

Prozentische Zahl der Proben mit einem Test von weniger als $21^{\circ}$	Untersuchungs-jahr	Prozentische Zahl der Proben mit einem zwischen $21$ und $26^{\circ}$ liegenden Teste	Untersuchungs-jahr
6,0	1886	95,4	1894
5,1	1888	95,1	1884
4,6	1892	95,0	1885
3,7	1894	94,7	1893
2,5	1885	94,5	1891
1,4	1888	94,3	1890
1,1	1890	93,0	1889
0,5	1884	88,6	1892
0,5	1887	87,9	1886
0,0	1889	86,9	1883
0,0	1891	83,8	1887
0,0	1893	80,0	1888

Übrigens befindet sich der Verf. doch wohl im Irrthum, wenn er meint, dass man bei den Klagen über die zunehmende Verschlechterung des Petroleums „weniger die Leuchtkraft als das in wohlfahrtspolizeilicher Hinsicht bedenkliche Sinken des Entflammungspunktes“ im Auge habe. Die Klagen des consumirenden Publikums beziehen sich natürlich niemals auf den letzteren Punkt, sondern fast stets auf mangelnde Leuchtkraft. Diese Klagen haben aber, wie jedem Fachmann bekannt sein muss, im Laufe des letzten Jahrzehnts keine Vermehrung, sondern eine wesentliche Verminderung erfahren.

Wenn aber Kohlmann den Vorschlag macht, „den deutschen Test von  $21^{\circ}$  auf den in Österreich gültigen von  $37,5^{\circ}$  zu erhöhen“, so wird man loyaler Weise annehmen müssen, dass er sich der Tragweite einer solchen Maassregel gar nicht bewusst ist. Augenblicklich ist mir nicht gegenwärtig, was es mit dem in Österreich gültigen Test von  $37,5^{\circ}$  für eine Bewandtniss hat, d. h. welcher Apparat hierbei zu Grunde gelegt ist — darauf kommt ja natürlich Alles an —, aber wenn man in Deutschland die gesetzliche Forderung stellen wollte, dass das Petroleum in Zukunft bei der Prüfung auf dem amtlichen Abel'schen Apparat einen Entflammungspunkt von mindestens  $37,5^{\circ}$  zeigen solle, so würde eine wesentliche Vertheuerung unseres wichtigsten Beleuchtungsmittels nothwendig eintreten müssen, denn es ist völlig unmöglich, zu dem jetzigen Preise ein brauchbares amerikanisches Petroleum zu liefern, das diesen Entflammungspunkt besitzt.

Ob bezüglich des russischen oder österreichischen Petroleums diese Verhältnisse günstiger liegen, ist ziemlich gleichgültig, da einstweilen Amerika den Preis bestimmt, während Russland und Österreich über niedrige Preise jammern.

## Elektrochemie.

Gewinnung von Metallen auf elektrolytischem Wege. Nach Th. T. Oliver (D.R.P. No. 82611) soll das Erz in der Schmelzkammer 1 (Fig. 221 bis 224) durch den zwischen den Polen 2 und 3 übertretenden Lichtbogen geschmolzen werden. Die Schmelzkammer ist mit Abzug 4, Beschickungsöffnung 5 und Abstich 6 versehen. Zur Regelung der Stromstärke ist ein Widerstandskasten vorgesehen. Die geschmolzene Masse

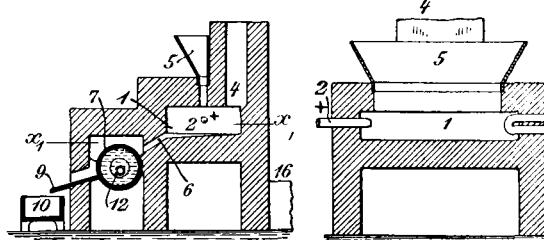


Fig. 221.

Fig. 223.

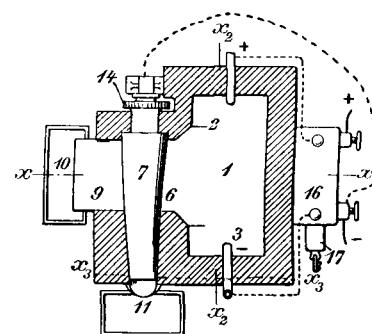


Fig. 222.

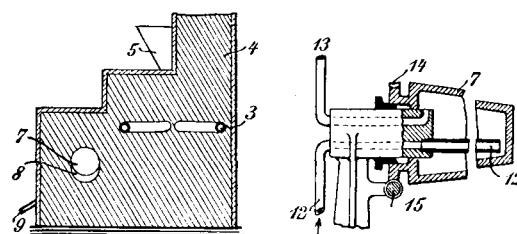


Fig. 224.

Fig. 225.

fliest auf den Metallkörper 7. Soll dieser zum Auffangen von elektrolytisch auf ihn niedergeschlagenem Silber oder Gold dienen, so wird er aus Aluminiumbronze hergestellt (95 Proc. Kupfer und 5 Proc. Aluminium); für andere Metalle wird er aus Aluminium-stahl hergestellt (95 Proc. Stahl und 5 Proc. Aluminium).

Damit der Apparat ununterbrochen arbeiten kann, wird der Körper 7 als Trommel ausgebildet, der sich von einem Ende nach dem anderen verjüngt, so dass er bestrebt ist, die Rückstände zu seinem schmaleren Ende hinzuführen, wo dieselben durch eine

darunter befindliche Öffnung 8 in der anstossenden Wandung des Gehäuses entfernt werden. Während der Apparat arbeitet, kann der Trommel oder dem Cylinder, z. B. durch ein auf der Trommelwelle sitzendes Schraubengetriebe 14 und eine endlose Schraube 15, eine ununterbrochene Drehbewegung ertheilt werden.

Das Metall kann von der Trommel mittels eines Schabers 9 entfernt werden, worauf es in einen Behälter 10 gelangt, während die Rückstände an dem schmaleren Ende der Trommel durch die Auslassöffnung 8 einem Behälter 11 zugeführt werden. Während des Arbeitsganges ist die Trommel 7 einer künstlichen Abkühlung zu unterwerfen, indem man einen Strom Wasser durch dieselbe hindurchführt. Hierzu verwendet man Rohre 12 und 13 (Fig. 225), die mit dem Innern der Trommel und einem in der Zeichnung nicht dargestellten Wasserbehälter in Verbindung stehen. In gleicher Weise kann die Elektrode 3 vor einem Überhitzen durch Zuführung von Wasser bewahrt werden. Die Elektrode wird zu diesem Zwecke hohl hergestellt.

Zur elektrolytischen Gewinnung von Aluminium verwenden F. A. Gooch und L. Waldo (D.R.P. No. 82355) eine Feuerung  $F$  (Fig. 226 u. 227) mit Feuerkiste  $f$  und der Öffnung  $f'$  in der Decke derselben zur Aufnahme eines kegelförmigen Schmelztiegels  $A$ . Von dem Kessel  $T$  kann Dampf durch ein Rohr  $H$  in durch den Hahn  $t$  regelbarer Menge entnommen werden.  $SS'$  sind die Klemmen für die Leitungen  $NP$ .

Die Schmelze  $B$  wird bei der Reduction von Chloraluminium durch Schmelzen in dem Tiegel  $A$  von Chloraluminium und dem Chlorid eines Alkalimetalls (zweckmäßig Natrium) oder eines Alkalierdmetalls mit Fluoraluminium und Fluornatrium hergestellt. Ein bequemer Weg, eine geeignete Schmelze zu erzeugen, ist, das Doppelchlorid von Aluminium und Natrium ( $2 \text{NaCl}_1, \text{Al}_2\text{Cl}_6$ ) mit Kryolith zusammenzubringen. Es empfiehlt sich, der Mischung einen weiteren Zusatz von Chlornatrium im Überschuss gegenüber der Menge beizugeben, die notwendig ist, um das Doppelchlorid zu bilden, z. B. 15 Th. Doppelchlorid von Aluminium und Natrium, 55 Th. Kryolith und 30 Th. Chlornatrium.

Die Anwendung von Kryolith oder der Fluoride von Aluminium und Natrium in der Schmelze geschieht, weil bei Eintreten der Elektrolyse das Aluminium schmilzt und zu Kugeln zusammenfließt, während, wenn die Schmelze nur die genannten Chloride

enthält, das Aluminium in Form von Pulver erhalten wird, welches noch weiter zu behandeln ist, um das marktfähige Aluminium zu gewinnen. Der Zweck des Zusatzes von Chlornatrium im Überschuss zu der Schmelze ist, dieselbe flüssiger zu machen; auch dient dieselbe zum Verdünnen des Kryoliths. Für Chlornatrium oder einen Theil desselben kann man einen gewissen Anteil von Chloralkali oder eines anderen Chloralkalimetalle anwenden, z. B.

Kryolith . . . . .	55 Th.
Chloraluminium . . . .	12 -
Chlornatrium . . . .	19 -
Chlorkalium . . . .	14 -

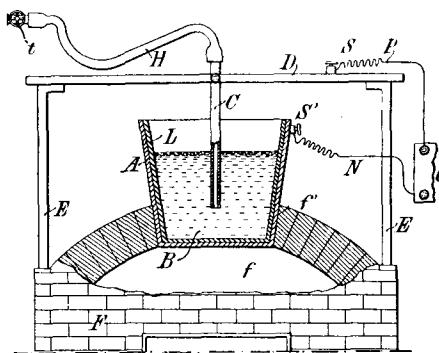


Fig. 226.

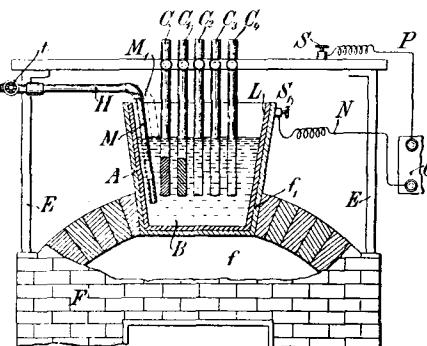


Fig. 227.

Der zur Anordnung kommende Schmelztiegel  $A$  besteht aus einem Eisenkessel, welcher mit verdichteter Kohle ausgelegt ist. Dieser Kohlebelag  $L$  dient als Kathode, indem das Eisen des Kessels durch die Leiter  $N$  mit dem negativen Pol der Elektricitätsquelle  $O$  verbunden wird. Die Anode  $C$  ist ein Kohlerohr, welches theilweise in das Bad  $B$  eintaucht. Diese Anode  $C$  wird an eine Eisenstange  $D$  aufgehängt, die über dem Schmelztiegel von hölzernen Trägern  $E$  gehalten wird. Der Stange  $D$  ist durch die Leitung  $P$  mit dem positiven Pol der Elektricitätsquelle verbunden. Durch das Anodenrohr tritt auch der Wasserdampf in die Schmelze ein. Unter Umständen kann auch eine Anzahl getrennter Kohlen  $C$  die

Anode bilden, die an die Stange *D* aufgehängt sind. An Stelle einer Kohleanode kann auch eine Anode aus einem anderen Stoff, wie Platin, angewendet werden. Die Feuerung *F* bringt die eingebrachten Stoffe zum Schmelzen und erhält sie auf matter Rothglut. Indessen kann man die Stoffe auch in einem getrennten Apparate schmelzen und dieselben geschmolzen in den Behälter bringen, wobei für die Aufrechterhaltung der Schmelze zu sorgen ist.

Wenn der elektrische Strom durch die Schmelze geht, so wird Aluminium an der Kathode niedergeschlagen und die Halogene (besonders Chlor) werden an der Anode freigesetzt. Um diese Gase zu beseitigen, wird der Schmelze Wasserdampf zugeleitet. Es wird zweckmässig eine der Länge nach durchbohrte Kohlestange *C* als Anode angewendet und der Dampf wird durch dieselbe wie durch ein Rohr streichen gelassen, indem dasselbe mit dem Dampfrohr *H* in Verbindung gebracht wird. Der Dampf kann auch durch ein besonderes Rohr *M* (Fig. 227) zugeleitet werden. Wo die Zuführung des Dampfes an der Oberfläche der Schmelze erfolgt, kann er durch das Rohr *M'* geleitet werden, in welchem Falle das Rohr *M* fortfallen kann. Es kann das Dampfrohr auch ganz entbehrt und zerstäubtes Wasser auf die Oberfläche der Schmelze gerichtet werden, da dasselbe schnell verdampft.

Die Halogene, welche durch die Elektrolyse der Schmelze freigesetzt sind, verbinden sich mit dem Wasserstoffanteil des Dampfes und entweichen an der Anode in Form von Chlor- oder Fluorwasserstoffsäuren. Es hat sich angeblich bei der praktischen Ausführung des Verfahrens gezeigt, dass bei der Benutzung der vorgenannten Schmelzen an der Anode fast ausschliesslich Chlorwasserstoffsäure mit nur geringen Spuren Fluor oder Fluorverbindungen erzeugt wird. Hieraus folgt, dass das an der Kathode niedergeschlagene Aluminium hauptsächlich von dem Chloraluminium in der Schmelze herröhrt, so dass durch zeitweisen ausreichenden Zusatz von Chloraluminium ( $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ) zu der Schmelze man dieselbe soweit ergänzen kann, dass das Verfahren eine längere Zeit hindurch continuirlich durchgeführt werden kann. Ein Überschuss an Chloraluminium hat keine nachtheiligen Folgen, da er nach und nach aufgebraucht wird.

Bei dem Verfahren wird ein elektrischer Strom von niedriger elektromotorischer Kraft, gewöhnlich 4 bis 10 Volts, angewendet; die Voltzahl hängt indessen von der Grösse und Form der Elektroden, sowie von der

Zusammensetzung der Schmelze ab. Der elektrische Strom dient bei dem vorliegenden Verfahren ausschliesslich für den Zweck der Elektrolyse. Die Zuführung des Dampfes kann vor oder nach der Durchleitung des Stromes oder gleichzeitig damit erfolgen.

### Brennstoffe, Feuerungen.

Braunkohle von Mehadia, Südungarn, hat folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	44,61
Wasserstoff	3,57
Sauerstoff und Stickstoff	21,22
Wasser	18,63
Asche	11,97

Die Kohle neigt sehr zur Selbstentzündung schon in der Grube (Bergh. Zg. 1895, 288). — Leider fehlt die Angabe des Schwefelgehaltes. (Vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe 1895, S. 502.)

Raffination des kaukasischen Erdöles. Die Mineralölraffinerie zu Oravicza, Südungarn, verarbeitet seit 1886 nur kaukasisches Erdöl (Bergh. Zg. 1895, 287). Im ersten der beiden Hauptgebäude, aus einer grossen Mittelhalle und zwei parallel angeordneten Seitenhallen bestehend, stehen 18 Destillationskessel in Gruppen von 4 und 6 mit je einem Fassungsraum von 2 t sammt ihren Condensationsvorrichtungen. Die Feuerungen befinden sich im Mittelraume, die Kühler in den Seitenräumen, welche vom Mittelraume durch Scheidemauern getrennt sind. Die Destillationsproducte werden durch besondere Leitungen von den Condensationen nach einem Seitenraume des zweiten Hauptgebäudes übergeführt. In diesem sind die Abtheilungen für Ölreinigung, Filtration der schweren Mineralöle, sowie für die Fabrication von Schmieröl und Wagenfett. In 2 Seitenräumen desselben sind eine 16 pf. Dampfmaschine, 2 Luftcompressoren und 4 Pumpen aufgestellt. Ein Nebenlocal dient als Raum für Destillate, welche erst durch die Raffination in fertige Producte umgewandelt werden; es enthält 15 Behälter von je 3,3 t Inhalt. In der Raffinationsabtheilung des zweiten Hauptgebäudes stehen 4 Mischapparate von 4,5 t und 20 kleinere von 1,5 bis 2 t Inhalt; dieselben dienen zur Behandlung der Öle mit Schwefelsäure, Lauge und Wasser oder zur Raffination. Ausserdem befinden sich hier noch verschiedene Behälter und Pumpen. Die Abtheilungen für Filtration der schweren Mineralöle und für Erzeugung von verschiedenen Schmierölen enthalten 4 Filter von 14 verschiedenen eisernen Behältern. Die im Raffinations-

gebäude befindlichen 11 Pumpen stehen mit einem weitverzweigten Leitungsnetze in Verbindung und bewirken die Bewegung der Roh-, Halb- und Fertigproducte.

Durch die Destillation des Rohöls werden die Rohölkoblenwasserstoffe nach ihrem specifischen Gewichte getrennt in:

Petroleum von	0,820 bis 0,825 spec. G.,
Leuchtöl von	0,885
und Mineralschmire von	0,900 - 0,906 - - .

Die Raffination der Destillate besteht in einer Behandlung der Öle mit Schwefelsäure von 66° B., Sodalösung und Waschung mit Wasser. Die Fabrik verarbeitet jährlich 3500 bis 4000 t Rohöl und erzeugt daraus:

2800 bis 3200 t Petroleum von 0,825 spec. G.,
500 bis 600 t schwere Mineralöle von 0,885 bis
0,906 spec. G.

An Nebenproducten, durch die theilweise Verwerthung der schweren Mineralöle und Raffinationsabfälle erfolgt, erzeugt man jährlich:

120 t Maschinenöl,
100 t verschiedene Starrschmieren und
60 t verschiedene andere Producte.

Dazu werden verbraucht etwa 1000 t Steinkohlen, 130 t Schwefelsäure von 66° B., 8 t calcinirte Soda und 8 t Ätzkalk.

Erdölbrand zu Harburg beschreibt M. Albrecht (Dingl. 297, 17). Bei dem durch Blitzschlag veranlassten Brände verbrannten 6754 t Erdöl und 39500 Fässer. Es ergeben sich folgende Lehren:

1. Ein Erdwall um eiserne Erdölreservoire, der so gross ist, dass der freie Raum innerhalb des Wallen die Hälfte des Inhaltes sämtlicher Reservoire aufnehmen kann, ist ein vollkommener Schutz gegen die Ausbreitung des Brandes brennender Erdölreservoire nach aussen, da die Reservoire durch den Brand nicht bersten, sondern ihren Inhalt ruhig ausbrinnen lassen. Nur darf der Damm durch keinerlei Öffnungen unterbrochen sein.

2. Die Dächer von Erdölreservoiren dürfen nicht, wie dies der Billigkeit wegen jetzt fast allgemein geschieht, gewölbt und auf hölzernen Säulen ruhend construirt werden, sondern flach tellerförmig über eisernem Sprengwerk, so dass sie stets mit Wasser gefüllt gehalten werden können, um durch Kühlung die Gasentwicklung im Innern zu verhindern. Eine Wasserleitung soll auf das tellerförmige Dach führen zur Füllung desselben und um das Wasser im Falle des Brandes eines benachbarten Reservoirs ständig heraufleiten und an den Wandungen herabrieseln lassen zu können. Die Mannlochöffnungen sollen doppelten Wasserverschluss haben. Ein in der Mitte des Daches anzubringendes Gasabzugsrohr, welches mit 10 cm Durchmesser genügend weit ist, muss stets unter der Schutzaube mit Drahtgaze verschlossen sein.

3. Fässerstapel, Lager- und Abfüllschuppen sollten in genügender Entfernung von den Erdöl-

reservoiren stehen und die Schuppen mit freitragenden Wellblechdächern anstatt mit Holzdächern gedeckt sein.

Bei Einhaltung vorstehender Vorsichtsmaassregeln und sachgemässer Armierung der Reservoire mit Blitzableitern muss jegliche Gefahr einer Erdölreservoirniederlage für die Nachbarschaft als ausgeschlossen gelten.

Zur Untersuchung des Leuchterdöles ist nach R. Kissling (Chemzg. 1895, einges. Sonderabdr.) die Bestimmung der Lichtstärke nicht geeignet, da die Ergebnisse zu sehr von der Beschaffenheit des Dochtes und der Construction der Lampen abhängt. Er empfiehlt dagegen folgendes Verfahren der fractionirten Destillation.

Die ganze Dephlegmatoröhre D (Fig. 228) ist 450 mm lang, die Längen der einzelnen Theilstücke betragen von dem oberen Ende bis zur Abflussröhre (Mitte) 50 mm, von der Abflussröhre (Mitte) bis zur obersten Ausbauchung 37 mm, von der untersten Ausbauchung bis zur Einmündung der untersten Rückflussröhre 50 mm, von der untersten Rückflussröhre bis zum unteren Ende 90 mm. Die Grössenverhältnisse jeder der vier als Ellipsoide ausgebildeten Ausbauchungen sind: Grosse Axe 48 mm, kleine Axe 40 mm, die Abstände zwischen den einzelnen Ausbauchungen betragen etwa 7 mm. Der Durchmesser des oberen und unteren Theiles der Dephlegmationsröhre beträgt im Lichten 10 mm, derjenige der Abflussröhre 5 mm und derjenige der Rückflussröhre 3 mm. Der kurzhalsige, mit umgelegtem Rande verschene, kugelförmige Kolben K hat 100 mm Durchmesser, die Länge des Halses beträgt 40 mm. S ist eine halbkugelförmige eiserne Schale von 130 mm Durchmesser, die mittels zweier wagerecht abstehender Handgriffe auf einem Dreifuss ruht.

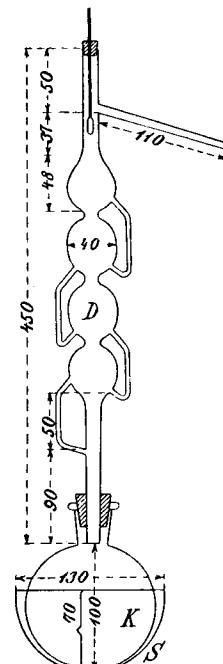


Fig. 228.

Nach Füllung des Kolbens mit 200 cc der Untersuchungsprobe setzt man mittels eines fehlerfreien Korkes die Dephlegmatoröhre gasdicht auf,bettet dann den Kolben in der Weise in das Sandbad, dass man etwa 1 cc besten Seesandes in die eiserne Schale schüttet, den Kolben auf diese dünn ausgebreitete Sandschicht stellt und hierauf den



Zwischenraum zwischen Kolben und Schale bis zum Rande der letzteren mit Seesand ausfüllt. Man führt nun das Thermometer so weit in die Dephlegmatoröhre ein, dass die Oberkante des Quecksilbergefäßes und die Unterkante der Abflussröhre in eine Ebene fallen, und verbindet letztere mit der 500 mm langen Kühlrohre. In den meisten Fällen genügt es, nur mit Luftkühlung zu arbeiten. Das Destillat fängt man in geeignete graduirten Cylindern auf. Zu dem Apparate gehört auch noch ein Blechcylinder von 450 mm Höhe und 120 mm Durchmesser, der mit einem 400 mm langen und etwa 8 mm breiten Längsschlitz versehen ist, so dass man ihn während der Destillation von oben auf die eiserne Schale setzen kann, so dass der Cylinder eine Ummantelung der Dephlegmatoröhre bildet. Derselbe ruht auf einem starken Drahtdreieck, das man nach dem Einsetzen des Kolbens in die eiserne Schale, bez. nach dem Einfüllen des Sandes auf letztere gelegt hatte. Der Blechcylinder kann mittels eines aus 2 Hälften bestehenden Deckels mit fortschreitender Erhöhung des Siedepunktes immer mehr zugedeckt werden, wodurch die im Innern des Mantels herrschende Temperatur allmählich gesteigert wird. Beide Deckelhälften sind zu diesem Zwecke mit einem dem Durchmesser der Thermometerröhre entsprechenden kurzen Schlitz versehen. Endlich hat es sich zur Erzielung eines möglichst gleichförmigen Verlaufes der Destillationen als zweckmäßig erwiesen, durch Einführung eines Thermometers in das Sandbad (so dass die Oberfläche des Sandes sich 10 mm über dem oberen Rande des Quecksilbergefäßes befindet) die zugeführte Wärmemenge direct, wenn auch in ziemlich unvollkommener Weise, zu messen. Es sei noch bemerkt, dass das Überstülpen des Blechmantels über das Dephlegmationsrohr stets dann erfolgte, wenn die Destillationstemperatur, d. h. also die Temperatur der sich bis zum Abflussrohr erhebenden Dämpfe, auf 205° gestiegen war. Natürlich musste kurz vorher die Erhitzung des Sandbades ermässigt werden. Sobald dann trotz grösstmöglicher Wärmezufuhr, d. h. trotz vollständiger Bespülung der Heizfläche der Eisenschale durch die Flamme, die Geschwindigkeit der Destillation sich verringert, wird mit dem Überschieben des Deckels begonnen. Noch sei bemerkt, dass der seitliche Schlitz des Blechmantels mit einem Streifen Asbestpappe überdeckt wird, zu welchem Ende einige Querriegel in geeigneter Weise angeordnet sind. Auch ist es zweckmäßig, auf den Deckel gegen Schluss noch eine dicke Asbestpapp scheibe zu legen.

Zu den Tabellen ist noch zu bemerken, dass beim Beginn der Destillation stets 2 Ablesungen der Temperatur vorgenommen worden sind, nämlich sowohl beim Ablaufen des ersten Tropfens aus dem Abflussrohr, als auch beim Ablaufen des ersten Tropfens aus dem Kühlrohr. Diese zweite Zahl ist die eingeklammerte. Die Zahlen der ersten Tabelle sollen Aufschluss darüber geben, in wie weit der an ein Prüfungsverfahren zu stellenden Forderung, dass es unter gleichen Bedingungen annähernd gleiche Ergebnisse

lieferne, Genüge geleistet wird. Die Geschwindigkeit der Destillation wurde möglichst so geregelt, dass man in der Minute 2 cc Destillat erhielt. Zur weiteren Controlirung des Verlaufes der Destillation ist, sofern die Menge des erhaltenen Destillats hinreichte, das specifische Gewicht der einzelnen Fractionen bestimmt worden.

### Hüttenwesen.

Atomgewicht von Zink bestimmten Th. W. Richards und E. F. Rogers (Z. anorg. 10, 1) zu 65,404, wenn O = 16, somit wenn O = 15,96, zu 65,24.

Bessemerbirne zum Schmelzen und Entkohlen von Roheisen von E. Weitze (D.R.P. No. 82997) ist dadurch gekennzeichnet, dass die von der Ebene des grössten Querschnittes aus symmetrische Birne an beiden Enden mit Öffnungen und Deckeln versehen ist, wovon der eine massiv ist, der andere die Winddüsenanordnung der Bessemerbirne enthält, so dass bei nach unten gekehrtem, massivem Deckel unter Windzuführung durch ein seitlich mündendes Rohr eingeschmolzen, bei nach unten gekehrtem Deckel mit Winddüse unter Windzuführung durch die letztere gefrischt und entkohlt werden kann.

Zur Herstellung von Bessemerflusseisen wird nach J. Longhaye (D.R.P. No. 82 737) Thomasroheisen in basisch ausgekleideter Birne in bekannter Weise entphosphort, darauf unter Zurückhaltung der Schlacke in eine sauer ausgemauerte Birne übergegossen und mit phosphorarmen Roheisensorten, wie Bessemerroheisen, Ferrosilicium, Ferromangan oder Spiegeleisen, gemischt, um dem Metallbad den zum Bessemerprocess erforderlichen Gehalt an Silicium, Mangan und Kohlenstoff zuzuführen. Diese Zusätze können ganz oder theilweise in kaltem oder in vorgewärmtem oder in flüssigem Zustand beigegeben werden, am besten erst nach dem Übergießen, doch kann das auch vorher oder während des Übergießens ganz oder theilweise geschehen. Die Mischung wird wie gewöhnlich weiter geblasen. Je nach der Qualität, welche das Endproduct haben soll, kann der Luftstrom vor der beendeten Entkohlung unterbrochen werden, oder diese wird vollständig durchgeführt. Im letzteren Fall wird das Metallbad durch Zusatz der beim Bessemerprocess üblichen Reductions- und Härtmittel auf die gewünschte Härte gebracht. Der fertige Stahl wird in bekannter Weise ausgegossen und in Formen gefüllt.

Wolfram und Kupfer enthaltende Aluminiumlegirung von R. J. Roman (D.R.P. No. 82 819) stellt angeblich eine leichte und absolut säurebeständige Legirung dar, welche die Festigung einer guten Phosphor- oder Manganbronze besitzt und sich ohne Schwierigkeit mechanisch verarbeiten, besonders walzen, schmieden, drücken, drehen, hobeln, feilen, giessen, treiben, stanzen, punzen, prägen und ziehen lässt.

Wolframsäure wird, unter Verwendung von Kryolith als Flussmittel, reducirt und dem Bade, sobald es ganz dünnflüssig geworden, soviel Aluminium zugefügt, dass eine 10 proc. Aluminiumverbindung entsteht. Gleichzeitig legirt man eine gegebene Menge Aluminium mit einer entsprechenden Menge elektrolytischen Kupfers und schmilzt die erhaltenen beiden Legirungen in solchem Verhältniss mit reinem Aluminium zusammen, dass die Schmelze nicht weniger als 94 bis 95 Proc. reines Aluminium enthält. Das Verhältniss von Kupfer zu Wolfram ist entsprechend den gewünschten mechanischen Eigenschaften der Legirung zu wechseln. Ist reine Wolframsäure und elektrolytisches Kupfer nicht zur Verfügung, so setzt man zweckmässig als Raffinirmittel Zinn und Antimon hinzu, welche, behufs leichterer Verschmelzung, mit einer geringen Menge Aluminium als Flussmittel versetzt werden können.

### Wasser und Eis.

**Wasserreinigung.** A. Proskowetz (Österr. Zucker. 1895, 12) schliesst aus den bekannten Arbeiten über die Oxydation organischer Stoffe im Boden, dass alle bisherigen Versuche, die Abwässer der Zuckarfabriken durch künstliche Lüftung zu reinigen, völlig verunglücken mussten und nur die Ackererde allein dasjenige Mittel sind, welche eine wirkliche Reinigung zu vollführen im Stande sind. (Vgl. F. Fischer: Das Wasser, seine Beschaffenheit, Untersuchung und Reinigung. 1891, S. 193.)

**Thätigkeit der Filteranlage des Wasserwerkes zu Bremen** bespricht Kurth (Arb. Gesundh. 11, 427) in Bezug auf den Bakteriengehalt des Wassers. Seine Ausführungen verdienen Beachtung und weitere Prüfung.

**Steriles Filter.** Die bekannte Herstellung eines Filters durch Anschlämmen feiner Filtermasse ist von F. H. Pott (D.R.P. No. 81 770) mit der Sterilisirung derartiger Filter durch heisses Wasser zu einem einzigen Verfahren vereinigt, indem man die

Filtermasse, am besten feinkörniges Kohlepulver, in heissem Wasser mittels Dampf verheilt und sterilisiert und hierauf gegen eine geeignete Filterfläche anschlämmt.

Für die hygienische Beurtheilung von Trink- und Nutzwasser stellte Prof. Flügge auf der Hauptversammlung des deutschen Vereins für öffentliche Gesundheitspflege folgende Schlusssätze auf:

1. Die bis jetzt übliche hygienische Begutachtung der Wässer lediglich auf Grund der chemischen, bakteriologischen und mikroskopischen Untersuchung eingesandter Proben ist fast in allen Fällen verwerthlich.

2. Die einmalige Prüfung eines Wassers auf seine hygienische Zulässigkeit als Trink- oder Brauchwasser muss vor allem durch Besichtigung und sachverständige Untersuchung der Entnahmestelle und der Betriebsanlage erfolgen. In manchen Fällen liefert diese Prüfung allein bereits eine Entscheidung. Meistens ist eine Ergänzung durch grobsinnliche Prüfung des Wassers sowie durch die Eisen- und Härtebestimmung wünschenswerth; selten ist eine weitergehende chemische, bakteriologische oder mikroskopische Untersuchung zur Sicherung der Resultate erforderlich. — Bei Neu-anlagen von centralen Grundwasserversorgungen muss man sich mit besonderer Sorgfalt von der Keimfreiheit des betreffenden Grundwassers vergewissern.

3. Zur fortlaufenden Controle von Wasserversorgungen, deren Anlage und Betrieb bekannt ist, eignet sich die bakteriologische, zuweilen auch die chemische Analyse einwandfrei entnommener Proben. Die hygienische Bedeutung auffälliger Resultate der Analyse ist meist nur aus einer wiederholten Besichtigung und Untersuchung der Versorgungsanlage zu entnehmen.

Es ist ja anerkennenswerth, dass endlich auch von medicinischer Seite die Bedeutung der bakteriologischen Wasseruntersuchung beschränkt wird. Die chemische Untersuchung ist aber doch wichtiger, als hier angegeben wird. (Vgl. d. Z. 1892, 572 und Heft 21.)

F.

### Unorganische Stoffe.

**Darstellung concentrirter Salpetersäure.** Nach H. A. Frasch (D.R.P. No. 82 573) besteht die Colonne *A* (Fig. 229 und 230) aus einer Anzahl Theilen *a*, die je mit einer zur Aufnahme des Bodens des nächst höheren Theiles dienenden Muffe *b* versehen sind und in der Mitte eine Öffnung *c* haben, die von einem nach unten gerichteten Flantsch umgeben ist. Unterhalb jeder Flantschöffnung jedes Colonnentheiles ist eine Platte *d* vorgesehen, an welche sich ein nach beiden Seiten der Platte vortretender Flantsch *e* anschliesst. Diese Platten

werden auf den nächst unteren Colonnentheilen durch Blöcke oder Halter getragen und sind zur Aufnahme des trocknenden Mittels bestimmt. Die Colonne ist mit einem Behälter *B* durch ein Rohr *f* verbunden, welches in ein Rohr *g* mündet, das mit dem Boden der Colonne einerseits und mit einer Heissgasschlange *h* andererseits verbunden ist. Die Colonne *A* ist mit dem Behälter *B* ausserdem durch ein Rohr *i* verbunden. Das die Salpetersäuredämpfe abführende Rohr *j* ist an den obersten Colonnentheil angegeschlossen. Der Behälter *C* enthält eine Rohrschlange *K*, der Schwefelsäure zugeführt wird, und dient zum Erhitzen der letzteren. Die Schlange *K* gibt ihren Inhalt an einen Syphon *l* ab, der nach dem obersten Colonnentheil offen ist. Der Schlange *K* kann die Schwefelsäure aus einem Behälter *m* oder in anderer geeigneter Weise zugeführt werden.



Fig. 230.

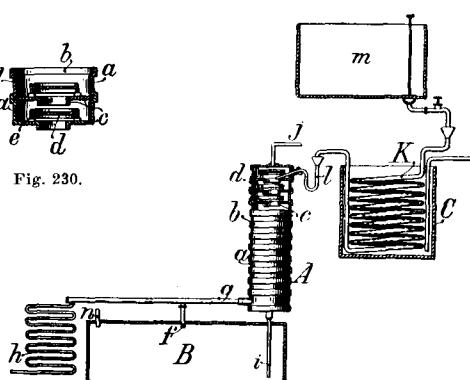


Fig. 229.

Der Behälter *B* wird mit Natriumnitrat und der erforderlichen Menge Schwefelsäure z. B. durch das Rohr *n* beschickt. Die Salpetersäuredämpfe, welche durch die erste Reaction entwickelt werden, ziehen durch das Rohr *f* ab und steigen in die Colonne *A* zusammen mit heissem Gas, welches kein freies Sauerstoffgas zu enthalten braucht bez. gegen Salpetersäuregase chemisch indifferent sein kann und aus der Schlange *h* in die Colonne gelangt, um letztere durch das Rohr *j* nach dem Condensator zu verlassen. Wenn sich schwache Dämpfe zu zeigen anfangen, so wird die Schwefelsäureschlange *K* erhitzt und Schwefelsäure durch diese der Colonne zugeführt. Die Menge der zugeführten Schwefelsäure wird nach Maassgabe der Stärke des die Colonne verlassenden Dampfes geregelt. Die Schwefelsäure verteilt sich über die Platten *d*, indem sie von den oberen Platten nach den unteren übertritt und in dieser Weise auf eine grosse Fläche ausgebreitet wird, so dass sie infolge dessen der Einwirkung der Salpetersäuredämpfe sehr

kräftig untersteht. Das heisse Gas wird eingeleitet, um die Colonne zu erhitzen und unnötige Condensation zu verhindern. Sie trägt auf diese Weise zur Beschleunigung der Destillation und zur Abführung der Dämpfe bei. Die Circulation wird mittels eines Dampfstrahles an dem Auslassende der Anlage geregelt.

Zur Darstellung von Alkalisuperoxyd sind nach E. de Haën (D.R.P. No. 82 982) bis jetzt salpetersaure Alkalien nicht benutzt worden, weil es noch nicht gelang, Schmelzgefässe herzustellen, welche der Einwirkung der Hitze und des gebildeten Alkalioxyds widerstehen. Zwar kann man die Zersetzung durch Zumischung von Kupferblech, Braунstein und anderen Metalloxyden fördern, jedoch ist das entstandene Alkalioxyd infolge seiner Mischung mit Metalloxyden (Ozonide) nicht zu dem technisch wichtigen Superoxyd oxydirbar. Angestellte Versuche zeigten noch, dass die Oxyde der Erdalkalien und des Magnesiums den Zweck erreichen lassen, indem sie die Zersetzung der Alkalinitrate befördern und die Oxydation zu Superoxyd nicht hindern. Sie bilden ein Aufnahmemittel für den geschmolzenen Salpeter und das daraus entstehende feuerflüssige Alkalioxyd, geben der zersetzenen Masse eine poröse, zur Oxydation geeignete Beschaffenheit und erlauben die Superoxydbildung durch Behandlung mit gereinigter Luft.

Die Alkalinitrate werden mit den hier technisch in Betracht kommenden Oxyden, Kalk oder Magnesia, gemischt, indem man auf 100 Th. Salpeter etwa 70 bis 90 Th. Magnesia bez. Kalk nimmt. In feuerfesten Gefässen steigender Hitze ausgesetzt, beginnt die Masse bei Dunkelrothglut nitrose Gase zu entwickeln, die schliesslich bei Rothglut allmählich durch Sauerstoff und Stickstoff verdrängt werden. Bei heller Rothglut ist die Zersetzung vollendet. Die erhaltene graue, poröse Masse wird bei einer zwischen 300 und 500° liegenden Temperatur mit trockener und kohlensäurefreier Luft behandelt, wobei das Alkalioxyd in Superoxyd übergeht. Trägt man nun die gepulverte Masse unter Rühren in kaltes Wasser ein, so erhält man nach Entfernung des unlöslichen Kalks oder der Magnesia eine Superoxydlösung, die direct zum Bleichen verwendet werden kann. Lässt man die Superoxydlösung mit dem Kalk- oder Magnesia-niederschlage unter beständigem Rühren zusammen, so setzt sie sich mit dem Kalk vollständig und mit der Magnesia unvollständig zu Alkalihydrat und Calcium- bez. Magnesiumsuperoxyd um. Es kann jedoch

auch die klare Superoxydlösung mit löslichen Calcium-, Strontium- oder Baryumsalzen oder deren Hydraten versetzt werden, wodurch die Erdalkalisuperoxydhydrate unlöslich ausfallen.

Zur Herstellung von Bleioxyd mischt G. Kassner (D.R.P. No. 82 985) Bleipulver mit den Orthoplumbaten der Erdalkalien und glüht das Gemisch mit oder ohne Zutritt der Luft. Oder man wendet geschmolzenes Blei an, gibt Erdalkiorthoplumbat in äquivalenter Menge oder im Überschuss hinzu und sorgt durch fleissiges Umrühren und Bewegung der Masse für eine innige Berührung der Stoffe, während man zur Rothglut erhitzt. Der Sauerstoff des Erdalkiorthoplumbats wird schnell an das metallische Blei abgetreten und dieses in Bleioxyd übergeführt:



Aus dieser Mischung von Bleioxyd mit Erdalkali kann man nun entweder das Bleioxyd durch Abschlämnen des Erdalkalis gewinnen, oder aber man kann die erhaltene Mischung oder einen Theil derselben zur Wiedergewinnung von Erdalkiorthoplumbat benutzen, indem man eine entsprechende Menge frisches Erdalkali hinzufügt und jetzt bei Luftzutritt glüht.

Zur Herstellung von Borax bringt man nach E. Dresel und J. Lennhoff (D.R.P. No. 83 084) in eine Lösung von Natriumchlorid oder Natriumsulfat 2 Äq. Borsäure und leitet trockenes Ammoniakgas in die Lösung ein. Es erfolgt Erwärmung und Lösung der Borsäure, welche mit dem Ammoniak zu Ammoniumbaborat sich verbindet, welches letztere das Natriumsalz in Borax und Ammoniumchlorid bez. Sulfat umsetzt. Bei Abkühlung krystallisiert zuerst der Borax aus, welcher auf geeignete Weise von der Lösung des Ammoniaksalzes getrennt wird. Durch stärkere Concentration der Lösung hat man es in der Hand, theilweise Ausscheidung von Borax bereits vor der Abkühlung zu erhalten. Da der gebildete Borax zersetzt auf dies gebildete Ammonsalz einwirken kann, wenn auch wegen seiner geringen Alkalinität diese Einwirkung nur langsam sich vollzieht, so ist es zur Sicherung völliger Abscheidung ratsam, mit Ammoniaküberschuss zu arbeiten.

Zum Aufschliessen sauerstoffhaltiger Chrom-, Mangan- und Zinnerze zweckt nach Deutsche Solvay-Werke (D.R.P. No. 82 980) der Kalkzusatz wesentlich die Kaustifizierung der Soda bez. die

Umwandlung derselben in Natriumoxyd, indem das Ferrochromit nur mit stark alkalischen Basen in zufriedenstellender Weise reagiert. Dieser Kalkzusatz hat in grossem Überschuss stattzufinden und führt zu einer grossen Masse unverwerthbaren Rückstandes, mit welchem alles in demselben enthaltene unzersetzte Erz und nicht in Chromat über geführtes Chromoxyd weggeworfen werden muss; außerdem finden Verluste an Chromat statt, indem sich die Auslaugung nicht bis zur völligen Erschöpfung treiben lässt, andererseits auch stets zur Bildung einer gewissen Menge schwer löslichen Calciumchromates führt, welches sich auch durch Behandlung mit kohlensaurem Alkali nicht völlig in Alkalichromat überführen lässt.

Die Umwandlung der Soda in ein bei weitem kräftiger alkalinisches Mittel kann man nun in weit vortheilhafterer Weise durch das eigenthümliche Verhalten des Eisenoxydes zu Alkalicarbonat erreichen. Erhitzt man nämlich solches, z. B. Soda, mit Eisenoxyd, so entsteht bekanntlich Natriumferrit  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , eine Verbindung von ähnlicher Alkalinität wie Natriumoxyd und zugleich lockerer Bindung. Röstet man ein Gemisch aus Chromeisenstein (Ferrochromit), Alkalicarbonat, z. B. Soda und Eisenoxyd, so tritt zunächst dieses in Reaction mit der Soda unter Bildung von Natriumferrit, worauf dieses infolge seiner kräftigen Alkalinität auf das Ferrochromit spaltend einwirkt und dabei selbst zerfällt, so dass sich Natriumchromit bildet unter Freiwerden des Oxydgehaltes des Natriumferrits, sowie des Eisenoxydulgehaltes des Ferrochromits. Das Natriumchromit sowie das Eisenoxydul oxydiren sich mit dem Sauerstoff der Luft bez. zu Natriumchromat und Eisenoxyd. Das Auslaugen der Röstmasse hinterlässt nunmehr einen Rückstand, der vorwiegend aus Eisenoxydhydrat und Eisenoxyd mit dem unzersetzten Erzrest besteht und leicht rein erhalten werden kann, indem man mit einem geringen Alkaliüberschuss röstet, wodurch die Bergarten (Thonerde, Kieselsäure, Silicate) in lösliche Form gebracht werden und in die Chromatlauge übergehen, aus welcher sie in bekannter Weise leicht entfernt sind. Der Rückstand kann also in den Betrieb zurückkehren, wodurch einerseits die lästige Ansammlung unverwerthbarer Rückstände vermieden bez. die Zuschlagskosten auf ein Kleinstes herabgemindert, andererseits Verluste an Erz und Chromat vermieden werden. Auch wird der im Chromeisenstein in Form von Oxydul vorhandene Eisengehalt verwerthbar, indem der sich ergebende Überschuss an Rückstand

vortheilhaft, z. B. zur Verhüttung (Bereitung von Chromstahl), als Farbe oder zur Leuchtgasreinigung Verwendung finden kann. Ein weiterer Vortheil des Ersatzes des Kalkes durch Eisenoxyd ergibt sich auch dadurch, dass das beim Kalkverfahren so häufig eintretende und zu beträchtlichem Erzverlust führende Zusammenschmelzen und Zusammenballen der Röstmasse vermieden wird.

Ebenso wie für sauerstoffhaltige Chromerze eignet sich das Verfahren auch zur Aufschliessung von sauerstoffhaltigen Manganerzen, wie Braunstein (Pyrolusit, Hausmannit, Psilomelum) u. a., sowie von dergleichen Zinnerzen, wie Zinnstein.

**Rauchschwaches voluminöses Jagdpulver.** Nach M. v. Förster (D.R.P. No. 83095) besitzen die bisher bekannten Nitropulver infolge möglichst vollständig ausgeführter Gelatinirung und der darauf folgenden Art der Fabrikation eine feste, gleichartige Structur und haben, soweit Blättchen oder Würfel in Betracht kommen, eine gerade, glatte Oberfläche. Werden die Blättchen oder Würfel in Patronen eingefüllt, so lagern sie sich dicht auf und neben einander, und es bleibt nur sehr wenig leerer Raum zwischen ihnen. Das Pulver nimmt demgemäß einen sehr kleinen Raum ein, was für den Gebrauch mehrfach Nachtheile und Gefahren hervorbringt.

Die jetzigen Jagdgewehre sind für das alte Schwarzpulver construit und eignen sich nicht für brisante, rauchlose Schiesspulver. Da die Gewehre jedoch theuer sind, so ist nicht darauf zu rechnen, dass sie in naher Zeit ausser Gebrauch gesetzt werden; es ist also laufend eine Gefahr vorhanden, dass Jagdgewehre durch den jetzt vielfach eintretenden Gebrauch von rauchlosen, brisanten Schiesspulvern zerstört werden und dem Schützen Gefahr bringen. Wenn nun solche Gefahr an sich schon vorhanden ist, so wird sie vermehrt dadurch, dass auch die Patronenhülsen für Schwarzpulver construit sind, einen grossen inneren Raum haben, um genügend viel Schwarzpulver in sich aufzunehmen zu können, und infolge der Construction der Gewehre auch beibehalten werden müssen. Kommen nun solche Patronenhülsen für Nitropulver zur Verwendung, so ist die Gefahr vorhanden, dass die Patronen aus Unvorsichtigkeit oder Unwissenheit überladen werden. Eine solche Überladung tritt stets dann ein, wenn der für Schwarzpulver bestimmte grosse Raum der Patrone vollständig mit oben erwähntem Nitropulver angefüllt wird, und ist die Gefahr um so grösser, je weniger voluminös das Nitropulver ist.

Um diesen Übelstand zu beseitigen, stellt man das Nitropulver von grösserem Volumen als bisher her. Füllt man mit diesem Pulver selbst den ganzen vorhandenen Pulverraum der Patrone aus, so wird doch nie ein zu grosses Gewicht an

Pulver und niemals eine zu grosse Brisanz desselben vorhanden sein, denn die Nitropulver haben eine um so grössere Gewalt, üben einen um so grösseren schädlichen Druck auf die Gewehrläufe aus, in je kleinerem Volumen ein gewisses Gewicht davon sich befindet.

So wird die Schiessbaumwolle erst dadurch ein so brisanter und mächtiger Sprengstoff, dass sie aus dem flockenförmigen Zustande heraus und in einen möglichst stark comprimierten hineingebracht wird. Das grössere Volumen vermindert also erheblich die Brisanz des Nitroschiesspulvers und wirkt außerdem sehr günstig auf die Gleichmässigkeit der Wirkung des Pulvers ein.

Um dem Pulver das gewünschte grosse Volumen zu ertheilen, kann man nach einer bekannten Methode verfahren, indem man die Nitrocellulose unvollständig gelatinirt, d. h. indem man hoch nitrierte und niedrig nitrierte Cellulose untereinander mengt und ein Lösungsmittel, z. B. Alkohol und Schwefeläther, in Anwendung bringt, welches nur die niedrig nitrierte Cellulose (Collodiumwolle) völlig auflöst, die hoch nitrierte Cellulose (Schiesswolle) jedoch nur insoweit, als sich niedrig nitrierte Cellulose in derselben befindet. Die hoch nitrierte Cellulose bleibt also zurück, und zwar grösstentheils in ihrer ursprünglichen Form, und gibt, unbefeuert von den weiteren Fabrikationsphasen, den Pulverblättchen die gewünschte, nicht homogene Structur und eine rauhe Oberfläche.

Bei dem neuen Verfahren soll nun die unvollständige Gelatinirung der Nitrocellulose nur zu dem Zweck vorgenommen werden, um den herzstellenden Pulverblättchen eine lockere Structur, eine rauhe Oberfläche zu geben und die schnelle und vollständigere Entfernung des Lösungsmittels zu ermöglichen; zur Erzielung des grösseren Volumens wird dagegen eine vollkommen neue Methode angewendet. Es wird nämlich den einzelnen Pulverblättchen eine gebogene, wellenförmige Gestalt gegeben, und dies bewirkt man im Wesentlichen dadurch, dass man die Blättchen verhältnissmäßig gross und dünn macht, so dass dieselben sich bei dem möglichst rasch durchzuführenden Trockenprocess leicht werfen und biegen können.

Man fertigt z. B. den Pulverbrei aus 20 Proc. Collodiumwolle und 80 Proc. hoch nitritierter Cellulose, knetet diese Masse mit einem Lösungsmittel der Collodiumwolle, bestehend aus 66 Th. Schwefeläther und 34 Th. Alkohol, walzt sie zu dünnen, etwa 0,1 mm starken Bändern aus, schneidet diese in im Verhältniss zu ihrer geringen Dicke grosse Blättchen von z. B.  $1,8 \times 1,8$  mm Grösse und trocknet dieselben möglichst rasch. Durch die unvollständige Gelati-

nirung entsteht an Stelle der bei früheren Pulvern vorhandenen glatten Oberfläche eine rauhe; ferner verflüchtigt sich durch dieselbe und durch die geringe Dicke der Blättchen bei scharfer Trocknung rasch und vollständig das Lösungsmittel, wodurch wiederum in Zusammenwirkung mit der verhältnismässig grossen Oberfläche wellenförmig gebogene Blättchen entstehen. Die so entstandenen Blättchen haben eine neue, eigenartige Gestalt, infolge deren sie sich nicht dicht an und auf einander lagern, sondern sich lose aufschichten und einen Raum einnehmen, der grösser oder wenigstens ebenso gross ist, wie eine Menge Schwarzpulver, die die gleich grosse Kraft in der Feuerwaffe ausübt.

Bei Herstellung von Sprengstoffen aus Salpeter und Harzen soll man nach M. Wagner (D.R.P. No. 82 542) das gepulverte Ammonnitrat nicht mit Lösungen von Harzen u. dgl. mischen. Er empfiehlt, dass man Ammonsalpeter und Harz entweder getrennt für sich pulverisiert und mischt oder aber, dass man beide Bestandtheile gemeinsam pulverisiert und dadurch Mischung und Zerkleinerung Hand in Hand gehen lässt. Das auf diese Weise erhaltene innige Gemenge von Ammonsalpeter und Harzen wird alsdann in geeigneten Heizvorrichtungen bis zum beginnenden Schmelzen des Harzes erhitzt. Die Harztheilchen haften hierbei an den sie umgebenden Theilen des Ammonsalpeters fest, können dieselben jedoch, da die Masse nicht vollständig in Fluss gerath, nicht allseitig umhüllen, sondern lassen, wie oben erwähnt, einen Theil der Oberfläche der Salpetertheilchen frei. Die Entzündung kann sich daher, wenn sie durch geeignete Mittel (Stichflammen) eingeleitet wird, schnell durch die ganze Masse fortpflanzen, und da infolge des stellenweisen Haftens der organischen Stoffe an den Nitrattheilchen für eine schnelle und wirksame Verbrennung der ersten Sorge getragen wird, so wird durch das durch letzteren Umstand plötzlich entwickelte grosse Gasvolumen eine so hohe Wirksamkeit erreicht, wie sie bis jetzt fast ausschliesslich bei nitritten Sprengstoffen beobachtet wurde. Das Zusammenfrieren der organischen Substanz mit dem Ammonsalpeter hat noch den Vortheil, dass eine Trennung beider Bestandtheile vermieden wird, welche dann leicht eintreten könnte, wenn man zum Füllen der Patronen mechanische Schüttvorrichtungen anwendet.

Sicherheitszünder für Zündschnuren. Nach M. Lemcke (D.R.P. No. 82 925)

bilden die Diazosulfosäuren des Benzols und Naphtalins, wie auch ihre Substitutionsproducte und die dinitrokresolsäuren Salze Körper, deren Zersetzungstemperaturen sehr niedrig liegen ( $50^{\circ}$  bis  $150^{\circ}$ ), eine Reihe von Stoffen, welche die Eigenschaft haben, bei ihrer Zersetzung ohne sichtbares Glühen zu verbrennen. Dieses Verhalten lässt diese Verbindungen zur wettersicheren Zündung von Knallsäten und Pulverzündschnuren äusserst geeignet erscheinen. Wie man bei jeder brennenden Zündschnur, die gut gearbeitet ist, beobachten kann, ist, sobald die Zersetzung der Pulverseele 3 bis 5 cm weit stattgefunden hat, jede Gefahr einer Zündung der Schlagwetter ausgeschlossen, da die Zersetzung der Pulverseele beim Weiterbrennen vollständig gefahrlos stattfindet, indem nämlich die anfangs hervorbrechende Stichflamme durch die bei der Verbrennung sich bildende Kohlenmasse unschädlich gemacht wird. Alle angeführten leicht entzündlichen Verbindungen haben nun die Eigenschaft, bei ihrer Zersetzung eine starke voluminöse Kohle zu hinterlassen, und es genügt schon eine geringe, mit der Pulverzündschnur verbundene Vorgabe dieser Körper, um ein Durchschlagen der Stichflamme der Pulverzündschnur vollständig zu vermeiden. Die bei der Verbrennung dieser Verbindungen sich bildende Kohlenmasse wirkt durch ihre Porosität genau so wie das Drahtgeflecht der Sicherheitslampe. Die oben angeführten, bei niederer Temperatur brennenden Körper sind aber nur dann im Stande, eine gewöhnliche Zündschnur zu entzünden, wenn der Pulverseelendurchmesser mindestens dreimal so stark ist wie derjenige der gebräuchlichen Schnuren. Um jedoch eine genaue Übertragung der Zündflamme auf die Pulverseele einer gewöhnlichen Schnur mit geringem Seelendurchmesser herbeizuführen, bedient man sich zweckmässig einer kleinen, aus 1 Th. chlorsaurem Kali und 3 Th. Zucker bestehenden Zündpille, welche zwischen Zündschnur und der flammenlos brennenden Masse eingeschaltet wird.

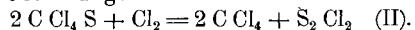
Darstellung von Trichlormethylschwefelchlorid unter gleichzeitiger Gewinnung von Schwefelchlorid. Nach P. Klason (D.R.P. No. 83 124) treten die bei der Darstellung von Tetrachlorkohlenstoff aus Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Chlorüberträgern sich bildenden isolirbaren Zwischenproducte in grösster Menge bei Anwendung von Jod auf und bestehen aus sogen. Kohlenschwefelchloriden, insbesondere aus Trichlormethylschwefelchlorid

(Perchlormethylmercaptan) [Berichte 1887, 2376]. Die zur Darstellung dieses Zwischenproductes erforderliche Chlormenge entspricht der Gleichung:

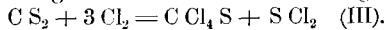


es tritt also die Hälfte des Schwefels von dem angewendeten Schwefelkohlenstoff in der Form von Schwefelchlorür aus. Da letzteres fast den gleichen Siedepunkt ( $138^\circ$ ) wie das dabei entstehende Trichlormethylschwefelchlorid ( $146^\circ$ ) besitzt, so ist eine Trennung beider durch Destillation nicht ausführbar. Man musste daher bei der bisherigen Darstellung des Trichlormethylschwefelchlorids auf die gleichzeitige Gewinnung des technisch werthvollen Chlorschwefels verzichten, indem man letzteren durch Wasserzusatz zerstörte und das zurückbleibende Trichlormethylschwefelchlorid mit Wasserdampf übertrieb.

Es ist ferner bekannt, dass bei fortgesetztem Chloriren in Gegenwart von Jod das Trichlormethylschwefelchlorid unmittelbar in Tetrachlorkohlenstoff übergeht, entsprechend der Gleichung:



Das vorliegende Verfahren beruht nun auf der Beobachtung, dass bei fernerem Einleiten von 1 Mol. Chlor in das erwähnte jodhaltige Reactionsgemisch von Trichlormethylschwefelchlorid und Schwefelchlorür zunächst letzteres in seine höhere und erheblich flüchtigere Chlorstufe, nämlich in das Schwefelchlorid,  $\text{S Cl}_2$ , übergeführt wird, ehe die Bildung des Tetrachlorkohlenstoffs eintritt. Hierdurch wird eine scharfe Trennung der Reactionsproducte durch Destillation und besonders durch fractionirte Destillation bei verminderter Druck, mithin also auch eine rationelle Ausgestaltung des bisherigen Verfahrens durch gleichzeitige Gewinnung von Chlorschwefel ermöglicht:



In ein cylindrisches Gefäss von verbleitem Eisen, welches von aussen und von innen gut gekühlt werden kann, gibt man 50 k Schwefelkohlenstoff, versetzt mit etwa 50 g Jod und leitet die der obigen Gleichung (III) entsprechende Menge trockenen Chlors ein. Während des Chloreinleitens wird durch einen Strom kalten Wassers oder Eiswassers das Reactionsgemisch so stark gekühlt, dass es sich über gewöhnliche Raumestemperatur nicht erwärmt. Das Chlor gas wird, gute Kühlung vorausgesetzt, quantitativ absorbirt. Als Reactionsproducte hat man nun Trichlormethylschwefelchlorid und Schwefelchlorid, die in oben angedeuteter Weise nach bekannten Methoden im Vacuum von einander getrennt werden. Das

Destillationsgefäß trägt zweckmässig eine gläserne Colonne. So lange nun Schwefelchlorid übergeht, was bei einem Druck von 100 mm bei etwa  $35^\circ$  stattfindet, sind die Dämpfe in der Colonne braun; schlägt die Farbe in hellgelb über, so beginnt das Trichlormethylschwefelchlorid zu destilliren. Man hat nun im Destillat das braune Schwefelchlorid mit den übergegangenen geringen Mengen Jod, im Rückstand nahezu reines Trichlormethylschwefelchlorid, das man nun durch weitere Destillation unter gewöhnlichem oder besser verminderter Druck (Siedepunkt  $90^\circ$  bei 100 mm) nochmals reinigen oder auch für manche Zwecke, so z. B. zur Darstellung von Thiophosgen, ohne Weiteres benutzen kann.

**Phosphorsäurebestimmung nach dem Molybdänverfahren.** H. Neubauer (Z. anorg. 10, 60) empfiehlt, den Tiegeldeckel mit einem dünnen Magnesiumoxydüberzug zu versehen, um die beim Glühen entweichende Phosphorsäure zurückzuhalten. Er empfiehlt folgende Arbeitsweise: Der gelbe Niederschlag wird in 100 cc 2,5 proc. Ammoniakflüssigkeit gelöst. Die Fällung geschieht mit der üblichen Magnesiamischung (55 g kryst. Magnesiumchlorid und 70 g Ammonchlorid auf 2 l  $2\frac{1}{2}$  proc. Ammoniak) langsam unter Umrühren (Zufügen von 10 cc Magnesiamischung), soll mindestens 1 Minute in Anspruch nehmen. Die Anwendung des Goochtiegels ist nicht ratsam.

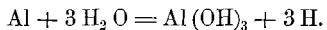
Will man die flüchtige  $\text{P}_2\text{O}_5$  direct mit dem MgO-Deckel bestimmen, so ist das Filter bei möglichst niedriger Temperatur zu verbrennen, bei Steigerung der Hitze, auch wenn der Niederschlag noch nicht völlig weiss ist, der Deckel aufzulegen, da sich schon bei mittlerer Glut etwas  $\text{P}_2\text{O}_5$  verflüchtigt. Das Glühen ist etwa 1 Stunde lang über einem starken Terquem- oder Teclubrenner fortzusetzen. Besonders bei grösseren Niederschlägen empfiehlt es sich, durch weiteres  $\frac{1}{2}$  stündiges Glühen sich von der Gewichtsconstanz des Niederschlags zu überzeugen. Der ganze Tiegel muss sich in voller Glut befinden und nicht bloss der untere Theil desselben, wie oft über einem schwachen Gebläse oder bei einem im Thondreieck befindlichen Tiegel. Ein leichter Tiegel verdient vor einem schweren den Vorzug.

Durch Anstellung eines dem wirklichen ganz analogen blinden Versuchs muss man sich auf das sorgsamste davon überzeugen, dass der mit MgO versehene Deckel nicht schon unter dem Einfluss des verbrennenden Gases allein an Gewicht zunimmt. An

Schwefelverbindungen reiches Gas ist zu verwerfen, statt dessen kann vortheilhaft Spiritus in einem geeigneten Brenner angewandt werden.

### Organische Verbindungen.

Amalgamirtes Aluminium empfehlen H. Wislicenus und L. Kaufmann (Ber. deutsch. 1895, 1323) als neutrales Reduktionsmittel:



Die Bereitung des Amalgams nimmt nur wenige Minuten in Anspruch. Entölte Aluminiumspähne werden mit Natronlauge bis zu starker Wasserstoffentwicklung angeätzet und einmal mit Wasser oberflächlich abgespült. Auf das angeätzte, noch schwach mit Natronlauge benetzte Metall lässt man nun eine etwa  $\frac{1}{2}$  proc. Sublimatlösung 1 bis 2 Minuten lang einwirken. Diese Behandlung wiederholt man in Kürze, um dadurch zunächst den nun auftretenden schwarzen Schlamm zu entfernen, spült dann gut und schnell nach einander mit Wasser, Alkohol und Äther ab und bewahrt, wenn nötig, die präparierte Masse unter leichtsiedendem Petroläther auf. Die letzten Spuren von Wasser haften sehr fest daran und diese können nach kurzer Zeit eine so heftige Reaction bewirken, dass der Petroläther in's Sieden gerathet.

Mit Alkohol reagirt das in seinem Verhalten gegen Wasser den Alkalimetallen ähnliche „activirte“ Aluminium absolut nicht, wohl aber schon mit geringsten Spuren in Alkohol enthaltenen Wassers. Der sogenannte absolute Alkohol gibt noch reichliche Wasserstoffentwicklung. Infolgedessen ist amalgamirtes Aluminium ein gutes Mittel zur vollständigen Entwässerung des Alkohols, wie Natrium für Äther. Aber auch wasserhaltiger Äther gibt das Wasser an das Amalgam ab.

Da nun die Wasserersetzung auch in fast absolutem Alkohol und Äther erhalten bleibt, ist somit eine bequeme neutrale Reduktionsmethode in alkoholischer und ätherischer Lösung gegeben. Wo irgend möglich, löst man die zu reducirende Substanz in Äther, sonst in Alkohol, gibt überschüssiges Amalgam hinein und lässt bei passender Temperatur unter Umrühren Wasser nach Bedarf zutropfen. Meist ist in kurzer Frist die Reduction beendet. Die absolut ätherische oder alkoholische Lösung des Reduktionsproductes lässt sich leicht von dem ausgeschiedenen Aluminiumhydrat, welches nur selten einen kleinen Theil der organischen Substanz zurückhält, abfiltriren oder

absaugen. Selbstverständlich lässt sich das ganze Verfahren auch auf andere indifferente organische Lösungsmittel oder Gemische von solchen übertragen. Diejenigen wenigstens, die Wasser auch nur in geringstem Grade lösen, lassen den Wasserstoff nicht einfach in molekularem Zustand durchstreichen. Dieser wird vielmehr seinen status nascens in der Reductionskraft äussern.

Die Vortheile des Verfahrens sind besonders bei der Hydrirung ungesättigter (speciell aromatischer) Kohlenstoffkerne, wie bei Resorcin, Phloroglucin, ferner bei der Reduction von Ketonen, Lactonen, Säuren der Zuckergruppe, Diazoverbindungen u. s. w. wesentlich. Natriumnitrit wird in kalter concentrirter wässriger Lösung hauptsächlich zu Hydroxylamin, theils bis zu Ammoniak reducirt.

Limonennitrosochloride untersuchte O. Wallach (Ber. deutsch. 1895, 1308).

Angosturaalkaloide, besonders Cusparin,  $C_{20}H_{10}NO_3$ , und seine Abkömmlinge untersuchte H. Beckurts (Arch. Pharm. 233, 410).

Vorkommen von Cytisin in verschiedenen Papilionaceen untersuchte P. C. Plugge (Arch. Pharm. 233, 430), — desgl. Matrin, das Alkaloid von Sophora angustifolia (das. S. 441).

*Opopanax.* Nach A. Baur (Arch. Pharm. 233, 240) besteht Burseraceen-Opopanax in der Hauptsache aus Gummi mit Verunreinigungen, Harz und ätherischem Öl. Das Harz lässt sich in folgende drei Verbindungen zerlegen:

1. das  $\alpha$ -Panax-Resen von der Formel  $C_{32}H_{54}O_4$ ,
2. das  $\beta$ -Panax-Resen von der Formel  $C_{32}H_{52}O_5$ ,
3. das Pana-Resinotannol:  $C_{34}H_{50}O_8$ .

Sagapen enthält nach M. Hohenadel (Arch. Pharm. 233, 259)

56,8 Proc.	ätherlösliches Harz,
23,3	- Gummi,
3,5	- Wasser,
10,6	- Verunreinigungen,
5,8	- ätherisches Öl.

Im Reinarz fanden sich etwa

15,7 Proc. gebundenes Umbelliferon,  
0,11 bis 0,15 Proc. freies Umbelliferon,  
40 Proc. Sagaresinotannol,  $C_{24}H_{28}O_5$ .

Im ätherischen Öl konnte man 9,7 Proc. Schwefel nachweisen. Das Harz ist ein Äther und zwar ein Umbelliferon-Sagaresinotannoläther.

Zur Darstellung von Vanillin will die Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) (D.R.P. No. 82 747) Verbindungen vom Typus des p-Benzolsulfoprotocatechualdehyds bez. deren Salze mit Natriumalkylaten behandeln. 8 g p-Benzolsulfoprotocatechualdehyd werden in 8 g trockenem Methylalkohol gelöst und mit 13,3 cc Natriummethylatlösung (von 10 Vol.-Proc.) 4 bis 5 Stunden auf etwa 130° erhitzt. Nach dem Abdunsten des Spiritus wird der Rückstand mit Natronlauge gekocht, sodann angesäuert und das entstandene Gemisch von Protocatechualdehyd und Vanillin mit Äther ausgezogen. Dieselben werden auf bekannte Weise getrennt. In derselben Weise können Protocatechualdehyd-m-äthyläther, sowie die anderen Homologen des Vanillins durch Einwirkung von Natriumalkylat auf die Verbindungen vom Typus des p-Benzolsulfoprotocatechualdehyds erhalten werden.

Für Darstellung von Vanilin empfiehlt W. Majert (D.R.P. No. 82 924) folgendes Verfahren:

Isoeugenolmandeläthersäure erhält man, indem man entweder 1 Mol. Eugenolnatrium auf 1 Mol. phenylchloressigsäures Natrium bez. Phenylchloressigsäurealkylester in wässriger oder alkoholischer Lösung einwirken lässt und die gebildete Säure umlagert bez. den Säureäther verseift und umlagert, oder indem man direct vom Isoeugenol ausgeht. 164 Th. Eugenol werden in eine Lösung von 80 Th. Natronhydrat in 95 proc. Alkohol eingetragen und hierzu 170,5 Th. Phenylchloressigsäure hinzugegeben und das Ganze unter Rückfluss 3 bis 5 Stunden im Wasserbade erhitzt. Schon nach kurzer Zeit erfolgt die Ausscheidung des schwerlöslichen Natriumsalzes der Eugenolmandeläthersäure und nach beendeter Einwirkung ist der Inhalt des Gefäßes zu einem Brei von Krystallen dieses Salzes erstarrt. Dieselben werden abgepresst und können durch nochmaliges Auskochen mit 85 proc. Spiritus, wodurch das Kochsalz vollständig entfernt wird, gereinigt werden. Das Salz ist in Alkohol fast unlöslich, in Wasser sehr schwer löslich. Die aus demselben als bald erstarrndes Öl abgeschiedene Säure krystallisiert aus Alkohol in kurzen farblosen Prismen vom F. P. 101 bis 102°.

Um die Eugenolmandeläthersäure aus dem Phenylchloressigsäureäthylester darzustellen, lässt man 164 Th. Eugenol in einer Lösung von 40 Th. Natriumhydroxyd in 95 proc. Alkohol auf 198,5 Th. Phenylchloressigsäureäthylester in 1600 Th. 95 proc. Alkohol bei Wasserbadtemperatur unter

Rückfluss 3 bis 5 Stunden einwirken. Die Abscheidung des Eugenolmandeläthersäureäthylesters erspart man, indem man nach dieser Zeit noch 40 Th. Natriumhydroxyd in 95 proc. Alkohol zugibt und noch eine Stunde erhitzt. Alsdann verfährt man wie oben weiter.

Behufs Überführung in die Isoeugenolverbindung erhitzt man 1 Th. eugenolmandeläthersaures Kalium mit 10 Th. 33 proc. wässriger Kalilauge 48 Stunden lang unter Umrühren und Druck auf 125°. Die durch Essigsäure abgeschiedene Isoeugenolmandeläthersäure zeigt ein von den übrigen Isoeugenolverbindungen abweichendes Verhalten, indem sie niedriger als die Eugenolmandeläthersäure, und zwar bei 91 bis 92° schmilzt.

Zur Darstellung von Isoeugenolmandeläthersäure als Isoeugenol ersetzt man in diesen Beispielen das Eugenol durch die gleiche Menge Isoeugenol und verfährt im Übrigen wie angegeben.

Isoeugenol- $\omega$ -paratolyläthersäure erhält man, indem man 1. Paracyanbenzylchlorid auf Eugenolnatrium einwirken lässt und das gebildete Paracyanbenzyleugenol zu der Eugenol- $\omega$ -paratolyläthersäure verseift und diese in die Isoverbindung verwandelt, oder 2.  $\omega$ -Chlorparatoluylsäureamid auf Eugenolnatrium einwirken lässt, das gebildete Eugenol- $\omega$ -paratolyläthersäureamid verseift und die Eugenoläthersäure zu der Isoverbindung umlagert, oder 3.  $\omega$ -chlorparatoluylsäures Natrium auf Eugenolnatrium einwirken lässt und die gebildete Eugenol- $\omega$ -paratolyläthersäure zu der Isosäure umlagert, 4. das Umlagern in die Isoverbindung schon beim Eugenol vornimmt und in den unter 1., 2. und 3. beschriebenen Verfahren das Eugenol durch Isoeugenol ersetzt.

164 Th. Eugenol werden zu einer Lösung von 40 Th. Natronhydrat in 400 Th. Alkohol zugesetzt; die Lösung vermischt man mit einer heißen Lösung von 151,5 Th. Paracyanbenzylchlorid in 300 Th. Alkohol und erhitzt 3 bis 5 Stunden rückfliessend auf dem Wasserbade. Der Alkohol wird zum grössten Theile abdestillirt und der Eugenolparacyanbenzyläther als ein bald erstarrndes Öl ausgefällt. Durch Waschen mit verdünnter Natronlauge und Umkrystallisieren aus Alkohol wird derselbe in derben Prismen vom F. P. 63 bis 64° erhalten. Der Isoeugenolparacyanbenzyläther zeigt den F. P. 97 bis 98°. Die Verseifung des Nitrils zu der entsprechenden Carbonsäure kann durch Erhitzen desselben mit der berechneten Menge verdünnter Alkalilauge erfolgen, zweckmässig stellt man jedoch das entsprechende Säureamid als leicht zu reinigendes Zwischen-

product dar. Man löst z. B. 279 Th. des Nitrils in 100 Th. 85 proc. Alkohol heiss auf, fügt hierzu eine Lösung von 40 Th. Natronhydrat in 85 proc. Alkohol und erhitzt das Gemisch etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde rückfliessend auf dem Wasserbad. Es scheidet sich das auch in Alkohol schwer lösliche Säureamid als weisse krystallinische Masse aus, welche man abpresst und trocknet. Das Amid zeigt einen F. P. von 178°, das Isoeugenol- $\omega$ -paratoluyläthersäureamid einen F. P. von 191 bis 192°. Zur weiteren Verseifung erhitzt man das Eugenol- $\omega$ -paratoluyläthersäureamid zweckmässig mit der berechneten Menge 10 proc. Natronlauge unter Druck 1 Stunde lang auf 140 bis 150°; es wird glatt in die Eugenol- $\omega$ -paratoluyläthersäure übergeführt. Die durch eine Mineralsäure aus ihrem Salz abgeschiedene freie Säure ist in Wasser schwer löslich und krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Prismen vom F.P. 141°.

Um die Säure in die Isoverbindung überzuführen, erhitzt man 1 Th. derselben mit 8 Th. 33 proc. Kalilösung 48 Stunden lang auf 100 bis 110°, oder besser noch unter Druck 4 Stunden lang auf 130°. Die Isoeugenol- $\omega$ -paratoluyläthersäure schmilzt bei 185° und krystallisiert aus Alkohol in Blättchen.

Zur Darstellung der Vanillinmandeläthersäure und Vanillin- $\omega$ -paratoluyläthersäure löst man 282 Th. Isoeugenolmandeläthersäure in 8000 Th. 0,7 proc. Kalilauge und lässt in die eiskalte Lösung unter fleissigem Umröhren eine Lösung von 110 Th. Kaliumpermanganat und 84 Th. 50 proc. Essigsäure in 2200 Th. Wasser einfließen. Die Permanganatlösung wird sofort entfärbt. Dann fällt man aus der vom gebildeten Braunstein abfiltrirten Lösung die Vanillinmandeläthersäure vermittels einer Mineralsäure aus. Die Säure krystallisiert als Alkohol in kurzen Prismen vom F. P. 81 bis 82°.

Statt in alkalischer Lösung kann man auch in saurer Lösung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydiren. Zu dem Zwecke suspendirt man 10 k pastenförmige, frisch aus ihrer Salzlösung ausgefällte Isoeugenolmandeläthersäure (auf 100 Proc. trocken berechnet) in 300 l Wasser und gibt 13 k Kaliumbichromat und 18 k 66 proc. Schwefelsäure hinzu und erhitzt unter Umröhren auf 90 bis 100°, bis die Chromsäure reducirt ist. Nach dem Erkalten filtrirt man von der Vanillinmandeläthersäure die Flüssigkeit ab und wäscht aus.

Vanillin- $\omega$ -paratoluyläthersäure erhält man, indem man in vorstehendem Beispiel die Isoeugenolmandeläthersäure durch eine äquivalente Menge Isoeugenol- $\omega$ -paratoluyläthersäure ersetzt. Wegen der grös-

seren Löslichkeit der Salze braucht man indessen auf 282 Th. Isoeugenol- $\omega$ -paratoluyläthersäure nur 2000 Th. 2 proc. Natronlauge anzuwenden. Vanillin- $\omega$ -paratoluyläthersäure schmilzt bei 195°. — Will man in saurer Lösung oxydiren, so verfährt man wie bei der Isoeugenolmandeläthersäure.

Zur Darstellung des Vanillins wurde 1 Th. Vanillinmandeläthersäure oder Vanillin- $\omega$ -paratoluyläthersäure in fein gepulvertem Zustande mit 5 Th. concentrirter Salzsäure unter Druck auf 80 bis 90° erhitzt. Nach 24 Stunden ist vollständige Spaltung eingetreten. Das Reactionsproduct wird mit Wasser ausgekocht, die Lösung vom Rückstand abfiltrirt und nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung erhält man das Vanillin in bekannter Weise.

### Farbstoffe.

Monoazofarbstoffe erhalten die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cö. (D.R.P. No. 82 626) mittels p-Amidobenzylamin.

*Patentanspruch:* Abänderung des durch Patent No. 70 678 geschützten Verfahrens zur Herstellung einfacher basischer säureechter Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der Diazoverbindung des dialkylierten p-Amidobenzylamins hier die Diazoverbindung des p-Amidobenzylamins auf Phenole, Amine, Diamine, Amidophenole, Amidophenoläther der Benzol- oder Naphthalinreihe einwirken lässt.

Grüne basische Farbstoffe der Triphenylmethanreihe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cö. (D.R.P. No. 82 634).

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von basischen grünen Farbstoffen der Triphenylmethanreihe, darin bestehend, dass man tetraalkylierte Diamidobenzhydrole mit primären Diaminen der Benzolreihe condensirt, bei denen eine zu einer Amidogruppe gehörige Parastellung frei ist, oder mit Säurederivaten derselben, bei denen eine Amidogruppe mit einem Säurerest beladen ist, hierauf die entstandenen Leukobasen mit Säureanhydriden oder Säurechloriden behandelt und diese Leukokörper, bei welchen beide Amidogruppen mit Säureresten beladen sind, der Oxydation unterwirft.

Disazofarbstoffe aus  $\beta_1\beta_2$ -Dioxynaphthalin- $\beta$ -sulfosäure derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 82 774).

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung walkechter und alkaliechter Disazofarbstoffe für Wolle aus  $\beta_1\beta_2$ -Dioxynaphthalin- $\beta_3$ -monosulfosäure, darin bestehend, dass man 2 Mol. derselben Diazoverbindung oder je 1 Mol. zweier verschiedener Diazoverbindungen mit 1 Mol. der obengenannten  $\beta_1\beta_2$ -Dioxynaphthalin- $\beta_3$ -monosulfosäure combinirt, wobei die aus Aminen, Amido-

phenolen, Amidophenoläthern, Amidoazoverbindungen der Benzol- oder Naphthalinreihe bez. die aus Sulfo- oder Carbonsäuren dieser Componenten darstellbaren Diazoproduncte zur Verwendung gelangen.

2. Die besonderen Ausführungsformen des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens unter Verwendung von 1 Mol.  $\beta_1\beta_2$ -Dioxynaphthalin- $\beta_3$ -monosulfosäure und

- a) 2 Mol. diazot. Anilin,
- b) 2 - - p-Nitranilin,
- c) 1 - - Anilin und
- 1 - - p-Amidosalicylsäure,
- d) 1 - - m-Amidobenzoësäure und
- 1 - - p-Toluidin,
- e) 1 - - p-Sulfanilsäure und
- 1 - - p-Nitranilin,
- f) 1 - -  $\alpha_1$ -Naphtylamin- $\alpha_2$ -monosulfosäure und
- 1 - -  $\alpha_1$ -Naphtylamin,
- g) 1 - -  $\beta_1$ -Naphtylamin- $\beta_3$ -monosulfosäure und
- 1 - -  $\beta$ -Naphtylamin,
- h) 1 - - p-Amidophenol und
- 1 - - Anilin,
- i) 1 - - o-Anisidin und
- 1 - -  $\beta_1$ -Naphtylamin- $\beta_4$ -monosulfosäure,
- k) 1 - - Amidoazobenzolmonosulfosäure und
- 1 - - m-Nitranilin bez.
- l) 1 - - p-Amidophenoldisulfosäure und
- 1 - - p-Nitranilin.

Blaue beizenfärrende Thiazinfarbstoffe derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 83 046).

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung blauer beizenfärrender Farbstoffe, darin bestehend, dass man die Nitrosoverbindungen secundärer und tertiärer aromatischer Amine bei Gegenwart von thioschwefelsäuren Salzen auf die  $\alpha_1\beta_1$ -Naphtochinon- $\alpha_2$ -sulfosäure einwirken lässt.

2. Die besonderen Ausführungsformen des nach Anspruch 1 geschützten Verfahrens unter Anwendung der Nitrosoverbindungen

- a) der Methylbenzyl-, Äthylbenzyl-, Monobenzylanilinsulfosäure, Dibenzylanilididisulfosäure und der Diphenylaminmonosulfosäure,
- b) des Dimethylanilins, Diäthylanilins, Monomethylanilins und Monomethyl-o-toluidins.

3. Überführung der nach dem durch Anspruch 2 b) geschützten Verfahren gewonnenen Producte in ihre Sulfosäuren durch Behandeln mit Sulfurungsmitteln.

Beizenfärrende Farbstoffe erhalten dieselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 83 055) aus Nitro- und Amidoanthrachinon-abkömmlingen.

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von beizenfärrenden Farbstoffen der Anthrachinonreihe, darin bestehend, dass man an Stelle von Mono- oder Dinitroanthrachinon im Verfahren des Hauptpatentes No. 79 768 und des Zusatzpatentes

No. 81 244 hier Nitroamido-, Nitrooxy-, Amido- oder Amidoxyanthrachinonderivate bei Gegenwart von Borsäure mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure auf Temperaturen von 150 bis 300° bis zur Vollendung der Farbstoffbildung erhitzt.

Beizenfärrende Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 83 085). Statt des reinen Di-o-nitroanthrachinons kann auch das rohe, durch energische Nitrirung von Anthrachinon oder Anthracen erhaltene Gemisch von Nitroanthrachinon verwendet werden.

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung von beizenfärrenden Farbstoffen der Anthracenreihe, darin bestehend, dass man bei dem Verfahren des Hauptpatentes No. 79 768 aromatische Amine zusetzt und demgemäß Di-o-nitroanthrachinon oder das rohe, durch Nitrirung von Anthrachinon oder Anthracen erhaltene Gemenge von Nitroanthrachinonen mit concentrirter Schwefelsäure, Schwefelsäuremonohydrat oder schwach rauchender Schwefelsäure unter Zusatz von Borsäure und aromatischen Amidokörpern auf Temperaturen von 120 bis 250° erhitzt.

2. Die speciellen Ausführungsformen des unter 1. beanspruchten Verfahrens unter Verwendung folgender Amine: Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin.

Küpenfarbstoff aus Anthrachryson der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 83 068). Die Verbindung soll in der Indigofärberei Verwendung finden, namentlich in Combination mit Indigo zur Erzeugung von dunklem Indigoblau. Die erzielten Färbungen sind licht-, luft-, walk- und säureecht.

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung eines braunschwarzen Küpenfarbstoffs, darin bestehend, dass man Anthrachryson mit Ammoniak erhitzt und das Reactionsproduct reducirt.

Disazofarbstoffe von L. Casella & C.p. (D.R.P. No. 83 011).

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus der  $\alpha_1\alpha_3$ -Amidonaphthol- $\beta_2\beta_4$ -disulfosäure des Patentes No. 75 432, darin bestehend, dass die Tetrazoderivate der p-Diamine mit 2 Mol. dieser Säure oder mit 1 Mol. derselben und 1 Mol. eines Amins oder Phenols verbunden werden.

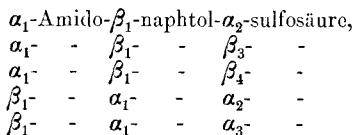
2. Die Ausführungsformen des im Anspr. 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass 1 Mol. der Tetrazoderivate von Benzidin oder Tolidin combinirt wird mit:

- a) 2 Mol.  $\alpha_1\alpha_3$ -Amidonaphthol- $\beta_2\beta_4$ -disulfosäure,
- b) 1 Mol.  $\alpha_1\alpha_3$ -Amidonaphthol- $\beta_2\beta_4$ -disulfosäure und 1 Mol.  $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphthol- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure, Amidonaphtholsulfosäure  $\gamma$ ,  $\alpha_1\alpha_2$ -Naphtolsulfosäure, Salicylsäure,  $\alpha$ -Naphtylamin, m-Phenyldiamin.

Grüne Beizenfarbstoffe von Dahl & Co. (D.R.P. No. 82 740).

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Darstellung von Beizenfarbstoffen, darin bestehend, dass man 1 Mol.  $\beta$ -Naphtochinon bez. dessen Sulfosäuren mit 1 Mol.  $\alpha$ -Amidonaphtholsulfosäure condensirt und dieses Condensationsproduct in alkalischer Lösung der Oxydation unterwirft.

2. Die besondere Ausführungsform des unter 1. beanspruchten Verfahrens unter Verwendung nachstehender Amidonaphtholsulfosäuren:



### Blaue basische Farbstoffe von Leonhardt & Cp. (D.R.P. No. 82921).

**Patentanspruch:** Ausführungsform des durch das Hauptpatent und durch die Zusatzpatente No. 75234, 75243 und 80737 geschützten Verfahrens, bestehend in dem Ersatz der Azofarbstoffe aus m-Amidokresol durch solche aus m-Alkylamidokresol und in dem Ersatz der aromatischen Diamine durch m-Amidokresol oder dessen Monoalkylderivate.

### Degl. (D.R.P. No. 82922).

**Patentanspruch:** Die Ausführung des durch die Patente No. 74918 und 82921 geschützten Verfahrens unter Anwendung von Nitrosomonooalkyl-m-amidokresolen.

### Farbstoffe aus substituierten Auraminen der Badischen Anilin- und Soda-fabrik (D.R.P. No. 82989).

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Darstellung gelber bis brauner phosphinähnlicher Farbstoffe durch Erhitzen der Chlorhydrate von m-Amidophenyl- oder m-Amidotolylauraminen mit oder ohne Gegenwart von Chlorzink auf Temperaturen von 170 bis 210°.

2. Die Abänderung des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man, anstatt von den daselbst genannten fertig gebildeten Auraminfarbstoffen auszugehen, deren Darstellung und Umwandlung in die phosphinähnlichen Farbstoffe zu einer Operation vereinigt.

3. Diejenige Ausführungsform des durch Anspruch 2 geschützten Verfahrens, nach welcher man Tetramethyl- oder -äthyldiamidobenzophenon mit salzaurem m-Phenyldiamin oder salzaurem m-Toluylendiamin auf 170 bis 210° erhitzt.

### Disazofarbstoffe erhält die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D.R.P. No. 82724) mittels $\beta_1\beta_4$ -Naphthylen-diamindisulfosäure.

**Patentanspruch:** Als weitere Ausführungsform des in Anspruch 1 des Patentes No. 80070 geschützten Verfahrens die Herstellung eines gemischten Tetrazofarbstoffes, darin bestehend, dass man das aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol.  $\beta_1\beta_4$ -Naphthylen-diamindisulfosäure entstehende Zwischenprodukt mit 1 Mol.  $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtho- $\alpha_2$ -monosulfosäure combinirt.

**Disazofarbstoffe** erhält dieselbe (D.R.P. No. 82966) aus Amidonaphtholdisulfosäure.

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Darstellung substantiver Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindung eines p-Diamins mit 2 Mol. der  $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtho- $\alpha_2\beta_1$ -disulfosäure combinirt.

2. Die speziellen Ausführungsformen des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindung des Benzidins, Tolidins, Dianisidins oder Diphenetidins mit 2 Mol. der  $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtho- $\alpha_2\beta_1$ -disulfosäure combinirt.

### Azofarbstoff aus Amidotolylbenzthiazol derselben Actiengesellschaft (D.R.P. No. 83089).

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung eines Baumwolle direct roth färbenden Azofarbstoffes, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Patentes No. 63951 bez. seinen Zutaten die dort angewendeten Thiobasen durch p-Amido-m-tolylbenzthiazol ersetzt.

### Farbstoff der Indulinreihe derselben Actiengesellschaft (D.R.P. No. 83101).

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung eines Farbstoffes der Indulinreihe, darin bestehend, dass man p-Phenyldiamin mit salzaurem p-Amidobenzol- $\alpha$ -azoamidonaphthalin verschmilzt.

### Trisazofarbstoff derselben Actiengesellschaft (D.R.P. No. 83216).

**Patentanspruch:** Neuerung in dem Verfahren des Patentes No. 72392, bestehend in dem Ersatz der dort genannten Sulfosäuren durch die Amidonaphtholdisulfosäure H.

### Polyazofarbstoffe erhält K. Oehler (D.R.P. No. 83015) aus Bismarckbraunsulfosäuren.

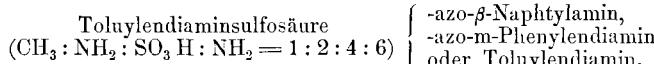
**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Darstellung brauner, Baumwolle direct färbender Polyazofarbstoffe, darin bestehend, dass 2 Mol. der aus der Toluylendiaminsulfosäure

$\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{SO}_3 \text{H} : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4 : 6$   
nach dem Patent No. 51662 dargestellten Bismarckbraunsulfosäure nach einander mit 1 Mol. diazotirter Diamido- $\beta$ -naphthalindisulfosäure und mit 2 Mol. einer aromatischen Diazosulfosäure gekuppelt werden.

2. Als besondere Ausführungsformen des unter 1. gekennzeichneten Verfahrens die Verwendung von diazotirter Sulfanilsäure, Naphthionsäure,  $\beta$ -Naphthylaminsulfosäure und Amidoazobenzolsulfosäure als aromatische Diazosulfosäure des allgemeinen Anspruchs.

### Azofarbstoffe erhält derselbe (D.R.P. No. 83043) aus Toluylendiaminsulfosäure.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung neuer brauner Azofarbstoffe durch Combination von Diazonaphthionsäure mit den gemischten Tetrazofarbstoffen:

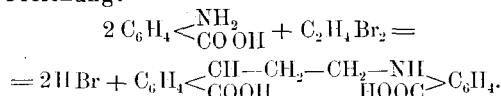


Dinaphthochinonoxyd von H. Wichelhaus (D.R.P. No. 83042).

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Herstellung von Di- $\beta$ -naphthochinonoxyd durch Erhitzen von  $\beta$ -Naphthochinon mit wässrigen Lösungen von Eisenoxydsalzen.

2. Überführung des nach Anspruch 1 erhaltenen Di- $\beta$ -naphthochinonoxys in lösliche Hydrate durch Kochen mit Wasser.

Darstellung von Indigo aus Äthylen-diantranilsäure nach J. Fränkel und K. Spiro (D.R.P. No. 83056). Man stellt die Äthylen-diantranilsäure dar durch Einwirkung von Äthylenbromid auf Anthranilsäure oder ihre Salze oder Ester, wobei man mit oder ohne Lösungsmittel arbeiten kann. Die Reaction verläuft noch folgender Gleichung:



Die Äthylen-diantranilsäure ist in Wasser fast unlöslich und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Nitrobenzol bei 231° unter Zersetzung.

Verschmilzt man 1 Th. Äthylen-diantranilsäure unter möglichstem Abschluss von Luft mit 2 bis 3 Th. Ätzalkali, so entsteht unter Aufschäumen eine gelbrothe Masse, die beim Auflösen in Wasser unter Blaufärbung Indigo abscheidet. Die Schmelze enthält einen Leukokörper, der sich in luftfreiem Wasser mit gelber Farbe löst und schon durch den Sauerstoff der Luft zu Indigo oxydiert wird. Durch Einleiten von Luft oder Zusatz von Oxydationsmitteln wird die Abscheidung des Indigo vervollständigt. An Stelle der Äthylen-diantranilsäure lassen sich natürlich auch ihre Salze oder Ester verwenden.

*Patentanspruch:* Darstellung von künstlichem Indigo durch Erhitzen von Äthylen-diantranilsäure bez. ihren Salzen oder Estern mit Ätzalkalien oder alkalischen Erden auf Temperaturen über 200°.

### Nahrungs- und Genussmittel.

Butteruntersuchung. E. Polenske (Arb. Gesundh. 11, 523) empfiehlt folgendes Verfahren. Auf einer empfindlichen Tarifwage werden in einem 250 cc fassenden, getrockneten Erlenmeyer-Kolben 25 g geschmolzenes, gut gemischtes, klares Butterfett abgewogen und mit 125 cc neutral reagirendem absoluten Alkohol (spec. G. 0,7963 bei 15° = 99,6 Vol.-Proc.) von 18° übergossen. Durch Erwärmten des Ganzen auf

etwa 50° wird bei leichten Schwenkungen des Kolbens schnell eine Lösung des Fettes herbeigeführt. Hierauf wird der mit einem Bleiringe beschwerte Kolben so tief in ein geräumiges Wasserbad von genau 18° gestellt, dass das Wasser den Kolbeninhalt um einige cm überragt. Nach Verlauf einer Stunde wird der anfangs lose, nach Ausgleich der Temperaturen fest verschlossene Kolben durch Rundschwenkungen im Wasserbad so stark bewegt, dass das Zerbrechen des gewöhnlich erstarrten Bodensatzes möglichst vermieden wird. Hierdurch scheidet sich aus der noch übersättigten alkoholischen Flüssigkeit das Fett in Flocken ab. Diese Kolbenschwenkungen werden in Zeiträumen von 3 Minuten etwa 10 mal wiederholt. Nachdem der Kolben im Ganzen 1½ Stunden der Temperatur von 18° ausgesetzt worden war, werden schnell durch ein getrocknetes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser 118 cc der alkoholischen Flüssigkeit mit der Vorsicht abfiltrirt, dass kein Wassertropfen in das Filter fällt. Weicht die Zimmertemperatur um mehrere Grade nach beiden Richtungen hin von derjenigen des Wasserbades ab, so stellt man den das Filtrat aufnehmenden Glascylinder in Wasser von 18°, ebenso stellt man dann den Kolben nach jedesmaliger Füllung des Filters wieder in das Wasserbad. Der ganze Rückstand wird geschmolzen und gut gemischt in ein flaches Schälchen übertragen. Nach Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade stellt dieser Rückstand, bei 100° 3 Stunden lang getrocknet, den festen Anteil des Butterfettes für unsere Zwecke dar.

Von den 118 cc des Filtrats werden sofort 10 cc in ein tarirtes Schälchen gebracht. Der Alkohol wird bei gelinder Wärme (auf dem Wassertrockenkasten) verdunstet, der Rückstand eine Stunde bei 100° getrocknet und gewogen. Das so erhaltene Gewicht des Rückstandes  $\times 11,8$  entspricht der Menge des flüssigen Anteils des Butterfettes. Von dem übrigen Filtrate wird der Alkohol aus dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand mit dem des tarirten Schälchens unter Zuhilfenahme von wenig Äther vereint. Das Ganze, 3 Stunden bei 100° getrocknet, stellt den flüssigen Anteil des Butterfettes dar.

Das Butterfett muss zu dieser Trennmethode von möglichst frischer Beschaffenheit sein. 5 g Butterfett wurden z. B. im frischen Zustande durch 1,2 cc  $\frac{n}{10}$  Kalilauge neutralisiert. An einem kühlen trockenen Orte aufbewahrt, zeigte dies Fett nach

3 Wochen keine wesentliche Veränderung. Nach 2 Monaten waren zur Neutralisation derselben Menge dieses Fettes  $1,8 \text{ cc } \frac{n}{10}$  Kalilauge erforderlich; außerdem war die Löslichkeit desselben in Alkohol von 36 auf 38,2 Proc. gestiegen, für die Trennmethode war dies so veränderte Butterfett unbrauchbar geworden.

Aus den Untersuchungen von 50 Proben Sommer- und Winterbutter ergibt sich Folgendes:

1. Durch die alkoholische Trennmethode der Butterfette werden in den beiden Antheilen die Grenzen der R.-M. Z. (Reichert-Meissl'sche Zahl) näher aneinander gerückt. Während die Grenzzahlen bei den Butterfetten selbst um 8 cc auseinanderlagen, verringerte sich dieser Abstand bei den festen Antheilen auf 6 cc, bei den flüssigen Antheilen auf 5,9 cc.

2. Mit einer sehr niedrigen R.-M. Z. des Butterfettes ist eine geringere Löslichkeit desselben in Alkohol verbunden.

3. Eine geringere Löslichkeit des Butterfettes in Alkohol geht nicht immer mit einer niedrigen R.-M. Z. des flüssigen Antheils Hand in Hand.

Die Mischungen für die Versuche wurden aus 80 Proc. Butterfett von hoher und mittlerer R.-M. Z. und 20 Proc. minderwertigem Fette hergestellt. Als minderwertige Fette wurden benutzt:

Margarine I, Marke Mohr, 1 k	= 1,80 M.
- II, - - -	= 1,60 -
- III, - - -	= 1 - = 1,40 -
- IV, - - -	= 1 - = 1,20 -

Schweineschmalz, Palmkernöl und Cocosfett.

Die nachstehenden Zahlen zeigen an, in wie viel Fällen durch die Grenzzahlen der hier in Anwendung gebrachten Verfahren die Verfälschung des Butterfettes in den 18 Mischungen erkannt wurde.

No.	Verfahren	Die obere Grenzzahl des Butterfettes überschritten in Fällen	Die untere Grenzzahl des Butterfettes nicht erreicht in Fällen
1	Löslichkeit in Alkohol	6	-
2	R.-M. Z. der Mischung	-	6
3	R.-M. Z. der Mischung im festen Antheil	-	5
4	R.-M. Z. der Mischung im flüssigen Antheil	-	18
5	Trübungstemperatur der Mischung	2	6
6	Trübungstemperatur der Mischung im festen Antheil	-	5
7	Trübungstemperatur der Mischung im flüssigen Antheil	6	5
8	Refractometerzahl der Mischung	-	3

Diese Zahlen zeigen, dass in dem flüssigen Anteile des Butterfettes eine für die Beurtheilung werthvollere Untersuchungssubstanz vorliegt als in dem Butterfette selbst.

Nordhäuser Kornwürze von Schiff & Sander untersuchte E. Polenske (Arb. K. Gesundh. 11, 505). Die Würze soll zu 4 Proc. einem 44 proc. Kartoffelbranntwein zugesetzt werden. Der darin enthaltene Farbstoff war anscheinend eine Mononitroverbindung mit dem Natriumsalz einer Sulfosäure. Im Übrigen wurde Kornfuselöl und Nelkenöl nachgewiesen.

Conservirungsmittel für Fleisch und Fleischwaren untersuchte derselbe (das. S. 508). Das von Karl Stern in Wien in den Handel gebrachte dreifache Conservirungssalz enthält:

Natron	15,50 Proc.
Chlor	1,81 -
Borsäure	40,40 -
Wasser	42,10 -

also wahrscheinlich eine Mischung von:

80 Th. krystallisiert Borax,	
17 - krystallisirter Borsäure,	
3 - Kochsalz.	

Conservirungssalz von G. Langbein & Co. in Leipzig besteht aus:

Natron	23,36 Proc.
Schwefl. Säure ( $\text{SO}_2$ )	19,80 -
Schwefelsäure ( $\text{SO}_3$ )	5,00 -
Kohlensäure	1,20 -
Wasser	51,00 -

was folgender Mischung entsprechen würde:

80 Th. krystallisiert schwefigsaurer Natrium	
20 - krystallisiert schwefelsaurer Natrium	

mit etwas Soda als Verunreinigung.

Kermesbeerenfarbstoffe untersuchte R. Heise (Arb. K. Gesundh. 11, 513). Der Farbstoff von Phytolacca gleicht dem der rothen Rübe; ganz verschieden ist der der Kermesschildlaus. Der Nachweis derselben im Wein wird eingehend beschrieben.

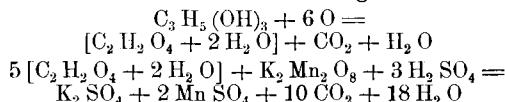
Zur Bestimmung des Glycerins in Wein und Bier empfiehlt A. Partheil (Arch. Pharm. 233, 391) das Törring'sche Verfahren (d. Z. 1889, 362) in folgender Ausführung: 50 cc Wein oder Bier werden nach Zusatz einer Messerspitze voll Calciumcarbonat bis auf 10 bis 15 cc eingedampft, die Flüssigkeit dann durch ein kleines Filter in eine tubulirte, etwa 100 cc fassende Retorte filtrirt und das Filtrat mit wenig Wasser nachgewaschen. Den Tubus der Retorte verschließt man nach v. Törring's Angabe mit einem weichen Kork, durch dessen Bohrung man einen mit etwas Vase-

lin bestrichenen Glasstab schiebt. Die Retorte wird hierauf mit einer Kugelvorlage, in deren zweiter Öffnung ein Kühler eingepasst ist, luftdicht in Verbindung gebracht. Die Retorte stellt man in ein Luftbad, welches aus einem Eisenblech als Boden besteht; die Seitenwände werden aus mit Wasserglas zusammengeklebter Asbestpappe gebildet und ein Stück Asbestpappe dient als Deckel. Die Vorder- und Rückwand des Luftbades versieht man mit Fenstern aus Glimmerplatten, die eine Seitenwand mit einem Ausschnitt zur Aufnahme des Retortenhalses. Der Boden der Retorte sei etwa 2 bis 3 cm von der Eisenplatte entfernt. In dem abnehmbaren Deckel des Luftbades ist ein Thermometer befestigt. Man destilliert nun zunächst bei gewöhnlichem Lufterdruck bis fast zur Trockne, indem man das Luftbad auf 120° erhitzt. Steigert man die Temperatur höher, so findet leicht ein Überspritzen des Retorteninhaltes statt, was vermieden werden muss. Während der Destillation ist die Vorlage durch das aus dem Kühler abfließende Wasser zu kühlen. Ist die erste Destillation bei 120° beendet, d. h. das Wasser bis auf Spuren übergegangen, so lässt man die Retorte auf etwa 60° abkühlen, evauirt den Apparat durch eine WasserstrahlLuftpumpe, welche mit Manometer und Rückschlagventil versehen sein sollte. Ist fast bis auf die Tension des Wasserdampfes evauirt, so erhöht man die Temperatur des Luftbades auf 180° und setzt hierbei, unter einem Druck von 25 bis 30 mm, die Destillation noch 1½ Stunden fort. Hierauf lässt man, unter Aufhebung der Druckverminderung abkühlen, bringt durch die Bohrung des Stopfens etwa 10 cc Wasser in die Retorte und destilliert nochmals bei 120° und gewöhnlichem Lufterdruck soweit als möglich ab. Das Glycerin befindet sich alsdann vollständig in der Vorlage. Sollte das Destillat infolge Überspritzens gefärbt sein, was bei extractreicherem Flüssigkeiten meist der Fall ist, so ist dasselbe in demselben Apparate unter den gleichen Bedingungen noch einmal der Destillation zu unterwerfen.

Das glycerinhaltige Destillat wird nun mehr in einen etwa 0,5 l fassenden weitähnlichen Erlenmeyer'schen Kolben gespült, Vorlage und Kühler nachgespült und die gesammte Flüssigkeit auf etwa 200 cc verdünnt. In derselben löst man sodann etwa 8 bis 10 g festes Natronhydrat, versetzt die kalte Lösung mit Kaliumpermanganatlösung von 5 Proc., bis die anfänglich grüne Färbung in ein bleibendes Blauschwarz übergegangen ist, und erwärmt sodann eine Stunde auf dem Wasserbade. Als dann leitet

man in die heiße Mischung gasförmige Schwefigsäure ein, bis eine völlig wasserklare Lösung erzielt ist. Man fügt nun der mit SO<sub>2</sub> behandelten Flüssigkeit 20 cc Eisessig zu, erhitzt auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale bis zur vollständigen Verjagung der Schwefigsäure und fällt schliesslich die gebildete Oxalsäure mit Chlorcalciumlösung aus der wieder auf ungefähr 200 cc verdünnten essigsauren Flüssigkeit aus. Neben dem Calciumoxalat scheiden sich reichliche Mengen Calciumsulfat aus. Den gesammelten Niederschlag sammelt man nach dem Absetzen auf einem Asbestfilter, wäscht aus, bis das ablaufende Waschwasser gegen Kaliumpermanganatlösung indifferent ist, und bestimmt die vorhandene Oxalsäure mit titrirter Chamäleonlösung (etwa 5 : 1000). Zu diesem Zwecke spült man den Trichter sammt dem Asbest in einen Titirkolben, löst das Calciumoxalat auf dem Wasserbade in verdünnter Schwefelsäure auf und titriert diese heiße Lösung mit Kaliumpermanganatlösung (etwa 5 : 1000) von bekanntem Gehalt.

Nach den beiden Gleichungen:



entsprechen je 316 Th. bei letzterer Titration verbrauchten Kaliumpermanganats je 460 Th. Glycerin in den angewandten 50 cc Wein oder Bier. Die bei der Oxydation des erzielten Destillates gebildete Oxalsäure entstammt ausschliesslich dem vorhandenen Glycerin. Die sonstigen Bestandtheile von unter Zusatz von Ca CO<sub>3</sub> entgeistem Bier und Wein liefern bei 180° keinerlei flüchtige Verbindungen, welche durch Kaliumpermanganat in stark alkalischer Lösung zu Oxalsäure oxydiert werden.

### Neue Bücher.

R. Fresenius: Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 16. Aufl. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.) Pr. 12 M.

Die vorliegende Schlusslieferung bringt besonders die Auffindung der Gifte. Dass die „Analyse“ von Fresenius die beste ist, ist so allgemein bekannt, dass jede besondere Empfehlung überflüssig ist; ein analytisches Laboratorium ohne „Fresenius“ ist eben nicht denkbar!

O. Guttmann: Die Industrie der Explosivstoffe. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.) Pr. 30 M.

Verf. bespricht auf 700 Seiten sehr eingehend die Rohstoffe, das Schwarzpulver, Schiessbaumwolle