

erwidern, dass jedenfalls doch meine Versuche mit dem dreimal umkristallisierten Bleizucker maßgebend sein müssten.

Dass in der That die in Procenten ausgedrückten Ergebnisse der Titrirungen von Invertzuckerlösungen nicht etwa nur deshalb durch die Anwesenheit der Bleiacetate herabgesetzt worden waren, weil diese¹⁾ vielleicht unrein gewesen wären, sondern vielmehr durch die Gegenwart einer Bleiverbindung an sich, geht übrigens noch aus folgendem Versuche hervor. 50 cc Fehling'scher Lösung verbrauchten im verdünnten Zustande 36,05 cc einer Invertzuckerlösung. Als dagegen in den 50 cc des Reagens (in der Kälte) 1,5 g reines Bleisulfat (aus dem umkristallisierten Bleizucker mit reinem Glaubersalz gefällt, völlig gewaschen und bei 100° getrocknet) aufgelöst worden waren, was ziemlich leicht geschah, waren von der Zuckerlösung 40,10 cc erforderlich. Hier nach hätten sich bez. 0,6852 und 0,6160 Proc. Invertzucker ergeben. In Gegenwart von schwefelsaurem Blei ist somit erheblich zu wenig Zucker gefunden worden.

Betreffs der Frage, ob bei der Weinanalyse etwa überschüssig zugesetztes Blei vor den Titrirungen zu entfernen sei, wiederhole ich (d. Z. 1894, 236, 583; 1895, 103), dass das letztere bei der Untersuchung süßer und nicht süßer Weine ohne namhaften Einfluss bleibt, wenn man bei meiner Vorschrift (d. Z. 1889, 477; 1891, 340; 1894, 236, 454, 521, 554, 583) nicht mehr als $\frac{1}{10}$ vom Volum des Weines an Bleiessig Ph. G. III. anwendet, also die Maximalmenge, welche nach meinen Erfahrungen erforderlich sein kann. Nach meiner Vorschrift wird der Wein (z. B. 100 cc) in der Kälte vorsichtig mit Alkalilauge neutralisiert, auf etwa die Hälfte eingedampft, mit $\frac{1}{10}$ Volum (10 cc) Bleiessig Ph. G. III. entfärbt, zum anfänglichen Volum aufgefüllt, nach etwa 10 Minuten filtrirt, ohne nachzuwaschen, und nun titriert. Wenn weniger als 1 Proc. Zucker zugegen ist, so setzt man vor dem Auffüllen $\frac{1}{10}$ Volum (10 cc) kaltgesättigter Glaubersalzlösung hinzu, nur um durch Beseitigung des Bleis die Ausführung der Titrirungen zu erleichtern, bringt auf das ursprüngliche Volum, filtrirt nach 1 Stunde und titriert.

Auf die Frage, ob und wann auch für die Bestimmung des reducirenden Zuckers in Weinen mit Fehling'scher Lösung auf gewichtsanalytischem Wege (Allihn-Meissl) die vorherige Abscheidung des Bleis unter-

bleiben könne, gehe ich hier nicht ein. Seyda und Woy (S. 286 d. Z.), welche von süßen Weinen handelten, nahmen die Abscheidung vor, wozu sie Natriumphosphat verwendeten. Von letzterem hatte ich (Z. 1894, 521) nachgewiesen, dass es, unterschiedlich vom Carbonate und Sulfate, auch aus Süßweinen stets alles Blei zu entfernen im Stande ist, so dass die Filtrate selbst mit Schwefelammonium keinerlei Reaction auf Blei mehr liefern. Ich sagte daher, dass eine etwa angestrebte wirklich vollständige Entfernung des letzteren bei der Analyse von Mosten und süßen Weinen mit dem phosphorsauren Salze vorzunehmen sein würde²⁾. Auf Grund dessen haben Seyda und Woy vorgeschlagen, bei der Analyse süßer Weine die gewöhnlich zur Abscheidung des Bleis benutzte Soda durch phosphorsaures Natrium zu ersetzen. Die „Commission für Bearbeitung einer Weinstatistik in Deutschland“ hatte dagegen im Jahre 1893 beschlossen (Z. anal. 1893, 647), für die Bestimmung des Zuckers in Mosten und Weinen nach der gewichtsanalytischen Methode das überschüssig zugesetzte Blei mit Natriumsulfat abzuscheiden.

Unterlässt man die Beseitigung des Bleis bei der Weinanalyse, so würde nach dem Inhalte meiner gegenwärtigen Abhandlung eine bestimmte Menge Zucker zwar zu wenig Kupferoxydul liefern; in letzteres geht aber eine Bleiverbindung über, wie ich demnächst näher klarlegen werde. Es wäre nun zu untersuchen, ob und inwiefern sich die beiden so erwachsenden, in entgegengesetztem Sinne wirkenden Fehler bei der gewichtsanalytischen Methode etwa ausgleichen könnten. Dies Studium hätte man auch auf die invertzuckerhaltigen Rohstoffe, Abfall- und Halbprodukte u. s. w. der Zuckerindustrie auszudehnen.

Portici, Gabinetto di Tecnologia della R. Scuola Superiore di Agricoltura.

Elektrochemie.

Darstellung von Chlor bei der Elektrolyse von Salzsäure nach G. v. Knorre und M. Pückert (D.R.P. No. 83 565). Bei der elektrolytischen Zersetzung von reiner Salzsäure erhält man an der Anode nur dann ein reines Chlorgas, wenn die Säure mehr als 23 Proc. HCl enthält. Bei Anwendung

¹⁾ Essigs. Natrium beeinflusst die Titrirungen nicht (d. Z. 1894, 583, Anhang 3).

²⁾ Dies gilt selbstredend auch für andere, viel Lävulose enthaltende Flüssigkeiten.

von schwächerer Säure entsteht immer ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff (vergl. Bunsen, Pogg. Ann. 100, 64). Nach ausgeführten Versuchen sinkt die Ausbeute an Chlor bei abnehmender Concentration immer mehr, so dass bei einem Gehalte der Salzsäure von etwa 7 Proc. HCl die Ausbeute nur noch einige 70 Proc. der der Stromstärke entsprechenden Chlormenge beträgt. Bei einem Gehalte von 3 Proc. HCl beträgt diese Stromausbeute nur noch etwa 50 Proc. Die elektrolytische Zersetzung einer solchen schwachen Salzsäure wird also nicht mehr lohnend sein. Ein Verfahren wäre infolge dessen von Werth, welches gestattet, auch schwache Salzsäure mit hoher Stromausbeute zu zersetzen.

Elektrolysiert man eine Chlornatriumlösung ohne Anwendung eines Diaphragmas, so wird in der Anodenflüssigkeit stets unterchlorigsaures Natrium gebildet und es entweicht nur ein Theil des primär gebildeten Chlors; befinden sich die Elektroden sehr nahe an einander, so wird fast alles Chlor zur Bildung von unterchlorigsaurem Salze verbraucht. Bei der Elektrolyse einer 16 proc. Chlornatriumlösung wurden z. B. zu Anfang nur 58 Proc. und nach 20 Minuten nur noch 43 Proc. der der Stromstärke entsprechenden Chlormenge frei.

Eine Chlorgewinnung durch Elektrolyse von Kochsalzlösung ohne Diaphragma erscheint also ebensowenig lohnend wie die Elektrolyse schwacher Salzsäure. Da nun selbst die schwächste Salzsäure unterchlorigsaure Salze unter Chlorentwickelung zersetzt, so lag es nahe, das Verhalten einer mit Chlornatriumlösung versetzten Salzsäure bei der Elektrolyse zu prüfen.

Löst man z. B. in 1 l 7 proc. Salzsäure 160 g Chlornatrium und elektrolysiert diese Flüssigkeit, so werden zunächst 98 Proc. der theoretischen Chlormenge frei. Diese Ausbeute sank mit der Zeit auf 85 Proc. Als nun die Operation unterbrochen wurde, enthielt die Flüssigkeit nur noch Spuren freier Salzsäure. Wird der Process derart geleitet, dass die Flüssigkeit nach der Elektrolyse noch etwas freie Säure enthält, so bleibt die ursprünglich angewendete Menge Chlornatrium stets erhalten. Die Ausbeute an freiem Chlor ist eine ebenso hohe als bei der Elektrolyse concentrirter Salzsäure. Die übrigbleibende schwachsäure Chlornatriumlösung würde im Grossbetriebe in die Salzsäurecondensation wieder zurückgeführt und nach Aufnahme neuer Salzsäure wieder elektrolysiert werden. An Stelle des Chlornatriums können zu demselben Zwecke andere Metallchloride verwendet werden, deren Metalle

unterchlorigsaure Salze bilden. Die Versuche wurden in der Art ausgeführt, dass eine U-förmige Röhre mit der zu elektrolysirenden Flüssigkeit beschickt wurde und zwei in die Schenkel der Röhre eingeführte Kohlenstäbe als Elektroden dienten. Ein Diaphragma wurde nicht angewendet.

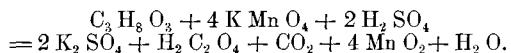
Das vorliegende Verfahren beruht demnach auf der intermediären Bildung von Hypochlorit und der Einwirkung von Salzsäure auf letzteres. Ein ideal wirkendes Diaphragma würde die Bildung von Hypochlorit und die damit verbundene höhere Ausbeute an Chlor verhindern, indessen würde der Process bei Anwendung eines unvollkommenen, durchlässigen Diaphragmas ebenfalls durchführbar sein.

In der engl. Patentschrift No. 2265 (1862) ist die Elektrolyse von Salzsäure unter Zusatz von Eisenchlorid oder Kupferchlorid erwähnt. Indessen wird hierdurch vorliegendes Verfahren in keiner Weise berührt, denn 1. sollen diese Stoffe nur in dem Kathodenraum zugefügt werden, während bei vorliegendem Verfahren die geeigneten Chloride in der Gesammtmenge der zu elektrolysirenden Salzsäure gelöst sind, und 2. bilden die in der englischen Patentschrift erwähnten Zusätze keine Hypochlorite, so dass dieselben sicher nicht in obigem Sinne zur Erhöhung der Chlorausbeute beitragen, wie sich aus dem folgenden Versuche ergibt: Eine schwache Salzsäure lieferte ohne irgend welchen Zusatz bei der Elektrolyse ohne Anwendung eines Diaphragmas eine Chlorausbeute von 57 Proc.; nachdem dieselbe Salzsäure mit Kupferchlorid versetzt war, lieferte sie nur noch 43 Proc. Ausbeute.

Zum theilweisen Härtten von Stahlplatten wird nach Thomson Electric Welding Comp. (D.R.P. No. 82 192) das ganze Stück gehärtet, die weich zu machenden Stellen werden durch den elektrischen Strom erwärmt, worauf diese Stellen allmählich abgekühlt werden, indem ihnen durch den Strom weitere Wärme in solchem Maasse zugeführt wird, dass die zugeführte Wärmemenge zu jeder Zeit beinahe, aber nicht ganz gleich ist der von dem umgebenden Metall absorbierten Wärmemenge.

Elektroden für elektrische Kraftsammler. Nach Accumulatorenwerke Hirschwald, Schäfer & Heinemann (D.R.P. No. 80 420) werden aus reinem Bleiglycerat mit oder ohne Anwendung leitender Träger gebildete Elektroden passender Gestalt der oxydirenden Wirkung des elektrischen Stromes bei Anwesenheit von Kalium-

permanganat und Schwefelsäure ausgesetzt. Dadurch wird das Bleiglycerat in eine Verbindung von Bleisuperoxyd und Mangan-superoxyd (ein Bleisalz der manganigen Säure) verwandelt, unter gleichzeitiger Oxydation bez. Zersetzung des Glycerins durch die Einwirkung des Oxydationsmittels nach folgender Gleichung:



Elektrische Gravirmaschine von C. Bruckner (D.R.P. No. 81 673).

Zur elektrolytischen Herstellung von Metallpapier. Nach C. Endruweit (D.R.P. No. 82 664) werden die als Kathoden dienenden Metallplatten, auf welchen, behufs der Fabrikation von Metallpapieren, eine ablösbare Metallhaut niedergeschlagen werden soll, zunächst mit einer Lösung von Schwefelalkali in Wasser und sodann mit einer Lösung von Ätzalkali u. U. unter kurzem Durchleiten eines elektrischen Stromes behandelt. Die Platten werden in letzterem Falle als Kathoden angeordnet.

Metallspiegel auf elektrischem Wege. Nach H. Boas (D.R.P. No. 82 247) werden verschiedene Metalle, namentlich die Edelmetalle, wenn sie als negative Elektrode in einer Geissler'schen Röhre eingeschlossen sind, beim Durchgang eines elektrischen Stromes von hoher Spannung verflüchtigt und als Spiegel von hohem Glanze auf die Innwand der Glasröhre niedergeschlagen. Diese Metallzerstäubung findet nach allen Seiten hin gleichmäßig statt. Dieses Verhalten der Edelmetalle ist dadurch zur Herstellung von Metallspiegeln geeignet gemacht, dass zwischen beiden Elektroden die zu metallisirende Platte aus Glas oder dergl. angeordnet wird, und die dieser parallel gerichtete Kathodenplatte auf der Rückseite durch einen Isolator derart geschützt wird, dass nach dieser Seite hin kein Metall zerstäuben kann, sondern dass alle Metalltheilchen in der Richtung nach dem zu belegenden Körper sich hinbewegen und auf demselben ablagern müssen.

Um Aluminium auf galvanischem Wege mit Metallen zu überziehen, wird nach C. Oppermann (D.R.P. No. 82 423) dasselbe nach sorgfältiger Reinigung zunächst in ein Bad, bestehend aus einer Lösung eines Quecksilbersalzes in Cyankalium, getaucht, dann in Wasser gewaschen und nun erst als Kathode in einem das niederzuschlagende Metall in Lösung enthaltenden galvanischen Bade ge-

wöhnlicher Zusammensetzung der eigentlichen Galvanisirung unterworfen. Zur besseren Reinigung der Aluminiumoberfläche kann dem Vorbade eine geringe Menge Ammoniak hinzugefügt werden.

Elektrolytisches Verfahren zur Herstellung von Metallpulver. Nach J. Sachs (D.R.P. No. 79 896) wird ein den elektrischen Strom leitendes Pulver z. B. Zinkstaub, Kohlenstaub oder Graphit, dadurch mit Metall (Kupfer, Silber, Gold und dergl.) überzogen, dass es in einem elektrolytischen Bade durch geeignete Rührvorrichtungen mit der Kathode in mehrfache Berührung gebracht wird, während eine Berührung desselben mit der Anode durch ein Diaphragma oder dergl. verhindert wird.

Elektrolytische Kupfergewinnung. Fuhrmann (Z. Bergh. 1894, 286) macht über die elektrolytische Kupfergewinnung in Nordamerika folgende Angaben: Die Elektrolyse geschieht allgemein auf den Werken des Ostens wie des Westens nach zwei verschiedenen Methoden, von denen die eine als die europäische, die andere als die specifisch amerikanische zu bezeichnen ist. Im ersten Falle ist die Anordnung der Zellen, die Aufhängung der Anoden und Kathoden ähnlich wie bei uns. Dagegen sind die Dynamomaschinen auf eine geringere Spannung, aber weit grösse Stromstärke construirt als die hiesigen, und die Leitungen deshalb sehr kräftig. Die Stromstärke misst für 1 qm 100 bis 160 Amp. und beträgt demnach das Mehrfache der in Deutschland gebräuchlichen. Die Auflösung und Abscheidung des Kupfers geht deshalb viel schneller vor sich. In Folge dieser Beschleunigung ist der Kupferniederschlag auf der Kathode nicht so gleichmäßig und feinkörnig, wie in unseren Anlagen; es bilden sich warzenartige kleinere und grössere Auswüchse, welche öfters Lauge einschliessen, aus der sich Kupfersulfat niederschlägt. Deshalb muss das amerikanische elektrolytische Kupfer geschmolzen und nachraffiniert werden, während das langsam erzeugte europäische Metall so, wie es aus der Anstalt kommt, verkauft wird und als solches einen Vorzugspreis gegen andere Sorten bedingt. Übereinstimmend mit diesem Verfahren ist der alte Process der Baltimore Copper Smelting and Rolling Mill, des bedeutendsten Kupferraffinirwerkes der Vereinigten Staaten, welches in der Nähe von Baltimore an der Chesapeake Bay belegen und mit vorzüglichen Anschlüssen auf dem See- wie Eisenbahnwege versehen ist. Dasselbe stellte i. J. 1892 über 22 000 t

Kupfer neben einer bedeutenden Menge von Kupfervitriol und Schwefelsäure dar. Als Material dienen fast ausschliesslich Kupfersteine der Anaconda-Company in Montana mit einem Gehalt von 55 bis 60 Proc. Kupfer, 0,1 bis 0,15 Proc. Silber und wenig Gold. Die Röstung des gepulverten Gutes geschieht in gewöhnlichen Fortschaufelungsöfen und seine weitere Verarbeitung in Flammöfen zuerst auf weissen Stein, dann auf Schwarzkupfer und zuletzt auf Anodenkupfer mit dem hohen Gehalt von 99 Proc. Metall. Der langsam und sehr vorsichtig geführte Process bezweckt die möglichste Entfernung der Verunreinigungen des Steins, also des Antimons, Arsens, Eisens und Wismuths.

Nur der kleinere Theil der Anoden, etwa 3000 bis 4000 t, wird nach der alten oder europäischen Methode unter Anwendung grosser Stromstärken geschieden, die Hauptmasse des Kupfers dagegen durch den amerikanischen oder Haiden-Process, wie er nach seinem Erfinder heisst, gewonnen.

Das Princip beruht auf der Fortführung des Stromes von Platte zu Platte, wobei die Lauge die Verbindung zwischen den letzteren bildet. Die Ausführung der Arbeit wird geheim gehalten. Der Process, welcher auch auf der Hütte der Nichols Chemical Company zu Laurel Hill bei Brooklyn und auf den Werken der Anaconda-Gesellschaft in Anwendung steht, gestattet eine ausserordentlich schnelle Ausgewinnung des Kupfers und der Edelmetalle, was bei den hohen Zinsen, welche das in der Industrie angelegte Capital in Amerika trägt, von besonderer Wichtigkeit ist.

Die Elektrolyse hat nirgends eine so grosse Anwendung als in Nordamerika; abgesehen von dem Lake-Kupfer wird fast sämmtliches Material durch sie gewonnen.

Bleibestimmung durch Elektrolyse. Versuche von A. Kreichgauer (Z. anorg. 9, 89) ergaben, dass bei 0,1 Amp. und 9 bis 13 Vol.-Proc. Salpetersäure überall festhaftende Niederschläge erhalten werden, wenn man die Schale über einem Mikrobrenner auf 50 bis 60° erhitzt und ein einfache gefaltetes Asbestpapier zwischen Flamme und Schale schiebt.

Zur Untersuchung von Bleiglanz wird 0,5 g der zerkleinerten Probe in ein geräumiges (400 bis 500 cc), trockenes Becherglas gebracht und durch Klopfen an die Glaswand auf dem Boden desselben ausgetragen. Man gibt hierauf wenig (den Boden gut bedeckende) concentrirte Salzsäure hinzu und erwärmt gelinde auf dem Wasserbade oder einer entsprechend heissen Asbestplatte.

Hört die Einwirkung der Säure auf, so fügt man von Neuem Salzsäure hinzu, bis alles Sulfid in Chlorid verwandelt ist. Wenn das Erz nicht schieferhaltig ist, so erkennt man das Ende der Reaction an dem Verschwinden der schwarzen Theilchen, es ist jedoch anzurathen, auch die Probe auf Schwefelwasserstoff zu machen. Reagirt bleihaltiges, feuchtes Filtrirpapier nicht mehr auf Schwefelwasserstoff, so erhitzt man (u. U. nach Zugabe von Salzsäure) die Flüssigkeit stärker bis zur völligen Lösung der Chloride und giesst Kalilauge (1 Th. festes, reines Kaliumhydrat auf 3 Th. Wasser) hinzu bis zur Wiederoberung des Bleies.

Bei Gegenwart von Antimon gibt man hierauf 1 bis 2 g Weinsäure hinzu und erwärmt einige Minuten auf 70 bis 100°. In die abgekühlte, alkalische Lösung wird nun Kohlensäure eingeleitet. Bei einem starken, regelmässigen Strom ist sämmtliches Blei nach 1½ bis 2 Stunden (von dem Augenblicke an gerechnet, wo die Lösung sich zu trüben beginnt) als Carbonat gefällt. Selbstverständlich ist es, dass man zu grosse Alkalimengen durch Salzsäure vor dem Einleiten von Kohlensäure abstumpft. Den Niederschlag lässt man einige Minuten absitzen, filtrirt dann und wäscht zuletzt mit heissem Wasser aus bis zum Verschwinden der Chlorreaction. Es ist nicht nothwendig, die Carbonate ganz auf das Filter zu bringen, weil dieselben in Salpetersäure leicht löslich sind. Die Lösung des Niederschlags geschieht auf dem Filter unter dem Schutze eines kleinen Uhrglases.

Hat man zur Elektrolyse eine kleine Platinschale, so giesst man das erste Filtrat einige Male in das Becherglas zurück, bei grösseren Schalen (200 cc Rauminhalt) ist das nicht nothwendig, und man wäscht einfach mit der zur Lösung zu verwendenden Salpetersäure (1 Th. HNO_3 , spec. Gew. 1,4 + 7 Th. Wasser) das Filter aus.

Die so erhaltene Lösung wird entweder über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme tagsüber elektrolysiert.

Brennstoffe, Feuerungen.

Torftrocknen. Nach H. Puchner (Landw. Vers. 45, 221) zeigt Torf beim Trocknen bei 100 bis 105° anfangs eine Gewichtsabnahme, dann eine vorübergehende Gewichtszunahme. Torfproben bei 105° getrocknet und über Schwefelsäure erkaltet, desgl. über Chlorcalcium erkaltet, im Vacuum über Schwefelsäure und über Phosphorsäureanhydrid getrocknet, ergaben folgende Feuchtigkeitsgehalte:

	Bei 105° getr. üb. H ₂ SO ₄	üb. CaCl ₂	Vacuum üb. H ₂ SO ₄	üb. P ₂ O ₅
Donaumoor 1	15,2	5,0	15,5	13,7
" 2	9,5	10,4	13,9	12,9
" 3	3,4	6,4	6,3	13,3
" 4	5,5	15,4	13,9	13,3
" 5	13,2	14,7	14,0	13,1
Schleissheimer	13,2	15,4	20,3	14,6
Haspelmoor	19,1	21,8	21,9	21,8

Trocknen über Phosphorsäureanhydrid gibt die richtigen Zahlen (vgl. Fischer: Chem. Technologie der Brennstoffe, Braunschweig, 1895, 108).

Reinigung und Entschwefelung von Mineralölen. F. Heusler (D.R.P. No. 83 494) hat gefunden (vgl. S. 607), dass die Schwefelverbindungen des Braunkohlentheers der Thiophenreihe angehören. Um eine Entschwefelung der Braunkohlentheeröle zu ermöglichen, war daher ein Studium des Thiophens geboten, welches zu dem Resultat geführt hat, dass dieser Körper unter dem Einfluss des Aluminiumchlorids unter theilweiser Abspaltung des Schwefels in ein schwefelhaltiges Harz verwandelt wird. Da sich nun weiterhin herausgestellt hat, dass die ungesättigten Stoffe, welche in den Braunkohlentheerölen enthalten sind, bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid quantitativ unter Bildung hochsiedender schmierölariger Verbindungen in Reaction treten, und da analoge Resultate bei der entsprechenden Behandlung von Schiefertheerölen und Erdölen erhalten werden, so gibt die Behandlung der neutralen Destillate des Erdöls, Braunkohlentheers und Schiefertheers mit Aluminiumchlorid ein Mittel in die Hand, um Leuchträume herzustellen, welche frei sind sowohl von ungesättigten Stoffen, als auch von Schwefelverbindungen. Als Nebenprodukte werden bei dem Verfahren künstliche präaffinfreie Schmieröle erhalten, deren Menge dem Gehalt des angewendeten Mineralöls an ungesättigten Substanzen entspricht.

Die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf die Mineralöle findet in der Art statt, dass zuerst die ungesättigten Stoffe und die geschwefelten Körper in Reaction treten. Erst wenn nunmehr noch überschüssiges Aluminiumchlorid vorhanden ist, erfolgen die bereits bekannten Reactionen, insbesondere die von Friedel und Crafts (engl. Pat. No. 4769 vom 15. Dec. 1877) beobachtete Abspaltung gasförmiger Kohlenwasserstoffe aus den Paraffinölen. Das Wesentliche für das vorliegende Verfahren beruht also darin, dass die Einwirkung des Aluminiumchlorids eine fractionirte ist und dass mit der Zufügung von weiterem Aluminiumchlorid aufgehört wird, sobald die in Reaction gebrachte Menge dieses Körpers zur Vollendung des

Entschwefelungsprocesses eben hinreichend ist. Die Menge des in Reaction zu bringenden Aluminiumchlorids ist um so grösser, je reicher das zu reinigende Mineralöl an ungesättigten Stoffen und Schwefelverbindungen ist. Sie wechselt von etwa 0,5 bis 5 Proc. Die Ausführung des Processes ist in den Einzelheiten verschieden bei den verschiedenen Erdöl- bez. Theerdestillaten.

1. Ohioerdöl wird z. B. so fractionirt, dass die Leuchträumefraction möglichst wenig unter 150° siedende Anteile enthält. 100 Th. des erhaltenen rohen Leuchträums werden in einem mit Rückflusskühler und Rührwerk versehenen Apparat zum Sieden erhitzt und allmählich 0,8 Tb. Aluminiumchlorid eingetragen. Es entweicht wenig Salzsäure und viel Schwefelwasserstoff. Nach Beendigung der Gasentwicklung lässt man erkalten, hebt sodann das Öl von dem gebildeten aluminiumhaltigen Harz ab, wässert das Öl mit Wasser, dann mit Natronlauge und destillirt es unter Zusatz von etwas Kalk.

2. Die Fractionen des Braunkohlen- bez. Schiefertheers werden in der beschriebenen Weise mit 3 bis 5 Proc. Aluminiumchlorid behandelt. Die nach dem Erkalten abgehebten Öle werden mit Wasser gewaschen, sodann entweder mit Wasserdampf oder durch fractionirte Destillation über Kalk eine Trennung der unveränderten gesättigten Kohlenwasserstoffe von den im Rückstand verbleibenden Schmierölen bewirkt. Die letzteren werden entweder direct oder nach vorhergehender Destillation im Vacuum verwendet.

Hamburger Leuchtgas. Nach M. Dennstedt und C. Ahrens (Jahrb. Hamb. wiss. Anst. Sonderabdr.) enthielt 1 cbm Hamburger Leuchtgas i. J. 1886 durchschnittlich 0,59 g Schwefel, 1893 aber 1,08 g, ferner 5,6 mg Ammoniak. Der Gehalt an Kohlensäure betrug in 7 Jahren 0,88 bis 1,79 Proc. Schwefelwasserstoff konnte nicht nachgewiesen werden. Von dem Gesammtschwefel waren 20 bis 37 Proc. als Schwefelkohlenstoff vorhanden. Gesammtanalysen¹⁾ ergaben:

Kohlensäure	0,95 bis 1,30	Proc.
Schwere Kohlenwasserstoffe	2,85	3,95
Kohlenoxyd	6,30	7,20
Methan	28,90	31,90
Wasserstoff	49,50	54,70
Sauerstoff	0	0,90
Stickstoff	3,50	8,80

Beim Abkühlen auf — 7 bis — 10° wurden 0,16 bis 0,26 g flüssige Kohlen-

¹⁾ Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig, Vieweg) S. 284.

wasserstoffe abgeschieden, welche wesentlich aus Benzol, Toluol, Xylol bestanden, ferner Styrol, Inden, Schwefelkohlenstoff und Thiophen enthielten, sowie Pyridin, Picolin u. dgl. Der gesammte Schwefel des Leuchtgases in der leuchtenden wie auch in der entleuchteten Flamme verbrennt zu freier Schwefelsäure.

Schwefigsäure in den Verbrennungsproducten des Leuchtgases. Nach O. Collan (Z. anal. 1895, 148) verbrennt der Schwefel des Leuchtgases zu Schwefeligsäure; nur 1 bis 7 Procente desselben gehen in Schwefelsäure über. — Weitere Versuche von Dennstedt (S. 338 d. Z.) ergänzen diese Versuche.

Erdöl im Unter-Elsass bespricht L. van Werveke (Z. Geol. 1895, 97); gewonnen wurden

1889	6 532 t	Rohöl
1890	12 977	
1891	12 847	
1892	12 942	
1893	12 609	
1894	15 632	

Unorganische Stoffe.

Ausdehnung der Kalisalzlagerstätten der Provinz Hannover bespricht Kloos (Z. Geol. 1895, 115).

Phosphoritbergbau in Nassau lieferte i.J. 1894 2340 t Phosphorit, davon Edelsberg bei Weilburg 926 t, Allendorf bei Merenberg 570 t, Niedertiefenbach 450 t, Ahlbach bei Limburg 258 t.

Düngemitteluntersuchung. M. Märcker (Landw. Vers. 45, 360) berichtet über Versuche der Düngercommission. Bez. der Angaben von Neubauer wird bestätigt, dass bei starkem und längerem Glühen eine Verflüchtigung von Phosphorsäure, welche durch den mit Magnesia belegten Deckel des Tiegels zurückgehalten und in dem Deckelbeschlag nachzuweisen ist, stattfindet, sowie dass die von Neubauer angegebene Correctionszahl im Allgemeinen durchaus zutreffend ist. Es wird hierdurch bestätigt, dass unter gewissen Verhältnissen Fehlerquellen der Molybdänmethode, bestehend in einer Verflüchtigung von freier Phosphorsäure beim Glühen, vorhanden sind, deren Nichtberücksichtigung zu gewissen Fehlern bei dieser Methode Veranlassung geben kann. Der Düngerausschuss hält es daher für zweckmässig, die von Neubauer nachgewiesene Fehlerquelle der Molybdänmethode

zu einer weiteren Prüfung durch die Verbandsmitglieder zu empfehlen (vgl. S. 575 d. Z.).

Die nach den in den verschiedenen Laboratorien bewährten und ausgebildeten Modificationen der Molybdänmethode erhaltenen Zahlen liefern aber den Beweis, dass hierbei die von Neubauer beobachteten Fehlerquellen durch Verflüchtigung von freier Phosphorsäure nicht existieren, nachdem sonst eine so ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem thatsächlichen Gehalte bei den vorliegenden Untersuchungen nicht würde zu erzielen gewesen sein. Es würde daher falsch sein, wollte man ohne weiters für jede beliebige Ausführung der Molybdänmethode die Neubauer'schen Correctionszahlen zur Anwendung bringen. Diese haben nur bei der genauen Ausübung der Neubauer'schen Bestimmung, nämlich für das Ausfällen aus einer 2,5 proc. Ammoniak enthaltenden Lösung eine Berechtigung; sobald aber vor dem Ausfällen mit Magnesiamischung genau oder annähernd neutralisiert wird, erhält man ohne weiteres die richtigen Zahlen, und die Einführung der Neubauer'schen Correction würde in diesem Falle zu hohe Resultate geben. Der Düngemittelausschuss ist sich daher schlüssig geworden, bei Schiedsanalysen den Verbandsmitgliedern vorläufig noch ausschliesslich die Ausführung der Phosphorsäurebestimmung nach einer alt bewährten Modification der Molybdänmethode vorzuschlagen.

Für die Stickstoffbestimmung lagen folgende Anträge vor:

1. Märcker: Die Bestimmung des Ammoniakstickstoffs in den Ammoniaksalzen des Handels und den ammoniakalischen Düngemitteln erfolgt durch Destillation mit Magnesia.

2. Loges: Bei allen Proben, die als „Ammoniak-Superphosphate“ bezeichnet sind, ist nur der Gehalt an Ammoniakstickstoff in den Analysenattesten anzugeben, falls nicht die Ermittlung des Gesamtstickstoffs ausdrücklich verlangt wurde.

3. Loges: Bei Mischdüngern mit organischem Stickstoff sind zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs nach Kjeldahl 10 g aufzuschliessen; von der Lösung ist ein aliquoter Theil abzudestilliren.

Die Stickstoffbestimmung im Baumwollsaatenmehl. Die Übereinstimmung ist im Grossen und Ganzen recht gut, denn die höchste Abweichung vom Mittel beträgt + 0,14 und + - 0,17. Man könnte sich daher beruhigen, wenn nicht von der Versuchsstation Münster folgende Zahlen erhalten worden wären:

Nach 5 stündigem Kochen	8,00	Proc. Stickstoff
- 10	-	8,03
- 15	-	8,39
- 20	-	8,42

Ähnliche Resultate wurden auch von anderen Versuchsstationen erhalten, so dass nicht zu leugnen ist, dass bei längerem Kochen in einigen Fällen in der That höhere Resultate als bei kürzerem Kochen erzielt wurden. Auch bei anderen stickstoffärmeren Futtermitteln wurden bei mehr als 3 stündiger Kochdauer einige Hundertstel Procente Stickstoffe mehr erzielt, so dass die Frage der Kochdauer bei der Kjeldahl'schen

stickstoffhaltiger Futtermittel mit Schwefelsäure, namentlich unter Anwendung phosphorsäureanhidrithaltiger Schwefelsäure, jedoch immer mit gleichzeitiger Ausführung von blinden Parallelbestimmungen, werden der Versammlung empfohlen.

Für die Werthschätzung der Thomasmehle empfiehlt M. Märcker (Landw. Vers. 45, 378) die Citratlöslichkeit (vgl. S. 504 d. Z.).

Schachtrohrtrockner für Superphosphat von H. J. Merck & C. (D.R.P. No. 80353).

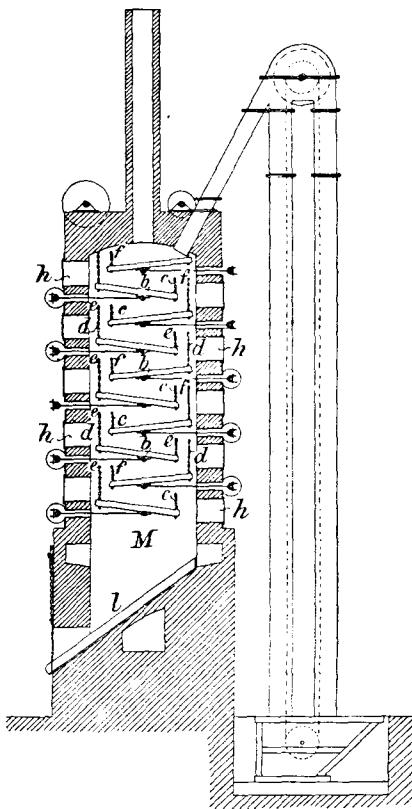


Fig. 234.

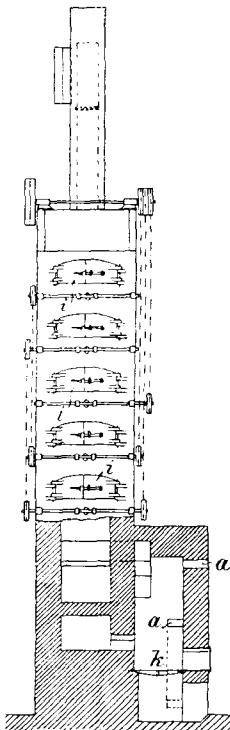


Fig. 235.

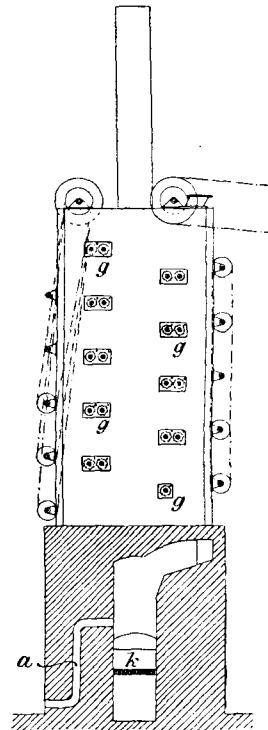


Fig. 236.

Stickstoffbestimmung einer weiteren Prüfung unterworfen werden müsste. Gegenüber dieser eigenthümlichen Erscheinung bleibt keine andere Annahme übrig — denn Blindversuche durch Kochen von Schwefelsäure allein ergaben, dass weder Ammoniak aus dem Leuchtgas noch aus der Atmosphäre des Laboratoriums absorbiert wurden —, als dass bei gewissen Modificationen der Kjeldahl'schen Methode in stickstoffreichen Futtermitteln innerhalb der jetzt üblichen Kochdauer eine ganz vollständige Überführung des Eiweissstoffes in Ammoniakstickstoff nicht erfolgt. Ref. Märcker (Halle) stellt daher folgenden Antrag:

Weitere Versuche über die Kochdauer

Die Heizung dieses schachtförmigen Trockenapparates erfolgt durch Zuführung direkter Feuergase von der Koksefeuerung *k* (Fig. 234 bis 236) aus, deren Temperatur vermittels der Luftkanäle *a* geregelt wird. Die Heizgase treten unten in den Darrraum *M* ein und werden oben durch einen Schornstein abgeführt. Im Innern der Darre *M* sind, in Zwischenräumen übereinander und wechselseitig zu einander geneigt gelagert, mehrere von aussen durch Riemscheiben und Excenter in Bewegung zu setzende und von aussen während des Betriebes verstellbare Schüttelkästen *b* angebracht. Dieselben hängen in Ketten *c* und *d* an den Wellen *e* und *f*, welche jede für sich durch Sperrräder

und Klinken *g*, die sich an der Aussenseite der Darre befinden, gedreht werden können. Durch diese Anordnung können die Ketten jedes einzelnen Schüttelkastens sowohl in der vorderen wie in der hinteren Aufhängung verlängert oder verkürzt werden, wodurch sowohl die Neigung jedes einzelnen Schüttelkastens wie auch die Fallhöhe zwischen denselben, je nachdem das zu darrende Superphosphat unter Berücksichtigung seines Feuchtigkeitsgehalts die Darre schnell oder langsam durchlaufen soll, eine entsprechende Änderung erfährt. Das getrocknete Superphosphat gelangt auf der schrägen Abfallfläche *l* nach aussen.

Die Darre ist auf zwei sich gegenüberstehenden Seiten mit grossen Öffnungen *h* versehen, welche durch eiserne Thüren *i* verschlossen sind, wodurch sowohl die Beobachtung des Darrvorgangs im Innern während des Betriebes, wie auch eine leichte Reinigung und leichter Ersatz etwa schadhaft werdender Theile ermöglicht wird.

Als Vorzüge dieser Darre werden angegeben:

1. Geringes Raumbedürfniss. Die Superphosphatdarre erfordert bei etwa 8 m Höhe nur 25 bis 30 qm Grundfläche einschl. des erforderlichen Arbeitsraumes.

2. Grosses Leistungsfähigkeit. Die Superphosphatdarre leistet in der Doppelschicht 300 bis 400 hk Superphosphat bei einer Darrwirkung von 5 bis 8 Proc., was auf 1 qm Grundfläche mindestens dem Zwanzigfachen der Leistung einer Flachdarre entspricht, welche bisher noch die einzige einigermassen brauchbare war.

3. Geringer Kraftverbrauch. Zum Betriebe genügen 2 bis 3 Pf.

4. Geringer Verbrauch von Brennmaterial. Derselbe stellt sich auf etwa 5 hk Koks in 24 Stunden.

5. Sparsamer Betrieb. Zur Bedienung der Darre genügen 2 Mann, einer zum Aufgeben und einer zum Abnehmen, der zugleich die Feuerung bedient.

6. Geringe Abnutzung. Die Construction der Darre ist einfach und solide, deshalb Reparaturen selten und Abnutzung einzelner Theile gering und schliesslich als wesentlichster Factor

7. kein Verlust (Rückgang) von wasserlöslicher Phosphorsäure.

Verhalten der wasserlöslichen Phosphorsäure im Boden. Nach M. Gerlach (Landw. Vers. 45, 201) halten besonders Eisenoxyd- und Thonerdehydrat, ferner Calcium- und Magnesiumcarbonat lösliche Phosphorsäure zurück. Die durch Calcium- und Magnesiumcarbonat absorbirte Phosphorsäure bleibt verhältnismässig leicht löslich. Sie löst sich selbst nach längerer Zeit noch theilweise in Wasser, vollständig in kohlen-

säurehaltigem Wasser. Die durch Eisenoxyd- und Thonerdehydrat absorbirte Phosphorsäure ist dagegen sofort unlöslich in Wasser und kohlensäurehaltigen Wasser geworden, theilweise bis vollständig dagegen selbst nach längerer Zeit noch löslich in verdünnten Lösungen organischer Säuren. Am schwersten löslich sind die Ferriphosphate.

Lässt man auf Gemische der Sesquioxide, deren Phosphate und Dicalciumphosphat, welche durch Einwirkung von Monocalciumphosphatlösung auf obige Absorptionsstoffe gewonnen wurden, kohlensäurehaltiges Wasser wirken, so gelingt es, sämmtlichen Kalk des Dicalciumphosphates in Lösung zu bringen, während die Phosphorsäure, an die Sesquioxide gebunden, unlöslich zurückbleibt. Unter der Annahme, dass hierbei gleichfalls neutrales Ferriphosphat, bez. Aluminiumphosphat gebildet wird, ergibt sich folgender Process:

1. $2 \text{CaHPO}_4 + \text{Fe}_2(\text{OH})_6 + x \text{CO}_2 = 2\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2 + 2\text{FePO}_4 + (x-4) \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.
2. $2 \text{CaHPO}_4 + \text{Al}_2(\text{OH})_6 + x \text{CO}_2 = 2\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2 + 2\text{AlPO}_4 + (x-4) \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Auch in diesem Falle können basische Phosphate der Sesquioxide gebildet werden.

Stoklasa gibt an, dass in einer Superphosphatlösung freie Phosphorsäure und Monocalciumphosphat enthalten sind. Gelangen diese beiden Verbindungen durch eine Superphosphatdüngung in den Boden, so sind sie den Angriffen der absorbirenden Bodenbestandtheile, wie Calcium- und Magnesiumcarbonat, sowie den Sesquioxiden preisgegeben und es ist anzunehmen, dass sich zunächst schwerer lösliche Phosphate des Calciums, Magnesiums, Eisens und Aluminiums bilden werden, je nachdem die freie Phosphorsäure oder das Monocalciumphosphat mit den Carbonaten bez. Oxyden des einen oder anderen dieser Elemente in Berührung kommt. Die gebildeten Kalk- und Magnesiasalze der Phosphorsäure sind jedoch, wie die Versuche gezeigt haben, verhältnismässig leicht löslich. Schon reines Wasser bringt geringe Mengen derselben in Lösung, stärker lösend wirken verdünnte Salzlösungen und noch intensiver ein kohlensäure- oder humussäurehaltiges Wasser. Versuche haben gezeigt, dass durch kohlensäurehaltiges Wasser die gebildeten Calcium- und Magnesiumphosphate vollständig in Lösung gebracht werden konnten, dagegen ist letzteres Lösungsmittel auf die gebildeten Eisen- und Aluminiumphosphate wirkungslos geblieben und selbst eine 1 proc. Essigsäurelösung löste das entstandene Eisenphosphat garnicht, das Aluminiumphosphat

nur spurenweise. Stärker lösende Reagentien, wie letzteres Lösungsmittel, dürften jedoch kaum in unseren gewöhnlichen Bodenarten zu finden sein. Es kann daher wohl angenommen werden, dass die gebildeten Phosphate der Sesquioxide in der Bodenflüssigkeit entweder garnicht oder doch nur in unwesentlichen Spuren gelöst werden. Von den anfangs gebildeten Phosphaten werden daher nur diejenigen des Kalkes und der Magnesia allmählich durch die kohlensäurehaltige Bodenflüssigkeit in Lösung gebracht und so auf's Neue den absorbirenden Bodenbestandtheilen preisgegeben. Eisenoxyhydrat und Thonerdehydrat werden weitere Mengen der Phosphorsäure binden, und bei einer fortwährenden Wiederholung des Lösungs- und Absorptionsprocesses wird endlich die Gesammtmenge der durch eine Düngung zugeführten wasserlöslichen Phosphorsäure als schwer lösliches Eisen- und Aluminiumphosphat niedergeschlagen werden.

Zur Bestimmung des Nitratstickstoffes neben organischem Stickstoff im thierischen Dünger u. dgl. empfehlen Th. Pfeiffer und H. Thurmann (Landw. Vers. 46, 1) folgendes Verfahren. Von der Flüssigkeit werden 50 cc Salpeter in ein Lintner'sches Druckfläschchen eingefüllt und darin nach dem Hinzufügen von etwa 10 g Natriumhydrat etwa 8 Stunden auf 120 bis 130° erhitzt, wozu ein gewöhnlicher kleiner Trockenschränk benutzt werden kann. Nach dem Erkalten wird der Flascheninhalt in einen Destillationskolben gegossen und der fest an der Flaschenwandung haftende Belag auf ein Filter gespült, welches auf den Destillationskolben gesetzt wird. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet und zurückgestellt. Inzwischen wird die Flüssigkeit, nachdem der Gehalt derselben an Natriumhydrat durch Hinzufügen von Lauge auf die bei der Salpeterbestimmung übliche Höhe gebracht worden ist, so lange gekocht, bis keine Spur von Ammoniak mehr entweicht. Man überzeugt sich hier von am sichersten durch zeitweises Aufsetzen eines Kugelrohres, wie es bei der Stickstoffbestimmung gebraucht wird; die ersten aus dem schräggebogenen, etwas verlängerten Rohr abfliessenden Wassertropfen dürfen keine alkalische Reaction erkennen lassen; eine Prüfung der heissen Dämpfe ist viel weniger empfindlich. Wurde die Flüssigkeit alsdann zur Controle in üblicher Weise längere Zeit weiter destillirt, so liess sich in dem in titrirter Schwefelsäure aufgefangenen Destillat keine Spur von Ammoniak nachweisen, ein sicheres Zeichen, dass die Zersetzung voll-

ständig beendigt war. Hierauf wird der getrocknete Niederschlag dem Kolbeninhalt wieder zugesetzt, das Filter mit etwas Essigsäure und Wasser zur Gewinnung etwaiger noch am Papier haftender Spuren von Nitraten ausgewaschen und nunmehr die Reduction mit Zink-Eisen in üblicher Weise bewirkt. Die Destillation erfordert wegen des erwähnten Schäumens grosse Vorsicht und muss meist wiederholt werden. Es wird auffallen, wie lange das Kochen mit Lauge fortgesetzt werden muss. Das Erhitzen unter Druck scheint theilweise nur eine Lockerung der Stickstoffverbindungen zu bewirken, und letztere zerfallen dann erst vollständig bei der erwähnten Behandlung.

Zur Bestimmung von Kohlensäure leitet sie F. A. Gooch und J. K. Phelps (Z. anorg. 9, 356) in gesättigtes Barytwasser, erhitzt zum Sieden, filtrirt durch ein 5 cc Xylool zur Abhaltung der Luft enthaltendes Filter, löst das Baryumcarbonat in Salzsäure und bestimmt es als Sulfat.

Geschichte der Entwicklung der Schwefelsäurefabrik in Unter-Heiligenstadt. W. Möller (Mitth. techn. Gew. 1895, 140) beschreibt die Einrichtung von 1801 bis heute.

Zur Bestimmung von Kalium empfiehlt A. Kreider (Z. anorg. 9, 342) das Verfahren von Caspari (d. Z. 1893, 68), stellt aber die Überchlorsäure in folgender einfacherer Weise her: Eine passende Menge Natriumchlorat, 100 bis 300 g, wird in einer Glasretorte oder in einem Rundkolben geschmolzen und allmählich soweit erhitzt, dass sich langsam Sauerstoff entwickelt. Diese Temperatur wird beibehalten, bis die geschmolzene Masse vollständig fest wird, wodurch die vollkommene Umwandlung des Chlorats in Chlorid und Perchlorat angezeigt wird. Die Reaction dauert etwa 1½ bis 2 Stunden. Man kann auch, um das Ende der Zersetzung zu bestimmen, die Retorte mit einem Gasometer verbinden und die Erhitzung so lange fortsetzen, bis der nach der Gleichung

$$2 \text{NaClO}_3 = \text{NaCl} + \text{NaClO}_4 + \text{O}_2$$

berechnete Sauerstoff in Freiheit gesetzt ist. Das so erhaltene Product wird aus der Retorte in eine geräumige Abdampfschale gespült und mit einer hinreichenden Menge Chlorwasserstoffsäure behandelt, um das Natriumchlorat, dessen Menge bei vorsichtigem Erhitzen nur gering ist, vollständig zu reduciren. Die ganze Masse wird auf dem Was-

serbade oder schneller mit einiger Vorsicht auf offener Flamme, zuletzt unter starkem Röhren zur Trockne gebracht. Unterlässt man das Röhren, so wird das Perchlorat unter Zurückhalten eines Theils des Wassers ganz fest und kann dann nicht aus der Schale entfernt werden, ohne nochmals aufgelöst und wieder eingeengt zu sein.

Der Rückstand wird im Porzellanmörser zerrieben, dann mit einem Überschuss von möglichst concentrirter Salzsäure behandelt, am besten in einem hohen Becherglase, da aus diesem wegen der geringen Oberfläche die Säure nicht so leicht entweicht und die klare Lösung sich leicht von dem ungelösten Natriumchlorid abgiessen lässt. Ist das Salz durch kräftiges Umrühren, während einer Minute etwa, in ein feines Pulver verwandelt, so macht die Chlorwasserstoffsäure die Überchlorsäure frei, und das gebildete Natriumchlorid setzt sich innerhalb einiger Minuten ab. Die über dem Niederschlag stehende klare Lösung enthält die Überchlorsäure nebst dem Überschuss von Chlorwasserstoffsäure.

Die klare Lösung wird auf einem Gooch-Filter abgesaugt, der Rückstand mit starker Chlorwasserstoffsäure behandelt, schliesslich auf das Filter gebracht und mit wenig Chlorwasserstoffsäure nachgewaschen. Dieser Rückstand enthält nur unbeträchtliche Mengen von Perchlorat, wie man durch Erhitzen, um die freie Säure zu vertreiben, Pulvern und Übergiessen mit 97 proc. Alkohol, der das Natriumperchlorat auflöst, das Natriumchlorid jedoch nur sehr wenig angreift, nachweisen kann.

Das Filtrat, welches die Überchlorsäure mit dem Überschuss an Chlorwasserstoffsäure und der geringen Menge Natriumchlorid enthält, wird auf dem Wasserbade eingedampft, bis sämmtliche Chlorwasserstoffsäure vertrieben ist und die schweren weissen Dämpfe der Überchlorsäure auftreten. Damit ist die Überchlorsäure für die Kalibestimmung fertig.

Organische Verbindungen.

Guajacoläthylenäther, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{O} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ hat nach E. Merck (D.R.P. No. 83148) bei annähernd gleicher Wirkung vor dem Guajacol den Vorzug der Geruchlosigkeit und der leichten Krystallisirbarkeit bez. des festen Aggregatzustandes bei gewöhnlicher Temperatur voraus, zeichnet sich aber ferner gegenüber anderen Guajacolabkömmlingen, welche als specifische Arzneimittel in gewissen Fällen bereits häufig in Anwendung gezogen werden, durch intensivere Wirkung aus. Die Verbindung soll

als Medicament in Anwendung gezogen werden.

Zur Darstellung des Äthylenguajacoläthers lässt man auf Guajacolnatrium etwas mehr als die berechnete Menge Äthylenbromid oder Äthylenglycid, zweckmässig unter Anwendung von Alkohol als Verdünnungsmittel, in geschlossenem Gefäss bei angemessener höherer Temperatur einwirken. Auf Zusatz von Wasser zur Reactionsmasse scheidet sich der gebildete Äther ab; der selbe wird abgepresst und aus Alkohol umkrystallisiert. 14 k Guajacolnatrium werden mit 10 k Äthylenbromid und 5 k Alkohol im Autoclaven mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct wird mit Wasser behandelt, der abgepresste Äther dann aus Alkohol umkrystallisiert. Der Guajacoläthylenäther bildet weisse Nadeln, welche in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich sind und bei 138 bis 139° schmelzen.

Zur Herstellung von Benzoësäure bez. Benzaldehyd erhitzt man nach P. Schultze (D.R.P. No. 82927) Benzotrichlorid bez. Benzalchlorid oder ein Gemisch der letzteren unter Zuhilfenahme von sehr geringen Mengen von Eisenverbindungen, als Contactsubstanzen, mit Wasser, gegebenen Falles unter Zusatz eines Alkalis.

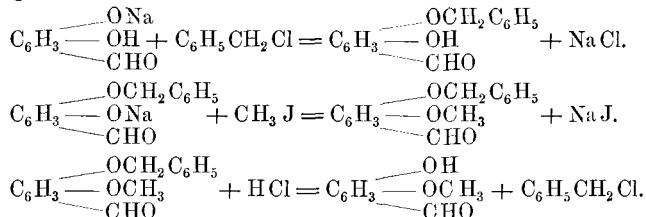
Beschickt man zwei offene Gefässer mit je 30 k Benzotrichlorid bez. Benzalchlorid und löst in dem einen Posten nöthigenfalls unter Erwärmung auf 25 bis 30° eine kleine Menge, z. B. 80 g, gut getrocknetes Ferribenzoat (= 15,2 g Fe_2O_3), welches mit rothbrauner Farbe aufgenommen wird, und fügt man je 8 k Wasser beiden Portionen zu, so beginnt alsbald bei Wasserbadtemperatur in der mit Ferribenzoat versetzten Portion an der Berührungsstelle der Wasser- und der braunen Chloridschicht eine lebhafte, doch gleichmässige Entwicklung von Chlorwasserstoff, indem sich das Wasser von entstandenem Eisenchlorid gelblich färbt. Eisenchlorür lässt sich nicht nachweisen. Bei Anwendung von reinem Benzotrichlorid erstarrt der Inhalt des Gefässes zu einem festen Kuchen von Benzoësäure, während bei reinem Benzalchlorid eine Ölschicht von Benzaldehyd sich bildet, welcher durch Wasserdampf abdestillirt wird. Der entweichende Chlorwasserstoff wird in Wasser condensirt. Man erhält fast die theoretische Menge an Chlorwasserstoff. Die andere Portion dagegen, bei welcher der Zusatz der Spur Ferribenzoat nicht geschah, entwickelt keinen Chlorwasserstoff und bleibt im Wasserbade völlig unverändert.

Schüttet man das Ferribenzoat zuletzt

in das zur Reaction erforderliche Wasser oder verwendet man feuchtes Ferribenzoat, so tritt die Reaction gewöhnlich selten ein oder sie wird stark verzögert. Sie tritt ferner nicht ein bei Anwendung einer Eisenchloridlösung, z. B. des officinellen, 10 Proc. Eisen enthaltenden Liquor ferri sesquichlorat, auch wenn noch die dem Ferribenzoat entsprechende Menge Benzoësäure hinzugefügt wird; sie beginnt erst dann verzögernd, wenn man zu dem überstehenden, Eisenchlorid und Benzoësäure enthaltenden Wasser so viel Sodalösung zufügt, dass an der Be- rührungsstelle des Toluolchlorids und des Wassers ein Niederschlag von Ferribenzoat entsteht, der durch Röhren nicht aufgestört werden darf. Jene 80 g Ferribenzoat auf 30 k Benzotrichlorid können ersetzt werden durch 51 g trockenes krystallisiertes Eisenchlorid oder 20 g bei 100° gut getrocknetes basisches Eisenhydroxyd.

Die angegebenen Mengen der die Reaction einleitenden Mittel können noch verkleinert werden; bei grösseren Mengen geht die Umsetzung und Entbindung von Chlorwasserstoff mit grosser Heftigkeit vor sich. Erheblich grössere Mengen Wasser, als theoretisch zur Umsetzung erforderlich sind, beeinträchtigen oder verhindern die Reaction. Ein ursprünglicher Zusatz eines Alkali zum Wasser beeinträchtigt die Reaction nicht; man gewinnt dementsprechend weniger Chlorwasserstoff.

Man beschickt eine verbleite Destillirblase, welche mit Dampfheizung versehen ist, z. B. mit 60 k technischem Benzotrichlorid vom spec. Gewicht 1,35 bis 1,38, erwärmt mit indirectem Dampf nöthigenfalls auf 25 bis 30° und löst darin 0,16 k Ferribenzoat in gut getrocknetem Zustande. Nach Überschichtung mit 16 k Wasser er-

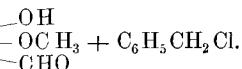
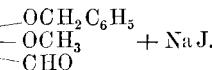
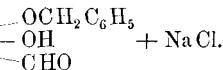


hitzt man mit indirectem Dampf auf 90 bis 95°. Der sich entwickelnde Chlorwasserstoff wird in 70 k Wasser aufgefangen, woraus man etwa 98 k einer etwa 30 proc. Salzsäure erhält. Den Blaseninhalt sättigt man mit Kalkmilch (aus 8,5 bis 9 k gebranntem Kalk bereitet), destillirt den Benzaldehyd mittels Dampfstrom ab und fällt die Benzoësäure aus der filtrirten Lösung des Kalksalzes mit einem Theil der gewöhnlichen Salzsäure. Die übrige Salzsäure wird

zur Chloorentwicklung für die Bereitung neuen Benzotrichlorids verwendet.

Zur Erhöhung der Geruchsstärke wohlriechender Flüssigkeiten will R. Schmidt (D.R.P. No. 82 297) Stoffe zusetzen, welche bei Handwärme gasförmig werden, z. B. Kohlenwasserstoffe, wie Butan, Tetramethylmethan, Isopentan, Aldehyde, Ätherarten, wie Äthylenäther u. s. w., alle mit einem Siedepunkt unter + 30° bei 1 Atm., sowie Kohlensäure, Stickstoffoxydul, Methan, Luft u. s. w. Besonders deutlich wird eine Erhöhung des Geruchs merkbar, wenn die wohlriechende Flüssigkeit mit einem bei Zinnumtemperatur gasförmigen Körper, z. B. Methan, gesättigt wird, jedoch ohne wesentliche Verstärkung des Druckes. Beim Öffnen der Flasche wird sich in diesem Falle langsam Gas erzeugen, das die Geruchsstoffe mitreisst, und somit kann die Geruchsintensität während der ganzen Verdampfungszeit constant gehalten werden. In Bezug auf die Zimmerparfüms, bei deren Verwendung eine augenblickliche Verbreitung des Parfüms in der Luft gewünscht wird, ohne dass sich dabei Tropfen von nicht verdampfter Flüssigkeit abscheiden, ist der zugesetzte Körper eine Flüssigkeit mit einem Siedepunkt nicht über + 30° und wird in solcher Menge eingeführt, dass er das hauptsächlichste Lösungsmittel des Geruchsstoffes bildet. Hierdurch wird bei der Verwendung eine augenblickliche und vollständige Verdampfung erreicht.

Vanillin. Ein anderes Verfahren der Schering'schen Fabrik (D.R.P. No. 82816) besteht darin, dass man die Monometallsalze (S. 577) in den Benzyläther ($\text{OC}_7\text{H}_7:\text{CHO} = 1:4$) überführt, diesen methylirt und den auf solche Weise erhaltenen Vanillinäther spaltet:



Die Überführung des Protocatechualdehyds in den Benzyläther geschieht z. B. in der Weise, dass man ein Molekül Alkalihydrat zu einer alkoholischen oder wässrigen Lösung des Protocatechualdehyds gibt, sodann Benzylchlorid hinzufügt und einige Stunden im Wasserbade kocht. Das Reactionsproduct wird auf bekannte Weise isolirt, der Mono-benzyläther vom gleichzeitig entstandenen Dibenzyläther durch Lösen in Alkalilauge getrennt und sodann entweder durch Kry-

stallisation oder besser durch Überführung in das in wässriger Alkalilauge schwer lösliche Natron- oder Kalisalz gereinigt.

1,38 k Protocatechualdehyd wird in etwa 3 k Spiritus gelöst, die Lösung wird sodann mit alkoholischer Kalihydratlösung, welche 0,56 k KOH enthält, und mit 1,27 k Benzylchlorid versetzt und einige Stunden im Wasserbade erwärmt. Der nach Verdunsten des Alkohols erhaltene Rückstand wird in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge ausgezogen. Der alkalische Auszug kann nun entweder mit Natronlauge übersättigt werden, wobei sich das in Natronlauge schwer lösliche Natronsalz des p-Benzylprotocatechualdehyds abscheidet, oder es wird, was vortheilhafter ist, zunächst angesäuert, der ausgeschiedene Kuchen in Spiritus gelöst und mit gerade ausreichender Menge Natronlauge versetzt, wobei sich das Natronsalz des p-Benzylprotocatechualdehyds ausscheidet. Der freie p-Benzylprotocatechualdehyd krystallisiert aus Spiritus in derben Blättern und schmilzt bei 122°. Der isomere, sich hierbei gleichzeitig bildende Metabenzyläther schmilzt bei 113 bis 114°.

Man kann bei der Darstellung des Parabenzyläthers vortheilhafter auch in der Weise verfahren, dass man das Kaliumsalz des Protocatechualdehyds in Wasser löst und am Rückflusskühler mit Benzylchlorid kocht.

Die Methylierung geschieht am besten in der Weise, dass man das Alkalosalz des Monobenzyläthers in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl behandelt; man gelangt so zum Protocatechualdehydbenzylmethyläther. An Stelle des Halogenmethyls kann auch methylschwefelsaures Salz benutzt werden.

Oder 2,28 k Benzylprotocatechualdehyd und 1,5 k Jodmethyl, in 10 k Methylalkohol gelöst, werden mit einer methylalkoholischen Kalilösung, welche 0,56 k KOH enthält, einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Der entstandene Benzylmethyläther wird auf bekannte Weise isolirt. Der so erhaltene Vanillinäther wird in bekannter Weise mittels Salzsäure verseift.

Braunkohlentheer. Nach F. Heusler (Ber. deutsch. 1895, 488) enthalten die unter 180° siedenden Anteile des Braunkohlentheers:

1. Paraffine, an Menge zunehmend mit steigendem Siedepunkt;
2. Naphtene, in geringer Menge;
3. aromatische Kohlenwasserstoffe, an Menge abnehmend mit steigendem Siedepunkt;
4. Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe;
5. Thiophene;
6. Ketone } in sehr geringer Menge.
7. Nitrile } in sehr geringer Menge.

Ausserdem sind vielleicht noch wasserstoffärmere ungesättigte Kohlenwasserstoffe vorhanden, deren Menge indess unter allen Umständen nur sehr gering sein kann.

Nach ferneren Versuchen unterliegt es keinem Zweifel, dass auch im Grossbetriebe bei der Schwefelsäurewäsche von Theer- und Erdölen zuweilen neutrale Schwefelsäureester gebildet werden. Insbesondere ist es sehr wahrscheinlich, dass einige medicinisch wichtige Stoffe neutrale Schwefelsäureester enthalten. Bei der Sulfurirung gewisser Schiefer- und Harzöle werden nämlich Producte erhalten, welche unter der Bezeichnung Ichthyol und Tumenol in den Handel kommen. Diese Producte bestehen nach der bisherigen Annahme aus einem Gemenge sulfonsaurer Salze und neutraler „Sulfone“, deren Trennung in neuerer Zeit gelungen ist. Es ist anzunehmen, dass diese „Sulfone“ richtiger als neutrale Schwefelsäureester aufzufassen sind.

Faserstoffe, Färberei.

Reinigung von Wolle von anhaftenden Pech-, Theer- und Farbstoffverunreinigungen. Nach A. Bayer und C. Herhold (D.R.P. No. 81 423) wird die Pechwolle behufs Reinigung mit hochsiedenden Theerölen behandelt. Die Wirkung soll eine noch bessere sein, wenn man die Theeröle in Form einer kalten oder warmen wässrigen, aus schweren oder leichten Theerölen mit Seife, Seifenwurzel, Alkalien oder Säuren u. s. w. bestehenden Emulsion verwendet. (Vgl. Pat. 74 777.)

Zur Herstellung künstlicher Seide durch Verspinnen von Collodium benutzte man nach H. de Chardonnet (D.R.P. No. 81 599) bisher ein Collodium, das durch Auflösen trockenen Pyroxylins in einem Gemisch von Alkohol und Äther (40 Proc. Alkohol und 60 Proc. Äther) dargestellt ist. Die Missstände, welche das vollständige Trocknen des Pyroxylins verursacht, werden beseitigt, wenn man zur Darstellung des Collodiums ein Pyroxylon benutzt, dessen Trocknung nur bis zu einem Wassergehalt von 25 bis 30 Proc. erfolgt. Das auf diese Weise gewonnene, nicht ganz getrocknete Pyroxylon bildet angeblich ein besonderes Hydrat, das viel löslicher ist als das trockene Pyroxylon, das sich von diesem durch das Aussehen im polarisierten Licht unterscheidet, und das nicht erlangt wird, wenn man trockenes Pyroxylon anfeuchtet. Beim Verspinnen, das durch Ausspritzen des Collodiums durch feine Röhrchen in die Luft er-

folgt, zeigt das aus Pyroxylinhydrat gebildete Collodium die Eigenthümlichkeit, dass es an der Luft augenblicklich gerinnt und einen Faden bildet, der nicht mit den benachbarten Faden zusammenklebt. (Vgl. S. 62 d. Z.)

Künstliche Seide. Das Verfahren von F. Lehner (D.R.P. No. 82 555) besteht darin, dass schwefelsäurefeuchte reine Tri- und Tetranitrocellulose in Verbindung mit einem vulcanisirten trocknenden Öl in einem der bekannten Lösungsmittel aufgelöst und die Lösung zu Fäden ausgezogen wird. Die so hergestellten Fäden werden mit kochendem Wasser zum Zweck der Auswaschung der Säure und der Lösungsmittel und zur Verharzung des vulcanisirten Öls behandelt, und mittels Alkalisulhydrats und eines Magnesiumsalzes, welchem eventuell noch ein Ammoniumsalz beizufügen ist, desoxydiert.

Zum Färben und Wasserdichten von Geweben werden dieselben nach J. Zuurdeeg (D.R.P. No. 82 623) mit Abkochungen von Farbhölzern oder deren Extracten warm getränkt, abgepresst, getrocknet und hierauf mit Kupferoxydammoniak oder Zinkkupferoxydammoniak behandelt und rasch getrocknet, wobei sich die betreffenden Farblacke bilden und gleichzeitig die Gewebe wasserdicht werden.

Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser erfolgt nach Badische Anilin- und Soda-fabrik (D.R.P. No. 81 791) mittels der Nitrosamine primärer aromatischer Amidoverbindungen. Die Nitrosamine primärer aromatischer Amidoverbindungen sowie ihre Salze, wie sie nach den Patenten No. 78 874 und 81 202 durch Behandlung von Diazo- oder Tetrazo-Verbindungen mit Alkalien erhalten werden, können, wie im Patent 80 263 gezeigt ist, durch Behandlung mit Säuren in die Diazoverbindungen zurückverwandelt werden. Geschieht diese Umwandlung bei Gegenwart von Verbindungen, welche mit den Diazoverbindungen Azofarbstoffe liefern (Phenolen, Aminen, Amidophenolen, sowie Sulfon- oder Carbonsäuren derselben), sog. „Färbesalzen“, so kann man sie mit der Bildung des Farbstoffs auf der Faser vereinigen. Als Säuren zu dieser Umwandlung genügen die Kohlensäure der Luft, Essigsäure, oder statt der Säuren die hier gleichwirkenden Ammoniak- und Thonerdesalze (auch Thonerdehydrat). Man drückt die Nitrosamine oder ihre Salze auf den mit einem Färbesalz präparirten Stoff oder auch beides, Nitrosaminsalz und Färbesalz, gleichzeitig auf

und setzt den bedruckten Stoff hierauf kalter oder warmer Luft, schwachen Säuren, oder ihren ebengenannten Ersatzmitteln in der Wärme aus, wobei sich die Farbe entwickelt. Von geeigneten Nitrosaminen werden aufgeführt: Paranitrophenylnitrosamin, Phenyl-, Ortho- oder Para-Tolyl-Nitrosamin, Para-Methoxyphenyl-, Alpha-Naphtyl-, Para-Bromphenyl-, Benzolazophenyl-Nitrosamin, Diphenyldinitrosamin, als Färbesalz β -Naphtolnatrium. Paranitrophenylnitrosamin liefert ein feuriges Roth, Phenylnitrosamin ein lebhaftes Orange.

Zusatzpat. 83 010. Ersetzt man die Salze der Nitrosamine primärer Basen durch diejenigen des β -Naphtylnitrosamins oder die aus der Tetrazo-Verbindung des o-Dianisidins dargestellten Salze des o-Dimethoxydiphenyldinitrosamins, so entstehen gleichfalls Farbstoffe, und zwar bei Combination mit β -Naphtol bei β -Naphtylnitrosamin ein schönes bläuliches Roth und beim o-Dimethoxydiphenyldinitrosamin ein Blau.

Gelbe Färbungen auf Seide erhält dieselbe Fabrik (D.R.P. No. 82 446) mittels Diazoverbindungen oder Nitrosaminen. Man behandelt die Seide mit Diazoverbindungen oder Nitrosaminen primärer aromatischer Verbindungen, speciell solcher, welche sich sehr leicht, wie die Nitro- und Halogen-Amine, mit Phenolen zu Azofarbstoffen combiniren, z. B. p-Nitranilin, p-Dichloranilin, p-Dibromanilin, Trichloranilin, Nitrotoluidin, Sulfanilsäure oder den Nitrosaminsalzen derselben oder des α - oder β -Naphtylamins, u. U. unter Zusatz von essigsäurem Natron bez. Essigsäure oder Chlorammonium. Die Seide verhält sich hierbei vollständig wie ein Phenol der Benzolreihe, insofern als die Nüancen der Färbungen ohne Ausnahme Gelb als Grundton zeigen, gleichgültig, ob die der Diazoverbindung oder dem Nitrosamin zu Grunde liegende Base der Benzol- oder Naphtalinreihe angehört und ob sie substituiert ist oder nicht. Ferner ist auch das Verhalten der Färbungen gegen Ätzalkalien und gegen concentrirte Schwefelsäure dem Verhalten der Azofarbstoffe aus Phenol sehr ähnlich. Die Färbungen sind zum Theil sehr licht- und waschecht.

Erzeugung und Fixirung farbiger Muster auf Baumwolle mit andersfarbigem Grund von A. P. Works (D.R.P. No. 78 671) wird mit Farbstoffen ausgeführt, welche, wie basische Anilinfarbstoffe, chemische Verwandtschaft zu gerbsauren Salzen, wie gerbsaurem Antimon oder Zinn, besitzen, und besteht darin, dass man die Baumwolle

mit diesen Salzen und einem Beizmittel für die Grundfarbe, wie Aluminiumacetat oder -hydroxyd, behandelt, auf das so gebeizte Material die basischen Anilinfarbstoffe im Gemisch mit einer die Beizen lösenden organischen Säuren, z. B. Citronensäure, aufdrückt, das Material mit Dampf behandelt, wäscht und endlich mit Beizenfarbstoffen zur Erzeugung des Grundes färbt. Um z. B. Blau auf rothem Grunde zu erzeugen, behandelt man das Baumwollgewebe mit Gerbsäure und Antimonsalz, klotzt mit essigsaurer Thonerde, drückt mit einer Mischung von Methylenblau, Essigsäure, Citronensäure, Gummi und Stärke und färbt endlich mit Alizarin aus. Statt Methylenblau kann man alle auch sonst gebräuchlichen blauen, rothen, grünen oder violetten basischen Farbstoffe verwenden. Als neu wird nur die Combination der an sich bekannten einzelnen Operationen zu einem Gesamtverfahren betrachtet.

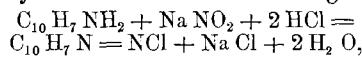
Zur Herstellung blauer Farbstoffe auf der Faser aus der Diazoverbindung des Dianisidins oder des Diphenetidins und β -Naphtol nach Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 80 409). Auf mit β -Naphtolnatrium gründirter Baumwollfaser erhält man mittels der Diazolösung des Dianisidins (oder Diphenetidins) ein prachtvolles Blau, wenn man Kupfersalze, besonders Kupferchlorid zu der Diazolösung hinzusetzt, während ohne diesen Zusatz nur ein rothes stumpfes Violett erhalten wird. Zur Hebung des Farbtöns setzt man ferner Türkischrothöl oder Ricinusölseife zu. Das erzielte, bei der Entwicklung von unlöslichen Azofarben bisher entehrte Blau ist von satter indigoartiger Nüance, hervorragend seif- und lichtecht und eignet sich auch für mehrfarbige Ausführungen des Zeugdrucks auf β -Naphtolgrund.

Zusatzpat. 82 456. Der Zusatz von Kupfersalzen zur Lösung diazotirter Basen beim Färben und Drucken auf mit β -Naphtol getränkten Geweben eignet sich auch für das Nitrotolidin, welches hierbei lichtechte schöne bordeauxbraune Nüancen liefert, welche bisher nur mittels Alizarin und einer Thonerde-eisenbeize erhalten wurden.

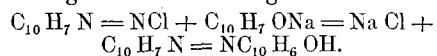
Zur Verhütung der Selbstentzündung flüssiger Kohlenwasserstoffe empfiehlt M. Richter (D.R.P. No: 83 048) Zusatz einer klaren Auflösung eines wasserfreien fettsauren Salzes in den betreffenden Kohlenwasserstoffen zu den Waschmitteln; besonders wird unter dem Namen „Antibenzinpyrin“ die ölsaure Magnesia angewandt,

welche schon in Lösung von 0,01 bis 0,1 Proc. wirkt, andere Salze, z. B. ölsaure Thonerde und ölsaurer Kalk, wirken viel schwächer. Das Antibenzinpyrin soll die Erregung von Reibungselektricität vollständig verhindern. (Vgl. Z. 1893, 504.)

Erzeugung von Azofarbstoffen in der Faser. Nach A. Karasek (Ber. österr. 1895, 79) ist eine der gebräuchlichsten und ältesten Eisfarben, das aus α -Naphtylamin und β -Naphtol entstehende Bordeauxroth: α -Naphtylamin wird unter Kühlung diazotirt



diese Diazoverbindung auf mit β -Naphtolnatrium geklotzten Stoff gedruckt:



Die technische Ausführung im Grossbetriebe ist wohl für alle Eisfarben im Wesentlichen dieselbe. Der wesentliche Unterschied gegen die früheren Verfahren besteht darin, dass zur Vermeidung jeglichen Überschusses von freier Mineralsäure genügende Mengen Natriumacetat zugesetzt werden und der Naphtolklotze Türkischrothöl beigegeben wird. Letzteres spielt bei dem eigentlichen Process gar keine chemische Rolle; die Bildung eines Oleats ist nicht anzunehmen, sondern die Wirkung eine mehr mechanische, die freie Türkischrothölsäure lagert sich mit zwischen den unlöslichen Farbstoffmolekülen ab und gibt den Färbungen ein viel frischeres Aussehen. Die Combination der verschiedenen Aminen mit β -Naphtol ist nur eine sehr mannigfaltige. Bei der Anwendung in der Praxis haben sich wirklich bewährt und gehalten:

p -Toluidin ein volles Gelborange,
 m -Nitranilin ein feuriges röthliches Gelb,
 α -Naphtylamin ein Bordeauxroth,
 β -Naphtylamin ein Türkischroth.

Imprägnirt man statt mit β -Naphtol mit α -Naphtol, so erhält man eine Reihe von anderen Nüancen, die jedoch dadurch alle in's Bräunliche gezogen werden, und ebenso kann man die Diazoverbindungen in verschiedenen Verhältnissen mischen, je nach der gewünschten Nüance; so erhält man z. B. aus α -Naphtylamin und β -Naphtylamin mit β -Naphtol schöne Kirschorths.

Für die Praxis von hervorragender Bedeutung war die Einführung des Paranitranilinroths, welches sich namentlich in den Druckereien eingebürgert hat. Es ist dies die Combination von diazotirtem Paranitranilin mit β -Naphtol und gibt ein Roth, welches für billigere Artikel dem Türkischroth vorgezogen wird. Als es zuerst in den Handel kam, hatte man grosse Mühe, nach

den Vorschriften der deutschen Farbenfabriken ein brauchbares Roth zu erzielen; die Nüance war mehr ein Orange, oft trüb, was nicht zum Wenigsten an der noch mangelnden Reinheit des Paranitranilins gelegen war. Man muss ein beinahe chemisch reines kry stallisiertes Product verwenden, und das hatte, trotz der Einfachheit des chemischen Pro cesses, im technischen Betrieb seine Schwie rigkeiten. Man geht bei Darstellung des Paranitranilins vom Acetanilid aus, nitriert und verseift die Acetylgruppe. Reines Paranitranilin hat den Schmelzpunkt 147 und gibt beim Diazotiren keinen Rückstand.

In den Druckereien wird Paranitranilin in einem Überschuss von Salzsäure mit heissem Wasser gelöst, nach dem Abkühlen mit Eis versetzt und die entsprechende Nitritlösung langsam zugelassen. Die Diazolösung wird hierauf filtrirt und mit der Verdickung ein der angewandten Salzsäure entsprechender Überschuss von Acetat zugesetzt und noch mals durch ein Haarsieb gepresst. Der Diazo ansatz wird nun in eisernen Farbkästen, welche emaillirt sind und in Eis stehen oder von der Kälteflüssigkeit einer Eismaschine umspült werden, gebracht und ist für den Druck des geklotzten Gewebes fertig.

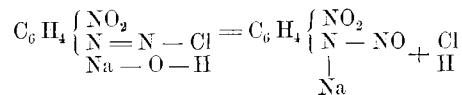
Behufs Klotzens, d. h. Imprägnirens mit Naphtolnatriumlösung wird das β -Naphtol in der äquivalenten Menge Natronlauge gelöst, mit Wasser verdünnt und Türkischrothöl zugesetzt und der Stoff durchgezogen und getrocknet. Man hat früher nach einer Vor schrift der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning Thonerdenatron statt Rothöl angewandt, ist aber davon abgekommen.

Als sehr fühlbare Übelstände machen sich die geringe Haltbarkeit der Diazolösungen, sowie auch die des geklotzten Stoffes bemerkbar. Letztere vergilben an der Luft nach wenigen Stunden, und nach Lauber wirkt auch elektrisches Licht stark zersetzend auf dieselben. Man hat versucht, durch verschiedene Zusätze die geklotzten Stoffe haltbarer zu machen; so schlugen Meister Lucius & Brüning Glukose vor, die sich aber nicht bewährt hat, und Lauber ermöglicht es, durch einen Zusatz von Antimonoxyd in Glycerin geklotzte Stoffe angeblich wochen lang ohne jede Veränderung für den Druck aufzubewahren. Die weissen Stellen sollen damit besonders schön ausfallen; zugleich dient es basischen Farbstoffen als Beize. Zieht man Paranitranilinroth durch Kupfer nitrat, so erhält man ein schönes echtes Braun; überhaupt ist die Wirkung der Metall salze eine zersetzende auf die Druckfarbe: Eisen-Chrom-Zinksalze wirken ähnlich. Fer

rocyankalium wirkt reservirend für Weiss, ist jedoch sonst ohne Einfluss auf die Nüance.

Ein die Anwendung erschwerender Um stand ist die leichte Zersetzungskraft des Diazo körpers bei gewöhnlicher Zimmertemperatur. Für die Druckfabriken entstanden durch die Frage der Eisbeschaffung neue Sorgen und man musste sich zum Bau von Kellern oder Aufstellung von Eismaschinen entschliessen. Das Bestreben der Farbenfabriken war daher darauf gerichtet, Basen zu finden, deren Diazo körper höhere Temperaturen ohne Zersetzung aushalten.

Besonderes Interesse erweckten daher die Mittheilungen von Schraube und Schmidt, welche durch die Darstellung des Nitrosamins diese Frage für gelöst betrachteten. Dieselben erhielten durch Übersättigen von Paranitro diazobenzolchlorid mit Natronlauge keine Stickstoffentwicklung, sondern eine klare gelbe Flüssigkeit, in welcher keine Diazo verbindung mehr nachweisbar war, und aus dieser Lösung schieden sie Krystalle ab, welche sie als das Nitrosamin des Paranitranilins erkannten:



Die Badische Anilin- und Soda fabrik, welche das Nitrosamin in den Handel bringt, hebt als besonderen Vortheil den Wegfall jeglicher Kühlung hervor und röhmt dem aus mit β -Naphtol entstandenen Roth besondere Frische nach. Dem ist jedoch nicht so; ausser dem Wegfall der Diazotirung mit Nitrit hat man keine Ersparniss, nach dem Zusatz von Salzsäure muss man ebenfalls kühlen (entsteht doch derselbe Körper wie nach der Diazotirung des Paranitranilins) und auch das Roth ist dasselbe wie das aus Paranitranilin mit β -Naphtol entstandene. Dafür ist das Nitrosamin schwächer färbend und weniger haltbar, weil schon die Kohlen säure der Luft zersetzend einwirkt.

In jüngster Zeit bringen Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse ein Product, das Mülhausner Roth, in Verkauf, dessen Diazokörper allerdings beständiger ist und kein Eis zur Diazotirung braucht; leider ist das Roth mit β -Naphtol nicht so schön und auch der Preis gegen Paranitranilin zu hoch.

Ein Roth wäre noch zu erwähnen, das aus o-Nitrophenetidin in Combination mit β -Naphtol erhaltene, welches die Farbwerke Höchst empfehlen. Es gibt ein mehr bläuliches, feuriges Roth, welches den übrigen auf der Faser herstellbaren Azofarben an Schönheit und Echtheit weit überlegen ist.

und namentlich in ersterer Hinsicht sogar die Färbungen des Alizarins übertrifft. Nur der hohe Preis lässt es nicht recht aufkommen, denn ein Körper, der aus Phenacetin durch Nitiren unter Abspaltung der Acetylgruppe erhalten wird, kann unmöglich mit dem so billigen und starken Paranitranilin concurreniren. Auch aus Amidoazotoluol erhält man ein ganz schönes, echtes, aber dunkles Roth mit β -Naphtol. Dadurch sind wohl alle Roths, welche erwähnenswerth waren, angeführt.

Um Braun als Unifarbe zu erzeugen, genügt es, Paranitranilinroth nachträglich durch Kupfervitriol zu ziehen; man erhält ein Braun, das sehr lichtecht ist und sowohl Chloren als Waschen gut verträgt. Um Braun jedoch direct zu erzeugen, diazotirt man Benzidin und drückt die entstandene Tetrazoverbindung in der bekannten Weise auf β -Naphtol. Die Färbungen sind nicht besonders lichtecht und auch die oft angewandten Mischungen aus dem Tetrazokörper des Benzidins mit α -Naphtylamin auf β -Naphtol leiden unter diesem Übelstand.

Die Färbung, welche man aus sog. Braunbase durch Diazotiren und Drucken auf β -Naphtolklotze erhält, ist in Bezug auf Lichtechtheit mit Benzidinbraun verglichen, demselben weitaus überlegen. Die Belichtungsproben haben in derselben Zeit, wo Benzidinbraun schon stark gelitten hat, ihre ursprüngliche satte Färbung behalten.

Für Blau wurde schon von Galland & Köchlin i. J. 1890 die Diazotirung des Safranins und Kuppeln mit β -Naphtolklotze vorgeschlagen. Man erhält ein sehr schönes Blau, welches leider wegen seiner Lichtunbeständigkeit nicht durchdringen konnte, trotzdem die Indoïnblaus der Badischen Anilin- und Soda-fabrik, welche doch ebenfalls durch eine Verbindung des diazotirten Safranins mit β -Naphtol entstehen, als sehr lichtechte Farbstoffe bekannt sind. Wahrscheinlich schützt der Tanninlack nach dem Färben diese vor Zersetzung, und tatsächlich ist auch das Blau von Galland, wenn man der Diazoverbindung Tannin zufügt, bedeutend lichtechter.

C. F. Kaiser fixirte Diazoverbindungen mit Tannin und wollte diese Eigenschaft für die Halbwollfärberei ausnützen, indem er zuerst den Stoff tannirt, durch ein Diazobad zieht und dann durch β -Naphtol nimmt, wobei die Wolle vollständig ungefärbt bleibt und nachträglich mit einem Wollfarbstoff auf gleiche Nüance gebracht werden kann; durchführbar war jedoch diese Methode in der Praxis nicht.

Von blauen Eisfarben wäre zu erwähnen,

dass man aus Dianisidin und β -Naphtol-monosulfonsäure ein ganz schönes Blau erhält, das jedoch sehr seifenunecht ist. Es war als ein bedeutender Fortschritt zu bezeichnen, als von Storck eine Methode ausgearbeitet wurde, tetrazotirtes Dianisidin mit β -Naphtol auf der Faser zu combiniren. Das Wesentliche an dem Verfahren ist der Zusatz von Kupfersalzen zum Diazobad, welches dem entstandenen Blau eine bedeutende Lichtechtheit und Tiefe der Färbung gibt; selbst der kleine Übelstand, dass es nicht vollkommen schweissecht ist, thut der allgemeinen Verwendung keinen Abbruch. Bei mit gekupfertem Dianisidinblau vorgedruckten Stoffen, welche dann rothe Muster erhalten, setzt man der Diazolösung des p-Nitranilins Ferrocyankalium zu, um das Braunwerden des Roths durch das Kupfer des Dianisidinblaus zu verhindern. Auch Ammoniumpersulfat wirkt reservirend für Dianisidinblau, so dass man Paranitranilinroth, ohne das Blau zu dunkeln, darüber färben kann.

Leider ist es noch nicht gelungen, ein Ätzverfahren für Dianisidinblau zu finden; überhaupt braucht es besonderer Vorsicht, Eisfarben zu ätzen, ohne auch zugleich den Stoff anzugreifen, und selbst bei Paranitranilinroth fallen die geätzten Stellen nie rein weiss aus.

Die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning bringen in jüngster Zeit auch ein Diazoschwarz in Handel, welches jedoch keinen Anklang gefunden hat, da man kein richtiges Schwarz, sondern nur ein fuchsiges Dunkelbraun erhält.

Damit wären wohl alle in der Praxis gebräuchlichen Combinationen von Diazokörpern mit Naphtolen erschöpft. Die Zahl derselben hat sich bei der grossen Auswahl von Aminen und Phenolen auf eine ziemlich geringe beschränkt. Vorschläge, wie sie von Fischesser und Bredford gemacht worden, β -Oxynaphtoësäure oder Moringerbäure, dürften schon des Preises wegen schwer ausführbar sein.

Zu erwähnen wäre nur noch eine Gruppe von Farbstoffen, die seinerzeit viel Aufsehen gemacht haben, durch die eben angeführten aber ganz aus der Färberei verdrängt wurden. Es sind dies die von Simpson & Spiller 1882 patentirten Ingräinfarben. Danach färbt man Primulin, eine Thiobase, die aus p-Toluidin hergestellt wird, als gelben Farbstoff auf, diazotirt auf der Faser; nun wurde eine Reihe von sog. Entwicklern zur Hervorbringung der verschiedenartigsten Färbungen vorgeschlagen, von denen wieder β -Naphtol die werthvollste gab: ein Roth, das sich aber in Schönheit und Lichtechtheit mit dem

heute aus Paranitranilin erhaltenen nicht vergleichen lässt.

Von grösster Bedeutung für den Färber sind jedoch die von L. Casella gebrachten Diaminschwarz-Marken, welche als direkter Farbstoff gefärbt, auf der Faser diazotirt und durch β -Naphtol oder m-Phenyldiamin gezogen, echte und volle schwarze Nüancen geben, die den zahlreichen andern schwarzen Farbstoffen weitaus überlegen sind.

Von Eisfarben, welche sich in den Druckereien bewährt haben, folgt eine Scala der Lichtechnheit, aus der grossen Anzahl von möglichen Combinationen sind das wohl bisher die einzigen, welche die grossen Hoffnungen, die bei Beginn dieser neuen Art von Färberei gehegt wurden, teilweise erfüllten:

1. Dianisidin, blau mit Kupfer;
2. Paranitranilin, roth;
3. m-Nitranilin, orange;
4. Braunbase, braun;
5. p-Toluidin, röthlichgelb;
6. Amidoazotoluol, kirsroth;
7. Benzidin, braun;
8. β -Naphtylamin, kirsroth;
9. α -Naphtylamin, bordeaux.

Die Lichtechnheit wäre für die meisten nicht so schlecht und dürfte so die eines mittleren Küpenblaus auf Baumwolle erreichen; den Hauptübelstand für die allgemeine Anwendung bietet jedoch die Zersetzungsfähigkeit der Diazokörper. Für die Garnfärberei werden sie wegen des unegalen Aufgehens und starken Abrussens nur in vereinzelten Anlagen und da nur in verhältnismässig kleinem Maassstabe verwendet. Zudem gestattet das Verfahren die Erzeugung von Mischtönen laut Muster nicht und ist die genaue Vorausbestimmung der Nüance eine sehr schwierige. Nur die Druckereien haben bisher wirklich einen Vortheil gefunden. Zwar ist auch hier ein äusserst genaues Arbeiten nothwendig und mehrfarbige Muster sind nur bei kurzen Stücken möglich, immerhin haben auch die Eisfarben, wegen ihrer Billigkeit und Schönheit, namentlich durch Paranitranilinroth, zahlreiche Anhänger gefunden.

Fettindustrie, Leder u. dgl.

Bau und Anordnung der Milchröhren der Guttapercha und Kautschuk liefernden Pflanzen untersuchte O. Chiman (Arch. Pharm. 233, 253).

Fettuntersuchungen mit dem Refractometer von Zeiss. Nach H. Beckurts und H. Heller (Arch. Pharm. 233, 423) beträgt die Änderung der Ablenkung für reines

Butterfett für 1° Temperaturerhöhung 0,54 bis 0,58 Scalentheile. Von 17 Butterproben zeigten nur zwei Proben eine Differenz von 0,52 Scalentheilen. Die Differenz war um so grösser, je höher die Reichert-Meissl'sche Zahl war.

Für Margarine war die Differenz für 1° 0,56 Scalentheile in Übereinstimmung mit Wollny und abweichend von Mansfeld und Halenke, welche die Differenz nur zu 0,52 Scalentheilen ermittelten. Das Aussehen der Grenzlinie wurde auch bei reiner Butter nicht immer farblos gefunden. Bei niederer Temperatur ist bei hochbrechenden Fetten die Grenzlinie bisweilen blau, so dass das Auftreten einer blauen Grenzlinie nicht ohne Weiteres auf Margarine hinweist. Drei Butterproben, welche bei 25° eine Refraction von 52,7, 52,8 und 53 Scalentheilen besassen, zeigten eine blaue Grenzlinie, wie Margarine, bestanden aber nach Ausfall der chemischen Untersuchung aus reiner Naturbutter.

Für Olivenöl, Sesamöl, Baumwollensamenöl, Erdnussöl, Mandelöl, Aprikosenkernöl, Pfirsichkernöl, Sonnenblumensamenöl wurden die folgenden Ablenkungen und Differenzen für je 1° gefunden:

Temperatur	Olivenöl		Sesamöl		Baumwollensamenöl		Erdnussöl	
	Ablenkung	Differenz für 1° Scalentheile	Ablenkung	Differenz für 1° Scalentheile	Ablenkung	Differenz für 1° Scalentheile	Ablenkung	Differenz für 1° Scalentheile
30	59,0	—	65,6	—	65,0	—	63,3	—
29	59,6	0,6	66,8	0,7	65,5	0,5	63,9	0,6
28	60,2	0,6	67,0	0,7	66,1	0,6	64,5	0,6
27	60,8	0,6	67,7	0,7	66,6	0,5	65,2	0,7
26	61,4	0,6	68,3	0,6	67,2	0,6	65,9	0,7
25	62,0	0,6	69,0	0,7	67,8	0,6	66,5	0,6

Temperatur	Mandelöl		Aprikosenkernöl		Pfirsichkernöl		Sonnenblumensamenöl	
	Ablenkung	Differenz für 1° Scalentheile	Ablenkung	Differenz für 1° Scalentheile	Ablenkung	Differenz für 1° Scalentheile	Ablenkung	Differenz für 1° Scalentheile
30	62,2	—	62,6	—	63,1	—	69,5	—
29	62,7	0,5	63,2	0,4	63,7	0,6	70,0	0,5
28	63,2	0,5	63,8	0,6	64,3	0,6	70,5	0,5
27	63,8	0,6	64,4	0,6	64,9	0,6	71,1	0,6
26	64,3	0,5	65	0,6	65,5	0,6	71,6	0,5
25	64,8	0,5	65,6	0,6	66,1	0,6	72,2	0,6

Ein Parallelismus zwischen der Refraction und Reichert-Meissl'scher Zahl wurde nicht beobachtet.

Die Refraction für Olivenöl wurde bei 25° zu 622, gefunden. Die zur Verfälschung des Olivenöls dienenden Öle zeigten alle eine höhere Refraction, so dass durch Zusatz solcher zu Olivenöl die Refraction erhöht wird. Es betrug die Refraction bei 25° :

für Sesamöl	69
- Baumwollensamenöl	67,8
- Erdnussöl	66,5
- Mandelöl	64,8
- Aprikosenkernöl	65,6
- Pfirsichkernöl	66,1
- Mohnöl	72,0
- Sonnenblumenöl	72,2

Die bei der Untersuchung des Olivenöls und einiger seiner Verfälschungen beobachtete Ablenkung und gefundenen Jodzahlen zeigen einen gewissen Parallelismus der Refraction mit dem Jodadditionsvermögen, indem die Refraction mit dem Jodadditionsvermögen steigt. Es wurden gefunden:

	Refraction b. 25°	Jodzahl
1. Olivenöl	62	83
2. Mandelöl	64,8	98
3. Pfirsichkernöl	66,1	99,5
4. Aprikosenkernöl	65,6	100,1
5. Erdnussöl	66,5	101
6. Baumwollensamenöl	67,8	103
7. Sesamöl	69	106
8. Mohnöl	72	133
9. Sonnenblumensamenöl	72,2	134

zeitig in einem und demselben Apparat vornehmen. Zu diesem Zweck wird, wie aus Fig. 237 zu ersehen, das Rohr *d*, durch welches die Flüssigkeit aus dem Behälter *A* nach dem Behälter *B* überströmt, am oberen Ende mit einer genügend grossen Öffnung *i* versehen, während das untere Ende des Rohres bis nahe auf den Boden des Gefäßes hinabreicht. Wenn nun nach Öffnen des Ventils *e* die mit Dampf vermischt Flüssigkeit aus dem Behälter *A* nach dem Behälter *B* überströmt, wird der Dampf durch die Öffnung *i* austreten und durch das Rohr *h* nach dem Condensator *C* gelangen, während die Flüssigkeit selbst im Rohre *d* ruhig nach unten fliesst und sich am Boden des Gefäßes in Fett und Leimwasser scheidet, ohne wie bisher durch den Dampfstrom erhitzt und durch einander gerührt zu werden.

Die Abscheidung des Dampfes kann auch noch auf andere Weise erfolgen. Bei der in Fig. 238 dargestellten Anordnung wird

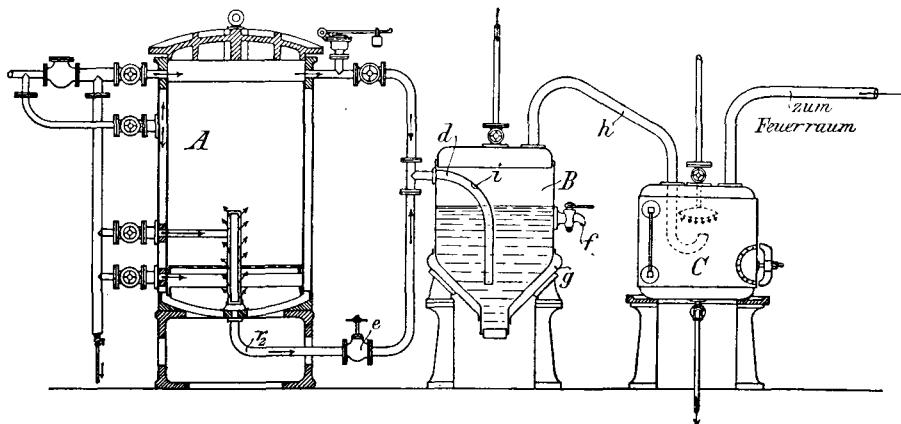


Fig. 237.

Analog verhielten sich einige feste Fette, es wurden nämlich gefunden:

	Refraction bei 40°	Jodzahl
1. Kokosöl	33,5	9
2. Palmkernöl	36,5	12,3
3. Butter	40,5	33
4. Talg	45	38
5. Schweinefett	50	53
6. Margarine	50,4	55

Gewinnung von Fett und Leim aus thierischen Abfällen nach R. Henneberg (D.R.P. No. 82 872). Bei dem in Pat. 57 439 beschriebenen Verfahren muss das Abscheiden des Fettes, sowie das Eindampfen der Leimbrühe in besonderen unabhängigen Apparaten vorgenommen werden, welche einer besonderen Wartung bedürfen. Nach vorliegendem Verfahren kann man dagegen das gesamte Arbeitsverfahren, also die Durchdämpfung des zu verarbeitenden Materials, die Gewinnung reinen Fettes und die Eindampfung des Leimwassers, gleich-

z. B. das Rohr *d* seitwärts in einen Kessel *k* eingeführt, in dessen Deckel das weite offene Rohrstück *l* eingesetzt ist, während vom unteren Ende des Kessels das Rohr *d*¹ bis nahe auf den Boden des Gefäßes herabreicht. Das durch das Rohr *d* tangential einströmende Gemenge von Dampf und Flüssigkeit streicht an den Wänden des Kessels *k* entlang, wobei sich der mitgerissene Dampf von der Flüssigkeit abscheidet; letztere fliesst durch Rohr *d*¹ nach unten, während der Dampf durch das Rohrstück *l* nach oben austritt und dann durch das Rohr *h* in den Condensator *C* strömt.

Bei der Ausführungsform (Fig. 239) ist in dem Kessel *k* eine Prellplatte *m* angeordnet, gegen welche das seitwärts durch das Rohr *d* eintretende Gemisch von Dampf und Flüssigkeit strömt, wobei eine Trennung des Dampfes von der Flüssigkeit stattfindet, welche durch das Rohr *d*¹ nach unten fliesst,

während der Dampf um die Prellplatte herumstreicht und durch die Öffnung l' nach aussen tritt. Natürlich könnte die Abscheidung des Dampfes von der Flüssigkeit auch noch auf andere Weise erfolgen. Nachdem in dem unteren Theil des Gefässes B eine völlige Abscheidung des Fettes von dem Leimwasser stattgefunden hat, wird das Fett durch den Hahn f abgelassen und das zurückbleibende Leimwasser in dem Gefäss B selbst eingedampft. Zu diesem Zwecke ist am unteren Ende des Gefässes B eine Heizvorrichtung angebracht, z. B. ein Dampfmantel g . Mittels dieser Heizvorrichtung wird das in dem Gefäss B enthaltene Leimwasser zum Sieden gebracht und völlig eingedampft. Die sich hierbei entwickelnden Dämpfe strömen durch das Rohr h in den Condensator C , in welchem sie völlig niedergeschlagen werden. Das Eindampfen geht auf diese Weise vollständig geruchlos vor sich. Als Rückstand verbleibt die im Leimwasser enthaltene stickstoffhaltige Trockensubstanz, welche durch eine passend angebrachte Öffnung aus dem Gefäss B herausgenommen werden kann.

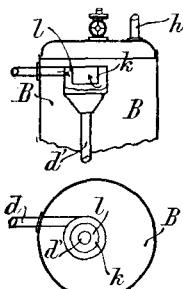


Fig. 238.

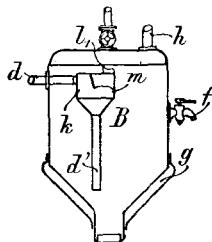


Fig. 239.

Die Neuerung hat also den grossen Vortheil, dass der Dämpfprocess im Gefäss A in keiner Weise durch das Eindampfen im Gefäss B beeinflusst wird, vielmehr können beide Arbeiten gleichzeitig betrieben werden, nur muss der Condensator leistungsfähig genug sein, um sowohl den aus dem Gefäss A abströmenden, als auch den in dem Gefäss B aus dem Leimwasser entwickelten Dampf gleichzeitig niederschlagen zu können.

Während die Producte des durch D.R.P. No. 57 439 geschützten Apparates in trockener Knochen- bez. Fleischsubstanz, Fett und Leimbrühe bestehen, enthalten die Producte des vorliegenden Apparates nur Fett und sämmtliche im Kadaver vorhandenen festen Substanzen. Durch die unschädliche Beseitigung des leicht faulenden Leimwassers ist aber ein wichtiger hygienischer Vortheil erreicht, ohne dass das Arbeitsverfahren im Übrigen etwas von seinen Vorzügen, nament-

lich mit Bezug auf Geruchlosigkeit des Verfahrens, eingebüsst hätte.

Fetteextractionsapparat von J. Kaleczok (D.R.P. No. 81560) hat eine spiralförmige Verdampfeschale von halbkreisförmigem Querschnitt und einen sie überdeckenden, das ebenfalls spiralförmige Rohr für die Zuleitung des Lösungsmittels aufnehmenden Ablaufschirm.

Zur Reinigung von Öl, besonders von Baumwollsamenöl, empfiehlt F. Boulton (D.R.P. No. 82734) Kochsalz und Natronlauge. Zur Ausführung des Verfahrens ist ein Behälter erforderlich, der die doppelte Menge des zu reinigenden Öles aufzunehmen vermag und behufs guten mechanischen Rührens mit Rührschaufeln ausgestattet ist. Über dem Ölbehälter befinden sich noch Behälter für Salzwasser und Ätzlauge, ferner Röhren zur Einführung von warmem und kaltem Wasser in den Ölbehälter, derauch mit einem Dampfmantel versehen ist, so dass der Inhalt nach Bedarf erwärmt werden kann. Am Boden des Behälters befindet sich ein Ablasshahn. Das rohe Öl wird mit einer Temperatur von etwa 27° in den Ölbehälter gebracht, das Rührwerk in Bewegung gesetzt und eine Lösung von Kochsalz in Wasser von etwa 10° Twaddle zugesetzt, wobei man etwa 360 l auf 1 t benutzt. Das Salzwasser wird mit dem Öl innig vermengt und das Rühren so lange fortgesetzt, bis eine innige Mischung erzielt ist. Es wird dann unter fortgesetztem Rühren Ätznatronlauge zugesetzt, und zwar von einer Stärke von 22° Twaddle und einer Temperatur von etwa 27° . Das Öl kann nach der Behandlung und gründlichem Waschen vom mechanisch beigemengten Wasser getrennt werden, indem man es auf 70° erwärmt. Wird das Verfahren gut ausgeführt, so findet keine Verseifung des Öles statt und es bildet sich kein Schleim. Schliesslich kann das Öl in gewöhnlicher Weise völlig geklärt werden und ist dann als „Olivenöl“ marktfertig. Will man das Öl als gebleichtes Öl in den Handel bringen, so bleicht man es noch in der gewöhnlichen Weise.

Salmiak-Terpentinseife. Nach Luhn & Cp. (D.R.P. No. 82424) werden in 300 Th. heissem Wasser 180 Th. calcinirte Soda aufgelöst. In dieser Lösung lässt man 200 Th. Salmiakterpentinkernseife zergehen und krückt 200 bis 300 Th. Mahlrückstände durch. Den entstandenen steifen Brei bringt man bei 62° auf Kühlkasten, wo er nach etwa 12 bis 15 Stunden erhärtet, um dann mittels einer Mühle gepulvert zu werden. Mit

diesem Pulver soll fadenförmige Salmiakterpentinseife gemischt werden.

Farbige Stiefelwichse. Nach A. Zehra (D.R.P. No. 83088) wird Tricalciumphosphat (weissgebrannte Knochen oder Phosphorit) in fein gepulvertem Zustande mit Melasse, Syrup oder einer anderen reinen oder unreinen concentrirten wässerigen Lösung von Zucker (Rohr- oder Traubenzucker u. dgl.), Dextrin oder Pflanzengummi (Gummi arabicum, Gummi Senegal u. dgl.) angerührt. Diesem Gemisch setzt man irgend ein thierisches, pflanzliches, mineralisches oder künstliches Öl oder Fett zu, verröhrt gut und lässt nun in dünnem Strahle Schwefelsäure oder Salzsäure oder beide nach einander in das Gemisch einfließen, wodurch das in den angewendeten Rohmaterialien enthaltene Tricalciumphosphat in das primäre Calciumphosphat übergeführt wird. Will man farbige Wichse erzeugen, so sind ausserdem noch die entsprechenden (mineralischen, animalischen, vegetabilischen oder künstlichen) Farbstoffe einzutragen. Als günstiges Mengenverhältniss empfiehlt sich:

46 k weissgebrannte pulverisierte Knochen,
92 - Melasse oder Zuckersyrup,
9 - Öl oder Fett,
12 - concentrirte Schwefelsäure,
10 - concentrirte Salzsäure,
2 - Mineralfarbstoff und
0,5 - Azofarbstoffe.

Die erhaltene Wichse wird in dünner Schicht auf das Leder aufgetragen und gebürstet, wodurch ein schöner Glanz erscheint und das Schuhwerk gleichzeitig die gewünschte Farbe erhält.

Zur Herstellung von Klebstoffen fällt man nach A. Mitscherlich (D.R.P. No. 82498) eine Lösung der Keratinsubstanzen (Horn, Hufe, Klauen, Haare und dergl.) durch Sulfitzellstoffablauge oder den daraus erhältlichen Gerbstoff in saurer Lösung und löst die gefällte Keratingerbstoffverbindung in verdünnter Sodalösung auf.

In einem eisernen Kessel mit etwa 5 cbm Inhalt, welcher mit den nötigen Armaturen und Mannlöchern zum Einfüllen und Entleeren und auch mit Vorrichtungen, um heißes Wasser und Dampf aus einem Dampfkessel hineinzupressen, versehen ist, befindet sich eine Auskleidung von Mauerwerk und Blei. In diesen Kessel werden Hornabfälle hineingeschüttet. Nach Verschliessen des Kochers wird nun zunächst heißes Wasser in denselben hineingelassen und dieses, wenn nötig, noch durch Dampf bis zur Temperatur von zweckmässig 110 bis 140° erhitzt. Nach ungefähr 6 Stunden stärkeren Er-

hitzens enthält das Wasser mindestens 3 Proc. Horn gelöst. Durch einen Dampfstrom wird die richtige Temperatur aufrecht erhalten. Das Horn u. s. w. wird nun durch Wasser unter Erneuerung des letzteren im Kocher unter vollständiger Erweichung allmählich bis auf einen in Wasser unlöslichen schlammigen Rückstand aufgelöst, welcher, nachdem zweckmässig ein mehrmaliges Nachfüllen von Horn stattgefunden hat, zeitweilig aus dem Kessel entfernt wird. Dieser Schlamm, wenn er noch grössere Mengen ungelösten Horns enthält, bedarf einer besonderen Behandlung. Er wird entweder wieder zum Lösen in den Kocher gebracht oder durch verdünnte (2 Proc.) Natronlauge unter häufigem Umrühren und bei dickeren Massen unter Erwärmung gelöst. In gleicher Weise können auch die ursprünglich in Anwendung kommenden Körper, besonders solche, die in Wasser schwierig zu lösen sind, schnell gelöst werden. In grossen Bottichen wird nun weiter zu diesen Lösungen unter Zusatz von Säure oder säurehaltigen Körpern, z. B. schwefelsaurer Thonerde, Ablauge von der Sulfitzellstofffabrikation oder nur der Gerbstoff von derselben geschüttet, bis keine Fällung mehr entsteht. Die Menge der Ablauge richtet sich nach der Menge des gelösten Horns, z. B. auf ein Maass einer 5 proc. Lösung in der Regel $\frac{1}{2}$ Maass der gewöhnlichen Ablauge von 1,05 spec. Gew. Die in den Bottichen durch den Gerbstoff entstandene Fällung setzt sich schnell ab.

Diese Lösung und Fällung von Horn oder auch des angegebenen Schlammes lassen sich zur Herstellung der Gerbstoffverbindung sehr vereinfachen, wenn die Hornkörper in sehr fein vertheiltem Zustande vorhanden sind. Sie werden in hohe, unten mit Siebvorrichtung versehene Bottiche geschüttet und die zur Bildung von Gerbstoffverbindungen angegebenen Flüssigkeiten (Sulfitlauge) von unten hindurchgelassen. Der ganze Bottich bleibt stets mit Flüssigkeit gefüllt und es findet nur ein sehr langsames Durchfließen statt, damit der Gerbstoff der Ablauge möglichst aufgenommen wird. Aus dem einen Bottich geht die Flüssigkeit, wenn sie noch Gerbstoff enthält, in einen zweiten ebenso gefüllten hinein. Ist in dem ersten überall der Hornkörper vollständig in die Gerbstoffverbindung verwandelt (durch seitliche Stutzen des Bottichs können stets Proben entnommen werden), was durch Lösbarkeit des Körpers in verdünnter Soda erkannt wird, so wird der Bottich geleert, mit neuem Stoff gefüllt und die Operation in gleicher Weise, nur mit dem Unterschiede

fortgesetzt, dass der bisherige zweite Botitich der erste wird und der neugefüllte der zweite.

Die Fällung, sowie die anderen Verbindungen des Gerbstoffes lösen sich sehr wenig in Wasser, aber meist schon kalt in sehr verdünnten kohlensauren Alkalien (Soda) auf. Diese Flüssigkeiten können nach der Concentration als Kleb- oder Appreturmittel verwendet werden oder werden auch durch geringen Zusatz von Säure oder sauren Salzen oder auch Thonerdesalzen aus der Lösung für sich gefällt und als Klebmittel benutzt.

Eisenanstriche. L. Spennrath (Verh. Gewerbstl. 1895, 245) bestreitet die Seifenbildung bei Ölfarbenanstrichen aus folgenden Gründen:

1. Streicht man gekochtes Leinöl ohne jeden Farbkörper auf, so trocknet und erhärtet der Anstrich gerade so, wie eine wirkliche Ölfarbe. Der Trocknungsprocess geht nur langsamer von statten, und zwar aus denselben Gründen, aus welchen ein Kalkmörtel langsamer abbindet, wenn man den Sand fortlässt. Hier wird der Zutritt der Kohlensäure, dort derjenige des Sauerstoffes zu den tieferen Partien verlangsamt.

2. Bei einer Seifenbildung müsste die Verbindung des Metalloxydes mit dem Öl, bez. mit der Fettsäure des Öles nach festen stöchiometrischen Verhältnissen vor sich gehen. Bei Ölfarbenanstrichen wird hierauf niemals Rücksicht genommen. Der Anstreicher stellt mit einem und demselben Farbkörper fette und magere Anstriche her. Im erstenen Falle mischt er den Farbkörper nur mit Öl, im letzteren versetzt er das Öl bis zu 50 Proc. mit Terpentin oder auch mit leichtflüchtigen Petroleumdestillaten. Das Verhalten des Anstrichs bei und nach dem Trocknen ist aber in jedem Falle dasselbe.

3. Behandelt man irgend eine Seife mit einer verdünnten Säure, welche das in ihr enthaltene Metalloxyd zu lösen vermag, so wird sie zersetzt und die Fettsäure ausgeschieden. Letztere schwimmt alsdann auf der Flüssigkeit. Einen trocken gewordenen Ölfarbenanstrich kann man niemals in dieser Weise mit einer verdünnten Säure zersetzen.

4. Eine schwach alkalische Flüssigkeit, beispielsweise eine einprozentige Sodalösung, löst nach längerer Einwirkung jeden trockenen Ölfarbenanstrich auf. Man erhält alsdann den angewandten Farbkörper unverändert zurück. Eine wirkliche Seife kann man mit Sodalösung nicht zersetzen.

5. Bei einem Bleiweissanstrich müsste

bei eintretender Verseifung die Kohlensäure des Bleiweiss entweichen. Lässt man aber einen frisch aufgetragenen Bleiweissanstrich im abgeschlossenen Raume über Barytwasser trocknen, so ist keine Spur von Kohlensäure nachzuweisen. Wird der vollkommen hart gewordene Anstrich abgelöst, fein gepulvert und mit Säure übergossen, so braust er infolge des Entweichens der Kohlensäure auf. Die Ölrückstände schwimmen als feste Fragmente, nicht als flüssige Fettsäure auf der Flüssigkeit.

6. Bei Anwendung gefärbter Metalloxyde als Farbkörper müsste bei eintretender Verseifung der Anstrich während des Trocknens eine Farbenveränderung erfahren. Bleiglätte ist gelbroth, Mennige tiefroth gefärbt; Bleiseife sieht weiss bis gelblich aus. Ein Glätte- oder Menniganstrich sieht nach dem Trocknen genau wie beim Anstreichen bez. wie der angewandte Farbkörper aus.

Versuche über die Haltbarkeit der Anstriche ergeben Folgendes: 1. Jeder Ölanstrich wird von verdünnter Salzsäure und Salpetersäure, von gasförmiger Salzsäure, Salpetersäure, schwefliger Säure, Essigsäure zerstört. Gasförmige Säuren wirken rascher als die Säuren in verdünnter wässriger Lösung. Verdünnte Schwefelsäure greift einen Ölanstrich nicht an. — 2. Alkalische Flüssigkeiten und Gase, Ammoniak, Schwefelammonium, Sodalösung zerstören jeden Ölanstrich rasch. Ätzende Alkalien brauchten nicht versucht zu werden, weil von diesen bekannt ist, dass sie einen Ölanstrich in einigen Augenblicken zerstören. Die Anstreicher benutzen bekanntlich diese Wirkung, um alte Ölanstriche abzubeizen. — 3. Reines Wasser wirkt viel stärker zerstörend als die sonst als Rostzeuger gefürchteten Lösungen von Kochsalz, Salmiak und Chlormagnesium, auch als natürliches Seewasser. Der Salzgehalt erniedrigt die Einwirkung des Wassers auf die Ölfarbe. Die zerstörenden Wirkungen auf Ölfarben, welche beim Seewasser beobachtet werden, müssen der mechanischen Einwirkung des bewegten Wassers auf die Farbdecke zugeschrieben werden. — 4. Heisses Wasser wirkt viel schneller zerstörend als Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, zerstört sogar einen Ölanstrich in kurzer Zeit. — 5. Die durch Wasser ausziehbaren Bestandtheile der Steinkohlenasche wirken infolge ihrer alkalischen Beschaffenheit zerstörend auf Ölanstriche. Die aus den Schornsteinen mitgerissene feine Asche, welche sich auf gestrichenen Eisenflächen ansetzt, ist deshalb ein gefährliches Zerstörungsmittel.

Spennrath schliesst seine Abhandlung mit folgenden Betrachtungen: Den Farb-

körper einer Ölfarbe kann man immer so wählen, dass durch ihn eine Zerstörung des Anstrichs ausgeschlossen ist. Gegen die schädlichen Einflüsse, welche das Bindemittel angreifen, gibt es kein Heilmittel. Kennt man die Einflüsse, denen der Anstrich ausgesetzt sein wird, so lässt sich im Vor- aus beurtheilen, ob der Anstrich haltbar sein wird. Die gewünschten Anhaltspunkte sind somit vorhanden. Einen unsicheren Factor bildet dabei allerdings die Wärme. Ein ausnahmsweise heißer Sommer ist für im Freien stehende Eisenanstriche in hohem Grade gefährlich. Eine besonders sorgfältige Revision der gestrichenen Eisenconstructio- nen ist deshalb immer nach einem solchen Sommer vorzunehmen.

Auch die Herstellung eines Eisenanstriches ist zu überwachen. Grundiren mit Öl ist zu verbieten. Die unteren Schichten des Anstriches sollen hart sein, ehe die oberste Schicht aufgetragen wird. Letztere soll fett, d. h. ölreich sein, weil sie dann länger elastisch bleibt, auch einen Farbkörper von geringem spec. Gewicht haben.

Der Farbkörper einer Ölfarbe ist auf die Haltbarkeit des Bindemittels ohne Einfluss. Es ist deshalb nicht möglich, durch Wahl eines besonderen Farbkörpers einen dauerhafteren Anstrich als mit irgend einem anderen chemisch widerstandsfähigen Pulver zu erzielen. Die in der Praxis vorkommen- den Bezeichnungen wie Dauerfarbe, Ver- steinerungsölfarbe, Platinfarbe, Dia- mantfarbe, Schuppenpanzerfarbe, Panzerschuppenfarbe u. s. w. sind deshalb unberechtigte Reclamemittel.

Gusseiserne Gas- und Wasserleitungs- röhren, welche tief in die Erde gelegt werden, brauchen keine Schutzdecke. Dieselben umkleiden sich mit einer Schicht von kie- selsaurem und kohlensaurem Eisen, welche besser und länger schützt als irgend ein Anstrich. Im Übrigen kann man in die Erde gelegtes Eisen nur durch Einbetten in Asphalt dauernd vor dem Anrosten schützen.

Zum Färben gegerbter Thierhäute mittels Rauchs werden nach A. Herrmann (D.R.P. No. 80 333) die enthaarten, weiss gegerbten oder nach der Gerbung weiss gebleichten trockenen Thierhäute in einem geschlossenen Raume, eventuell einer Nass- räucheranlage mit Gebläseeinrichtung, dem durch Verglimmen von Pferdemist erzeugten Rauch ausgesetzt, wodurch sie auf der Ober- seite in lichtgelben bis braunen Farbtönen echt gefärbt werden. Man kann dabei auch Schablonen anwenden.

Plastische Masse. Nach Thiele & Stocker (D.R.P. No. 82 294) vermengt man Späne der Steinnuss, Kokosnuss, Paranuss oder ähnlicher Producte, welche durch Kochen in Wasser und Behandeln mit Säuren ge- reinigt und mit wolframsaurem Natron im- prägnirt sein können, mit Collodiumwolle und Kampher, presst und trocknet die Mi- schung und presst sie schliesslich nochmals heiss in Formen. Will man die Masse durch- sichtig haben, so behandelt man die Späne mit Kupferoxydammoniak; man kann auch Farbstoffe zusetzen. Die Masse soll zur Herstellung von Exercierpatronen, Kummet- geschirren für Cavalleriepferde und vollkom- men wasserdichten Wasserstiefeln dienen.

Hartgummiersatz. Nach M. Smetana (D.R.P. No. 82 324) wird ein aus Sägespäh- nen und Chromleim hergestellter geformter Gegenstand zwischen Holz- oder Metallkö- pern, welche seiner Form entsprechen, fest- geschraubt und sammt dieser in heisses Öl, heissen Firniss oder Theer bis zur Austrei- bung des Wassers eingetaucht. Alsdann wird der Gegenstand durch Dörren bei 200 bis 300° gehärtet.

Zur Herstellung harter Harzseifen mischt man nach J. O. Klimsch (D.R.P. No. 83 481) die Harze oder Harzsäuren und Soda in gepulvertem Zustande, worauf man sie anfeuchtet, mahlt und presst, um das Kochen zu sparen.

Je nachdem man Lösungen, Füllkörper u. s. w. (z. B. Alkohol, Benzin, Glycerin, Wasserglas, Stärke, Dextrin, Leim, Agar-Agar, Kalk, Magnesit u. s. w.) als Bindemittel oder überhaupt Zusätze (z. B. Farben, Parfüm u. s. w.), um eine bestimmte Seifeneigenschaft zu erhalten, anwendet, welche entweder nur bindend oder theilweise lösend auf das kohlensaure Alkali oder die Harzsäure wirken, erhält man durch einen direct durchgeführten Mahl-, Press- und Formprocess harte Harzseifen ver- schiedener Qualität. Man nimmt z. B. auf:

I. 100 k Harz 125 k Ammoniaksoda, 10 k Magnesit, gebrannt, 15 k Glycerin (oder 50 k Na- tronwasserglas);

II. 100 k Harz 130 k Ammoniaksoda, 10 k Dextrinmehl, 10 k Benzin, 10 k Glycerin (oder 20 k Na- tronwasserglas);

III. 100 k Harz 130 k Ammoniaksoda, 5 k Stärkemehl oder Dextrinmehl, 60 k Na- tronwasserglas u. s. w. (Nette Seife das!)

Weichwachs. Nach C. Wallstab (D.R.P. No. 83 513) wird die Überbleichung des schon gebleichten (weissen) Bienenwachses ausge- führt, indem man Sauerstoff bez. Luft län- gere Zeit auf dasselbe einwirken lässt. Hier- bei kann das Wachs geschmolzen sein, und

in diesem Zustand lässt man den Sauerstoff bez. die Luft von unten in die am besten engen und hohen Gefäße eintreten und die ganze geschmolzene Masse durchstreichen, oder das Wachs wird so fein als möglich gebändert, locker in passende Holzbottiche geschichtet, und unter öfterem Befeuchten mit Wasser wird mittels einer Luftpumpe Luft hindurchgeleitet. Schliesslich breitet man das Wachs in ganz dünnen Schichten auf Horden aus und setzt diese bei öfterem Befeuchten längere Zeit den Sonnenstrahlen und dem Luftzuge aus. Der Process ist beendet, wenn sich eine Probe des Wachses in gleichen Mengen Alkohol beim Kochen völlig klar auflöst und nach Entfernung der Flamme sich noch einige Zeit klar erhält, bis allmählich die Erstarrung zu einer in allen ihren Theilen gleichförmigen Masse eintritt, welche sich, durch Fingerdruck schmelzend, zu einer dünnen Schicht ausstrecken lässt.

Das weiche Wachs lässt sich beliebig färben, mischt sich mit Harzen in jedem Verhältniss und nimmt auch trockene, in Alkohol nicht lösliche Stoffe auf und ist einer mannigfachen Verwendung fähig, wie z. B.: als Schutz- und Glanzmittel für Leder, Papier u. s. w., als Körper für Schminken, als Schutzmittel für Holz, Stein, Metalle, als vorzügliches Klebmittel für Stanziol und andere Metallbeläge auf Glas, Metall, Holz, Stoffe u. s. w., sowie als Salbengrundlage für Decksalben und zum Fixiren von Haar.

Wetterfeste Wandmalereien von A. W. Keim (D.R.P. No. 82047). Für den Untergrund wird ein Mörtel aus 3 bis 4 Th. Quarz- bez. Marmorsand, 1 Th. Portlandcement mit Wasser bereitet; zu 100 Th. dieser Mischung werden 5 bis 10 Th. feingemahlenen kohlensauren Baryums gemischt. Dieser Mörtel wird 1,5 bis 2 cm dick auf die Wand aufgetragen und, wenn er einige Stunden angezogen hat, mit dem nachstehend beschriebenen Malgrund versehen.

Völlig weisser Kaolin, carrarischer Marmor oder weisse Kreide, eisenfreies Kieselerdehydrat nach Bedarf und eine kleine Menge Kaliwasserglaspulver werden gemahlen, gut gemischt, zu Klumpen geformt und gebrannt, so dass die Gesamtmasse annähernd folgende Mengenverhältnisse der wirksamen Stoffe enthält: Kieselerde 24 Th., Kalk 70 Th., Thonerde 5 Th., Alkali 1 Th.

Man kann auch das Bindemittel für den Malgrund auf folgende Weise mischen: Kaolin 8,8 Th., weisse, eisenfreie Kreide oder Kalkspath 58,9 Th., Kaliwasserglas von 30° B. 27,4 Th., Glaspulver 4,2 Th., Schwei-

fnatrium 0,7 Th. Diese letztere Zusammensetzung eignet sich auch besonders als wetterfeste Gussmasse.

Das fertige Product wird nach dem Brennen wieder gemahlen und mit etwa 8 bis 10 Th. (Raumtheilen) kohlensaurem Baryt gemischt. Dieser Mischung wird sodann Quarz- oder Marmorsand in entsprechendem Mengenverhältniss zugegeben. Bei der Bestimmung des letzteren, wie auch der Menge des Sandes ist in Rücksicht zu ziehen, ob es sich um ein grobes oder feines Korn handelt und ob der Grund geschliffen werden soll oder nicht, da nur der blos mit Marmor hergestellte Grund sich schleifen lässt. Das Ganze wird sodann mit Wasser angemacht und auf den Untergrund aufgetragen.

Der kohlensaure Baryt lässt sich auch durch Ätzbariyt ersetzen. Andere Baryumverbindungen eignen sich jedoch nicht. Die Grundmasse kann sowohl durch Zusatz geringer Mengen von farbigen Metallsalzen, oder von Metall- und Mineralfarbstoff vor dem Brennen entsprechend gefärbt werden.

Der so hergestellte Verputz bez. Unter- und Malgrund muss einige Tage feucht gehalten werden. Er muss eine gewisse Porosität besitzen, weshalb er mit Kieselfluorwasserstoff-säure geätzt wird. Zuletzt wird er mit schwefelsaurem Ammoniak gehärtet. Dieser Malgrund kann in allen Farben hergestellt werden und kann auch mit allen Arten von Farben, als Kasein-, Tempera-, Wachsolfarben u. s. w., bemalt werden. Für wetterfeste Wandmalereien braucht der Grund jedoch nicht besonders mit schwefelsaurem Ammoniak behandelt zu werden, da ja hierbei die fertige Malerei damit behandelt wird und das schwefelsaure Ammoniak dabei noch genügend auf den Grund einwirkt. Für diese wetterfesten Malereien werden alkalibeständige Rohfarben gebraucht, welchen Fluorcalcium, Thonerde und Kieselerdehydrat und ungefähr 10 Proc. des Gesamtvolumens künstlicher kohlensaurer Baryt zugesetzt werden, indem die betreffenden Substanzen mit einander gemischt und auf einer Nassmühle fein verrieben werden.

Das Malen erfolgt nass in nass, indem die Farben mit Wasser verrieben sind und die Wandfläche von Zeit zu Zeit befeuchtet wird, damit jeder Pinselstrich auf eine feuchte Unterlage kommt.

Das Gemälde muss, wenn es fertig und ausgetrocknet ist, fixirt werden; dies erfolgt zuerst mit der bekannten Keim'schen Fixirlösung (Pat. 19210). Wenn diese Fixirung trocken ist, wird die Malerei mit einer erwärmten Lösung von schwefelsaurem Ammoniak, der man Ammoniakalaun beimischen kann, behandelt, indem man die ganze Malfläche damit 3 oder 4 Mal übergiesst. Dadurch werden sowohl die Alkalisilicate zersetzt bez. die Kieselerde niedergeschlagen und zugleich, was ausser der neuen Grundirung als zweiter Punkt das Wesentliche des neuen Verfahrens ist, schwefelsaurer Baryt als Bindemittel erzeugt.

Die Farben für den einfachen wetterfesten Anstrich werden bereitet, indem man sie mit

Fluorcalcium, kohlensaurem Baryt und Kreide mischt, das Ganze nass mahlt, trocknet und pulvert. Beim Auftragen werden sie mit einem Fixirmittel gemischt, das 74 Proc. Kaliwasserglas, 4 Proc. Kieselhydrat und 22 Proc. steife Stärke enthält. Die so aufgetragenen Farben werden gleicherweise, wie oben beschrieben, mit einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniak und u. U. Ammoniakalaun fertig fixirt.

Bei den auf diese Art und Weise hergestellten Malereien werden die etwa im Mauerwerk enthaltenen löslichen schwefelsauren Salze unter der Einwirkung von Feuchtigkeit ebenfalls durch den kohlensauren Baryt neutralisiert und zur Härtung der Malerei dienstbar gemacht, andererseits wird auch die in der Atmosphäre unserer Grossstädte enthaltene schweflige bez. Schwefelsäure neutralisiert und zur Härtung und Bindung der Malerei durch die Bildung von schwefelsaurem Baryt verwendet. Ein öfters Waschen der Gemälde mit destillirtem oder Regenwasser befördert diesen Process.

Nachweis und Bestimmung von Metallen in fetten Ölen. Hat man nach H. Fresenius und A. Schattenfroh (Z. anal. 1895, 381) nicht nur ein Metall zu berücksichtigen, sondern handelt es sich darum, überhaupt anorganische Basen nachzuweisen, so dürfen sich hierzu besonders zwei Methoden eignen, die Veraschung und das Schütteln mit Salpetersäure, ersteres für die qualitative, letzteres für die quantitative Bestimmung der Metalle; im speciellen Fall wird man auch nach einer der anderen Methoden, z. B. auf Blei durch Schütteln mit Schwefelsäure, prüfen. Die Trennung der einzelnen Metalle erfolgt dann nach den allgemeinen Vorschriften der analytischen Chemie.

Patentanmeldungen.

Klasse:

(R. A. 19. Sept. 1895.)

12. H. 14 388 u. 14 492. Darstellung eines neuen Terpenalkohols, Renniol genannt, aus Réunion Geraniumöl. — Heine & Co, Leipzig. 20. 2. 91 bez. 16. 3. 94.
 — Sch. 9795. Darstellung von Cyanalkalimetallen. — C. Schneider, Mannheim-Wohlgelegen. 5. 6. 94.
 — St. 4023. Darstellung von eisen- und manganifrei Zinkvitriol unter gleichzeitiger Gewinnung einer weissen Deckfarbe. — Steinau, Seligenstadt a. M. 13. 10. 94.
 — W. 10 973. Darstellung von Cycloacetonsuperoxyd ($C_3 H_6 O_2$). — R. Wolfenstein, Berlin W. 1. 6. 95.

16. St. 4173. Darstellung von primärem **Kaliumphosphat** aus primärem Calciumphosphat mittels Kaliumsulfats. — Stassfurter Chemische Fabrik vormals Vorster & Grüneberg, Stassfurt. 14. 3. 95.
 22. F. 8069. Darstellung von **Naphthofluorescin**. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co, Elberfeld. 9. 2. 95.
 — F. 8072. Darstellung direct ziehender **Azofarbstoffe** mittels $\alpha_1\beta_1$ -Dioxynaphthalin- β_1 -sulfosäure. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co, Elberfeld. 11. 2. 95.
 — F. 8167. Darstellung von rothen bis violetten **Azinfarbstoffen**; Zus. z. Ann. F. 8136. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co, Elberfeld. 18. 3. 95.
 — K. 12 387. Darstellung von **Oxyanthracinonen** und von Sulfosäuren derselben. — Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 13. 12. 94.
 75. B. 17 143. Herstellung von **Schwefelsäure**. — F. Benker, Cliby b. Paris. 19. 1. 95.

(R. A. 23. Sept. 1895.)

12. H. 15 431. Umwandlung von natürlichem Schmirgel in eisen- und wasserfreiem **Korund**. — F. Hasslacher, Frankfurt a. M. 29. 11. 94.
 — K. 11 670. Gewinnung von **Sauerstoff**, bez. von Sauerstoff und Kohlensäure aus Calciumplumbat. — G. Kassner, Münster. 14. 4. 94.
 22. A. 4222. Darstellung von **Azofarbstoffen** aus 1 Mol. $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphthol- α_3 -sulfosäure und 3 Mol. Diazoverbindung. — Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin S.O. 13. 2. 95.
 23. E. 4348. Herstellung einer fettartigen **Grundrasse**. — Eggert & Haeckel, Berlin S.O. 14. 6. 95.
 75. K. 12 422. Ausscheidung des Natrons aus der bei der **Elektrolyse** von Kochsalzlösungen erhaltenen Kathodenflüssigkeit. — C. Kellner, Hallein. 24. 12. 94.
 76. D. 6617. Waschen und Entfetten von **Schweisswolle** u. dgl. — A. Dictus, Verviers. 19. 11. 94.

(R. A. 26. Sept. 1895.)

22. G. 9806. Darstellung von **Farbstoffen**, welche zugleich die Azo- und Hydrazongruppe enthalten, aus p-Amidobenzaldehyd. — J. R. Geigy & Co., Basel. 24. 5. 95.
 75. V. 2384. Darstellung hochgrädiger **Salpetersäure**. — Verein Chemischer Fabriken, Mannheim. 21. 3. 95.

(R. A. 30. Sept. 1895.)

12. B. 17 015. Trocknen, Rösten und Zersetzen des **holzessigsäuren** Kalkes zu erleichtern. — J. Black, Holzminde. 12. 12. 94.
 — C. 5097. Darstellung von Homologen des **Vanillins**; Zus. z. Pat. 82 816. — Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin N. 18. 5. 94.
 — C. 5501. Darstellung von Lactylderivaten des **Methyl-anilins**, Äthylanilins, p-Anisidins und p-Phenetidins; 2. Zus. z. Pat. 70 250. — Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Cie., Winkel i. Rheiugau. 9. 3. 95.
 — F. 8028. Darstellung von **Diamidophenylazimidobenzozolen**. — Farbenfabriken vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 15. 1. 95.
 — F. 8203. Darstellung von aromatischen **Aldehydohydroxylaminen** durch elektrolytische Reduction von aromatischen Nitroaldehyden. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co, Elberfeld. 29. 3. 95.
 — H. 16 163. Darstellung von **Anisidin-citronensäure**; Zus. z. Ann. H. 15 596. — F. von Heyden Nachf., Radebeul b. Dresden. 8. 6. 95.
 40. C. 5481. Laugerei von **Gold** und **Silber** mit Cyanalkali. — Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin N. 22. 2. 95.

Deutsche Gesellschaft für angewandte Chemie.

Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

Bezirksverein für Sachsen und Anhalt.

Sommerversammlung in Dessau-Wörlitz am 11. August 1895. Vorsitzender: Dr. Precht. Schriftführer: Dr. Michel. Anwesend sind: 10 Gäste und 32 Mitglieder.

Nach Eröffnung der Sitzung begrüßt der Vorsitzende zunächst die Gäste, besonders Herrn Geheimen Bergrath Lehmer als Vertreter des Bezirksvereins Deutscher Ingenieure, Herren Stadtrath Dr. Hahn als Vertreter der Stadt und Herrn Regierungsbaumeister Engel als Vertreter der