wandstärke der Muffel beträgt 2,5 cm. Der Rost der Feuerung wird von rückwärts beschickt. Der Einschmelzofen ist ein rechteckiger Zugofen mit einem Querschnitt von 0,75 qm.

Auf den Werken der „Black Hill Company“ wird der Niederschlag von der Filterpresse in grosse gusseiserne Pfannen eingetragen und daselbst getrocknet und geröstet. Bei dieser Anordnung entfällt daher die Muffel, wodurch der Ofen der „Golden Reward works“ eine Vereinfachung erlitten hat. Über den Röstpfannen befindet sich ein mit Gewichten ausbalancirter und teleskopartig beweglicher Hut, welcher während des Trocknens und Röstens auf 5 bis 10 cm über die Pfannen herabgelassen wird, wodurch bei

allseitigem Luftzutritt ein genügender Zug geschaffen wird. Sollte der Zug zu stark sein, so wird die Haube höher gehoben. Die Blechse, auf welcher sich die Haube auf und ab bewegt, führt die Producte des Trocknens und des Röstens über das Dach hinaus. Nach dem Eintragen des Niederschlages in die Muffel oder in die Röstpfannen wird bis zum Austreiben der Nässe desselben nur ein schwaches Feuer angemacht, worauf erst die Hitze bis zur dunklen Rothglut gesteigert wird. Dabei oxydiren sich die flüchtigen fremden Beimengungen (Arsen, Antimon, Schwefel) und ziehen zum grössten Theile ab. Wird jetzt versucht, das Filtertuch vom Niederschlage zu trennen, so brennt es sofort zu Asche nieder. Diese erste Operation nimmt kaum mehr als 3 Stunden in Anspruch. Das fertige Product besitzt eine rothbraune Farbe und darf nur kleine Mengen von Arsen und Schwefel enthalten. Beim Rösten ist die grösste Vorsicht zu beobachten, dass keine mechanischen Verluste entstehen.

Die ausgekühlten gerösteten Sulfide werden mittels Schöpfkelle sorgfältig aus den Pfannen in eine Zerkleinerungstrommel eingetragen. Die cylindrische, aus Blech hergestellte Trommel hat 90 cm im Durchmesser und eine Länge von 1,22 m. Auf dem Mantel der Trommel ist ein luftdicht geschlossenes Mannloch angebracht. Um die Zerkleinerung zu beschleunigen, werden einige harte Steinstücke in die Trommel gebracht. Gleichzeitig mit dem gerösteten Niederschlag werden in die Trommel auch die der Zusammensetzung desselben entsprechenden Zuschläge eingetragen. Die beim Schmelzen fallende Schlacke soll ein kleines specifisches Gewicht haben, damit sie sich vom Golde thunlichst leicht absondert und arm an Gold wird. In Deadwood verwendet man als Zuschlag etwas Borax (Boraxglas), Soda und Salpeter und bringt diese Zuschläge gleichzeitig mit dem gerösteten Niederschlag in die Zerkleinerungstrommel, wodurch eine gute Mischung der genannten Substanzen erzielt wird. Nachdem die Zerkleinerungstrommel hermetisch geschlossen ist, so findet bei dieser Operation kein erheblicher Verlust statt.

Zum Schmelzen des gerösteten und beschickten Niederschlages hat sich am besten Dixon's Graphittiegel No. 100 bewährt. Vor dem Eintragen des gerösteten und mit den Zuschlägen gemischten Niederschlages wird auf den Boden des Tiegels etwas Boraxglas gestreut, auf die dann eingetragene Beschickung, welche den Tiegel auf etwa 5 bis 10 cm vom oberen Rande ausfüllt, wird

wieder eine Decke von Boraxglas gegeben. Die Decke verhindert einen beim Schmelzen sonst möglichen Verlust durch Verstauben. Mit Hilfe geeigneter Kluft wird nun der Tiegel in den Schmelzofen eingesetzt, worauf der Inhalt bei allmählich gesteigerter Temperatur eingeschmolzen wird. Wird die Temperatur entsprechend geleitet, so ist kein Aufwallen der Schmelzmasse wahrzunehmen. Nach dem Einschmelzen muss eine Zeit die Temperatur hoch erhalten bleiben, damit auch die kleinsten Goldkugeln sich am Tiegelboden sammeln können. Sodann wird der Tiegel aus dem Zugofen herausgehoben und in eine conische Gussform entleert. Die Goldlegirung bildet am Boden der Form einen conischen König, welcher sich nach dem Erkalten leicht von der Schlacke trennt. Ist der Goldniederschlag nicht zu arm gewesen, so beträgt das Bulliongewicht 100 bis 150 Unzen (3,11 bis 4,66 k) und der Feingehalt des Bullions 800 bis 950. Die hauptsächlichsten Verunreinigungen des Goldes im Bullion sind: Arsen, Antimon, Kupfer, Silber und Platin. Der erhaltene König wird in der Regel umgeschmolzen und in Barren gegossen, in welcher Form das Gold auch versendet wird.

Die beim Schmelzen fallende Schlacke ist verhältnissmässig reich an Gold und muss daher wieder aufgearbeitet werden. Sie wird zu diesem Zwecke gequetscht, feingemahlen und sonach auf einem Sichertroge verwaschen. Das auf diese Weise gewonnene Waschgold ist unrein und wird deshalb der nächsten Schmelzung zugeschlagen. Die Rückstände vom Verwaschen werden getrocknet und mit Schlacken von Proben oder anderen bleihaltigen Substanzen gemengt. Dieses Gemenge wird in einen für Goldschmelzungen durch längeren Gebrauch nicht mehr hinreichend verlässlichen, für diesen Zweck aber genügenden Graphittiegel mit metallischem Eisen gebracht und in dem Zugofen eingeschmolzen. Der dabei resultirende Bleikönig wird abgetrieben, wobei der Rest des Goldes gewonnen wird. Die bei diesem Schmelzen sich ergebende Schlacke ist gewöhnlich so arm, dass sie abgeworfen werden kann.

Zur Herstellung eines dunklen Überzugs auf Metallen werden nach Ch. La Pierre (D.R.P. No. 77 905) die zu decorirenden Metalle nach Abbeizen in Natronlauge, Salz- oder Salpetersäure, sowie nach Eintauchen in eine das Metall angreifende Säure und Trocknen in eine Tanninlösung oder in Gerb- oder Gallussäurelösung eingetaucht und dann getrocknet, worauf der eine

gelbliche bis bräunliche Farbe zeigende Überzug durch Erhitzen eine dunkelbraune bis schwarze Färbung erhält.

Zum Emailiren eiserner Gegenstände durch nur einmaliges Einbrennen mittels Titangläsern bez. -Email wird nach G. Leuchs (D.R.P. No. 78 899) die Kieselsäure des Emails zum Theil durch Titansäure ersetzt, welche die Anwendung eines Grundemails überflüssig macht.

Herstellung theilweise emailirter, theilweise galvanoplattirter Metallgeschirre. Nach A. Abert (D.R.P. No. 78 132) erhalten Metallgeschirre nach dem Auftragen des Emails an denjenigen Stellen, welche galvanoplattirt werden sollen, einen aus einem Bleiemail (aus Mennige, Borax und Soda zusammengesetzt) bestehenden Überzug, welcher das Metall vor dem Oxydiren schützt und nach dem Einbrennen des Emails als spröde gewordener Belag leicht entfernt werden kann, worauf die freigelegten Metallflächen in bekannter Weise galvanisch überzogen werden.

Zur Entsilberung von Werkblei wird nach Foreign Chemical & Electrolytic Syndicate (D.R.P. No. 78 896) Bleichlorid dadurch aus Bleioxyd oder Oxychlorid gebildet, dass letztgenannte Bleiverbindungen mit einem Überschuss von wässriger Salzsäure gemahlen werden. Das Verhältniss ist ungefähr 10 hl Salzsäure von 34° w. auf 1 t Bleioxyd. Das gleichzeitig gebildete Chlorsilber wird ausgelaugt unter Vermittelung einer starken Salzsäurelösung oder einer starken Lösung einer Alkalichlorverbindung oder Erdalkalichlorverbindung. Das hierdurch gewonnene Silberchlorid kann als metallisches Silber aus der dasselbe enthaltenden Lösung durch Bleischwamm oder fein zertheiltes Blei ausgeschieden oder das Silber dadurch gewonnen werden, dass die Silberchloridlösung in innige Berührung mit irgend einem zu Silber elektropositiven Metall gebracht wird. Ein Erwärmen der beim Auswaschen des Bleichlorids gewonnenen Lauge beschleunigt das Abscheiden des Silbers, besonders wenn Blei als Reduktionsmetall genommen wird. Anstatt das Silberchlorid aus dem Bleichlorid auszulaugen, kann man das Silber auch in Gegenwart des letzteren reduciren und es von demselben dadurch trennen, dass man dasselbe über metallischem Blei in einem geschlossenen Gefässe schmilzt und diese Operation mit dem Bleibade mit nach einander zugeführtem, silberhaltigem Bleichlorid wiederholt und hierbei

das Bleibad bis zu einem beliebigen Grade silberreich macht, um das Silber auf bekannte Weise abzutreiben.

Soll Bleiglätte verwendet werden, so geschieht die Verwandlung des Rohbleies zu Bleiglätte vortheilhaft in einer Bessemerbirne, in welche das etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzte Blei eingeführt wird. Das Blei entzündet sich dann sofort und oxydirt sich hierbei, während das Oxyd schmilzt und eine sehr hohe Temperatur annimmt. Nur ganz geringe Mengen metallischen Bleies bleiben dabei unoxydirt, in welchem fast das ganze in dem Rohblei vorhandene Silber zurückbleibt, während das in die Glätte und in den Rauch übergehende Silber bis zur letzten Spur mit Hülfe von fein vertheiltem Blei, wie oben beschrieben, gewonnen werden kann.

Dieses Verfahren zur Oxydierung von Rohblei soll ganz besonders zu vorliegendem Verfahren geeignet sein, da es eine grosse Ausbeute liefert und die gewonnene Bleiglätte ausserordentlich rein ist; ferner empfiehlt es sich durch die Schnelligkeit, mit der einige Tonnen Blei auf einmal oxydirt werden können, sowie deswegen, weil das aufgewendete Feuerungsmaterial und die Arbeit ganz verschwindend gering sind. Sollte das gewonnene Bleichlorid durch Bleioxyd oder andere unlösliche Stoffe verunreinigt sein, so kann es durch Auflösen in heissem Wasser und Auskrystallisiren durch Abkühlen gereinigt werden, wobei die aufgewendete Wärme durch eine Art Regenerirapparat wieder gewonnen werden kann, so dass dasselbe Wasser fortwährend zum Auflösen frischer Mengen Bleichlorid wieder verwendet wird, und somit nur eine geringe Wärmemenge zu diesem Reinigungsprocess nothwendig wird.

Das gereinigte Bleichlorid wird gewaschen, getrocknet, geschmolzen und in diesem Zustande elektrolytisch in Blei und Chlor zersetzt. Empfohlen wird der Apparat von Lyte (S. 23 d. Z.).

Trennung von Kupfer- und Zinkverbindungen. Die von H. N. Warren (Chem. N. 71, 92) angegebene Methode beruht auf der Eigenschaft des Magnesiums, nicht nur Kupfer und die Metalle dieser Gruppe, sondern auch unter Umständen Metalle wie Zink und Eisen aus ihren Verbindungen zu vertreiben. Hat man beispielsweise eine Messingprobe zu analysiren, so übergiesst man das Messing, welches man am besten in Form von Spänen verwendet, mit concentrirter Schwefelsäure, erwärmt auf dem Sandbade bis zur Lösung und ver-



dünnt mit Wasser. Dann gibt man Magnesiumband hinzu und erwärmt bei  $40^{\circ}$ , bis alles Kupfer niedergeschlagen ist, was man daran erkennt, dass das Filtrat mit Rhodankalium keinen rothen Niederschlag mehr gibt. Nach dem Filtriren bringt man das Kupfer durch Abspülen des Filters mit Äther in eine Platinschale, trocknet und wägt. Hat die qualitative Prüfung Antimon, Zinn oder andere Beimengungen ergeben, so muss natürlich der Niederschlag weiter verarbeitet werden. Im Filtrat wird etwa vorhandenes Eisen als basisches Acetat gefällt, aus der essigsauen Lösung wird auch das Zink vollständig durch Magnesium ausgeschieden. Dasselbe kann bei vorsichtigem Arbeiten ebenso wie das Kupfer behandelt und gewogen werden.

G.

### Apparate.

Trichterhalter von Baums & Comp. (D.R.P. No. 79 733) besteht aus einer drei-, vier- oder mehrarmigen Glas-, Porzellan-, oder Celluloid-Röhre, welche mittels eines durchbohrten Korkes auf jedes passende Gefäß aufgesetzt werden kann und zur Aufnahme von ebenso vielen Trichtern dient (Fig. 94). Am Verbindungspunkte der Arme ist eine Luftöffnung oder besser ein entsprechendes kurzes Röhrchen, dessen Kopf entweder glatt oder mit einem Schraubengewinde versehen ist, zum

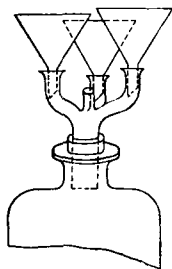


Fig. 94.

etw. Anschrauben einer dazu angefertigten Luftpumpe irgend welchen Systems.

Drahtnetze mit Asbestdecke von Müller-Unkel besitzen im Bereiche der Heizflamme eine ganz dünne, fest eingepresste Asbestschicht, welche die Drähte vor dem Rothglühwerden und damit auch vor dem Brüchigwerden schützt. Das Wärmeleitungsvermögen dieser neuen Heizunterlage steht nur ein Geringes hinter derjenigen blanker Metallnetze zurück; vor den Asbestplatten besitzt sie den Vorzug, dass bei ihr der heisse Luftstrom an den Gefässen in die Höhe steigen kann, während er bei den Asbestplatten vollkommen abgelenkt und ausserdem ein sehr grosser Theil der Wärme reflectirt wird. Die Durchheizung kann man bei den Drahtnetzen mit Asbestdecke ferner noch dadurch befördern, dass man die Asbestdecke im Umfange durchlöchert.

### Wasser und Eis.

Zur Reinigung von Kesselspeisewasser empfiehlt A. Nieske (D.R.P. No. 80 220) Zusatz von chromsauren Salzen:

1.  $\text{Ca C O}_3 \cdot \text{C O}_2 + \text{Na}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$   
 $= \text{Ca Cr O}_4 + \text{Na}_2 \text{Cr O}_4 + 2 \text{C O}_2$
2.  $\text{Ca S O}_4 + \text{Na}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$   
 $= \text{Ca Cr O}_4 + \text{Na}_2 \text{S O}_4 + \text{Cr O}_3$
3.  $[\text{Ca C O}_3 \cdot \text{C O}_2 + \text{Ca S O}_4] + \text{Na}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$   
 $= 2 \text{Ca Cr O}_4 + \text{Na}_2 \text{S O}_4 + 2 \text{C O}_2$

„Während nun unter gewöhnlichem Atmosphärendruck in Lösung befindliches Calciumchromat durch Soda- oder Glaubersalzlösung als Calciumcarbonat bez. -sulfat ausgefällt wird, werden umgekehrt unter höherem Druck Calciumcarbonat und -sulfat durch chromsaure Salze als Calciumchromat abgeschieden. Ein Überschuss an chromsauren Salzen bez. freier Chromsäure übt weder auf die Metalltheile, noch auf die zum Verpacken benutzten Materialien einen schädlichen Einfluss aus, dieselben werden hierdurch in keiner Weise angegriffen.“

Die äquivalente Menge Soda ist jedenfalls viel billiger als Chromat und wahrscheinlich auch wirksamer; dazu kommt noch die Giftigkeit der Chromate, so dass dieser Vorschlag recht unpraktisch erscheint.

Aschenhalden können nach Beobachtungen von H. Höfer (Z. Österr. Ing. 1894, No. 47, Sonderabdr.) die Härte des Wassers benachbarter Brunnen bedeutend erhöhen.

Veränderungen des Wassers der Oker und Aller durch die Abwässer der Chlorkaliumfabrik der Gewerkschaft Thiederhall untersuchte H. Beckurts (Arch. Pharm. 232, 387). Darnach werden der Oker von der Fabrik in der Secunde zugeleitet

Chlor . . . .	0,3672 k
Magnesia . . .	0,2124
Schwefelsäure .	0,3440
Härte . . . .	0,2972

Verhältniss von Chlor zu Magnesia = 100:57,7.

Die Wassermenge der Oker schwankt zwischen 0,3 bis 70,3 cbm. Beckurts schliesst aus einigen Analysen, dass im Okerwasser allerdings eine Zunahme der Mineralsubstanzen, namentlich des Gehaltes an Chloriden, Magnesiumsalzen und demgemäss auch an Härte stattfindet. Jedoch sei diese Zunahme der Mineralbestandtheile im Okerwasser zwischen Oelper und Watenbüttel etwa 6 km im Laufe der Oker unterhalb der Stelle, an welcher die Thieder Endlaugen in die Oker einfliessen, schon wesentlich geringer, als sie rechnungsmässig sein müsste. Noch weiter unterhalb von

dem Dorfe Schwülper, etwa 20 km im Laufe der Oker unterhalb der Stelle, an welcher die Thieder Endlaugen in die Oker eingeführt werden, hat eine weitere Abnahme des Gehaltes an Mineralsubstanzen überhaupt, namentlich an Magnesia, Härte und Chloriden stattgefunden, ja es war die normale Zusammensetzung des Okerwassers in vielen Fällen nahezu an einigen Tagen vollständig wieder hergestellt.

**Kältemaschinen.** C. Linde (Z. Kälte 1894, 230) vergleicht die Ammoniakmaschinen mit Kohlensäuremaschinen; darnach ergibt erstere erhebliche Mehrleistung, besonders bei wärmerem Kühlwasser.

**Ammoniakemaschine.** Ein Versuch ergab nach A. Böttcher (Z. Kälte 1895, 1) für 1 Pf. eine Kälteleistung von stündlich 29,4 k Eis.

**Künstliches Eis.** Nach A. C. Christomanos (Ber. deutsch. G. 1894, 3431) wurden Gefrierzellen mit Wasser aus der Athener Wasserleitung gefüllt, die Gefrierung schroff eingeleitet und lange andauern gelassen, sodass das erzeugte Eis eine Temperatur von  $-12^{\circ}$  zeigte. Die herausgenommenen Eisplatten erwiesen sich dann aus zwei verschiedenen und wohl zu unterscheidenden Schichten zusammengesetzt: aus einem inneren, weisslich trüben und leichtbröckligen Kern (Trübeis) und aus einer diesen Kern vollkommen einschliessenden Schicht ganz farblosen und durchsichtigen, harten und schwer spaltbaren Eises (Klareis). Die Temperatur beider Schichten war nahezu die gleiche,  $-10$  bis  $-12^{\circ}$ . Statt, wie gewöhnlich, zur Probe-nahme die Eisplatten quer zu durchsägen und dann schmelzen zu lassen, wurden ungesäumt beide Schichten mittels Stemmeisens von einander getrennt und so aus einer Platte von 24 k Gewicht 18 k äusseres Klareis und 6 k inneres Trübeis gewonnen. Nach dem Schmelzen der beiden Eisformen wurde zur Analyse des Athener Trinkwassers sowohl, als auch des aus jeder Eisart erhaltenen Wassers geschritten.

mg im Liter	24 k Athener Wasser Mai 1893	18 k Klareis	6 k Trübeis
Verdampfungsrd. bei $160^{\circ}$ .	362,2	31,0	1355,8
Ammoniak . . . . .	—	—	—
Salpetrige Säure . . . . .	—	—	—
Salpetersäure . . . . .	4,0	2,2	10,0
Chlor . . . . .	55,6	—	222,6
Schwefelsäure ( $\text{SO}_3$ ) . . . . .	15,9	—	63,6
Kalk . . . . .	118,3	9,0	449,3
Magnesia . . . . .	23,1	1,5	92,4
Org. Substanzen . . . . .	30,0	2,8	105,5
Härte . . . . .	$15^{\circ}$	$1,5^{\circ}$	$57,0^{\circ}$

Erstaunlich ist die vollzogene Concentration der vom Klareis ausgeschiedenen Bestandtheile des ursprünglichen Wassers im Trübeis. Schon Prudden erklärt die von ihm beobachtete Anhäufung von Bakterien im trüben Eise, indem er annimmt, dass die Bakterien sich zu den die Trübung des Eises hervorrufenden Luftblasen hingezogen fühlen, und so auf eine Differenz zwischen Klareis und Trübeis hindeutet.

Noch beredter war eine zweite Versuchsreihe mit künstlichem Eise aus dem Brunnenwasser der Eisfabrik. Auch hier bildete das Eis die beiden im vorigen Versuche erwähnten Schichten, mit dem einzigen Unterschiede, dass die Temperatur des Eises fast  $-9^{\circ}$  betrug und dass der innere, schneeige Kern aus Trübeis noch stets eine gewisse Menge Wasser enthielt, welche dem Erstarren entgangen war. Es wurde demnach beim Zertheilen der Eisplatte auch das nicht gefrorene Wasser eigens aufgefangen und für sich analysirt, wobei es sich zeigte, dass gerade dieses Wasser der Träger des grössten Theiles der Bestandtheile des ursprünglichen Wassers geworden war:

	Wasser der Eis- fabrik	Wasser aus Klareis	Wasser aus Trübeis	Nicht ge- frorenes Wasser
Feste Bestandtheile	640	5,5	202	8680
Kalk . . . . .	190	—	405	4605
Chlor . . . . .	78	—	309	215
Organisch . . . . .	14	—	30	275
Ammoniak . . . . .	—	—	—	—
Salpetrigsäure . . . . .	—	—	—	—
Salpetersäure . . . . .	4	—	Spur.	35

Eine 25 k wiegende Eisplatte, auf die oben angeführte Weise zerlegt, ergab:

Klareis . . . . .	18,55 k
Trübeis . . . . .	6,00
Ungefrorenes Wasser . . . . .	0,45

Der Gesamtchlorgehalt der ganzen Eisplatte bestand aus  $25 \times 0,0781$  (Chlorgehalt im Liter Brunnenwassers) = 1,953 g. Dieselben vertheilten sich nun in der Eisplatte wie folgt:

18,55 k Klareis enthielten an Chlor . . .	0,000 g
6,00 - Trübeis zu 0,3092 pro Liter . . .	1,856
0,45 - Wasser zu 0,2155 - - -	0,097
Chlor 1,953 g	

Daraus geht hervor, dass das glasartige, durchsichtige Klareis viel reiner und der Gesundheit zuträglicher ist als das undurchsichtige Trübeis. Wird nun überdies das käufliche Eis aus gutem und reinem Trinkwasser einer erprobten Wasserleitung hergestellt, so gibt es keinen Grund, den directen innerlichen Gebrauch eines solchen klaren Kunsteises und dessen Vermischung mit zu kühlenden Getränken zu beanstanden.

## Unorganische Stoffe.

Zur ununterbrochenen Darstellung von Salpetersäure ist es nach M. Prentice (D.R.P. No. 79 645) besonders nothwendig, das Natriumnitrat mit der Schwefelsäure ausserhalb des Destillationsapparates gründlich zu vermischen. Er verwendet hierzu ein Mischwerk, am zweckmässigsten nach Art einer liegenden Mörtelmühle, in welchem beide Stoffe, ununterbrochen in geregelter Menge zugeführt, zu einem feinen Schlamm zusammengemischt werden. Ehe letzterer in den Destillationsapparat tritt, welcher zur Ermöglichung der Herstellung verschiedener Säuregrade aus einzelnen, am Boden mit einander verbundenen Kammern zusammengesetzt werden kann, tritt er zunächst in eine Vorkammer, deren Temperatur etwa die Mitte zwischen derjenigen der ersten Destillationskammer und der Mühle hält und so bemessen wird, dass sie wohl Lösung des Nitrats in

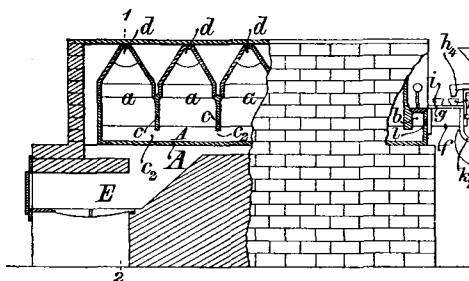


Fig. 95.

der Säure veranlasst, nicht aber schon zur Abspaltung von Salpetersäure führt. In dieser Vorkammer werden nun der Chlor- und Untersalpetersäuregehalt des Nitrats frei und entweichen durch eine hierzu vorgesehene Öffnung nach einer Verdichtungsrichtung. Mit dieser Vorbehandlung des Gemisches ist eine ganz erhebliche Verbesserung dadurch erzielt, dass dasselbe rein von flüchtigen Verunreinigungen zur Destillation gelangt und also entsprechende Reinheit der Säure von vornherein gewährleistet. Aus der Vorkammer fliesst das Gemisch unmittelbar in die erste Kammer des Destillationsapparates, wo es in's Kochen geräth und sogleich grosse Mengen von Salpetersäure entwickelt, die mehr oder weniger Untersalpetersäure enthält und nach einem Verdichter abgeleitet wird. Das nunmehr aus Schwefelsäure, Natriumnitrat und Natriumsulfat bestehende Gemisch fliesst, ohne aus dem Kochen zu gerathen, von Kammer zu Kammer unter Abgabe von reiner Salpetersäure. Das Gemisch wird von Kammer zu Kammer immer ärmer an Nitrat, dagegen entsprechend reicher an Sulfat, und ergibt also dementsprechend immer schwächer wer-

dende Säure, so dass die erste Kammer stärkste, die letzte schwächste Säure liefert. Da in der letzten Kammer die Temperatur bedeutend höher ist, geräth auch das Gemisch in ein sehr lebhaftes Kochen, wodurch die letzten Theile Salpetersäure mit viel Wasser und etwas Schwefelsäure abgetrieben werden und das Bisulfat frei von Salpetersäure abgezogen wird.

Dadurch ist es gelungen, mehr als  $\frac{2}{3}$  an Brennstoff, sowie  $\frac{4}{5}$  der Verdichtungsanlage zu ersparen. Ein auf eine Wochenherzeugung von ungefähr 40 hk Salpetersäure eingerichteter Destillationsapparat wiegt weniger als 20 hk. Eine zur Ausführung des Verfahrens erprobte Einrichtung zeigt Fig. 95 im Längsschnitt, Fig. 96 im Querschnitt. Die mit Einlass  $b$  für das zu destillirende Gemisch und Ablass  $c$  für die Rückstände versehene Retorte  $A$  ist aus einer Anzahl Einzelkammern  $a$  so gebildet, dass Querwände  $c$  nicht ganz bis zum gemeinsamen Boden herab-

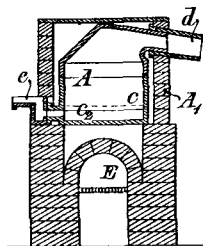


Fig. 96.

steigen, sondern ein freier Raum  $c^2$  verbleibt. Jede Kammer  $a$  ist mit einem Abzuge  $d$  für die Dämpfe versehen. Die Retorte ist von einem Mantel  $A'$  umschlossen, und treten in diesen die auf der Feuerung  $E$  erzeugten Brenngase, welche so die Retorte umspülen. Will man verschiedenen Temperaturen entsprechende verschiedene Producte gewinnen, so sieht man entweder für jede Kammer  $a$  eine besondere Feuerung vor, oder man ordnet die Feuerzüge einer gemeinschaftlichen Feuerung so an, dass jeder Kammer die für das gewünschte Product erforderliche Wärme zugeführt wird. Die zu destillirende Flüssigkeit wird auf so hohem Stande gehalten, dass sie die einzelnen Kammern gegen einander abdichtet.

Das Nitrat wird in den Trichter  $h^2$  eingeschüttet, aus welchem es unter Vermittelung der Speisewalze  $h^3$  durch die Rinne  $h^4$  und den trichterförmigen Aufsatz  $h$  in das Gefäss  $j$  gelangt, welchem auch die Schwefelsäure zugeführt wird. Im Gefäss  $j$ , welches mittels Deckel  $g$  luftdicht geschlossen ist, ist eine mit Förder- und Brechleisten schraubenlinienförmig besetzte Walze  $j$  gelagert, welche die beiden

Stoffe zu einem feinen Schlamm zusammenmischt und den Schlamm nach dem Einlass *b* hin fördert, in welchen er durch die Öffnung *l* eintritt. Das Gefäß *f* ist mit einem Abzug *i* für die aus dem Gemisch frei werdenden flüchtigen Verunreinigungen versehen.

Untersuchung natürlich vorkommender erstarrter Natriumsulfatseen in Wyoming, U. S. A. D. H. Attfield (J. Ch. Ind. XIV, S. 3.) beschreibt die in dem Staate Wyoming gelegenen sog. Sodaseen, welche er zum Zweck einer wissenschaftlichen Erforschung besuchte. Der in der Nähe der Stadt Casper gelegene See macht auf den ersten Blick den Eindruck einer grossen schneebedeckten Fläche, herrührend von verwittertem Natriumsulfat. Zur Untersuchung wurden Proben sowohl der Oberfläche wie verschiedenen Tiefen entnommen. Die oberste Kruste erwies sich als sodahaltiges, wasserfreies Natriumsulfat. Die Bildung neuer Lager wird häufig beobachtet, indem in etwaige Vertiefungen Salzlösung einströmt, welche dann nach einiger Zeit erstarrt. Die so erhaltenen Krystalle sind wasserhaltig und im Gegensatz zu den alten Lagern fast völlig sandfrei. Die folgende Tabelle gibt die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Lager an:

	Oberste Schicht	Neues Lager	Altes Lager
Natriumsulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) . .	84,86	43,93	32,28
Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) . . . . .	6,23	1,00	1,17
Krystallwasser . . . . .	6,93	53,89	40,70
Chlornatrium . . . . .	1,55	0,77	0,45
Sand . . . . .	0,25	0,17	24,18
Kalk, Magnesia, Aluminium u. eine sehr geringe Spur Eisen (durch Differenz) . .	0,10	0,08	0,20
	100,00	100,00	100,00

Zur Schätzung der Masse an Salz wurden den verschiedensten Stellen des Sees in wechselnder Tiefe Proben entnommen. Die Zusammensetzung der obersten Schicht wechselte wenig. In etwas grösserer Tiefe stiess man an den meisten Stellen auf stark lehmhaltige Schichten, tiefere Salzlager von etwa 5 m fanden sich nur auf etwa 2 ha des 40 ha fassenden Sees, sodass die thatsächliche Salzmenge keineswegs so bedeutend ist, wie vielfach angenommen wird. Auch im Nordwesten der Stadt befinden sich ausgetrocknete Seen, welche etwas salzreicher als die oben beschriebenen zu sein scheinen.

Die Umgebung der Stadt Laramie ist ebenfalls reich an Salzseen. In einem derselben fand sich unter einer wässrigen Schicht ein starkes Lager fast reinen

Glaubersalzes von rother Färbung. Letztere soll von der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Algen herrühren, der Geruch des Schwefelwasserstoffs wurde thatsächlich bemerkt. Der See ist durchsetzt von lehmigen Schichten. Die Ausbeutung des Salzes ist wieder aufgegeben. G.

Lösungsmittel für Perchromsäure. W. M. Grosvenor (J. Am. Soc. 17, 41) gibt für die beim Versetzen von Kaliumbichromatlösung mit Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure entstehende, in Äther blau lösliche Perchromsäure verschiedene andere Lösungsmittel an, z. B. Amylalkohol, Essigester, Amyläther, Valeriansäureamylester, Amylchlorid, Buttersäureamylester, Ameisensäureamylester und Essigsäureamylester. Die blaue Farbe der Perchromsäure hält sich am längsten in der Lösung des Essigesters.

Zugabe von Calciumchlorid zu der Lösung eines Düngmittels bei der Bestimmung von Kalium bespricht R. de Roode (J. Am. Soc. 17, 46). Nach dem Vorschlage von H. A. Huston soll man bei der Bestimmung von Kalium in Düngmitteln nach der Lindo-Gladding-Methode zu der Lösung Calciumchlorid zur Bildung von Tricalciumphosphat hinzufügen. de Roode fand, dass bei dem nachherigen Zusatz von Ammoniak in dem Filtrate allerdings keine Phosphorsäure nachzuweisen war, wohl aber, wenn neben Ammoniak gleichzeitig Ammoniumoxalat oder Ammoniumcarbonat hinzugefügt wurde, so dass also die Entfernung der Phosphorsäure auf diese Weise nicht erreicht wurde. Das Verfahren ist infolge dessen ziemlich umständlich, da man erst den Phosphorniederschlag filtriren muss, ehe man Ammoniumcarbonat oder -oxalat zur Fällung des Calciums hinzufügen kann. G.

Bestimmung der Phosphorsäure durch Molybdänsäure. R. de Roode (J. Am. Soc. 17, 43) wird durch seine Untersuchungen zu folgenden Schlüssen geführt:

1. Die gegenwärtig gebräuchliche Methode der Phosphorsäurebestimmung scheint etwas zu hohe Werthe zu ergeben.

2. Die erhaltenen Procentzahlen sind bei Anwendung grösserer Substanzmengen niedriger und genauer als die bei Anwendung kleinerer Mengen gewonnenen Resultate.

3. Etwas niedrigere und zwar genauere Resultate werden erhalten, wenn man zu der zu untersuchenden Lösung eine Phosphorsäurelösung von bekanntem Gehalte hinzufügt und den der letzteren Lösung entspre-

chenden Betrag von der Gesamtmenge der gefundenen Phosphorsäure abzieht.

4. Man erhält ebenfalls genauere Werthe, wenn man das Magnesiumpyrophosphat der ersten Bestimmung wieder auflöst, fällt und nochmals wägt.

5. Die Fällung der Phosphorsäure durch Molybdänsäure ist nach viertelstündigem Stehen der 65° warmen Lösung eine vollständige. G.

Bestimmung von Kalium in Düngemitteln. W. E. Garrigues (J. Am. Soc. 17, 47) empfiehlt 1. Glühen der Probe mit Schwefelsäure. 2. Fällung der Schwefelsäure mit Baryumchlorid. 3. Fällung des Überschusses an Baryum und anderer Erdalkalimetalle durch Soda. 4. Eindampfen des erhaltenen Filtrates mit Platinchlorid.

Zur Ausführung der Analyse werden 10 g Substanz in einer Platinschale mit etwas conc. Schwefelsäure zu einem Teig geknetet und zuerst schwach und schliesslich unter Anwendung eines Gebläses gegläht, bis der Rückstand weiss bez. bei Anwesenheit von Eisen roth gefärbt ist. Der Rückstand wird dann sehr fein gepulvert, mit etwas Wasser verrieben, in eine Glasflasche gespült und mit 250 cc Wasser  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht. Darauf werden allmählich je 5 cc einer 10 proc. Baryumchloridlösung, so lange noch Fällung eintritt, zugegeben und nach jedesmaliger Zugabe gekocht. Dann füge man einen Tropfen Phenolphthalein und sehr vorsichtig Sodalösung bis zur beginnenden Rothfärbung hinzu. Nach kurzem Kochen wird die Flüssigkeit mit Wasser bis auf 500 cc verdünnt und filtrirt. 50 cc dieser Lösung werden mit Salzsäure bis zum Verschwinden der Rosafärbung versetzt und mit Platinchlorid auf dem Wasserbade eingedampft. Das erhaltene Chlorplatinat wird wie gewöhnlich mit Alkohol gewaschen, bei 100° getrocknet und dann gewogen. G.

Bestimmung von Schmelzpunkten bei Glühhitze von V. Meyer, W. Riddle und Th. Lamb (Ber. deutsch. G. 1894, \*3129); die Temperatur wurde mit einem aus Platin hergestellten Luftthermometer bestimmt. Es wurde eine kleine Probe in einer ziemlich engen Platinröhre (von etwa 5 mm lichter Weite), deren Wandstärke der des Luftthermometers annähernd gleich war, unmittelbar neben das Luftthermometer gebracht, indem sie an demselben mit starkem Platindraht befestigt wurde, Thermometer und Substanzprobe wurden dann in ein geschmolzenes Salz, das als Erhitzungsbad diente, eingetaucht und der Augenblick der Verflüssi-

gung der Substanzprobe beobachtet. Die Bestimmungen ergaben folgende Schmelzpunkte:

Chlornatrium . . . . .	815,4°
Bromnatrium . . . . .	757,7°
Jodnatrium . . . . .	661,4°
Chlorkalium . . . . .	800,0°
Bromkalium . . . . .	722,0°
Jodkalium . . . . .	684,7°
Kohlensaures Natrium . . . . .	849,2°
Kohlensaures Kalium . . . . .	878,6°
Schwefelsaures Natrium . . . . .	863,2°
Schwefelsaures Kalium . . . . .	1078,0°
Jodrubidium . . . . .	641,5°
Jodcaesium . . . . .	621,0°
Chlorcalcium . . . . .	806,4°
Chlorstrontium . . . . .	832,0°
Chlorbaryum . . . . .	921,8°

Flüssige Kohlensäure. Giesecke (Z. deutsch. Ing. 1894, 1275) berichtet über die Explosion einer Kohlensäurevorlage nach rd. vierjährigem Gebrauche; die schmiedeisernen Wandungen waren dabei an einigen Stellen von 8 mm auf 3 mm Stärke herabgefressen; dies sei um so beachtenswerther, als doch Eisen im Allgemeinen nur wenig durch Kohlensäure angegriffen werde.

Untersuchung von Strontianhydrat und Glühmassen. Nach F. Murke (D. Zucker. 1895, 258) bestehen die Glühmassen aus SrO und Rückstand. Die Rückstandsanalysen zeigen nun durchweg, dass die vorhandenen Säurereste SiO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> bei weitem nicht ausreichen, die vorhandenen Basen SrO und CaO zu neutralisiren, sodass man sich die Zusammensetzung des Rückstandes folgendermaassen zu denken hat:

Freies SrO + (SrO)<sub>m</sub> (SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> + (SiO)<sub>o</sub> (SO<sub>3</sub>)<sub>p</sub> + (SiO)<sub>q</sub> (CO<sub>2</sub>)<sub>r</sub> + Wasser u. s. w. 200 m, o und q > n, p und r, und zwar scheinen die Verbindungen (SrO)<sub>m</sub> (SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> u. s. w. sehr verschiedenartig zu sein, ihrem verschiedenen Verhalten nach dem Chlorammon gegenüber, da häufig mit Chlorammon annähernd gleiche, sehr häufig aber um ganze Procente höhere Resultate erzielt werden als nach der Wasserextractionsmethode.

Da in der Praxis die Glühmassen u. dgl. selbstverständlich mit Wasser ausgelaugt werden und nur das wasserlösliche SrO für den Fabrikbetrieb in Frage kommt, die höheren mit Chlorammon erhaltenen Zahlen also für den Betrieb werthlos sind, so sollte bei den fraglichen Analysen allein die Wasserextractionsmethode in Anwendung kommen.

Bei der Bestimmung des wasserlöslichen SrO in Rückständen wurden 50 g, bei der Analyse von Salz Strontian-Nonhydrat 20 g in einem mit einem Uhrglas bedeckten Becherglase in vorher ausgekochtem, also kohlensäurefreiem Wasser gelöst und etwa 10

bis 20 Minuten gekocht, dann in eine Saugflasche von 1 l Inhalt vermittels geringer durch eine Wasserstrahl Luftpumpe erzeugten regulirten Luftverdünnung bei Anwendung von Platinkegel oder Saugscheibe schnell filtrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Um ein Aufkochen der heissen Flüssigkeit in Folge der Luftverdünnung zu vermeiden, wurde vorher die Saugflasche mit etwas kaltem Wasser beschickt und ausserdem zur Verminderung von Verlusten zwischen Saugflasche und Luftpumpe eine Flasche mit einer zur Neutralisation der Auslaugeflüssigkeit genügenden Menge verdünnter Salpetersäure eingeschaltet. Nach genügendem Auswaschen des Filters mit heissem Wasser wurde die vorgelegte Salpetersäure in die Saugflasche gedrückt, die Flüssigkeit erkalten lassen und aufgefüllt, darauf ein bestimmter Theil der Flüssigkeit, bei „Salz“ 2 g, bei Rückständen 10 g Substanz entsprechend, verdampft und nach der Äther-Alkoholmethode weiter bestimmt. Bei Glühmassen, von denen 10 g und bei Dihydrat, von welchem 20 g Substanz mit heissem Wasser ausgelaugt waren, wurde ebenso verfahren, nur wurde die salpetersaure Flüssigkeit nicht direct eingedampft, sondern zunächst aus einem aliquoten Theil derselben mit Ammoncarbonat die alkalischen Erden gefällt und diese wieder in Nitrate übergeführt, um Fehler durch etwa vorhandene wasserlösliche Alkalien zu vermeiden.

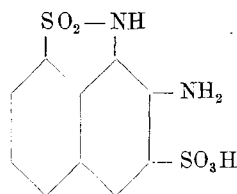
Nachweis von überchlorsauren Alkalien bei Gegenwart von Chloriden, Chloraten und Nitraten. F. A. Gooch und A. Kreider (Z. anorg. 7, 13) schmelzen zum Nachweise von Perchlorat das Kalisalz desselben mit wasserfreiem Zinkchlorid. In das Reagensrohr wurde eine durch Abschneiden eines zweikugeligen Trockenrohres hergestellte Kappe, welche auf der Innenseite mit Jodkalium befeuchtet war, eingetaucht. Das durch das Chlor freigemachte Jod wurde mit Stärkelösung nachgewiesen. Es ist auf diese Weise noch 0,00005 g Kaliumperchlorat nachweisbar. Substanzen, welche durch Zersetzung Chlor abgeben können, müssen natürlich entfernt werden. Kaliumchlorat wird bereits beim Eindampfen mit starker Salzsäure vollständig zerstört, schwieriger dagegen Salpetersäure. Zur Zersetzung dieser wurden 0,1 g Substanz mit 2 cc einer gesättigten Lösung von Manganchlorür in stärkster Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand in ähnlicher Weise mit 1 bis 2 cc Salzsäure behandelt. Da Manganchlorür beim Erhitzen Chlor abgeben würde, muss das Mangan durch Soda

entfernt werden. Das zur Trockne verdampfte Filtrat gibt mit Chlorzink geschmolzen bei Anwesenheit von Perchlorat wieder Chlor, welches in der oben beschriebenen Weise nachgewiesen wird. G.

### Organische Verbindungen.

Darstellung eines Gemisches zweier Dioxynaphtalindisulfosäuren der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (D.R.P. No. 79 054). In der Patentschrift No. 40 893 ist die Überführung von Naphtalintetrasulfosäure in Naphtoltri- und Dioxynaphtalindisulfosäure beschrieben, jedoch war das Ausgangsproduct kein einheitlicher Körper. Inzwischen ist jedoch die Reindarstellung der Tetrasulfosäure durch Erhitzen der  $\beta_1 \beta_3$ -Naphtalindisulfosäure mit Sulfurirungsmitteln gelungen, jedoch liefert auch diese beim Verschmelzen mit Natron zwei isomere Dioxynaphtalindisulfosäuren. Die eine derselben, die „Rothsäure“, krystallisirt nach dem Lösen der Schmelze in verdünnter Salzsäure in langen, feinen Nadeln aus, deren neutrale Salze in Lösung violett fluoresciren. In der Mutterlauge befindet sich die als „Gelbsäure“ bezeichnete Isomere. Durch Sättigen ihrer Lösung mit Chlorkalium krystallisirt das Kalisalz in weissen Blättchen aus. Die neutralen Salze zeigen eine intensiv gelbe Färbung mit starker grüner Fluorescenz. Beide Dioxynaphtalindisulfosäuren geben mit Diazoverbindungen Farbstoffe, die Gelbsäure nur in alkalischer Lösung, die Rothsäure auch in essigsaurer Lösung.

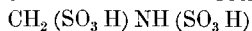
Naphtsultamdisulfosäuren derselben Farbwerke (D.R.P. No. 79 566). Beim Erhitzen des Xylidinazofarbstoffs der  $\epsilon$ -Naphtolsulfamidisulfosäure mit verdünnten Alkalien erhielt Berntsen (Ber. 23, 3094) neben Xylidin eine Säure, die er als inneres Anhydrid einer o-Naphtylendiamindisulfosäure von der Constitution



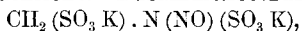
anspruch. Ein bequemer Weg, zu derartigen inneren Anhydriden von Amidonaphtalinsulfosäuren, die als Naphtsultamsulfosäuren bezeichnet werden sollen, zu gelangen, ist folgender: Erwärmt man solche Naphtylaminsulfosäuren, welche die Amido- und Sulfogruppe in Peristellung zu einander enthalten, mit rauchender Schwefelsäure, so tritt

Anhydridbildung zwischen den Perisubstituenten, vielfach auch noch eine weitere Sulfurung ein, und man erhält Naphtsultamsulfosäuren. Von den Perinaphtylaminsulfosäuren kommen folgende in Betracht:  $\alpha_1$ -Naphtylamin- $\alpha_4$ -mono- und - $\alpha_2, \alpha_4$ -disulfosäure S (Patent No. 40 571), —  $\alpha_1$ -Naphtylamin- $\alpha_3, \alpha_4$ -disulfosäure (Patent No. 70 857), —  $\alpha_1$ -Naphtylamin- $\beta_2, \alpha_4$ -disulfosäure ( $\epsilon$ ) (Patent No. 45 776),  $\alpha_1$ -Naphtylamin- $\beta_2, \beta_3, \alpha_4$ -trisulfosäure (Patent No. 56 058).

Darstellung von Hydrazin nach H. v. Pechmann (D.R.P. No. 79 885). Durch Addition von 2 Mol. schwefliger Säure an Cyankalium entsteht eine Säure, welcher wahrscheinlich die Zusammensetzung



zukommt, welche jedoch nicht in freiem Zustande, wohl aber als Alkalisalz beständig ist. Durch Einführung einer Nitrosogruppe in das secundäre Kaliumsalz entsteht ein gelbes, prächtig krystallisirendes Salz von der vermuthlichen Zusammensetzung



dessen Säure ebenfalls in freiem Zustande nicht existenzfähig ist. Durch Einwirkung reducirender Substanzen und nachheriges Kochen mit Säuren entstehen aus dem gelben Salz Salze des Hydrazins, welche auskrystallisiren.

Condensation von p-Phenetidin und p-Anisidin mit Salicylaldehyd nach J. Roos (D.R.P. No. 79 814). Das Verfahren beruht darauf, dass man gleiche Mol. p-Anisidin oder p-Phenetidin und Salicylaldehyd entweder direct oder in einem Lösungsmittel, z. B. Methyl- oder Äthylalkohol, auf einander einwirken lässt, wodurch Körper von ähnlichen therapeutischen Eigenschaften entstehen, wie nach Pat. 68 176 und 74 691 durch Condensation von substituirten Phenylhydrazinen mit hydroxylirten oder nitrirten aromatischen Aldehyden erhalten werden.

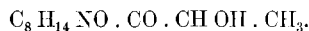
Zur Darstellung von o-Nitro-p-benzoësulfosäure soll man nach C. Beck (D.R.P. No. 80 165) o-Nitrotoluol-p-sulfosäure oder ihre Salze mit den Alkalipersulfaten in erwärmter wässriger Lösung zu o-Nitro-p-sulfobenzoësäure oder deren Salzen oxydiren.

Vermischt man z. B. 3 k rohe o-Nitrotoluol-p-sulfosäure (dargestellt durch Erwärmen von 1 Th. o-Nitrotoluol mit 2 Th. Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt bei Temperaturen über 100°) mit 8 k Wasser und 5 k Ammoniumpersulfat und erwärmt auf dem Dampfbad, bis sämmtliches Am-

moniumpersulfat zu Ammoniumsulfat regeneriert ist (8 bis 10 Stunden), so erhält man beim Erkalten der Lösung die o-Nitro-p-sulfobenzoësäure in feinen weissen Nadeln auskrystallisirt, welche man von der Lösung durch Absaugen trennt. — In entsprechender Weise lassen sich auch die Salze der Nitrotoluolsulfosäure in solche der Nitrosulfobenzoësäure überführen.

Verfahren zur Gewinnung von Eucalyptol aus Eucalyptusöl oder anderen ätherischen Ölen besteht nach L. R. Scammell (D.R.P. No. 80 118) in dem Zusatz einer Lösung von Phosphorsäure von etwa 1,785 spec. G. zu dem das Eucalyptol enthaltenden Öle. Die so erhaltene krystallinische Verbindung von Eucalyptol-Phosphat wird durch Abpressen oder Centrifugiren gereinigt und durch heisses Wasser reines Eucalyptol abgeschieden, welches sofort ohne fractionirte Destillation verwendet werden kann.

Zur Herstellung von Laktyltropein werden nach E. Merck (D.R.P. No. 79 870) 100 Th. Milchsäure und etwa 100 Th. Tropin in Wasser gelöst, etwa 100 Th. Salzsäure (1,12 spec. G.) zugegeben und auf dem Wasserbade mehrere Tage einer Temperatur von 70 bis 100° unterworfen. Dem alkalisch gemachten Reactionsgemisch wird die Base mittels Chloroform entzogen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt das rohe Laktyltropein zurück. Dasselbe übt eine hervorragend erregende Wirkung auf die Herzhätigkeit aus und zwar bereits bei Anwendung so geringer Dosen, dass die sonst störenden Giftwirkungen gar nicht zu Tage treten. Das Laktyltropein besitzt die Formel



Verfahren zur Darstellung von Skopoleinen (Acidylskopolinen) besteht nach E. Merck (D.R.P. No. 79 864) in der Acidylirung des Skopolins ( $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2$ ), z. B. durch gegenseitige Einwirkung von Skopolin und den entsprechenden Säurehaloïden (Säurechloriden), Säureanhydriden oder in Gegenwart eines Condensationsmittels (Chlorwasserstoffsäure) und vortheilhaft. Lösungs- bez. Verdünnungsmittels (Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform u. dgl.) und den entsprechenden Säuren. Die Verbindungen sind zur Verwendung für Arzneimittel bestimmt. Die freie Base isolirt man aus dem Reactionsproduct durch Überführung in das bromwasserstoffsäure oder salpetersäure Salz. Das vorliegende Product ist verschieden von dem

von Liebermann beschriebenen Pseudotropein.

Verfahren zur Darstellung der Oxybenzylidenverbindungen der p-Amidophenolalkyläther beruht nach der Gesellschaft für chemische Industrie (D.R.P. No. 79857) auf der Beobachtung, dass sich das Oxybenzyliden-p-Amidophenol



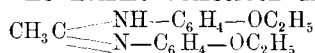
durch Alkylierung der dem p-Amidophenolrest angehörenden Hydroxylgruppe in das Malakin (o-Oxybenzyliden-p-Amidophenoläthyläther) oder seine Homologen überführen lässt. Zur Darstellung werden beispielsweise 17 Th. o-Oxybenzyliden-p-Amidophenol in 50 Th. Alkohol und 4,5 Th. Kalihydrat gelöst und mit 9 Th. Bromäthyl erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich der Äther in gelblich gefärbten Blättchen ab, welcher identisch ist mit dem aus p-Phenetidin und Salicylaldehyd erhaltenen Condensationsproduct.

Verfahren zur Darstellung von Oxyaldehyden der aromatischen Reihe von M. C. Traub (D.R.P. No. 80195) ist eine Abänderung der Reimer'schen Reaction, indem das Wasser als Lösungs- und Verdünnungsmittel durch Alkohol und die gewöhnliche Lauge durch eine alkoholische ersetzt wird. So kann nach der folgenden Methode das Guajacol in Metamethoxysalicylaldehyd und Vanillin übergeführt werden: 10 k reines Krystallguajacol werden in der zehnfachen Menge Alkohol gelöst und mit 50 k Chloroform versetzt. Die Lösung wird fast zum Sieden erhitzt, dann lässt man eine alkoholische Lösung von 25 k Kaliumhydroxyd oder einer äquivalenten Menge Natriumhydroxyd allmählich zufließen. Nach dem Ansäuern mit Salz- oder Schwefelsäure wird der Alkohol mit dem überschüssigen Chloroform abdestillirt. Aus dem Destillationsrückstand wird Vanillin und Metamethoxysalicylaldehyd in bekannter Weise extrahirt, getrennt und gereinigt. Unter den so veränderten Verhältnissen bevorzugt die Aldehydgruppe bei ihrem Eintritt in das Phenol die Parastellung.

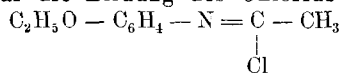
Die Darstellung von Diazoverbindungen aus Nitrosaminen primärer aromatischer Amidoverbindungen gestaltet sich nach der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D.R.P. No. 80263) sehr einfach, wenn man anstatt der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Amine und Phenole die in der Patentschrift 78874 genann-

ten Salze von Nitrosaminen primärer aromatischer Amidoverbindungen benutzt. Wird z. B. die wässrige Lösung etwa des Natronsalzes des p-Nitrophenylnitrosamins mit verdünnter Essigsäure oder Mineralsäure in dem Verhältniss 1:1 Mol. versetzt, so erhält man eine Ausscheidung von schwer löslichen, schwefelgelben Krystallen des p-Nitrophenylnitrosamins, welches sich in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe löst, in alkalischer Lösung jedoch nicht mit Basen und Phenolen reagirt. Auf Zusatz von Essigsäure oder Mineralsäure in dem Verhältniss von 1 Mol. Natronsalz des Nitrosamins zu 2 Mol. Säure oder eines Überschusses der letzteren tritt nach und nach Lösung ein, und diese Lösung enthält dann die Diazoverbindung des p-Nitranilins.

Äthenyl-p-diäthoxydiphenylamin entsteht nach E. Täuber (D.R.P. No. 79868) bei geeigneter Einwirkung von p-Phenetidin auf Phenacetin unter Wasseraustritt. Es kommt demselben die Formel

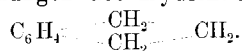


zu. Zur Darstellung dieser Verbindung lässt man entweder auf ein Gemenge von p-Phenetidin und Eisessig oder von Phenacetin und p-Phenetidin oder auch auf Phenacetin allein Phosphortri-, Phosphoroxy- oder Phosphorpentachlorid einwirken. Bei all diesen Reactionen findet wahrscheinlich intermediär die Bildung des Chlorids



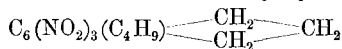
statt, das dann mit 1 Mol. Phenetidin in Reaction tritt. Das Amidin kann auch erhalten werden beim Erhitzen von salzsaurem p-Phenetidin mit Acetonitril auf hohe Temperaturen, beim Überleiten von Chlorwasserstoffgas über erhitztes Phenacetin, bei längerem Erhitzen eines Gemenges von Phenacetin und salzsaurem p-Phenetidin, aus Phenacetin und Phosphorpentasulfid, beim Erhitzen von Thiophenacetin für sich und endlich bei der Einwirkung von Phosgen in der Wärme auf Phenetoglycinphenetidid.

Künstlicher Moschus aus Hydrinden nach Fabriques de produits chimiques (D.R.P. No. 80158). Nach Moschus riechende Nitroderivate liefern nicht nur die in dem Hauptpatente 47599 bez. den dazu gehörigen Zusatzpatenten angegebenen Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Butylxylene, sondern auch die Butyl- bez. Propyl- oder Amylverbindungen des Hydrindens,





Das Hydrinden lässt sich nach den allgemeinen zur Alkylierung der Kohlenwasserstoffe gebräuchlichen Methoden butylieren, mit besonderem Vortheil kann die Friedel-Crafts'sche Chloraluminium-Methode angewandt werden. Zur Überführung der Hydrindenhomologen in die entsprechenden Trinitroderivate ist es vortheilhaft, durch schwächere Nitrirung erst ein Dinitroderivat darzustellen und dieses dann mit stärkerem Nitrirgemisch zu behandeln, da ein unvorsichtiges Nitriren leicht zu Dinitrobutylphthal-säure führt. Das Trinitrobutylhydrinden



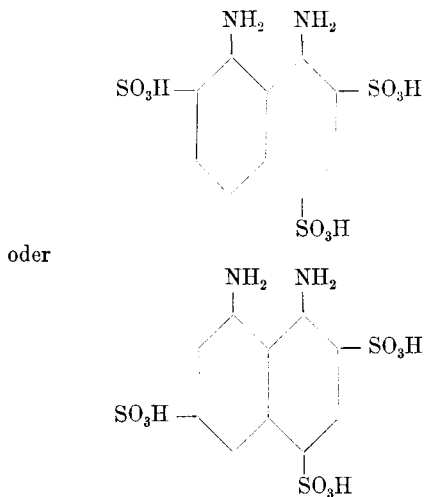
bildet lange, weisse, bei  $140^\circ$  schmelzende Nadeln, welche in kaltem Alkohol schwer löslich sind und einen intensiven, feinen Moschusgeruch besitzen.

Verfahren zur Darstellung einer Thiobase des Diamidodiphenylmethans nach A. Thauss (D.R.P. No. 80 223) beruht auf der Beobachtung, dass das p-Diamidodiphenylmethan analog dem p-Toluidin beim Verschmelzen mit Schwefel eine Thiobase liefert, die von ungebeizter Baumwolle fixirt wird und sich auf der Faser diazotiren und combiniren lässt. Zur Darstellung der Thiobase wird das Gemisch von 4 bis 5 Th. Diamin und 1 Th. Schwefel im Ölbade unter Anwendung eines Rührers 6 bis 8 Stunden auf  $140$  bis  $180^\circ$  erhitzt. Die erkaltete braunrothe Schmelze wird mit verdünnter Salzsäure übergossen, bis die über dem ausgefällten Chlorhydrate stehende Flüssigkeit farblos erscheint. Das ausgeschiedene Salz wird durch nochmaliges Füllen mit Salzsäure gereinigt. Durch Alkali wird die freie Base in bräunlich-gelben Flocken abgeschieden. Die Thiobase ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich, aus Alkohol wird sie durch wenig Wasser gefällt. Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht mit brauner bis violetter Farbe löslich, wird jedoch schon durch wenig Salzsäure ausgeschieden. Baumwolle fixirt das Salz mit seiner Lösungsfarbe, die in Berührung mit Alkali in diejenige der freien Base umschlägt.

Zur Darstellung der  $\alpha_1 \beta_1$ -Naphthylaminsulfosäure dient nach G. Tobias (D.R.P. No. 79 132) das  $\alpha$ -naphtylsulfamin-saure Natrium. Dasselbe wird gut getrocknet und in einem geschlossenen Gefäss in einer völlig trocknen und möglichst sauerstofffreien Atmosphäre, z. B. in einem trocknen Kohlen-säurestrom, einige Stunden auf  $185$  bis  $190^\circ$  so lange erhitzt, bis die verdünnte Lösung einer Probe, nach Zusatz von Salzsäure auf-

gekocht, beim Übersättigen mit Natronlauge keine Naphtylaminabspaltung mehr anzeigt. Es findet hierbei eine Umlagerung in die  $\alpha$ -Naphtylamin-o-sulfosäure statt.

Naphtylendiaminsulfosäuren erhält man nach A. Fischesser & Co. (D.R.P. No. 79 577) durch Einwirkung von Sulfatlösungen auf die Dinitronaphtaline. Es findet hierbei neben der Reduction ein Eintritt von Sulfogruppen in den Naphtalinkern statt, deren Anzahl mit der Art des angewendeten Dinitronaphtalins und der eingeschlagenen Arbeitsweise wechselt. Die Überführung des Peridinitronaphtalins in  $\alpha_1 \alpha_4$ -Naphtylendiamintrisulfosäure erfolgt am glatteiten durch wässrige Lösungen von Sulfiten. Die Säure vereinigt sich mit 1 Mol. Diazoverbindung zu Azofarbstoffen; durch salpetrige Säure wird sie in eine Azimidoverbindung übergeführt. Die Constitution entspricht wahrscheinlich einem der folgenden Schemata:



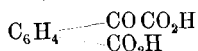
Sie soll in der Farbstofffabrikation verwendet werden.

Kocht man Anadinitronaphtalin anhaltend mit wässrigen Lösungen von Bisulfiten, so entsteht eine bisher unbekannte  $\alpha_1 \alpha_3$ -Naphtylendiamindisulfosäure. Dieselbe ist namentlich in heissem Wasser leicht löslich, mit Diazoverbindungen tritt sie zu Azofarbstoffen zusammen, salpetrige Säure liefert eine gelbe Teträzoverbindung, welche mit Aminen und Phenolen Diazofarbstoffe bildet. Die wässrige Lösung der neutralen Alkalisalze fluorescirt bläulich-grün.

Para-Phenetolcarbamid bez. Para-Anisolcarbamid nach J. D. Riedel (D.R.P. No. 79 718). Im Patent 76 596 ist ausgeführt worden, dass eine nahezu quantitative Ausbeute an p-Phenetolcarbamid erhalten wird, wenn man eines der zu verwendenden Re-

actionsproducte, p-Phenetidin oder Harnstoff, zuvor an eine Säure bindet. Eine ebenfalls fast theoretische Ausbeute erhält man, wenn man statt eines Harnstoffsalzes einen acidylirten Harnstoff mit p-Phenetidin erhitzt. In ganz analoger Weise entsteht durch Erhitzen von Acetylarnstoff mit p-Anisidin das p-Anisolarbamid.

Phtalonsäure (Phenylglyoxyl-o-carbonsäure) durch Oxydation von Naphtalin mittels Permanganaten nach J. Tcherniac (D.R.P. No. 79 693). Nach Lassen (Lieb. Ann. 144, 71) wird Naphtalin durch eine siedende Lösung von Kaliumpermanganat in viel Kohlensäure und wenig Phtalsäure verwandelt. Nach den Beobachtungen Tcherniac's entsteht jedoch als Hauptproduct eine Säure,  $C_9H_6O_5$ , welche mit der o-Carboxphenylglyoxylsäure



identisch ist. Dieselbe soll zur Darstellung der Phtalsäure dienen. Zu diesem Zwecke säuert man das filtrirte, alkalische Einwirkungsproduct an und oxydirt in saurer Lösung zu Phtalsäure.

Amidophenol- und Amidokresolsulfosäuren werden nach K. Oehler (D.R.P. No. 79 120) aus der Anilin-m-disulfosäure ( $NH_2 : SO_3H : SO_3H = 1 : 3 : 5$ )

bez. Toluidindisulfosäure durch 6 bis 7 stündiges Erhitzen mit Alkalien auf 200 bis 210° dargestellt. Die Säuren finden Anwendung zur Darstellung von Farbstoffen.

Löslichmachen von Phenolen, Kohlenwasserstoffen und anderen in Wasser unlöslichen oder schwer löslichen Körpern von O. Helmers (D.R.P. No. 80 260). Im Patent 76 132 ist ausgeführt, dass durch die Gegenwart der an sich in Wasser löslichen Bestandtheile des neutralen bez. neutralisirten, durch geeignete Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralöle oder ähnliche Kohlenwasserstoffe gewonnenen und sulfidartig gebundenen Schwefel enthaltenden Productes die klare Lösung mancher in Wasser unlöslicher Stoffe ermöglicht wird. Das Lösungsvermögen der sulfonirten Substanzen ist aber keineswegs durch den sulfidartig gebundenen Schwefel bedingt, vielmehr lassen sich auch die nach den Patenten No. 56 401 und 65 850 aus schwefelfreien Kohlenwasserstoffen dargestellten Producte in gleicher Weise als Lösungsmittel für Phenole verwenden. Es müssen mithin die Sulfosäuren bez. deren Salze die Lösung der bei-

gemischten wasserunlöslichen Körper bewirken. Dieses in den Patenten No. 56 401 und 65 850 erwähnte Lösungsvermögen der in den Tumenolen und sulfonirten Harzölen enthaltenen Sulfonsäuren erstreckt sich auch auf Phenole, Kohlenwasserstoffe, ätherische Öle u. s. w. Eine gleichartige Mischung beider Körper wird durch inniges Verreiben derselben bez. durch Wasserzusatz oder gelindes Erwärmen erreicht. In anderen Fällen müssen die Bestandtheile in Alkohol oder ähnlichen Flüssigkeiten gelöst werden; nach dem Mischen wird das Lösungsmittel durch Destillation wieder entfernt.

Die Darstellung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylglycin von J. Wiess (D.R.P. No. 79 861) gründet sich auf die bekannte Behandlung von Naphtylamin mit Chloressigsäure. Jedoch arbeitet man in der Weise, dass man beispielsweise das in Essigsäure gelöste  $\alpha$ -Naphtylamin immer nur in kleiner Menge in die Gesamtmasse kochender Monochloressigsäure einfließen lässt. Es wird so die Bildung von Condensationsproducten fast völlig vermieden. Wenn die Flüssigkeit bis zum beginnenden Erstarren eingedampft ist, wird mit einer kaustischen Lauge neutralisirt und mit viel Wasser abgekocht. Das  $\alpha$ -Naphtylglycin geht in Lösung, während das gebildete salzsaure  $\alpha$ -Naphtylamin zersetzt und die freie Base ausgeschieden wird. Das Filtrat wird mit concentrirter Salzsäure schwach angesäuert und das ausfallende Glycin mit Wasser gereinigt und getrocknet.

Jodverbindungen der Eiweissstoffe werden nach A. Liebrecht und F. Röhm (D.R.P. No. 79 926) erhalten, wenn man innige Gemenge von Jod und Casein oder anderen Eiweissstoffen erwärmt. Zur Darstellung des Jodcaseins wird 1 k Casein mit 250 g Jod innig gemischt und das Gemenge auf dem Wasserbade erwärmt. Das gebildete Jodcasein ist ein gelbbraunes Pulver, in welchem das Jod locker gebunden ist. Eine andere Jodverbindung des Caseins wird dargestellt durch Lösen von Casein in überschüssigem Alkali, Versetzen mit Jodjodkaliumlösung und Ausfällen des Jodcaseins durch Säuren.

Die Jodverbindungen anderer Eiweisskörper, wie Serumalbumin, Myosin, Hühner-eiweiss, Paracasein, Acidalbumin, Alkalalbuminat, Albumosen, Pepton. dep. sicc. werden in analoger Weise dargestellt. — Die Producte sollen zu medicinischen Zwecken verwendet werden.

**Farbstoffe.**

**Nitrosamin der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 79 673).**

*Patentanspruch:* Abänderung des durch die Patente No. 75 071 und No. 76 504 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass die Tetraalkylamidophenolphthaleine unter Benutzung des durch Patent No. 73 880 geschützten Verfahrens durch symmetrische Dialkylamidophenolphthaleine oder deren salzsaure Salze ersetzt werden, indem man entweder die salzsauren Salze des symmetrischen Diäthyl-m-amidophenolphthaleins unter Zusatz von Alkali oder das freie symmetrische Diäthyl-m-amidophenolphthalein ohne Zusatz von Alkali in alkoholischer Lösung mit Dinitrochlorbenzol, p- oder o-Nitrobenzylchlorid erhitzt.

**Farbstoffe der Rhodaminreihe derselben Farbwerke (D.R.P. No. 79 856).**

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung von sauren Rhodaminfarbstoffen, darin bestehend, dass man die aus Fluoresceinchlorid oder Dichlorfluoresceinchlorid einerseits und primären aromatischen Aminen andererseits erhältlichen Condensationsproducte in alkoholischer Lösung mit einem Halogenalkyl unter Zusatz von Alkali erhitzt und die erhaltenen spritlöslichen Farbstoffe durch Behandeln mit concentrirter monohydratischer oder schwachrauchender Schwefelsäure in Sulfosäuren überführt.

2. Als besondere Ausführungsform des unter Anspruch 1. geschützten Verfahrens die Anwendung des Condensationsproductes aus Fluoresceinchlorid und o-Toluidin.

**Farbstoffe aus der Reihe der Phtalsäure-Rhodamine derselben Farbwerke (D.R.P. No. 80 153).**

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung neuer Derivate aus der Gruppe der Phtaleine, darin bestehend, dass man primäre aromatische Basen auf alkylirte m-Amidophenolphthaleine oder deren salzsaure Salze mit oder ohne Zusatz von Phosphoroxychlorid einwirken lässt.

2. Ausführung des unter 1. bezeichneten Verfahrens unter Anwendung von Anilin, o- und p-Toluidin einerseits und des freien oder salzsauren symmetrischen Diäthyl-m-amidophenolphthaleins und Tetraäthyl-m-amidophenolphthaleins andererseits.

**Schwarze Diazofarbstoffe aus Dioxynaphtalinsulfosäure der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 79 644).**

*Patentanspruch:* Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung schwarzer Diazofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der im Hauptpat. No. 59 161 verwendeten Chromotropsäure des Pat. No. 67 563 die Dioxynaphtalinsulfosäure des Pat. No. 67 829 verwendet und entweder dieselbe anstatt mit den in der Patentschrift Nr. 73 170 genannten Diazoverbindungen hier mit 2 Mol. der Diazoverbindungen aus  $\beta_1$ -Naphthylamin- $\beta_3$ -sulfosäure

bez.  $\beta$ -Naphthylamin-disulfosäure G combinirt oder 1 Mol. des Monoazofarbstoffs aus Dioxynaphtalinsulfosäure S und diazotirter  $\beta_1$ -Naphthylamin- $\beta_3$ -sulfosäure bez.  $\beta$ -Naphthylamin-disulfosäure G mit 1 Mol.  $\alpha$ -Diazonaphtalin oder auch 1 Mol. des Monoazofarbstoffs aus Dioxynaphtalinsulfosäure S und  $\alpha$ -Diazonaphtalin mit  $\beta_1$ -Naphthylamin- $\beta_3$ -sulfosäure bez.  $\beta$ -Naphthylamin-disulfosäure G vereinigt.

**Gelbe bis orange Farbstoffe der Acridinreihe derselben Farbwerke (D.R.P. No. 79 877, vierter Zusatz zum Pat. No. 65 985).**

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung gelber, basischer Farbstoffe der Diamidophenylacridin- (Chrysanilin-) Gruppe, darin bestehend, dass man an Stelle des im Haupt-Patente genannten m-Nitranilins hier mono- und dialkylirte aromatische m-Nitramine mit p-Toluidin in Gegenwart von Salzsäure und von Eisenchloriden verschmilzt.

2. Die besondere Ausführung des im 1. Patentanspruch gekennzeichneten Verfahrens mit folgenden m Nitraminen:

m-Nitromonomethylanilin,

m-Nitromonoäthylanilin,

m-Nitrodimeethylanilin,

m-Nitrodiäthylanilin,

p-Nitromonomethyl-o-toluidin  $\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 4$ ,

p Nitrodimeethyl-o-toluidin  $\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 4$ ,

o-Nitrodimeethyl-p-toluidin  $\text{CH}_3 : \text{NO}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4$ .

**Grüne Polyazofarbstoffe der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cp. in Elberfeld (D.R.P. No. 79 563).**

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen gemäss dem durch das Patent No. 58 306 geschützten Verfahren, darin bestehend, dass man 1 Mol. Tetrazodiphenylchlorid, Tetrazo-o-ditolylchlorid bez. Tetrazo-o-diphenoläther entweder mit 1 Mol. der aus  $\beta_1$ -Naphthol- $\beta_3$ - bez.  $\beta_4$ -monosulfosäure durch auf einander folgendes Äthyliren, Nitriren und Reduciren entstehenden  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphtholäther- $\beta$ -monosulfosäure bez.  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphtholäther- $\delta$ -monosulfosäure oder mit 2 Mol. einer bez. mit je 1 Mol. dieser beiden Amidonaphtholäthersulfosäuren combinirt und auf die so erhaltenen Zwischenproducte nach dem Weiterdiazotiren 2 Mol. der folgenden Dioxynaphtalinsulfosäuren einwirken lässt:

$\alpha_1 \alpha_4$ -Dioxynaphtalin- $\alpha$ -monosulfosäure S (erhältlich aus  $\alpha$ -Naphtholdisulfosäure S des Patentes No. 40 571 durch Verschmelzen mit Alkalien),

$\alpha_1 \alpha_4$ -Dioxynaphtalin- $\alpha$ -disulfosäure S (erhältlich aus der beim Weitersulfiren von  $\alpha$ -Naphtholdisulfosäure S entstehenden  $\alpha$ -Naphtholtrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien).

**Stickstoffhaltige Farbstoffe der Alizarinreihe derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 79 680).**

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Anthrachinonfarbstoffen, darin bestehend, dass man, anstatt nach dem Verfahren des Pat. No. 68 112 Ammoniak und Luft-sauerstoff auf Polyoxyanthrachinone einwirken zu lassen, Oxyanthrachinone, Oxyanthrachinolinchinone und deren Sulfosäuren, sowie die aus Dinitroanthrachinon und Schwefelsäure, Schwefelsesquioxid und dergleichen erhältlichen Farbstoffe bei Gegenwart von Ammoniak mit überschwefelsauren Salzen behandelt.

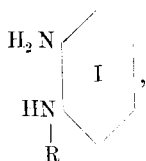
2. Die besonderen Ausführungsformen des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens unter Verwendung von Alizarinbordeaux, Alizarinpentacyanin, Alizarinhexacyanin, Hexaoxyanthrachinon (Patent No. 64 418), den Sulfosäuren dieser Körper, sowie von Alizarinblau.

**Beizenfärbende Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 79 768).**

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Farbstoffen, darin bestehend, dass man bei Gegenwart von Borsäure concentrirte oder rauchende Schwefelsäure einwirken lässt auf Di-o-nitroanthrachinon, seine Isomeren oder das rohe, durch energische Nitrirung von Anthrachinon oder Anthracen erhaltene Gemisch von Nitroanthrachinonen oder deren Sulfosäuren.

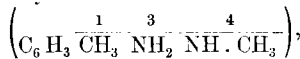
**Substituirte Phenanthrophenazine der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. (D.R.P. No. 79 570).**

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Darstellung am Azinstickstoff substituirt Phenanthrophenazine, darin bestehend, dass man Phenanthrenchinon mit Verbindungen von der allgemeinen Formel:

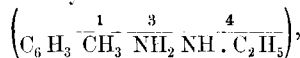


in welcher I eine Phenylgruppe oder ein Homologes derselben, R eine Alkyl- oder Phenylgruppe oder ein Homologes der letzteren bezeichnet, oder mit den Amidoderivaten dieser Verbindungen condensirt.

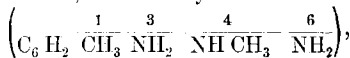
2. Die besondere Ausführungsform des in Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahrens, darin bestehend, dass man Phenanthrenchinon mit Monomethyl-o-toluyldiamin



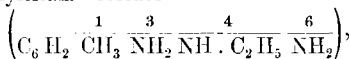
Monoäthyl-o-toluyldiamin



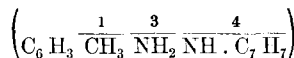
Monomethyl-o-phenyldiamin oder Monoäthyl-o-phenyldiamin, Monomethyltriamidotoluol



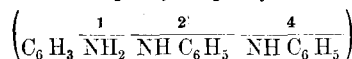
Monoäthyltriamidotoluol



o-Amidodiphenylamin, o-Amidoditolylamin, Tolylo-toluyldiamin



oder mit Amidodiphenyl-m-phenyldiamin



condensirt.

**Farbstoffe der Rosindulingruppe derselben Fabrik (D.R.P. No. 79 953).**

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Darstellung einer schwer löslichen Sulfosäure des Phenylrosindulins, darin bestehend, dass man in dem durch Patentanspruch 2. des Hauptpatentes geschützten Verfahren das o-Amidodiphenylamin durch die o-Amidodiphenylamin-p-sulfosäure ersetzt.

2. Verfahren zur Darstellung einer wasserlöslichen Sulfosäure des Phenylrosindulins, des Isoazocarmins I, darin bestehend, dass man die nach dem durch Patentanspruch 1. geschützten Verfahren dargestellte schwer lösliche Sulfosäure mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, bis eine Probe der Sulfurirungsmasse sich in der 50fachen Menge heissen Wassers löst.

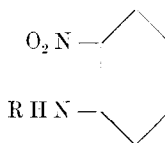
3. Verfahren zur Darstellung einer wasserlöslichen Sulfosäure des Phenylrosindulins, des Isoazocarmins II, darin bestehend, dass man in dem durch Anspruch 2. des Haupt-Patentes geschützten Verfahren das o-Amidodiphenylamin durch die o-Amidodiphenylamin-p-sulfosäure und das Oxynaphtochinonanil durch die Oxynaphtochinon-anilsulfosäure ersetzt.

**Farbstoffe der Rosindulingruppe derselben Bad. Fabrik (D.R.P. No. 79 954).**

**Patentanspruch:** Die specielle Ausführungsform des durch Anspruch 1. des Hauptpatentes geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man zur Darstellung des B<sub>2</sub>B<sub>3</sub>-p-Dimethyl-o-tolylrosindulins bez. des B<sub>2</sub>B<sub>3</sub>-p-Dimethyl- $\alpha$ -naphtylrosindulins bez. des B<sub>2</sub>B<sub>3</sub>-p-Dimethyl- $\beta$ -naphtylrosindulins das o-Amidodi-p-tolylamin (Tolyl-o-toluyldiamin) mit Oxynaphtochinon-o-toluid bez. Oxynaphtochinon- $\alpha$ -naphtalid bez. Oxynaphtochinon- $\beta$ -naphtalid condensirt.

**Am Azinstickstoff alkylirte Induline derselben Fabrik (D.R.P. No. 79 960).**

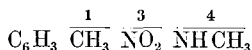
**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Darstellung am Azinstickstoff alkylirter Induline, darin bestehend, dass man an Stelle der im Pat. No. 77 226 verwendeten Amidoazoverbindungen des Monomethyl-p-toluidins hier solche durch die Atomgruppierung



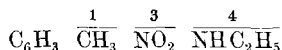
charakterisirte o-Nitroamidoverbindungen, in denen R einen Alkylrest bezeichnet, mit  $\alpha$ -Naphtylamin oder mit monoalkylirten  $\alpha$ -Naphtylaminen oder

mit Monophenyl- $\alpha$ -naphthylamin oder dessen Homologen verschmilzt.

2. Die besonderen Ausführungsformen des in Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahrens, darin bestehend, dass man zum Zwecke der Darstellung von  $\beta$ -Methyleurhodin,  $\alpha\beta$ -Dimethyleurhodin,  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -methyleurhodin,  $\beta$ -Äthyleurhodin,  $\alpha\beta$ -Diäthyleurhodin,  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -äthyleurhodin das Nitromethyltoluidin



mit  $\alpha$ -Naphthylamin, Monomethyl- $\alpha$ -naphthylamin oder mit Monophenyl- $\alpha$ -naphthylamin bez. das Nitroäthyltoluidin



mit  $\alpha$ -Naphthylamin oder mit Monoäthyl- $\alpha$ -naphthylamin oder mit Monophenyl- $\alpha$ -naphthylamin bei Temperaturen von 160 bis 180° verschmilzt, bis eine Probe eine Abnahme an dem in Äther mit gelber Farbe löslichen Nitrokörper nicht mehr erkennen lässt.

**Am Azinstickstoff alkylierte Induline und deren Sulfosäuren derselben Bad. Fabrik (D.R.P. No. 79972).**

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung von Homologen des im Patent No. 66361 beschriebenen Indulins  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_3$ , darin bestehend, dass man nach dem Verfahren des Pat. No. 71665, Anspruch 1. das Oxynaphtochinonanil statt mit Monomethyl-o-toluyldiamin hier mit Monoäthyl-o-toluyldiamin oder mit den entsprechenden monoalkylierten Derivaten des o-Phenylendiamins condensirt.

2. Verfahren zur Darstellung von Homologen der in Wasser schwer löslichen Sulfosäure des Indulins  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_3$ , darin bestehend, dass man nach dem Verfahren des Pat. No. 71665, Anspruch 2. die Oxynaphtochinonanilsulfosäure statt mit Monomethyl-o-toluyldiamin hier mit Monoäthyl-o-toluyldiamin oder mit den entsprechenden monoalkylierten Derivaten des o-Phenylendiamins condensirt.

3. Verfahren zur Darstellung von  $\beta$ -Äthyleurhodin sowie der niederen Homologen des  $\beta$ -Methyleurhodins und des  $\beta$ -Äthyleurhodins, darin bestehend, dass man nach Maassgabe des durch Anspruch 1. des Pat. No. 71665 geschützten Verfahrens statt des dort angewendeten Oxynaphtochinonanils hier das Oxynaphtochinonimid mit Monoäthyl-o-toluyldiamin oder mit Monomethyl- oder Monoäthyl-o-phenylendiamin condensirt.

**Blauer Farbstoff aus Gallaminblau von L. Durand, Huguenin & Cie. in Hünningen i. E. (D.R.P. No. 79839).**

*Patentansprüche:* 1. Darstellung eines zu Druckereizwecken geeigneten Leukokörpers nach dem durch Anspruch 1. des Pat. No. 77452 geschützten Verfahren durch Condensation der Schaeffer'schen  $\beta$ -Naphtolsulfosäure mit dem aus Gallaminsäure und salzsaurem Diäthylamidoazobenzol bez. salzsaurem Nitrosodiäthylanilin erhaltenen Gallocyaninfarbstoff bei Wasserbadtemperatur in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels.

2. Darstellung eines blauen Farbstoffs nach dem durch Anspruch 2. des Pat. No. 77452 geschützten Verfahren durch Oxydation des nach vorangehendem Patentanspruch erhaltenen Leukokörpers.

**Orange bis braun färbende alkylierte Farbstoffe der Acridingruppe von der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel (D.R.P. No. 79703).**

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung phosphinähnlicher Farbstoffe der Acridinreihe durch Behandlung der gelben Farbstoffe der Acridinreihe mit Alkylierungsmitteln.

2. Als besondere Ausführungsform des unter 1. gekennzeichneten Verfahrens die Überführung des Benzoflavins (Pat. No. 43714) und Acridingelbs (Pat. No. 52324) in Methyl- und Äthylsubstitutionsproducte.

**Indulinartige Farbstoffe mittels m-Dinitrobenzol oder Dinitrotoluol von Glenck & Co. in Hünningen i. Elsass (D.R.P. No. 79983).**

*Patentansprüche:* 1. Die Darstellung von indulinartigen spritlöslichen Farbstoffen durch Verschmelzen von m-Dinitrobenzol oder Dinitrotoluol mit den salzsauren Salzen aromatischer Monamine bez. mit einem Gemenge dieser Salze und der entsprechenden freien Basen.

2. Die Überführung der nach dem durch Anspruch 1. geschützten Verfahren hergestellten Farbstoffe in wasserlösliche Form durch Verschmelzen derselben mit p-Phenylendiamin oder durch Sulfiren.

**Polyazofarbstoffe, welche sich aus der  $\alpha_1\alpha_2$ -Naphtyldiamin- $\beta$ -sulfosäure ableiten, von Leopold Casella & Co. in Frankfurt a. M. (D.R.P. No. 79910).**

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung von Wolle und Baumwolle direct färbenden Polyazofarbstoffen, welche sich von  $\alpha_1\alpha_2$ -Naphtyldiamin- $\beta_3$ - (bez.  $\beta_4$ -) sulfosäure ableiten, darin bestehend, dass die  $\alpha_1\alpha_2$ -Amidoacetonaphtalid- $\beta$ -sulfosäure des Patentes No. 74177 diazotirt, mit einem Phenol oder Amin combinirt, das Product verseift, diazotirt und mit  $\gamma$ -Amidonaphtolsulfosäure combinirt wird.

2. Die Anwendungsformen des im Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass  $\alpha_1\alpha_2$ -Amidoacetonaphtalid- $\beta_3$ - (bez.  $\beta_4$ -) sulfosäure diazotirt, mit  $\beta$ -Naphtol,  $\alpha$ -Naphtol- $\alpha$ -monosulfosäure,  $\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphtalinsulfosäure,  $\alpha$ -Naphthylamin,  $\alpha_1\beta_3$ -Naphtylaminsulfosäure,  $\alpha_1\beta_4$ -Naphtylaminsulfosäure combinirt, dann verseift, diazotirt und wiederum combinirt wird mit einem bez. zwei Moleculen  $\gamma$ -Amidonaphtolsulfosäure.

**Baumwolle direct färbende Dis- und Trisazofarbstoffe unter Verwendung der  $\beta$ -Amidonaphtoldisulfosäure des Patents No. 53023 von derselben Fabrik (D.R.P. No. 80003).**

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von Baumwolle direct färbenden Dis- und Trisazofarbstoffen, darin bestehend, dass man die  $\beta$ -Amidonaphtoldisulfosäure des Pat. No. 53 023 in alkalischer Lösung zu folgenden Combinationen kuppelt:

- 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditoly mit 2 Mol. der genannten Säure,
- 1 Mol. der genannten Säure und 1 Molecül  $\gamma$ -Amidonaphtolsulfosäure (gemäss Patent No. 57 857),
- 1 Mol. der genannten Säure, welche Verbindung nach dem Weiterdiazotiren mit 2 Mol.  $\gamma$ -Amidonaphtolsulfosäure vereinigt wird (gemäss Pat. No. 67 104),
- 1 Mol.  $\gamma$ -Amidonaphtolsulfosäure (gemäss Pat. No. 57 857) oder 1 Mol.  $\alpha$ -Naphthylamin (gemäss Pat. No. 39 096),

welche Verbindungen nach dem Weiterdiazotiren mit 2 Molecülen der genannten Säure vereinigt werden.

**Monoazofarbstoffe mit der Bisulfitverbindung des Nitroso- $\beta$ -Naphthols von Dahl & Cp. (D.R.P. No. 79 583).**

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Darstellung brauner, beizenfärbender Monoazofarbstoffe durch Combination von Diazoverbindungen mit der Natriumbisulfitverbindung des Nitroso- $\beta$ -Naphthols.

2. Die besondere Ausführungsform des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens unter Verwendung der Diazoverbindungen des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamins.

**Blaue bis violette Wollfarbstoffe von Dahl & Cp. (D.R.P. No. 79 815).**

**Patentanspruch:** Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung blauer bis violetter Wollfarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle des im Hauptpat. angegebenen Verfahrens der Einwirkung von  $1\frac{1}{2}$  Mol. Nitrosodimethylanilin auf 1 Mol. der Sulfosäuren des  $\beta$ -Dinaphtyl-m-phenylendiamins in essigsaurer Lösung hier die Einwirkung in zwei getrennten Phasen vor sich gehen lässt, derart, dass durch Einwirkung von 1 Mol. salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf 1 Mol. Sulfosäure in schwach saurer Lösung erst ein Zwischenproduct gebildet und dieses Zwischenproduct in alkalischer Lösung durch Kochen mit einem weiteren halben Molecül Nitrosodimethylanilin in den Farbstoff übergeführt wird.

**Blaue bis violette Wollfarbstoffe von Dahl & Cp. (D.R.P. No. 79 858).**

**Patentanspruch:** Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung blauer bis violetter Wollfarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle des in dem Hauptpatent No. 77 227 angeführten Nitrosodimethylanilins hier nachstehende Amidoazoverbindungen bez. deren Sulfosäuren auf die Sulfosäuren des  $\beta$ -Dinaphtyl-m-phenylendiamins in schwach saurer, wässriger Lösung einwirken lässt: Amidoazobenzol, Dimethylamidoazobenzol, Diäthylamidoazobenzol, Phenylamidoazobenzol, Methylbenzylamidoazobenzol, Benzolazo- $\alpha$ -naphthylamin.

## Stärke, Zucker.

Jodstärke ist nach F. W. Küster (Lieb. Ann. 283, 360) keine chemische Verbindung, sondern eine Lösung von Jod in Stärke. Sog. gelöste Stärke ist eine Emulsion äusserst feiner, durch Wasseraufnahme verflüssigter Stärketropfen in überschüssigem Wasser.

**Zuckerrübenzünderung.** Versuche von F. Strohmmer und A. Stift (Österr. Zucker. 1894, 917) ergeben, dass man unter richtiger Anwendung von Kalisalzen bei gleichzeitiger Verwendung von Phosphorsäure und Stickstoff nicht nur normale, sondern sogar Rüben ausgezeichnete Qualität erzielen kann.

**Schnitzeluntersuchung.** A. Stift (Österr. Zucker. 1894, 921) untersuchte 3 Monate alte eingesäuerte Schnitzel; ein Theil der Probe wurde in einem verschlossenen Gefässe am kühlen Orte noch 7 Monate lang aufbewahrt und dann untersucht:

	3 Monate alt	10 Monate alt
Wasser . . . . .	89,45 Proc.	89,40 Proc.
Eiweiss nach Stutzer (N $\times$ 6,25) . . . . .	1,38	1,44
Nicht eiweissartige Stickstoffsubstanz (als Protein gerechnet) . . . . .	0,25	0,31
Rohfett . . . . .	0,32	0,30
Stickstofffreie Extractivstoffe . . . . .	3,35	3,26
Rohfaser . . . . .	3,96	3,98
Reinasche . . . . .	0,72	0,73
Sand . . . . .	0,57	0,58
	100,00	100,00
Rohrzucker . . . . .	0,00	0,00
Kupferreduc. Substanzen (als Invertzucker ger.) . . . . .	0,10	0,11
Milchsäure . . . . .	2,10	2,15

Zur Erhöhung der Leistungsfähigkeit stehender Verdampfapparate empfiehlt H. Claassen (Z. Zucker 1895, 1) das Einhängen von Holzstäben in die Heizrohre.

**Abscheidung aus einer osmosirten Melasse bestand nach A. Stift (Österr. Zucker. 1894. 934) aus**

Wasser	41,82 Proc.
Organische Substanz	33,38
In Salzsäure Unlösliches	0,61
Eisenoxyd und Thonerde	0,38
Kohlensaurer Kalk	22,22
Kohlensaure Magnesia	0,42
Schwefelsaurer Kalk	0,67
Phosphorsaurer Kalk	0,50.

Die organischen Stoffe enthielten, der hohen Rechtsdrehung entsprechend, wahrscheinlich Dextran.

Zur Bestimmung der Pentosen in Zuckerrüben und Schitzeln empfiehlt A. Stift (Österr. Zuck. 1894, Sonderabdr.) die Furfuroldestillation nach B. Tollens. Berechnet auf trockne sandfreie Proben wurden folgende Procentgehalte erhalten:

	Saure Schnitte			Frische Schnitte			Zuckerrüben					
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	IV	V	VI
Eiweiss . . . . .	14,37	11,66	15,08	10,71	9,26	10,47	4,02	5,22	5,30	4,54	4,83	4,93
Nichteiweissart. Stickstoffsubst. . . . .	3,09	0,79	1,64	0,00	0,80	0,00	6,45	6,10	5,80	4,26	5,01	4,83
Fett . . . . .	2,99	1,99	5,17	0,75	0,91	0,84	1,02	0,39	0,42	0,97	0,09	0,09
Rohrzucker . . . . .	0,00	0,00	0,00	6,42	6,86	4,17	65,04	63,48	65,52	69,48	69,46	69,75
Kupferred. Subst. als Invertzucker ger. . .	1,10	1,85	0,77	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Milchsäure . . . . .	21,46	26,09	17,92	5,78	11,31	11,30	—	—	—	—	—	—
Pentosane . . . . .	16,37	25,57	20,75	26,98	28,23	18,43	9,16	11,57	11,94	11,44	11,38	11,46
Andere stickstofffreie Extractivstoffe . . .	0,80	1,59	1,98	23,66	17,83	28,42	2,15	2,59	0,83	—	4,00	3,75
Rohfaser . . . . .	32,53	25,29	32,04	21,20	21,03	21,38	6,67	6,30	6,36	6,25	1,76	1,79
Reinasche . . . . .	7,29	5,17	4,65	4,50	3,77	4,99	5,49	4,35	3,83	3,38	3,47	3,40

#### Verschiedene Futtermittel ergaben:

Material	Furfuröl Proc.	Pentose = Furfuröl Proc. $\times \frac{2,69}{2}$	Pentosan = Furfuröl Proc. $\times \frac{1,84}{2}$	Gesamtmenge der stickstofffreien Extractivstoffe
Rapskuchen I	3,22	6,73	5,92	27,19 Proc.
" II	3,83	8,00	7,04	28,79 "
" III	4,01	8,38	7,38	29,14 "
" IV	4,42	8,86	7,80	31,59 "
Kleie I	8,04	16,80	14,79	61,34, darin Stärke 43,95 Proc.
" II	6,91	14,44	12,71	57,14, darin Stärke 43,01 Proc.
Wiesenheu	9,02	18,85	16,60	27,07 Proc.

Zur Bestimmung der Zuckerverluste während des Verdampfens und Verkochens empfehlen J. Felcman und F. Herles (Z. Zucker. B. 18, 16) folgendes Verfahren.

Der Zuckergehalt wird in bekannter Weise durch Polarisation ermittelt, während die Bestimmung des löslichen Antheiles der Asche d. i. der Alkalisalze in der Art ausgeführt wird, dass vom Dünnsaft 25 bis 30 g, vom Dicksaft 7 bis 10 g und von der Füllmasse 3 bis 5 g in einer Platinschale abgewogen werden. Die abgewogene Füllmasse wird ohne Weiteres, die Säfte nach entsprechender Einengung, mit reiner Schwefelsäure benetzt und auf übliche Weise verascht. Hierauf wird die Saftasche gewogen und mittels warmem Wasser in ein Becherglas gespült. Man fällt sodann mittels ammoniakalischem Ammonoxalat: Kieselsäure, Kalk, Eisen, Thonerde u. s. w., also den unlöslichen Antheil der Carbonatasche. Der Niederschlag wird auf ein kleines Papierfilter gebracht und mit heissem Wasser ausgewaschen, wobei die Alkalisulfate und Magnesiumsulfat in Lösung gehen. Das Filter sammt Niederschlag wird dann in dieselbe Platinschale gebracht, welche zur Veraschung diente, mit Schwefelsäure befeuchtet und verascht. Das Gewicht der so erhaltenen Asche, nach Verminderung um jenes der Filter-

asche von dem ursprünglichen Gewichte der Gesamtasche abgezogen, ergibt die Alkalisulfate. Dieselben werden auf den Saft umgerechnet und ermittelt, wie viel Zucker auf einen Theil dieser Sulfate entfällt; aus dem Vergleich der auf diese Weise erhaltenen Verhältnisszahlen im Dünnsaft und Dicksafte, sowie in der Füllmasse lässt sich der

Zuckerverlust während des Verdampfens, bez. Verkochens auf leicht verständliche, einfache arithmetische Weise berechnen.

Umfassende Versuche von F. Strohmer und A. Stift (Österr. Zuck. 1894, 938) ergeben aber, dass das Verfahren in Folge der Unzulänglichkeit der bestehenden analytischen Untersuchungsmethoden und zum Theil wegen der Schwierigkeit, richtige Durchschnittsproben in praktischen Betrieben zu erzielen, in den meisten Fällen zu unwahrscheinlichen Resultaten führt. Dasselbe gilt für das Verfahren Breton's, welches auf der Bestimmung des Kalis in den verschiedenen Fabriksproducten beruht, denn auch diese hat noch nicht jene Genauigkeit erreicht, wie sie für eine einwurfsfreie Berechnung nothwendig wäre, indem auch hier bei sorgfältigster Analysenausführung die unvermeidlichen Differenzen zu grosse sind.

#### Patentanmeldungen.

##### Klasse:

(R. A. 21. Febr. 1895.)

8. B. 15516. Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser mittels der Nitrosamine primär aromatischer Amidverbindungen. — Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 16. 12. 93.
12. H. 14567. Darstellung der Cyanide der Alkali- bez. Erdalkalimetalle. J. F. G. Hornig, Dresden A. 5. 4. 94.
- H. 15484. Darstellung von wasserlöslichem Aluminium-Ammoniumsulfat; Zus. z. P. 78 903. F. von Heyden Nachf., Radebeul b. Dresden. 13. 12. 94.
- N. 3260. Abscheidung von Deuteroalbumosen aus Gemischen. R. Neumeister & M. Matthes, Jena. 29. 8. 94.
22. A. 3967. Darstellung echter Wollfarbstoffe aus Dichlortolidin. — Actiengesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin S. O. 18. 7. 94.
- F. 7726. Darstellung eines Oxydationsproducts des Bromalizarins und eines Schwefelsäureäthers desselben; Zus. z. Pat. 60855. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 17. 8. 94.
75. B. 16626. Darstellung von Kaliumchlorat unter Anwendung von Zinkoxyd. — K. J. Bayer, Brunn. 12. 9. 94.
- N. 3321. Kaustisiren von Alkalicarbonaten. — H. Neuen-dorf, Berlin O. 17. 11. 94.

75. T. 4030. **Elektrolytischer Apparat.** — H. Thofehn, Paris, 11 rue Bosis. 3. 2. 94.

(R. A. 25. Febr. 1895.)

12. B. 16375. Darstellung von **Aceton**. — A. Bauschlicher, Zbirow. 11. 7. 94.  
— C. 5107. **Jodderivate** des Diphenylamins. — Al. Classen, Aachen. 26. 5. 94.  
— C. 5108. **Jodderivate** der **Oxytriphenylmethane**. — Al. Classen, Aachen. 26. 5. 94.  
— C. 5181. **Jodderivate** des **Phenolphthaleins**. — Al. Classen, Aachen. 26. 5. 94.  
— C. 5195. Darstellung des **Dijodcarbazols**. — Al. Classen, Aachen. 26. 5. 94.  
— C. 5200. **Jodderivate** des **Phenolphthaleins**. — Al. Classen, Aachen. 21. 7. 94.  
— C. 5389. Darstellung von **Pentanitrophenyläther**. Chemische Fabrik Griesheim, Frankfurt a. M. 11. 12. 94.  
— E. 4314. Darstellung von ungesättigten Säuren aus **Geranial**. — H. Erdmann & E. Erdmann, Halle a. S. 11. 9. 94.

(R. A. 4. März 1895.)

12. F. 7659. Darstellung alkyloxylierter **Isochinoline**. — P. Fritsch, Marburg i. H. 13. 7. 94.  
— F. 7830. Darstellung von **i-Chinolinderivaten**; Zus. z. Anm. F. 7659. — P. Fritsch, Marburg i. H. 8. 10. 94.  
— H. 14164. Trennung der **Tumenoile** und sulfonirten Harzöle in Sulfone und Sulfonsäuren. — O. Helmers, Hamburg. 13. 12. 93.  
— L. 8845. Darstellung von Verbindungen des **Caseins**. — A. Liebrecht, Wien und F. Röhm, Breslau. 5. 5. 94.  
22. B. 15491. Darstellung von **Sulfosäuren** aromatisch substituierter Rhodaminimide. — Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 7. 12. 93.  
40. R. 9279. Verarbeitung von **Blende**. — M. A. J. Roux & J. M. A. Desmazures, Paris. 19. 1. 95.  
18. B. 16397. **Ofen** zum Glühen und Schweißen von Eisen- oder Stahlbrammen. — Ch. J. Bagley & L. Roberts, Stockton-on-Tees. 17. 7. 94.

22. A. 4058. Darstellung indolinartiger **Farbstoffe**. — Actiengesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin S.O. 24. 9. 94.  
— C. 4154. Darstellung von **Polyazofarbstoffen** aus  $\gamma$ -Amidonaphtolsulfosäure; Z. z. Pat. 55648. — Leopold Casella & Co., Frankfurt a. M. 7. 6. 92.  
— C. 5182. Darstellung von primären **Disazofarbstoffen** aus  $\alpha, \alpha'$ -Amidonaphtol- $\beta, \beta'$ -disulfosäure (H); Z. z. Pat. 65651. — Leopold Casella & Co., Frankfurt a. M. 10. 7. 94.  
40. K. 12182. Darstellung von **Aluminium** aus Kryolith, Kohle und kohlensaurem Natrium im Schachtöfen. J. Knobloch, Homburg a. d. Efze. 18. 9. 94.  
75. H. 14159. **Elektrolyse** von Salzen unter Anwendung von Filterelektroden. — P. Léon Holin, Modane. 11. 12. 93.

(R. A. 28. Febr. 1895.)

10. S. 8112. Luftvertheilungs-Einrichtung für Bienenkorb-**Koksöfen**. — A. D. Shrewsbury, Charleston. 24. 7. 94.  
12. B. 16311. Herstellung fein zertheilter **Kohle**. — O. Brandenburg & Co., Berlin N. 23. 6. 94.  
— B. 16863. Darstellung von **Molybdänsäure**. — G. Boos, Grünau. 8. 11. 94.  
— C. 5034. Darstellung von **Borsäure** und Borax; Z. z. Pat. 71310. — Chemische Fabrik Bettenhausen, Marquart & Schulz, Bettenhausen-Kassel. 9. 4. 94.  
— K. 12001. Darstellung von Trichlormethylschwefelchlorid unter gleichzeitiger Gewinnung von **Schwefelchlorid**. — P. Klon, Stockholm. 8. 8. 94.  
22. F. 6880. Darstellung von **Disazofarbstoffen** aus Benzidin u. s. w. und der  $\alpha, \alpha'$ -Amidonaphtol- $\beta$ -monosulfosäure. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 19. 6. 93.  
— F. 7550. Darstellung von rothen bis violetten **Azinfarbstoffen**. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 10. 5. 94.  
40. F. 7906. **Briquetieren** von Erzen. — R. Fegan, Templecrone. 17. 11. 94.  
— M. 11053. **Elektrolytische** Nickelgewinnung aus eisenhaltigem Rohgut. — L. Münzing, Hannover. 14. 8. 94.

## Deutsche Gesellschaft für angewandte Chemie.

### Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

#### Bezirksverein Frankfurt a. M.

Sitzung vom 16. Februar 1895. Vorsitzender: Dr. H. Becker; Schriftführer: Dr. A. Isbert. Anwesend 31 Mitglieder und 2 Gäste.

Neu aufgenommen als ordentliche Mitglieder werden die Herren: Dr. Gust. von Brüning-Höchst; Dr. Eug. Lucius, Präsident des Aufsichtsrathes der Höchster Farbwerke, Frankfurt a. M.; Dr. Hoermann-Höchst; Dr. Stockmeyer-Frankfurt; Dr. K. Albrecht-Biebrich; Dr. Wilh. Fresenius-Wiesbaden; Prof. Dr. Elbs-Giessen; Commerzienrath Dr. W. Kalle-Biebrich; Prof. Dr. Laubenheimer-Höchst; Dr. Leo Gans-Frankfurt; Dr. Reisenegger-Höchst. Vorgeschlagen als ordentliches Mitglied wird Herr Dr. Giermann-Höchst.

Es folgen nunmehr seitens des Vorsitzenden einige Mittheilungen über die seitherige Thätigkeit der verschiedenen Commissionen betr. die Vorarbeiten zur Hauptversammlung, woraus sich noch einige Bemerkungen rein geschäftlicher Natur anschliessen.

Alsdann spricht Herr Director **Moldenhauer** über Goldpurpur und Rubinglas, welches letzteres durch die Leistungen einer unterrheinischen

Glashütte wiederum zu grosser Ehrung gelangt ist. Der Vortragende hob hervor, dass man schon im 16. Jahrhundert die rothfärbende Wirkung des feinvertheilten Goldes beobachtet hatte. Glauber erwähnt dann im 17. Jahrhundert die Entstehung einer schönen Purpurfarbe bei Behandlung einer Goldlösung mit Kieselsäure. Einige Zeit später spricht er sogar von der Herstellung dieser Farbe vermittels Zinnlösung. Ebenso war ihm auch die Rubinfärbung der Gläser durch den Goldpurpur bekannt. In grossem Maassstab wurde die Herstellung von Rubinglas jedoch erst etwas später ausgeführt und zwar durch Kunkel auf der Zechliner Glashütte der Pfaueninsel bei Potsdam. Kunkel suchte sein Verfahren streng geheim zu halten und brachte seine bis zu 12 k schweren Becher und Pokale aus Rubinglas zu grosser Berühmtheit. Sie kursirten allgemein unter dem Namen „Kunkelgläser“.

Als Erfinder des zinnhaltigen Goldpurpurs ist wohl der Hamburger Arzt Cassius zu betrachten, doch besitzen wir von demselben keinerlei Mittheilungen über seine Methode. Erst dessen Sohn gab einige sehr dürftige Andeutungen über den Gegenstand. Seitdem erfand man zahlreiche Recepte zur Herstellung des Purpurs. Heute sind jedoch nur noch zwei Methoden in Gebrauch: