

dem Aleurometer Bolland erhaltenen, dennoch nicht ein wissenschaftlicher Werth beigegeben werden, weil die Ergebnisse viel zu abhängig sind von der Art und Weise der Manipulationen bei der Teigbereitung, wie Kneten, zugegebenen Wassermenge, Backzeit u. s. w.

Vom technischen Standpunkte aber und insbesondere, wenn es sich um den Vergleich mehrerer Mehlsorten handelt, leistet das Farinometer Kunis gute Dienste.

Der geringe Wassergehalt der rumänischen Mehle, was für die Conservirung von Bedeutung ist, ferner der hohe Glutengehalt sprechen zu Gunsten dieses Landesproduktes.

Bukarest, Chemisches Institut.

Brennstoffe, Feuerungen.

Zur Reinigung von Erdwachs wird dasselbe nach Lindner & Merz (D.R.P. No. 83 971) geschmolzen mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure in einen Schleuderapparat einfließen gelassen.

1. Aus einem Gefäß fliesst geschmolzenes und bis 120° erhitztes Erdwachs, aus einem zweiten concentrirte Schwefelsäure (etwa 10 Proc.) gleichzeitig in die Mischcentrifuge, aus welcher die Emulsion sofort, ein heizbares Gefäß durchfliesend, in die Scheidecentrifuge fliesst. Diese trennt die Masse nach dem specifischen Gewicht in eine schwerere theorartige, aus Schwefelsäureharzen bestehende, und eine leichtere Flüssigkeit, den von der Schwefelsäure und von seinen Verunreinigungen (Asphalt) zum grössten Theile befreiten Ozokerit. Nöthigenfalls wird der letztere noch einmal, etwa mit 5 Proc. Schwefelsäure, emulgirt und wieder wie oben getrennt.

2. Auf 160 bis 200° erhitztes Erdwachs fliesst gleichzeitig mit 10 bis 15 Proc. Schwefelsäure durch die Mischcentrifuge in einen Kessel, in welchem die Emulsion so lange bei der Temperatur von 160 bis 200° erhalten wird, bis die Schwefelsäure vollständig zerstört und die entwickelte schweflige Säure ausgetrieben ist. Der Asphalt scheidet sich hierbei als feste kohlige Masse in Brocken ab.

3. Die nach Beispiel 1 bereitete zweite Emulsion wird nicht zum zweiten Mal separiert, sondern nach Beispiel 2 bis zur Abtreibung der Schwefelsäure erhitzt. In allen drei Fällen wird das erhaltene Erdwachs der weiteren bekannten Behandlung mit Entfärbungspulvern u. s. w. zugeführt.

Verbrennungsproducte des Leuchtgases. Nach H. Ch. Geelmuyden (Arch. Hyg. 22, 102) lieferte die Flamme eines Schnittbrenners und eines Argandbrenners keine Kohlenwasserstoffe oder Kohlenoxyd, wohl aber der Auerbrenner; in einem Versuche entwichen bei letzterem 2 Proc. des im Leuchtgas vorhandenen Kohlenstoffes unvollständig verbrannt (vgl. d. Z. 1894, 531), doch erreicht diese Luftverunreinigung nicht die Schädlichkeitsgrenze. 100l Verbrennungsgase enthielten neben 2 bis 3 Proc. Kohlensäure nur 0,22 bis 0,4 mg Salpetrigsäure; Blausäure konnte nicht nachgewiesen werden. Die Angaben über Bildung von Kohlensäure, Wasser und Wärme stimmen mit früheren wesentlich überein (vgl. Fischer's Jahrest. 1883, 1230).

Beziehung der strahlenden Wärme zum Lichte. Nach M. Rubner (Arch. Hyg. 23, 299) verringern die Zugcylinder meist die Wärmestrahlung. Die Strahlung betrug:

Lichtstärke	Berechnet auf 1 Kerze					
	Wärme		Nach Abz. des Wasser- dampfes	Stündliche Strahlung	Die strahlende Wärme macht Proc. der Wärme	
	Gesamt	I w			I	II
Paraffinkerze . .	1	79	70	10,8	13,6	15,3
Schnittbrenner . .	18	87	79	8,2	9,4	11,2
Argand	24	55	50	7,0	12,7	14,0
Auerlicht	57	9	8	1,4	15,7	17,4
Erdöllampe . . .	37	42	39	10,8	25,0	26,6
Elektr. Glühlicht	70	—	4	2,5	—	71,0

Versuche über leuchtende Strahlung ergaben:

	Die Strahlung besteht aus Proc. leuchtender Strahl.		Wärmeäq. d. Lichtes in cal. die Stunde
	dunkler Strahl.		
Stearin	4,38	95,62	608
Amylacetat . . .	3,19	96,81	516
Paraffin	3,27	96,72	382
Schnittbrenner . .	2,69	97,31	275
Elektr. Glühlicht.	4,27	95,73	113
Bogenlicht	5,81	94,19	86
Auerlicht	4,85	95,15	85
Magnesium	12,00	88,10	65

Bei unseren Beleuchtungseinrichtungen gibt es demnach kein einheitliches Wärmeäquivalent des Lichtes, den gleichen Lichtentwicklungen entsprechen sehr ungleiche Aufwände an Energie.

Versuche über die Kraftverluste und das Wärmeäquivalent des Lichtes ergaben:

	Heisse Gase w	Wasser- verdampfung w	Dunkle Strahlung w	Leucht. Strahlung w	Leuchtende Strahlung in Proc. der Gesammt- energie
Paraffin	59,7	8,7	10,4	0,35	0,446
Schnittbrenner .	70,9	8,1	8,0	0,22	0,352
Auerlicht	6,5	0,9	1,3	0,08	0,750
Elektr. Glühlicht	1,0	—	2,3	0,26	7,144

Rubner hat ohne Kenntniss der Berechnungen von Langley, welcher die Wahrnehmungsfähigkeit verschiedenfarbigen Lichtes in einer halben Stunde feststellte, den annähernden Grenzwert für die Lichtempfindung bei einer Kerzenflamme festgestellt. Er geht davon aus, dass nach Tyndall in einer klaren Nacht die Flamme einer Kerze eine englische Meile weit gesehen werden kann. Eine englische Seemeile beträgt 1850 m. Die Gesamtstrahlung einer Kerze in dieser Entfernung wird also, wenn bei 37,5 cm Abstand $n \cdot 37,5^2$ Mikrocal. vorhanden sind: $\frac{185000^2}{185000}$ oder für die Paraffinkerze = 0,00000003526 Mikrocal. auf 1 qc und 1 Min. Für den Pupillendurchmesser = 6,1 mm wird die Öffnung = 29 qmm, sonach die in's Auge tretende Strahlungsmenge = 0,000000010227 Mikrocal. für 1 qc, davon ist das Äquivalent der leuchtenden Strahlung 3,27 Proc., also

$$= 0,000000003342 \text{ Mikrocal.}$$

$$= 0,3342 \cdot 10^{-9} \text{ Mikrocal.}$$

Die Masse eines Zapfens betrage rund 650 Cubikmikron ($\frac{1 \text{ cbmm}}{1000000}$) und es vertheile sich der Kraftwechsel des Menschen auf alle Zellen gleichmäßig, dann macht der Umsatz für 1 mg und 1 Min. berechnet nicht mehr als 0,0293 Mikrocalorien und die Wärmeinheiten nach dem zur Erwärmung einer Cubikmikre nothwendigen Wärmebedarf als Einheit gerechnet = 0,000000293 Mikrocalorien und für ein Element 0,0001941 Mikrocalorien.

Der Reiz einer minutenlangen Einwirkung des Lichtes wäre in derselben Einheit (Mikrocal.) = 0,000000003342, der Reiz beträgt annähernd 0,0026 Proc. des Umsatzes. Der Reiz ist ausserordentlich klein gegenüber den stofflichen Vorgängen. Es wäre ja möglich, dass nur sehr kleine Partien der Zelle des Stäbchens oder Zapfens dem Zwecke der Lichtwahrnehmung dienen.

Da 35 Mikrocalorien eben ausreichen, ein Gefühl hervorzurufen, so besteht zwischen Licht und Wärmereiz annähernd das Verhältniss 35 : 0,000000003342 d. h. 105 Milliarden.

Ist 1 Erg. = $\frac{\text{mk}}{98000000}$, dann ist 1 w =

41650 Mill. Erg. oder 1 Mikrocal. = 41650 Erg.

Das mechanische Wärmeäquivalent der wahrnehmbaren Strahlen ist demnach $0,116 \cdot 10^{-6}$ Erg. für $\frac{1}{2}$ Std. oder rund

$\frac{1}{8900000}$: Diese für gemischtes Licht geltende Zahl fällt innerhalb der von Langley bestimmten Zahlen für einfärbiges Licht.

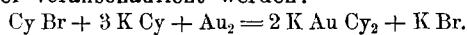
Aus dieser minimalen, zur Lichtempfindung nötigen Energie erklärt sich, weshalb in den Zellen der Leuchtkäfer ohne bemerkenswerthe Veränderung der Organisation Licht entstehen kann bei dem geringen, hierzu nothwendigen Stoffumsatz.

Hüttenwesen.

Um Eisen und Stahl gegen Rost zu schützen, werden die betreffenden Gegenstände nach Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & C. (D.R.P. No. 82886) mit der Lösung der Ferrocyanwasserstoffsäure oder der Ferricyanwasserstoffsäure in Verbindung mit einer starken Säure bestrichen. Hierdurch wird durch Auflösen geringer Mengen von Eisen auf den Gegenständen eine Schicht von unlöslichen Doppelsalzen gebildet, die einen sehr guten Rostschutz abgeben.

Darstellung von Aluminium. Behandelt man nach A. Peniakoff (D.R.P. No. 83638) Schwefelaluminium mit trocknen heissen Kohlenwasserstoffgasen oder Leuchtgas, so erhält man einen schwarzen, koksähnlichen Körper, der als eine Verbindung von Kohlenstoff zu betrachten ist. Wird dieser Körper mit irgendwelchen Flussmitteln zusammengeschmolzen, so erhält man reines Aluminium; setzt man zu diesem Flussmittel irgend ein Metall zu, so entsteht die entsprechende Aluminiumlegirung. Jedenfalls lässt sich kein reines Aluminium durch die alleinige Behandlung von Schwefelaluminium mit Kohlenwasserstoffen ohne nachheriges Zusammenschmelzen mit Flussmitteln erhalten. Schwefelaluminium, besonders wenn es mit Kohle gemischt ist, lässt sich auch mit Kohlenoxyd in der Glühhitze zu Aluminium reduciren. Besonders erwähnenswerth ist die Reduction von Schwefelaluminium mittels eines Gemisches von Generatorgas und Salmiakgeist, das, vorher über glühende Kohle und durch Schwefelsäure geleitet, ein sehr stark reducirendes Gasgemisch liefert. Nimmt man zur Reduction statt Schwefelaluminium Doppelverbindungen mit anderen Schwefelmetallen, so erhält man die entsprechende Aluminiumlegirung.

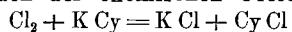
Auslaugen von Edelmetallen mit Hilfe von Cyanverbindungen. Nach H. L. Sulman und F. L. Teed (D.R.P. No. 83 292) muss Gold in sehr fein zertheiltem Zustande zwischen anderen Verbindungen in den Erzen vorhanden sein, auch dürfen diese in Erzen enthaltenen Verbindungen (andere Stoffe als Edelmetalle oder deren Verbindungen) nicht die Lösungsfähigkeit des zur Verwendung kommenden Cyanids zerstören oder schädlich beeinflussen; ferner darf der Gehalt des Erzes an Edelmetall kein verhältnismässig grosser sein; so können Erze, welche grobes Gold oder einen grossen Betrag von Gold, sowie Kupferverbindungen und gewisse andere metallhaltige Stoffe enthalten, erfolgreich mit Cyanid nicht behandelt werden, und verursachen kiesige Erze mancherlei Schwierigkeiten und Verluste an Cyanid. Selbst unter den günstigsten Bedingungen findet ein grosser Verlust an Lösungsmitteln statt; unter anderem auch wegen der Einwirkung der Kohlensäure der Luft, des übrigbleibenden Alkalis in dem zubereiteten Erz, der Bildung von preussisch Blau und anderer Cyanverbindungen u. dgl. Diese Verluste röhren davon her, dass Cyankalium allein nicht fähig ist, Gold aufzulösen, und deshalb eine atmosphärische oder sonstige Oxydation erforderlich ist, um die Gewinnung von löslichem Doppelcyankalium und Gold zu bewirken, dass selbst mit Hilfe der Luft die lösende Kraft des Cyanids auf Gold verhältnismässig schwach ist und längere Zeit erfordert, um eine vollständige Lösung zu bewirken. Es wurde nun gefunden, dass Halogenverbindungen des Cyans, nämlich Chlorcyan, Bromcyan oder Jodcyan, in gewissen Verhältnissen dem Cyankali in Wasser zugesetzt, eine Reihe sehr kräftiger und wirksamer Lösungsmittel für Edelmetalle, hauptsächlich für Gold, bilden. Die Lösung des Edelmetalles ist bei solchen Lösungsmitteln eine schnelle und vollständige, und während die Lösung alkalisch vor sich geht, sind die Nebenreactionen des Lösungsmittels auf die anderen Verbindungen des Erzes, wie z. B. Kupferkies oder Eisenkies, hinsichtlich ihrer Grösse sehr begrenzt, und die Kürze der Zeit, welche erforderlich ist, um das Gold aus dem Erz abzusondern, vermindert diese Nebenreactionen noch mehr. Die chemische Reaction, welche hierbei stattfindet, kann durch folgende chemische Formel veranschaulicht werden:



Man stellt für sich Chlorcyan, Bromcyan oder Jodcyan nach einer bekannten Methode her und führt eins dieser Producte oder eine Mischung derselben dem Cyankalium in er-

forderlichem Verhältniss zu. Diese Lösung, welche in geeigneter Weise mit Wasser verdünnt ist, wird dann dem zerquetschten Erz oder Erzprodukte in einem passenden Gefässe von Holz o. dgl. zugesetzt. Die Lösung des Goldes findet dann in sehr kurzer Zeit statt. Die Gold enthaltende Lösung wird dann abgelassen und das Edelmetall durch Zusatz eines geeigneten Fällungsmittels, wie z. B. Zink, niedergeschlagen. Wenn es wünschenswerth ist, kann, nachdem das Cyankalium mit dem Erz vermengt worden ist, auch Cyanhaloid verwendet werden.

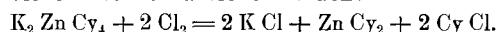
Man kann auch in der Weise vorgehen, dass man auf die Lösung von Cyankali oder irgend einer geeigneten Cyanidverbindung der Alkalien oder alkalischen Erden Chlor, Brom oder Jod in hinreichender Menge einwirken lässt, um so in bekannter Weise den erforderlichen Betrag des gewünschten Cyanhaloids nach der chemischen Gleichung:



zu erhalten, wobei man einen hinreichenden Überschuss von Cyankalium zu der erforderlichen lösenden Wirkung auf die Edelmetalle unzersetzt lässt. Die so hergestellte Lösung wird dann in derselben Weise verwendet.

Ein anderer Vorgang besteht darin, dass man durch Zusatz von Haloidelementen oder von Mischungen, die fähig sind, solche Elemente abzugeben, auf Verbindungen wirkt, welche Cyan enthalten oder Cyan ergeben, wie z. B. Doppelcyanide, Sulfocyanide o. dgl., welche so durch ihre gegenseitige Wirkung Producte liefern, die die gewünschte entsprechende Verbindung von Haloidecyan enthalten.

Eine weitere Anwendung des Verfahrens bezieht sich auf die Behandlung von Ablaugen, welche aus dem Verfahren der Gewinnung von Gold oder Edelmetallen aus der Lösung durch die Einwirkung von Zink auf diese letztere erhalten werden. Der Zusatz eines Halogenelements oder von Mischungen, welche dasselbe abgeben kann, zersetzt das darin enthaltene Zinkcyan und Cyankalium unter Bildung von unlöslichem Zinkcyan (welches aus der Lauge durch Filtriren oder durch sonstige Mittel abgesondert werden kann) und bewirkt die Regenerierung der Haloidecyanverbindung, welche, im geeigneten Verhältniss mit Cyankalium vermischt, auf diese Weise wieder zu frischen Lösungszwecken benutzt werden kann. Dieser Process kann durch folgende chemische Formel veranschaulicht werden:



Verbundbleche aus Kupfer und Blei hat Rudelloff (M. Vers. 1895, 75) unter-

sucht. Geprüft wurden einseitig homogen verbleite Kupferplatten, hergestellt von Velthuysen & Cp. nach Pat. 69875, ferner Verbundblech aus Kupfer mit zweiseitigem Bleibelag und Verbundblech aus 2 durch Bleizwischenlage verbundenen Kupferblechen. Bei der Hin- und Herbiegeprobe von einseitig verbleitem Blech zeigte sich die vorherige Erwärmung auf 250° ohne nennenswerthen Einfluss. Beim Abbiegen der Bruchenden des Kupferbleches vom Bleibelage riss dieser in sich auf, liess aber vom Kupferblech nicht los. Bei zu einem geschlossenen Ringe gebogenen Probestreifen konnte auch selbst nach wiederholtem Wärmewechsel kein Loslösen der Bleischicht beobachtet werden, gleichgültig ob dieselbe auf der äusseren oder inneren Seite des Ringes lag. Die Formänderung bei gebogenen Streifen beim Erhitzen war am grössten bei innen verbleitem Blech, am geringsten bei reinem Kupferblech, welches sich etwas mehr krümmt, während verbleite Bleche durch das Erhitzen abgeflacht werden, wenn der Bleibelag innen und wenn er aussen ist. Die Erweiterung des Bogens nimmt bei innen verbleitem Blech durch das Erkalten wieder ab, bei aussen verbleitem dagegen noch zu. Es empfiehlt sich also wohl, das verschiedenartige Verhalten des Verbundbleches je nach der Richtung seiner Biegung bei der praktischen Verwendung zu berücksichtigen. Würde man aus den Blechen Gefässe fertigen, welche an einer Stelle vasenartig ausgebaucht und dahinter wieder eingezogen sind, bei denen also eine Biegung mit dem Bleibelag auf der Innenseite unmittelbar an eine Biegung im umgekehrten Sinne sich anschliesst, so würde hiermit beim Erhitzen des Gefäßes ein ständiges Hinundherbiegen verbunden sein, welches zum Bruch führen kann, jedenfalls aber eine gute Dichtung sehr erschwert.

Bei den Zugversuchen zeigte sich, dass die Festigkeit der Verbundbleche durch Erwärmung auf 250° in stärkerem Grade beeinträchtigt wird, als die Festigkeit der Kupferbleche ohne Bleibelag und unter den Verbundblechen wieder am meisten die der Doppelkupferbleche mit Bleizwischenlage und am wenigsten die der Verbundbleche mit zweiseitigem Bleibelag.

Bei den Dehnungsversuchen wurde festgestellt, dass die Dehnung des Kupfers durch dessen Verbindung mit dem Blei in beiden Verbundblechen abgenommen hat, während die Dehnung des Bleibelages durch dessen Verbindung mit dem Kupfer zugenommen hat.

Vergleicht man die Dehnung, welche für den reinen Bleibelag aus dem einseitig belegten Blech erhalten wurde, mit der der

Bleibeläge des zweiseitig belegten Bleches, so erweist sich die erstere erheblich grösser als die letztere, was für eine grössere Zähigkeit und grössere Gleichförmigkeit des erstgenannten Materials spricht. Besonders ist noch hervorzuheben, dass bei den Zugversuchen mit Proben aus dem Blech mit einseitigem Belage kein Abplatzen vom Kupfer eintrat, wie dies in geringem Maasse bei doppelten Kupferblechen mit Bleizwischenlage vorkam, die bei der Fabrikation grosse Schwierigkeiten bieten.

Apparate.

Wärmemessung. Nach E. A. Uehling und A. Steinbart (D.R.P. No. 80079) wird ein Fluidum mittels Druck oder Saugung zuerst durch einen Raum von konstanter Temperatur und dann durch eine enge Öffnung, hierauf in einen Raum, dessen Temperatur gemessen werden soll, und schliesslich wiederum durch eine enge Öffnung getrieben. Die zwischen den beiden Öffnungen auftretende Spannungsänderung, welche von dem Temperaturwechsel abhängt, wird als Maass für die zu bestimmende Temperatur benutzt.

Quecksilberthermometer aus Jenaer Borosilikatglas 59 III untersuchte A. Mahlk (Z. Instr. 1895, 171). Darnach ergibt sich auf die Temperatur des Luftthermometers bezogen die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers V_t/V_0 und der entsprechende Stand des Quecksilberthermometers Q_t bei gleichmässiger Theilung desselben wie folgt:

t	V_t/V_0	Q_t
0	1,000000	0
100	1,016437	100
200	1,032931	200,1
300	1,049974	304,1
350	1,058853	358,1
400	1,067868	412,3
450	1,077098	469,1
500	1,086754	527,8

Reductionen der Angaben von Quecksilberthermometern auf das Luftthermometer berichtet F. Grützmacher (Z. Instr. 1895, 250).

Thermometer. Um dem Thermometer eine bei weitgehender Scala geringe Längenausdehnung zu geben, wird nach Raikow (D.R.P. No. 82367) die Capillare zickzack- oder schraubenförmig gewunden.

Auslaugeapparat von C. E. Grote (D.R.P. No. 83289) soll zum Auslaugen bez. Lösen fester Stoffe zur Bereitung von ge-

sättigtem Kalkwasser für Kesselwasserreinigungszwecke u. dgl. m. dienen. Er besteht aus zwei über einander gesetzten cylindrischen Gefässen *A* und *B* (Fig. 263 u. 264). Im oberen Gefäss *A* hängt über einem festen, etwas gewölbten Boden *E* ein Siebkorb *C* mit mittlerer Bodenöffnung, um welche ein Siebrohr *B¹* gestellt ist, das bis nahe zur Randhöhe des Korbes ragt. Durch diese Öffnung im Boden *E* hindurch und über den Oberrand des Siebrohrs *B¹* emporstehend, ist ein Wasserleitungsrohr *D* eingeführt, welches oben in eine Brause endigt, welche in breitem Strahl das durchströmende Wasser über den Inhalt des Korbes ergiesst und ihn so auslaugt oder auflöst. Die hierdurch mit dem auszulaugenden oder aufzulösenden Stoffe sich mischende Flüssigkeit fliesst durch den Siebkorb ab, durch das mittlere Loch im Boden *E* auf

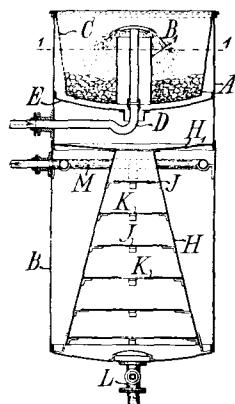


Fig. 263.

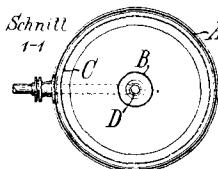


Fig. 264.

den oberen, nach unten schwach kegelförmigen Deckel *H¹* des Gefässes *B* und gelangt von da durch das in *H¹* befindliche Loch nach dem kegelförmigen Mischbehälter *H*. In diesen sind abwechselungsweise tellerförmige und ringförmige Leit- oder Mischplatten *J K* eingesetzt, über welche die Flüssigkeit bald vom Rand nach innen, bald von innen nach dem Rand fliessend und von Stufe zu Stufe stürzend hinabfliesst und dabei gehörig gemischt wird. Weil der Behälter *H* nach unten immer weiter wird, verlangsamt sich der Strom, mitgeführte unlösliche und feste Theile können sich auf den Platten absetzen oder werden nach und nach bis zum Boden des Gefässes *B* mitgeführt, wo sie sich ansammeln und durch das mit einem Deckel gegen directes Eindringen von festen Körpern, Steinen u. s. w. geschützte Rohr *L* abgelassen werden können. Die gelösten Theile steigen mit der gesättigten Flüssigkeit um den Bodenrand von *H* herum und im ringkeilförmigen Raum zwischen *B* und *H* nach oben mit stets abnehmender

Geschwindigkeit. Hier ist somit Gelegenheit gegeben für Ausscheidung aller nicht gelösten, vom Wasser noch mitgeführten festen, auch der feinsten Theile, und eine gesättigte, geklärte Lösung kann durch das oben mit Einströmlöchern oder Schlitzten versehene ringförmige Rohr *M* zu fernerem Gebrauch abfliessen, z. B. als gesättigtes Kalkwasser zur Ausscheidung der Kesselsteinbildner in bekannter Weise.

Quantitative Spectralanalyse. G. und H. Krüss (Z. auorg. 10, 35; Sonderabdr.) beschreiben ein neues Verfahren der quantitativen Spectralanalyse und das dazu

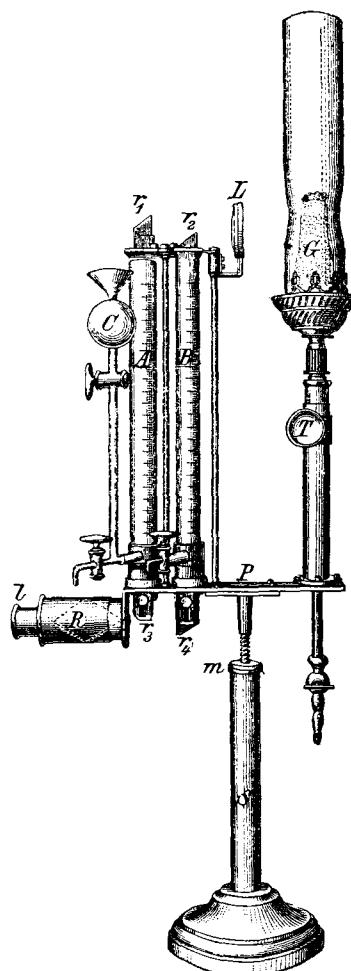


Fig. 265.

gehörende Spectrocolorimeter. Die auf einem schweren Fuss befindliche Säule *S* (Fig. 265) trägt eine Platte *P*, auf welcher die beiden Mensuren *A* und *B* aufgestellt werden. Dieselben besitzen eine Theilung in der Länge von 25 cm, der Cylinder *B* hat nur einen gewöhnlichen Hahn zum Ablassen der Flüssigkeit, der Cylinder *A* aber ausser einem solchen, stärkeren Erniedrigungen der Ober-

fläche dienenden Hahn die seitlich angebrachte Vorrichtung C , durch welche das Niveau in engeren Grenzen verändert werden kann. Über den beiden Mensuren befinden sich die beiden Reflexionsprismen r_1 und r_2 , unter ihnen die beiden Prismen r_3 und r_4 und vor diesen letzten in dem Rohre D ein Hüfner'sches Reflexionsprisma R . Die Strahlen der Gasflamme G , als welche ein gewöhnlicher Argandbrenner oder besser noch ein Auerbrenner dient, fallen, nachdem die Flamme durch den Triebknopf T in die richtige Höhe gestellt worden ist, durch die Linse L auf die beiden Reflexionsprismen r_1 und r_2 , nach Reflexion an deren Hypotenusenflächen durch die Flüssigkeiten in den beiden Mensuren A und B und nach nochmaliger totaler Reflexion an den Hypotenusenflächen der Prismen r_3 und r_4 auf das Reflexionsprisma R ; aus diesem treten sie so aus, dass das Auge durch eine aufgesetzte Lupe l zwei eng benachbarte Felder erblickt, welche nur durch die vordere feine Kante des Prismas R getrennt werden.

In dieser Form kann der Apparat als gewöhnliches Colorimeter benutzt werden. Man überzeugt sich zunächst, bevor die Mensuren A und B eingesetzt werden, dass beim Hineinblicken in die Lupe l , mittels welcher die vordere Kante des Prismas R scharf eingestellt wird, die beiden Felder gleich hell erscheinen; ist solches nicht der Fall, so kann man es durch Heben oder Senken des Brenners G mittels des Triebknopfes T bewirken. Nun füllt man die beiden Mensuren A und B mit den beiden auf ihre Concentration zu vergleichenden Lösungen, wobei man gut thut, die stärker concentrirte in die Mensur A zu füllen. Dann kann in der Mensur B die Vergleichslösung bis zum höchsten Theilstrich 25 reichen. Man ist daran natürlich nicht gebunden, ja bei dunkleren Lösungen kann es vielleicht sogar nothwendig sein, eine geringere Schichtdicke zu benutzen; man wählt dann irgend eine andere Höhe der Flüssigkeit im Cylinder B , etwa 10, 15 oder 20 cm. Sodann wird die Höhe der Lösung in der Mensur A durch den angebrachten seitlichen Abflusshahn, sowie endlich durch die Vorrichtung C so eingestellt, dass die durch die Lupe l betrachteten beiden Felder in gleicher Helligkeit erscheinen.

Es seien die Schichtdicken in den beiden Cylindern m_1 und m_2 , die zugehörigen Concentrationen der Lösungen c_1 und c_2 und die übrigbleibenden Lichtstärken J_1 und J_2 , während die Helligkeit des auf die Oberfläche beider Lösungen fallenden Lichtes J ist.

Dann ist

$$J_1 = \frac{J}{n^{m_1 c_1}},$$

$$J_2 = \frac{J}{n^{m_2 c_2}}.$$

Sind die übrigbleibenden Lichtstärken durch entsprechende Veränderung der Schichtdicken einander gleich gemacht, also $J_1 = J_2$, so ist

$$\frac{J}{n^{m_1 c_1}} = \frac{J}{n^{m_2 c_2}},$$

also

$$m_1 c_1 = m_2 c_2$$

oder

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{c_2}{c_1},$$

d. h. bei zwei verschiedenen concentrirten Lösungen desselben Körpers in derselben Lösungsfüssigkeit sind Schichtdicke und Concentration einander umgekehrt proportional unter der Voraussetzung, dass die Schichtdicken so eingestellt sind, dass beide Lösungen die gleiche Lichtabsorption ausüben.

Ist c_1 bekannt, so findet sich also durch Herbeiführung gleicher Helligkeit in den beiden Cylindern die unbekannte Concentration c_2 aus der einfachen Beziehung

$$c_2 = \frac{m_1}{m_2} c_1.$$

Soll der Apparat zu quantitativ-spectral-analytischer Untersuchung benutzt werden, so wird der Cylinder B mit der Lösungsfüssigkeit gefüllt, der Cylinder A dagegen mit der zu untersuchenden Lösung. Dann wird der colorimetrische Apparat vor den Spalt eines Spectrophotometers gestellt, nachdem zuvor die Lupe l entfernt worden ist. Es kann dann die vordere Kante des Reflexionsprismas R in unmittelbare Berührung mit den Spaltschneiden gebracht werden, so dass ihr Bild, welches die Trennungslinie der beiden Spectrenhälften im Gesichtsfelde bildet, gleichzeitig mit dem Bilde des Spaltes scharf erscheint. Es kann ferner durch Hebung oder Senkung des ganzen colorimetrischen Apparates, welches durch Drehen der Mutter m an der Tragsäule S bewirkt wird, die andere Kante des Reflexionsprismas R genau in die Mitte der Länge des Spaltes gebracht werden. Es müssen dann die Lichtregulirungseinrichtungen des Spectrophotometers — sei es der Vierordt'sche Doppelspalt oder etwaige Polarisationseinrichtungen — so eingestellt werden, dass die der oberen Spalthälfte entsprechende Spectrumbhälfte im Gesichtsfelde von vornherein nur $\frac{1}{10}$ so hell ist, wie die der unteren Spalthälfte entsprechende. Man ersieht näm-

lich aus dem Verlauf der Strahlen, dass die durch den mit der Lösungsfüssigkeit zu füllenden Cylinder *B* tretenden Lichtstrahlen beim Austritt aus dem Reflexionsprisma *R* sich oberhalb der Mittelkante befinden, die durch die Lösung selbst im Cylinder *A* dagegen unterhalb derselben. Hierauf ist die Höhe der Lösung im Cylinder *A* mittels des Hahnes und der Einstellungsvorrichtung *C* so einzustellen, dass die beiden Hälften des im Gesichtsfelde abgeblendeten Spectralbezirkes die gleiche Helligkeit haben. Es empfiehlt sich, um ganz genaue Resultate zu erzielen, nach der in dieser Weise vorläufig bewirkten Einstellung, die Höhe der Lösungsfüssigkeit im Cylinder *B* auf den gleichen Betrag zu bringen, wie diejenige der Lösung im Cylinder *A*, und um eine nochmalige wahrscheinlich nur sehr geringe Veränderung der Schichtdicke im Cylinder *A* zu bewirken.

Liest man nun die Höhe der Lösung im Cylinder *A* mit *m* ab, so ist die Concentration der Lösung:

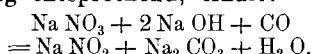
$$c = \frac{A}{m}$$

auf einfache und übersichtliche Weise bestimmt.

Unorganische Stoffe.

Calciumcarbid enthält nach C. Willgerodt (Ber. deutsch. G. 1895, 2107) häufig Phosphorcalcium, das daraus entwickelte Acetylen daher Phosphorwasserstoff. Beim Durchleiten durch Bromwasser bildet dieses Phosphorsäure. 10 g Calciumcarbid lieferte 2 mg P₂H₄.

Darstellung von Nitriten. M. Goldschmidt (D.R.P. No. 83 909) hat gefunden, dass man statt Formiat (vgl. 644 d. Z.) die zur Herstellung dieses zu verwendenden Reactionsstoffe, Kohlenoxyd und Base, mit dem auf Nitrit zu verarbeitenden Nitrat in der Wärme zusammenwirken lassen kann und alsdann Nitrit in glatt verlaufender Reaction mit grösster Ausbeute, etwa folgender Gleichung entsprechend, erhält:



Man bereitet zunächst ein inniges Gemenge gleicher Theile gepulverten Natronhydrates und gepulverten Salpeters, am zweckmässigsten so, dass man gleiche Mengen Natronhydrat und Salpeter zusammenschmilzt und die Schmelze nach dem Erkalten fein pulvert. Erwärmst man nun mehr dieses Gemenge in einer Atmosphäre von Kohlenoxyd nur sehr mässig, jedenfalls nicht bis zum

Schmelzpunkt des Gemenges, so nimmt dieses sehr schnell so viel Kohlenoxyd auf, dass die Hälfte des vorhandenen Natronhydrates in ameisensaures Natron umgewandelt wird. Entfernt man, wenn die Absorption aufgehört hat, das gesättigte Gemenge aus dem Kohlenoxyd und erwärmt es etwas weiter, bis eben Schmelzung eintritt, so wird das vorhandene Nitrat durch das eben gebildete Formiat in Nitrit übergeführt.

Man kann auch die Darstellung der Nitrite so bewirken, dass man dem Gemenge von Natronhydrat und Salpeter eine nicht weiter in Wirksamkeit tretende Masse, etwa Ätzkalk, zusetzt, welche aber das Zusammenschmelzen der Masse bei erhöhter Temperatur hindert, in diesem Falle gewissermaassen nur ein Zusammensintern gestattet. Man kann dann bei dem Erwärmen in der Kohlenoxydatmosphäre die Temperatur allmählich etwas höher, und zwar bis zum beginnenden Zusammensintern steigern; das Kohlenoxyd wird dann noch schneller absorbirt und man erhält direct in einem Process das Nitrit, so dass scheinbar Kohlenoxyd, Base und Nitrat unter directer Bildung von Nitrit und Carbonat in der Wärme auf einander eingewirkt haben. Es mag noch bemerkt werden, dass die Einwirkung des Kohlenoxydes durch Anwendung von Druck unterstützt werden kann.

Die erhaltenen Schmelzen enthalten nur Nitrit und Soda bez. Ätzkalk, der durch Ausziehen mit Wasser leicht beseitigt wird. Die Trennung der Soda von dem Nitrit ist durch Krystallisation oder durch Aussoggen der Soda beim Eindampfen der Lauge oder endlich durch Eindampfen der in bekannter Weise kaustisch gemachten Lauge leicht zu erreichen, da sich das Nitrit aus der letzteren beim Erkalten derselben in fester Form abscheidet. Die gegebenenfalls nach letzter Methode als Nebenproduct gewonnene kaustische Natronlauge kann alsdann wieder zur Herstellung von Nitrit nach dem beschriebenen Verfahren Verwendung finden.

Zur Darstellung von Halogenmetallen wird nach H. Thofehrn (D.R.P. No. 83 267) das geschmolzene Metall in feiner Vertheilung mit einem unter Druck stehenden, geeignet erhitzen Halogengas in innige Berührung gebracht. Beim Zusammentreffen des Metalles in Gestalt eines dünnen Bandes mit dem Halogengas wird eine feine Vertheilung des Metalles hervorgerufen, das letztere halogenisiert und dann aus dem Wirkungsbereiche des Gases befördert. Nach diesem Verfahren kann man beispielsweise Eisenchlorid durch Einwirkung eines Chlor-

gasstrahles auf geschmolzenes Eisen darstellen, während man in gleicher Weise andere Halogenmetalle, z. B. Bromide, Jodide, durch entsprechende Wahl des Metall gewinnt.

Der zur Ausführung des Verfahrens dienende Apparat kennzeichnet sich durch Anordnung eines Tiegels oder Schmelzofens oder Gefäßes und einer Windform oder Düse, welche das Halogengas durch das geschmolzene Metall hindurchtreibt. Fig. 266 zeigt im Querschnitt einen solchen Apparat, Fig. 267 einen eben solchen Querschnitt eines etwas abgeänderten Apparates. Das im Ofen 1 geschmolzene

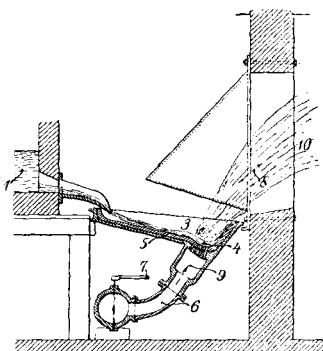


Fig. 266.

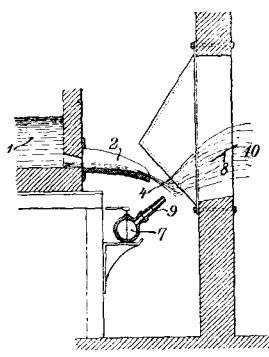


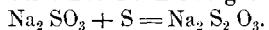
Fig. 267.

Metall läuft in einer Laufrinne 3 herab, deren unterer Theil eine Aushöhlung 4 bildet und welche mit einer Ausfütterung 5 zum Schutze des geschmolzenen Metalles versehen ist. In der Aushöhlung 4 sind Löcher vorgesehen, welche sich an eine Leitung 6 zur Durchführung des Halogengases durch die geschmolzene Metallschicht anschliessen. Das Gas, dessen Druck durch eine Drosselklappe 7 geregelt werden kann, trifft bei seinem Austritt aus den Löchern gegen das geschmolzene Metall und reisst dasselbe in Richtung des Pfeiles 8 mit fort und halogenisiert dasselbe. Je nach der Stärke des Gassstrahles ist die Zerstäubung des Metalles mehr oder weniger intensiv, und erhält man dadurch das Halogenmetall in Form eines mehr oder weniger groben Pulvers, welches dann durch den Druck des Halogengasstrahles in eine

Absatzkammer 10 gelangt, aus der es behufs weiterer Behandlung oder Verarbeitung herausgenommen werden kann.

Bei der Anordnung des Apparates nach Fig. 267 wird der Halogengasstrahl durch eine Düse 9 mit runder oder plattgedrückter Mündung nach oben geworfen und trifft in freier Bahn gegen das aus dem Ofen 1 ablaufende geschmolzene Metall an.

Alkalithiosulfat auf trockenem Wege. Nach E. Sidler (D.R.P. No. 84 240) wird mittels Dampfes Schwefel in cylinderförmigen, doppelwandigen Apparaten geschmolzen. In die Schmelze wird trockenes Natriumsulfit eingetragen und mittels Rührwerks die innige Mischung des Schwefels mit dem Natriumsulfit herbeigeführt:



In die Apparate, welche das Gemenge von Natriumthiosulfat und Schwefel enthalten, wird darauf die nötige Menge Wasser eingeführt und nunmehr das Natriumthiosulfat unter Druck von etwa 2 Atm. ausgezogen; der geschmolzene Schwefel, sowie die Lösung des Natriumthiosulfates werden alsdann getrennt abgelassen. Der Schwefel kann zu einer weiteren Operation dienen, während das Natriumthiosulfat zur Krystallisation bereit ist und das in der Technik verwendete krystallisierte Natriumthiosulfat in höchster Reinheit liefert (vgl. S. 326 d. Z.).

Metalle nicht angreifende Chlormagnesiumlauge. Nach T. B. Dupré jun. (D.R.P. No. 84 144) verhindert schon ein etwa 1 proc. Zusatz von Borax die oxydirende Einwirkung von Luft und Lauge auf Metall; eine Erneuerung der Chlormagnesiumboraxlauge in längeren Zwischenräumen erweist sich als vortheilhaft. Durch Zusatz von Glycerin zu letzterer umgeht man die Ausscheidung von Salz bei Kältemperatur — bei Anwendung der Lauge im concentrirten Zustande — und ein etwa 10 proc. Zusatz von Glycerin verleiht der Chlormagnesiumboraxlauge einen Viscositätsgrad, der sie in manchen Fällen als Schmiermittel geeignet machen dürfte.

Chlordarstellung aus Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure von Wallis Chlorine Syndicate (D.R.P. No. 84 238). Beim Arbeiten nach Patent 71 095 (vgl. d. Z. 1893, 592) hat es sich herausgestellt, dass die aus dem Zersetzer abgehenden Gase solche Mengen der Rohstoffe enthalten, dass die Abscheidung derselben durch Condensation in einem Kühlssystem vor dem Eintritt in den Schwefelsäurethurm grossen

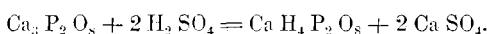
Vortheil für die Entlastung des Thurmest bietet; ein weiterer Vortheil wird durch die Condensation erreicht, wenn die gebildete Flüssigkeit unmittelbar in das Zersetzungsgefäss zurückfliesst. Die Speisung des Zersetzers mit den drei Säuren erfolgt durch automatisch wirkende Schöpfgefässe, ebenso wie die des Schwefelsäurethurmest und des Waschthurmest, und hierdurch wird eine constante Waschwassermenge von so gleichmässigem Salzsäuregehalt erzielt, dass sie ohne Weiteres in den Zersetzer zurückgeleitet und bei der automatischen Speisung desselben mit Sicherheit in Rechnung gezogen werden kann. Unter Umständen kann eine Vorwärmung der zur Verwendung kommenden kalten Säuren, d. h. der Salz- und Salpetersäure, durch ihre Leitung durch den Kühlthurm und Wärmeaustausch mit den entgegenziehenden Gasen erreicht werden.

Es wird demgemäß bei der Ausführung des Verfahrens in einen Zersetzer die Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure in den bestimmten Verhältnissen eingeführt. Oberhalb des Zersetzers wird ein Kühlssystem angebracht, zweckmässig in Form eines Thurmest mit anschliessenden, senkrecht gestellten Schlangenröhren, an deren unteren Scheidepunkten Auslässe in das gemeinsame Rücklaufrohr zu dem Zersetzer angebracht sind. Aus diesem Kühlssystem kommt das von den Hauptmengen der mitgerissenen, unzersetzenen Säuren befreite Gasgemisch in den Schwefelsäurethurm und von diesem in den Waschthurm. Auch an dem letzteren wird zweckmässig eine Rückleitung zu dem Zersetzer angebracht, da auf diese Weise die sämmtlichen nicht zur Bildung von Chlor verwendeten Rohproducte in den Zersetzer zurückgeführt werden und dadurch eine automatische Speisung desselben ermöglicht wird.

Einfluss von Eisenoxyd und Thonerde auf das Zurückgehen von Superphosphat. A. Smetham (J. Ch. Ind. 1895, 112) führt zunächst die bekannten Formeln über die Einwirkung von Schwefelsäure auf phosphorsauren Kalk an. Er legt grossen Werth auf eine gründliche Zerkleinerung des Rohphosphats. Bei genügender Zerkleinerung und einem Überschuss von Säure verbindet sich der ganze Kalk mit Schwefelsäure und die Phosphorsäure wird frei:

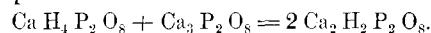


Bei ungenügendem Säurezusatz bleibt ein Theil Kalk an die Phosphorsäure gebunden:



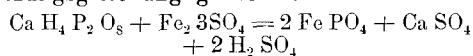
Ch. 95.

In der Praxis wird eine Säuremenge zugesetzt, die genügt, um mindestens allen dreibasisch phosphorsauren Kalk in einbasisch phosphorsauren Kalk überzuführen, aber keine zu grosse Menge Phosphorsäure frei zu machen. Wenn nicht genug Säure vorhanden ist, um allen dreibasischen in einbasisch phosphorsauren Kalk überzuführen, so tritt der zuerst gebildete einbasische mit unangegriffenem Rohstoff in Verbindung und es entsteht das bis jetzt im Superphosphat werthlose zweibasische Phosphat:

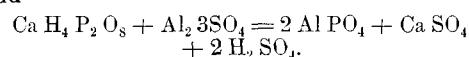


Die Ausdehnung dieser Art des Rückganges von Superphosphat hängt nur von der Menge der Säure und von der Länge der Lagerzeit ab. Smetham hat bei Knochensuperphosphat ein Zurückgehen von 20 Proc. auf Null innerhalb eines Jahres beobachtet. Ein derartiges Missverhältniss in Bezug auf Säure gehört besonders bei Mineralphosphaten zu den grössten Seltenheiten. Nur wo die Mahlung nicht fein genug ist, kann das einbasische Phosphat in direkter Berührung mit dreibasischem Phosphat zweibasisches Salz bilden, welches von der überschüssigen Säure schwerer angesprungen wird; dazu kommt dann noch der entstandene Gyps, der die Säure fern hält.

Die Rohphosphate des Handels enthalten als Beimengungen aber noch Eisenoxyd, Thonerde, kohlensauren Kalk, Fluorcalcium, Sand u. dgl. Seit einigen Jahren ist es bei den grösseren Fabrikanten Sitte, bei Abschlüssen von Rohphosphat ein bestimmtes Maximum von Eisenoxyd + Thonerde zu vereinbaren. Indem man annimmt, dass jeder höhere Betrag sein doppeltes Gewicht an Phosphat zurückgehen macht, bringt man das doppelte Gewicht in Abzug. Man ist zu diesem Verhältniss offenbar durch folgende Umsetzungsgleichung gekommen:



und



Daraus folgt aber, dass zwar 160 Th. Eisenoxyd 310 Th. dreibasisch phosphorsaurem Kalk indirect die Phosphorsäure entziehen, aber 103 Th. Thonerde ebenso. Bis vor einigen Jahren enthielten allerdings alle am Markte befindlichen Mineralphosphate verhältnismässig mehr Eisenoxyd als Thonerde, daher ist wohl stillschweigend dies Übereinkommen getroffen.

Smetham hat nun die verschiedene Wirkung von Eisenoxyd und Thonerde festzustellen gesucht. Erschwert wurden die

Versuche dadurch, dass die Wirkung bei Laboratoriumsversuchen eine andere ist wie bei der Fabrikation im Grossen. Es wurde erstens die Wirkung von bekannten Mengen von Eisenoxyd und Thonerde festgestellt und zweitens die Löslichkeit zu verschiedenen Zeiten. Ein Muster von 25,97 Proc. löslichem und 3,21 unlöslichem Phosphat wurde innig gemischt mit Eisenpersulfat entsprechend 1,36 des angewandten Superphosphats. Das lösliche Phosphat wurde zu verschiedenen Zeiten festgestellt.

Original-Muster.

	Phosphat		Löslich		Unlöslich	
	löslich	unlöslich	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
28. Oct. 1893	25,97	3,21	—	—	—	—
12. Oct. 1894	25,48	3,63	0,41	0,35	0,45	0,03
17. Dec. 1894	25,21	4,05	0,16	0,19	0,70	0,19

Original-Muster + 1,36 Proc. Fe₂O₃ als Sulfat.

	Phosphat		Löslich		Unlöslich	
	löslich	unlöslich	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
11. Nov. 1893	24,11	5,07	—	—	—	—
11. Oct. 1894	23,09	6,02	—	—	—	—
12. Dec. 1894	22,79	6,47	0,50	0,41	1,66	0,10

Original-Muster + 1,1 Proc. Al₂O₃ als Sulfat.

	Phosphat		Löslich		Unlöslich	
	löslich	unlöslich	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
11. Nov. 1893	25,80	3,38	—	—	—	—
11. Oct. 1894	24,65	4,46	—	—	—	—
12. Dec. 1894	24,19	5,07	0,20	1,14	0,75	0,37

Aus diesen Versuchen sieht man, dass 1,36 Proc. Fe₂O₃ sofort 1,86 Proc. Phosphat unlöslich machen und nach ungefähr einem Jahr 2,39 Proc., nach 15 Monaten 2,42 Proc.; theoretisch wären es 2,63 Proc.

Die Resultate mit Thonerde waren bedeutend niedriger. Der sofortige Rückgang betrug nur 0,17 Proc., nach einem Jahre 0,83 Proc., nach 15 Monaten 1,02 Proc. Wäre die im Allgemeinen angenommene Reaction eingetreten, so hätten 3,33 Proc. zurückgehen müssen statt einem Drittel dieses Betrages.

Das nächste Superphosphat war ungefähr 14 Tage früher hergestellt aus 7 Th. Carolina-Phosphat, 3 Th. belgischem Phosphat und Säure von 115°. Das Resultat war folgendes:

	Phosphat		Löslich		Unlöslich	
	löslich	unlöslich	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
12. Nov. 1894	27,37	3,28	0,42	0,16	0,72	0,12
13. Dec. 1894	26,81	3,91	0,32	0,26	0,80	0,08

In diesem Falle scheint die Menge des Zurückgegangenen dem Fe₂O₃ zuzuschreiben zu sein, obgleich sie grösser ist als dem alleine entspricht.

Das nächste Superphosphat unterschied sich von dem vorhergehenden dadurch, dass es mehr Thonerde wie Eisenoxyd enthielt und vier Monate vor der Analyse präparirt war. Die Untersuchung ergab:

	Phosphat		Löslich		Unlöslich	
	löslich	unlöslich	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
12. Nov. 1894	32,54	0,98	0,40	0,60	0,15	0,10
13. Dec. 1894	32,54	1,05	0,38	0,68	0,18	0,11

Aus diesen Zahlen sieht man, dass wenn auch das Muster vor 5 Monaten präparirt war, doch fast alle Thonerde löslich war und das Unlösliche nur 1 Proc. betrug.

In der Annahme, dass beim Fehlen eines Überschusses von Säure die Thonerde einen grösseren Rückgang verursachen könnte, wurde noch ein Muster vom November 1893 untersucht, welches ursprünglich 36,5 Proc. lösliches Phosphat hatte, aber in einem Jahre auf 38,19 Proc. stieg. Die Untersuchung im November 1894 ergab:

	Phosphat		Löslich		Unlöslich	
	löslich	unlöslich	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
-	38,19	5,10	0,20	0,51	0,62	0,28

In diesem Falle liegt es auf der Hand, dass trotz der Menge des Unlöslichen diese weder durch Thonerde noch durch Eisenoxyd verursacht ist, sondern durch Mangel an Säure, und trotzdem sind noch $\frac{2}{3}$ der Thonerde löslich, während vom Eisenoxyd $\frac{3}{4}$ unlöslich bleiben.

Ein Überblick über diese Resultate zeigt einen ziemlichen Unterschied zwischen Eisenoxyd und Thonerde in ihrem Verhalten bei der Superphosphatfabrikation. Das erstere scheint einen Rückgang annähernd nach den theoretischen Zahlen zu bewirken, d. h. 160 : 310 oder auf 1 Th. Eisenoxyd gehen 2 Th. Phosphat zurück, während Thonerde, bei der theoretisch das Dreifache ihres Gewichtes zurückgehen müsste, höchstens einen Rückgang um ihr eigenes Gewicht verursacht. Man hat schon lange beobachtet, dass Superphosphat aus Florida statt zurückzugehen an löslichem Phosphat zunimmt, und da dies Phosphat zwar fast kein Eisenoxyd, aber 2 bis 3 Proc. Thonerde enthielt, war dies Verhalten schwer zu verstehen. Obige Untersuchungen erklären diese Thatsache.

Da die zur Zeit in den Handel kommenden Rohphosphate nun mehr Thonerde als Eisenoxyd enthalten, scheint es wünschenswerth, die bis jetzt im Handel üblichen Vorschriften zu ändern und auf Eisenoxyd und Thonerde für sich Rücksicht zu nehmen.

E.

Organische Verbindungen.

Darstellung von Ferricyankalium. Nach C. Beck (D.R.P. No. 83 966) soll man ähnlich wie S. 386 d. Z. als Oxydations-

mittel für Ferrocyanikalium Natriumpersulfat verwenden. Bei der Schwerlöslichkeit des sich hierbei bildenden Doppelsalzes von Kaliumnatriumsulfat fällt dasselbe, wenn man erwärme concentrirte Lösungen verwendet, sogleich nach beendigter Reaction und Abkühlung in krystallisirtem Zustand aus, während das gebildete Ferricyanikalium in der Mutterlauge in Lösung bleibt und aus dieser durch Verdunsten in krystallisirtem Zustand erhalten wird. 1000 g Ferrocyanikalium werden z. B. in etwa 1,5 k Wasser von 50° gelöst und in diese Lösung 282 g Natriumpersulfat entweder in fein gepulvertem Zustand oder in concentrirter wässriger Lösung langsam hinzugefügt. Beim Erkalten scheidet sich die schwer lösliche Doppelverbindung von Kaliumnatriumsulfat in krystallisirtem Zustand aus und in der Mutterlauge verbleibt das gebildete Ferricyanikalium.

Darstellung von Oxalsäure. Das Verfahren von Capitaine & Hertlings (D.R.P. No. 84 230) zur Darstellung von Oxalsäure aus Sägemehl oder anderen cellulosehaltigen Stoffen besteht darin, dass Natronlauge von 1,35 spec. Gew. mit Sägemehl und Kohlenwasserstoffen bei 200° zusammengeschmolzen wird, und zwar in dem Verhältniss, dass auf 40 Th. Natronhydrat 20 Th. Sägemehl und 1,5 Th. schwere Kohlenwasserstoffe, wie Maschinenöl oder Vaseline u. dgl., kommen. Durch den Zusatz der letzteren beginnt schon unter 200° ein ruhiges Schmelzen, indem dieselben entweichen. Eine stürmische Wasserstoffentwicklung mit Temperaturerhöhung, wie sie ohne Zusatz von Kohlenwasserstoffen eintritt, ist somit ausgeschlossen. Das Schmelzen wird fortgesetzt, bis bei 200° keine Kohlenwasserstoffe mehr entweichen, auch selbst nicht bei Zuführung von Wasser oder Wasserdampf. Die Masse wird bald fest und wird dann noch mehrere Male unter 200° mit Wasser oder Wasserdampf behandelt, bis sie eine helle Farbe angenommen hat. Sie enthält dann 42 bis 43 Proc. Oxalsäure, oder auf 100 Th. Sägemehl sind 140 Th. Oxalsäure erhalten worden. Die Auflösung der Schmelze enthält daher keine Humussubstanzen mehr und der aus ihr dargestellte oxalsäure Kalk ist reinweiss. Derselbe, mit Schwefelsäure zersetzt, gibt Oxalsäure, die nicht mehr umkrystallisiert zu werden braucht. Die Laugen selbst können nach der Concentration direct für den Process wieder benutzt werden.

Aromatische Hydroxylaminverbindungen werden von A. Wohl (D.R.P. No.

84 138) dargestellt durch Reduction aromatischer Nitroderivate in neutraler Lösung mittels Wasser und fein vertheilter Metalle, bei Gegenwart oder Ausschluss von lösenden Mitteln (Alkoholen, Glycerin u. dgl.) oder von Neutralsalzen (Chlornatrium, Chlorcalcium u. dgl.).

$\alpha_1\beta_4$ -Dioxynaphthalin- α_2 -sulfosäure stellt die Basler chemische Fabrik Bindschedler (D.R.P. No. 83 965) dadurch dar, dass sie die bei der Alkalischmelze der α -Oxynaphtoëdisulfosäure nach Pat. 56 328 zunächst entstehende $\alpha_1\beta_4$ -Dioxy- β_1 -naphtoë- α_3 -sulfosäure mit verdünntem Alkali erhitzt, anstatt gemäss dem Verfahren des Pat. 81 938 mit Alkali zu verschmelzen.

Anilinorthosulfosäure (Orthoamidobenzolsulfosäure) erhält dieselbe Fabrik (D.R.P. No. 84 141) durch Überführung des p-Bromacetanilids mittels Schwefelsäure bei 170 bis 180° in p-Bromanilin-o-sulfosäure und Entbromen der letzteren in alkalischer Lösung mit Zinkstaub.

p-Methyl-m-jod-o-oxychinolin-ana-sulfosäure erhalten die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 84 063) statt aus o-Oxychinolin-ana-sulfosäure durch Jodiren von p-Methyl-o-oxychinolin-ana-sulfosäure.

Antipyrin erhalten dieselben Farbwerke (D.R.P. No. 84 142) dadurch, dass der durch Einwirkung von Chloressigäther auf Pyrazolon zu erhaltende 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-oxyessigäther oder die freie Säure Pat. 72 824 u. 26 429 durch Erhitzen mit der berechneten Menge Jodmethyl und Methylalkohol und Behandeln des so erhaltenen Products mit Alkali in Antipyrin übergeführt wird.

Naphtsultamsulfosäuren. Nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cp. (D.R.P. No. 84 139) entsteht Naphtsultamtrisulfosäure bez. deren Salze bei Aufarbeiten der nach Pat. 79 566 (S. 173 d. Z.) durch Einwirken von rauchender Schwefelsäure auf α_1 -Naphtylamin- $\beta_2\beta_3\alpha_4$ -trisulfosäure oder deren Salze entstehende Sulfirungsmasse nach dem Verdünnen unter Vermeidung längeren Erhitzens. Die Naphtsultamtrisulfosäure wird durch Erhitzen mit wasserhaltigen Säuren in Naphtsultamdisulfosäure übergeführt.

Naphtsultamtrisulfosäure erhalten dieselben Fabriken (D.R.P. No. 84 140) auch

aus Perinaphtylaminsulfosäuren unter Verwendung von α_1 -Naphtylamin- $\alpha_2\beta_3\alpha_4$ -trisulfosäure oder deren Salze nach dem Verfahren von Pat. 79 566.

Amidophenolsulfosäure IV erhalten dieselben Fabriken (D.R.P. No. 84 143) aus Resorcindisulfosäure durch Erhitzen mit Ammoniak und durch Behandeln der entstehenden m-Amidophenoldisulfosäure bez. deren Salze mit concentrirter Schwefelsäure von 60 bis 66° B. auf dem Wasserbade.

Farbstoffe.

Gemischte substantive Azofarbstoffe erhalten die Farbenfabriken vorm. Frd. Bayer & Cö. (D.R.P. No. 84 079) mit Hülfe von Chrysoidinen und Farbstoffen der Bismarckbraungruppe. Die Farbstoffe lassen sich nach dem Fixiren auf der Faser weiter diazotiren und mit den gebräuchlichen Entwicklern (wie β -Naphtol u. dgl.) kuppeln, wobei noch intensivere und echtere Färbungen erhalten werden.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von gemischten substantiven Farbstoffen aus Chrysoidinen bez. Farbstoffen der Bismarckbraungruppe, darin bestehend, dass man die aus 1 Mol. der Tetrazoverbindung eines p-Diamins durch Kuppeln mit 1 Mol. der $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphthol- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure gebildeten Zwischenprodukte einwirken lässt auf 1 Mol. eines Chrysoidins bez. eines Farbstoffes der Bismarckbraungruppe, wobei unter Chrysoidinen allgemein die aus 1 Mol. einer Diazoverbindung + 1 Mol. m-Diamin, oder aus 1 Mol. Tetrazoverbindung + 2 Mol. m-Diamin, oder aus 1 Mol. Tetrazoverbindung + 1 Mol. m-Diamin + 1 Mol. einer anderen Componente entstehenden Producte bez. deren Sulfosäuren, und unter Farbstoffen der Bismarckbraungruppe allgemein die durch Combinir von Dis- oder Tetrazoverbindungen der m-Diamine mit m-Diaminen erhältlichen Producte bez. deren Sulfosäuren verstanden werden.

2. Als besondere Ausführungsformen des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens die folgenden Combinationen aus gleichen Molekülen:

- a) Tetrazodiphenyl + $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphthol- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure + Chrysoidin (aus diazotirtem α -Naphtylamin + m-Phenyldiamin);
- b) Tetrazoditolyl + $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphthol- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure + Chrysoidinsulfosäure (aus diazotirter p-Sulfanilsäure + m-Phenyldiamin);
- c) Tetrazodiphenyl + $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphthol- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure + Bismarckbraun.

Rothe bis violette basische Farbstoffe erhalten dieselben Fabriken (D.R.P. No. 84 064) aus m-Oxyphenyl-p-amido-o-toluidin.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von rothen bis violetten basischen Farbstoffen,

darin bestehend, dass man die p-Nitrosoverbindungen der secundären und tertiären aromatischen Amine bez. substituirten Amine auf m-Oxyphenyl-p-amido-o-toluidin einwirken lässt.

Secundäre Disazofarbstoffe stellen dieselben Fabriken (D.R.P. No. 83 523) dar zum directen Färben von Baumwolle.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren der Pat. No. 69 265, 74 059 bez. 74 060 zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden secundären Disazofarbstoffen, darin bestehend, dass man an Stelle der dort benutzten mittleren Componenten hier γ -Amidonaphtolmonosulfosäure bez. die aus der α -Naphtylamintrisulfosäure des Pat. No. 56 058 beim Verschmelzen entstehende $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphthol- β -disulfosäure oder die α -Amido- β -naphtoxylessigäsäure des Pat. No. 58 614 oder die aus β -Naphtol- β -monosulfosäure ($\beta_1\beta_3$) bez. β -Naphtol- δ -monosulfosäure ($\beta_1\beta_4$) entstehenden Säuren: α_1 -Amido- β_1 -naphtoxylessig- β -monosulfosäure bez. α_1 -Amido- β_1 -naphtoxylessig- δ -monosulfosäure mit den Diazoerbindungen von:

Dehydrothio-p-toluidin (Ber. 22, 1064),
Dehydrothio-m-xylidin (Ber. 22, 583),
Primulinbasis (Ber. 22, 1067),
Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure (Ber. 22, 971),
Dehydrothio - m - xylidinsulfosäure (Ber. 22, 585),

Primulin (Sulfosäuren des beim Behandeln von p-Toluidin mit Schwefel entstehenden Gemenges von Dehydrothio-p-toluidin und Primulinbase) combinirt und die so erhaltenen Amidoazoproducte nach dem Weiterdiazotiren mit nachstehenden Säuren kuppelt:

$\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphthalin- α -monosulfosäure S (aus α -Naphtoldisulfosäure S des Pat. No. 40 571 durch Verschmelzen mit Alkalien),

$\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphthalin- α -disulfosäure S (aus der beim Weitersulfiren von α -Naphtoldisulfosäure S entstehenden α -Naphtoltrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien),

$\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphthalin- β -disulfosäure (aus der im Pat. No. 56 058 beschriebenen α -Naphtoltrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien).

Darstellung grüner Beizenfarbstoffe von Dahl & Cö. (D.R.P. No. 83 969).

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Hauptpatents No. 82 740, darin bestehend, dass man die Condensationsproducte der im Patentanspruch 2 des Hauptpatents angeführten Amidonaphtolsulfosäuren mit β -Naphtochinonsulfosäure anstatt, wie dort angegeben, in alkalischer, hier in saurer Lösung mit oder ohne Zusatz einer weiteren Menge Naphtochinonsulfosäure kocht.

Primären Disazofarbstoff erhält die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D.R.P. No. 84 145) aus p-Phenyldiamin und $\beta_1\beta_2$ -Amidonaphthol- β_3 -sulfosäure.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffes, darin bestehend, dass man entweder 2 Mol. p-Ni-

trodiazobenzol mit 1 Mol. $\beta_1\beta_2$ -Amidonaphtol- β_3 -sulfosäure combiniert und den entstandenen Farbstoff mit Schwefelnatrium reducirt, oder dass man 2 Mol. diazotirtes Acetyl-p-phenylen-diamin auf 1 Mol. $\beta_1\beta_2$ -Amidonaphtol- β_3 -sulfosäure einwirken lässt und den entstandenen Farbstoff durch Kochen mit Alkalien oder Säuren verseift.

Blaue beizenfärrende Thiazinfarbstoffe erhält dieselbe Gesellschaft (D.R.P. No. 83 967).

Patentansprüche: 1. Neuerung in dem Verfahren des Pat. No. 83 269, darin bestehend, dass man anstatt Dialkyl-p-phenylen-diamin hier Dialkyl-p-phenylen-diaminsulfosäuren zur Verwendung bringt.

2. Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, bestehend in der Verwendung von Sulfobenzyläthyl-p-phenylen-diamin und Sulfobenzyl-p-toluylendiamin



Fernereres Zusatzpatent (D.R.P. No. 83 970).

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren der Pat. No. 83 269 und 83 967, darin bestehend, dass man das dort zur Verwendung gelangende β -Naphtochinon bez. dessen Sulfosäuren ersetzt durch diejenige Oxy- β -naphtochinonsulfosäure, welche man erhält, indem man die Nitrosoverbindung des $\beta_1\beta_4$ -Dioxynaphthalins mittels Alkalibisulfit und die entstandene Amidodioxynaphthalinsulfosäure mit Oxydationsmitteln behandelt.

Disazofarbstoffe, welche $\alpha_1\beta_3$ -Naphtylaminsulfosäure in Mittelstellung enthalten, von Casella & C. (D.R.P. No. 83 572).

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von secundären Disazofarbstoffen, welche $\alpha_1\beta_3$ -Naphtylaminsulfosäure in Mittelstellung enthalten, darin bestehend, dass Diazokörper mit jener Säure verbunden, die entstehenden Amidoazosulfosäuren weiter diazotirt und mit Phenolen oder Aminen verbunden werden.

2. Die besonderen Ausführungsformen des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass

die Diazoverbindungen von Anilin, p-Toluidin, α - oder β -Naphtylamin, Sulfanilsäure, o-Toluidinsulfosäure, Naphtionsäure mit $\alpha_1\beta_3$ -Naphtylaminsulfosäure combiniert und die Diazoverbindungen der entstehenden Amidoazomono- bzw. disulfosäuren verbunden werden mit β -Naphtoldisulfosäure R, $\alpha_1\alpha_2$ -Naphtolsulfosäure, γ -Amidonaphtolsulfosäure, die Diazoverbindungen von $\alpha_1\beta_2\beta_4$ - oder $\alpha_1\beta_3\alpha_4$ -Naphtylamindisulfosäure mit $\alpha_1\beta_3$ -Naphtylaminsulfosäure combiniert und die Diazoverbindungen der entstehenden Amidoazotrisulfosäuren verbunden werden mit β -Naphtol, $\beta_1\beta_3$ -Naphtolsulfosäure, β -Naphtoldisulfosäure R,

die Diazoverbindung von p-Amidosalicylsäure mit $\alpha_1\beta_3$ -Naphtylaminsulfosäure combiniert und die Diazoverbindung der entstehenden Diazoazosulfocarbonsäure verbunden wird mit β -Naphtol, $\beta_1\beta_4$ -Dioxynaphthalin, $\alpha_1\alpha_2$ -Naphtolsulfosäure, $\alpha_1\beta_2$ -

Naphtolsulfosäure, $\alpha_1\beta_2\beta_4$ -Naphtoldisulfosäure, α -Naphtylamin, Äthyl- α -naphtylamin, γ -Amidonaphtolsulfosäure.

Die Beständigkeit von Theerfarbstoffen hat Laurie (J. Ch. Ind. 1895, 221) geprüft. Zunächst sind die Alizarinderivate dauerhafter wie alle andern. Alizarin-Karmoisin mit Thonerde dargestellt und Alizarinbraun und -violett mit Kupfer bez. Eisen dargestellt zeigten sich besonders dauerhaft. Darauf folgen gleich Nitroalizarinorange und Dinitroalizarinblau und -grün. Dagegen ist Alizingelb wenig beständig. Methylenblau verändert sich schnell und Methylviolett ist sehr unbeständig. Dagegen gaben die Eosine sonderbarer Weise ganz widersprechende Resultate. Geraniumlack eines Fabrikanten erwies sich als sehr unbeständig, das eines anderen als sehr beständig. Naphtalinroth und eine vom Erythrin abgeleitete Lackfarbe halten sich sehr gut und könnten als dauerhafte Farben an zweite Stelle gesetzt werden. Von Grün hält sich Brillantgrün schlecht, während Säuregrün sehr beständig ist, zwischen beiden hält sich ein Theerfarben-grün aus Deutschland. Alizarin und seine Derivate und Gallogelb bilden äusserst dauerhafte Lackfarben. Dann kommen Eosinlacke, Naphtalinroth und Erythrin, darauf Karmoisinlack, dann Säuregrün, während Methylenblau, Methylviolett, Brillantgrün und einige Eosinlacke zu den unbeständigsten gehören.

E.

Fisetin unterscheidet sich nach St. v. Kostanecki (Ber. deutsch. G. 1895, 2302) von Quercetin nur dadurch, dass es statt des Phloroglucinkernes den Resorcin-kern enthält.

Beziehungen der Induline zu den Safraninen besprechen O. Fischer und E. Hepp (Ber. deutsch. G. 1895, 2283). Nachgewiesen ist, dass die Mauveïne, Indazine, Rosinduline, Naphtylroth und -blau sowie die Magdalarothe Farbstoffe alle derselben Klasse von Farbstoffen angehören. Da die Mauveïne phenylirte Safranine sind, so ist die Zugehörigkeit des Phenosafranins und seiner Abkömmlinge zu dieser Gruppe ebenfalls anzunehmen.

Constitution der Safranine und Fluorindine bespricht R. Nietzki (Ber. deutsch. 1895, 1354).

Nahrungs- und Genussmittel.

Kühlvorrichtung für Butter. Die-
selbe wird nach A. F. Luez und A. F. Beyer
(D.R.P. No. 82 266) durch gekühlte Röhren
gepresst.

Zur Herstellung vegetabilischer Extracte werden nach G. F. Meyer (D.R.P. No. 80 267) die zerkleinerten Vegetabilien mit etwa 10 Proc. Kochsalz gemischt, einige Zeit stehen gelassen und alsdann ausgepresst. Die so erhaltene Soole wird im Vacuum zur Dicke von Syrup concentrirt, durch Osmose von einem Theile des Kochsalzes befreit und alsdann zur Extractdicke eingedampft.

Baumwollsaatmehl. Nach Versuchen von v. Dobeneck (Landw. Vers. 45, 395) erscheinen im Handel sog. „doppeltgesiebte“ Baumwollsaatmehle der allerverschiedensten Feinheitsgrade; es wurden an Gehalt an groben Bestandtheilen ($< \frac{1}{2}$ mm Durchmesser) Schwankungen von 5 bis 50 Proc. beobachtet und zwar hatten von 31 untersuchten Proben:

0 bis 10 Proc.	grobe Bestandtheile	3 = 10 Proc.
10 - 20	-	9 = 29 -
20 - 30	-	6 = 19 -
30 - 40	-	6 = 19 -
über 40	-	7 = 22 -

Die Bezeichnung „doppeltgesiebt“ besagt demnach an sich nichts, erweckt vielmehr im Käufer eine Vorstellung von der Güte des Productes, welche ebensowenig mit dem Thatbestande als mit dem, was der Verkäufer mit dieser Bezeichnung verbindet, übereinstimmt, denn nach einer schriftlichen Ausserung einer bekannten Hamburger Firma dient diese Bezeichnung lediglich der Reclame. Dagegen kann ein Baumwollsaatmehl als gutgesiebt bezeichnet werden, wenn es weniger als 20 Proc., und als schlecht gesiebt, wenn es mehr als 40 Proc. grobe Bestandtheile in obigem Sinne enthält.

Bestimmung des Furfurols aus Pentosen und Pentosanen. Versuche von B. Welbel und S. Zeisel (Monat. Chem. 1895, 283) über die Condensation von Furfurol mit Phloroglucin führten zu folgenden Ergebnissen:

1. Bei Gegenwart von 12 proc. Salzsäure condensiert sich Phloroglucin ausnehmend leicht schon in der Kälte, noch leichter in der Wärme mit Furfurol zu dunkelgefärbten, unlöslichen Verbindungen.

2. Die Condensation erfolgt nicht nach den bisher für andere Aldehyde und Phenole bekannt gewordenen Regeln.

3. Es gibt ein Gewichtsverhältniss, in welchem sich Furfurol und Phloroglucin bei längerer Reactionsdauer vollständig gegenseitig ausfällen, d. i. 3 Mol. Furfurol zu 1 Mol. Phloroglucin. Bei Variation des Gewichtsverhältnisses nach der einen oder nach der anderen Seite kann jedoch bis zu einer gewissen, nicht scharf hervortretenden Grenze sowohl mehr Phloroglucin, als auch mehr Furfurol in die Reaction eintreten, als der genannten Relation der Bestandtheile entspricht.

4. Wendet man auf je 1 Th. Furfurol 1,25 bis 3 Th. Phloroglucin, als wasserfrei gerechnet, an, so sind, wenn als Condensationsmittel 12 proc. Salzsäure dient, bei Einhaltung gewisser Bedingungen die Gewichte der erhaltenen Niederschläge den verwendeten Furfurolmengen genügend proportional, um die Reaction als Grundlage eines Verfahrens zur quantitativen Bestimmung von Furfurol ansehen zu können.

5. Die bei der Gegenwart von Salzsäure entstehenden Condensationsprodukte des Furfurols und Phloroglucins sind chlorhaltig. Sie geben schon in der Kälte einen Theil ihres Chlors als Chlorwasserstoff an Wasser ab, während ein anderer Anteil in der Verbindung verbleibt.

6. Die von Councill angegebenen Beziehungen zwischen Furfurol und dessen Phloroglucincondensationsproduct sind nicht richtig, theils weil das von diesem verwendete Phloroglucin mit Furfurol condensirbares Diessorcin enthalten hat, theils weil die Oxydation des Condensationsproductes beim Trocknen in Luft, welche hier constatirt wurde, nicht hintangehalten wurde, theils endlich, weil in Alkohol lösliche Nebenprodukte der Reaction, welche in wechselnder Menge auftreten, aus dem Endproducte nicht entfernt wurden.

7. Das Methylfurfurol aus Rhamnose verhält sich zu Furfurol anders als das Furfurol. (Vgl. S. 182 d. Z.)

Nachweis von Mutterkorn in Mehl und Brot. M. Gruber (Arch. Hyg. 24, 228) bespricht die verschiedenen vorgeschlagenen Farbenreactionen, welche zum Nachweis von Mutterkorn im Brot aber alle unbrauchbar sind. Er empfiehlt folgende mikroskopische Prüfung. Er vertheilt einige mg des Mehles (oder Brotkrümchen) in einigen Tropfen Wasser auf dem Objectträger, legt ein Deckglas auf und erhitzt über der Flamme bis zum Aufkochen. Als bald ist die Stärke genügend verquollen, um eine ungestörte Betrachtung der Formelemente zu gestatten. Sollte sich zeigen, dass die Verquellung noch nicht weit genug gegangen ist, was vorkommen kann, wenn man einmal eine etwas grössere Menge Mehl genommen hat, so lässt man am Rande des Deckglases noch ein paar Tropfen Wasser zutreten und kocht zum zweiten Mal auf. Die Trümmer des Mutterkorns sind so charakteristisch gebaut, dass sie mit keinem anderen Gebilde, welches sich im Roggen-

mehle befindet, verwechselt werden können und in verkleistertem Mehle mit Leichtigkeit von Jedem, der in mikroskopischer Beobachtung einigermaassen geübt ist und sich das Bild des Mutterkorngewebes eingeprägt hat, gefunden werden müssen. Bei geringem Mutterkorngehalte des Mehles kommt man am schnellsten und sichersten zum Ziele, wenn man das Präparat zunächst bei 100 bis 120 facher Vergrösserung durchmustert. Die Mutterkorntheilchen fallen bei dieser geringen Vergrösserung durch ihre starke Lichtbrechung infolge ihres Fettgehaltes, durch ihre Färbung (dunkelviolett bei den Rindenteilen, grünlichgelb bei den Marktheilen) und durch ihren eigenthümlichen, gekerbten Contur auf. Findet man derartig aussehende verdächtige Theilchen, so untersucht man sie dann bei etwa 300 bis 400-facher Vergrösserung genauer und überzeugt sich nun, ob die vorläufige Diagnose richtig war. Je besser man sich auf diese Untersuchungsweise eingeübt hat, um so seltener wird man finden, dass man sich geirrt habe. Durch die Beobachtung mit der stärkeren Linse wird jeder Zweifel beseitigt, das Scheinparenchym des Sclerotiums mit seinen dicht aneinander gelagerten, verschlungenen, mit einander verwachsenen, mit Fett erfüllten Hyphen ist unverkennbar. Wenn irgend erheblichere Mutterkornmengen im Mehle vorhanden sind, finden sich diese Trümmer in jedem solchen Präparate vor und die Untersuchung ist in wenigen Minuten beendet, insbesondere, wenn man dabei einen beweglichen Objecttisch benutzt.

Einfluss der menschlichen Verdauungssäfte auf altbackenes und frisches Brot untersuchte E. Jungmann (Arch. Hyg. 24, 109). Dabei ist es nicht gelungen, in dem Verhalten des frischen und altbackenen Brotes zu den Verdauungssäften: Speichel, Salzsäure und Pepsin einen sehr auffallenden Unterschied zu finden. Und doch reagiren viele Menschen ganz verschieden gegen altes und frisches Brot. Vermuthlich ist die Erklärung sehr einfach und liegt rein im mechanischen Moment. Frisches Brot kann rascher, d. h. nach kurzem Kauen geschluckt werden; es bildet dann feste Klumpen, die, wenn sie auch ziemlich schnell Salzsäure annehmen und vielleicht in der gleichen Zeit ähnlich viel Pepton bilden wie altbackenes Brot, dennoch bis zur Lösung mechanisch die Magenwände reizen — gerade wie halbgare Kartoffeln u. dgl. Menschen mit wenig empfindlichem Magen leiden darunter gar nicht — andere empfinden Druckgefühl, andere werden stark belästigt,

bis Erbrechen folgt, wieder andere bekommen sogar Magenkrämpfe. Ist man aber sorgsam Bissen für Bissen, so kann selbst ganz frisches Brot nicht im geringsten schädlich sein.

Verhalten der Cholerabacillen in roher Milch. Versuche von F. Basenau (Arch. Hyg. 23, 170) ergaben: 1. Rohe Milch besitzt den Cholerabakterien gegenüber keine abtötenden Eigenschaften, wie sie von Hesse behauptet sind. — 2. Die Cholerabakterien bleiben im Gegentheil in so gut wie keimfreier, roher Milch mindestens 38 Stunden am Leben und können bis selbst zur Coagulation der Milch sich in ihr vermehren und zwar in allen Temperaturgrenzen, in denen überhaupt noch ein Wachsthum derselben vor sich geht. — 3. Die Cholerabakterien bleiben in stark verunreinigter Milch mindestens 32 Stunden, sowohl bei 37°, als auch bei 24° und Zimmertemperatur lebensfähig; sie lassen sich im lebensfähigen Zustande noch nachweisen, auch wenn die Milch bereits coagulirt ist.

Mit diesen Ergebnissen fällt von selbst der Hesse'sche Vorschlag, rohe Milch in Cholerazeiten als prophylaktisches und curatives Mittel zu versuchen, zusammen.

Kupferhaltige Nahrungsmittel. K. B. Lehmann (Arch. Hyg. 24, 1) empfiehlt, die Proben unter Schwefelsäurezusatz zu verwaschen, den Rückstand in Salpetersäure zu lösen, mit Ammoniak schwach alkalisch zu machen, mit Salzsäure anzusäuern und mit Schwefelwasserstoff zu fällen. Der Niederschlag wird geeglüht, in Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak übersättigt und das Kupfer colorimetrisch bestimmt. Es werden nun eine grosse Anzahl von Analysen mitgetheilt, auch die Kupferaufnahme verschiedener Nahrungsmittel besprochen.

Verschimmeln des Brotes. Nach E. Welte (Arch. Hyg. 24, 84) verliert Brot beim Verschimmeln in 14 Tagen 42 bis 54 Proc. Trockensubstanz. Er gelangt zu folgenden Ergebnissen: 1. Das Verschimmeln des Brotes ist immer auf eine Infection von aussen zurückzuführen; die im Mehl und Sauerteig vorhandenen Schimmelpilze gehen beim Backen zu Grunde. — 2. Penicilium glaucum, Aspergillus nidulans greifen das Eiweissmolecul des Brotes an und verwandeln es in im Wasser leicht lösliche Stickstoffverbindungen, ohne jedoch den Stickstoff des Brotes quantitativ zu verändern. Die Kohlenhydrate erleiden durch das Verschimmeln eine erhebliche Einbusse und werden

grossentheils in Kohlensäure übergeführt, woraus ein bedeutender Verlust des Brotes an Trockensubstanz und Nährwerth resultirt. — 3. Die untersuchten 3 Schimmelarten verursachten weder durch ihre Stoffwechselprodukte noch durch ihre Sporen vom

Stoffe	Leistungsvermögen für das natürliche spec. Gewicht ber.
Wollflanell	0,0000650
Wolltricot	0,0000676
Winterpaletot	0,0000709
Winterkammgarn	0,0000733
Sommerkammgarn	0,0000772
Seidentricot	0,0000916
Baumwolltricot	0,0001002
Leinentricot	0,0001158

Verdauungskanal aus toxiche Wirkung, machen aber wegen der widerlichen Geruchs- und Geschmacksveränderung die Brote unappetitlich und schwer geniessbar.

Faserstoffe, Färberei.

Wärmeleitungsvermögen der Kleidungsstoffe bestimmte M. Rubner (Arch. Hyg. 24, 265) bei loser Füllung:

Luft	0,0000532
Säugetierhaare	0,0000576
Federn	0,0000574
Seide	0,0000613
Pflanzenfasern	0,0000645

Das spec. Leistungsvermögen der Grundstoffe zu:

Luft	0,0000532
Säugetierhaaren	0,0004791
Seide	0,0008870
Pflanzenfasern	0,0014199

Er gelangt zu folgenden Schlüssen: 1. Die zur Herstellung der menschlichen Bekleidung verwendeten Grundstoffe sind alle erheblich bessere Wärmeleiter als die Luft. — 2. Die einzelnen Grundstoffe besitzen ein specifisches Leistungsvermögen. Zur Beurtheilung einer Kleidung ist die Kenntniss der qualitativen Verhältnisse der Grundsubstanzen nothwendig. — 3. Das Wärmeleitungsvermögen eines Gewebes hängt ausser von der Grundsubstanz von den Mengungsverhältnissen zwischen Luft und Grundstoff ab. Das Mengungsverhältniss findet seinen Ausdruck im specifischen Gewicht der Kleidungsstoffe, die Änderungen des Leistungsvermögens gehen letzterem proportional. Das specifische Gewicht der Kleidung stellt sich als eine zur Beurtheilung des Wärmeleitungsvermögens ungemein wichtige Eigenschaft dar; zusammen mit der Dicke der Stoffe bestimmt es fast einzig und allein das Wärmehaltungsvermögen. —

4. Das specifische Wärmeleitungsvermögen einer Luftgrundstoffmischung kann durch Änderungen der Dichte eines Gemenges nachtheilig beeinflusst werden; die Dicke der

Stoffe kann bestehende Differenzen im Leistungsvermögen der Grundstoffe übercompensiren.

Wärmedurchgang durch einen Stoff bei nachfolgender Dicke bestimmte Rubner zu:

Dicke der Stoffe im Handel mm	Wärmedurchgang f. 1 qc, 1 Min., 1° Temp.-Diff. und die übl. Dicke
2,50	0,000260 cal.
1,15	0,000588
5,8	0,000185
2,5	0,000293
2,2	0,000351
0,6	0,001520
1,01	0,001010
0,3	0,003821

Nehmen wir z. B. an, die Gesamtoberfläche der Bekleidung sei bei einem Erwachsenen etwa 18 804 qc und seine Wärme-production sei = 2700 w für den Tag, die mittlere Kleidungsdicke sei 8,6 mm und die Temperaturdifferenz der Begrenzungsfächen (32,4° an der Haut und 22,9° aussen) = 9,5°, so würde sich bei Tricotwolle z. B. als Wärmeverlust ableiten für 24 Stunden:

$$18804 \times 3600 \times 24 \times 9,5 \times 0,0000627 = 1125 \text{ w}$$

$$0,86 \times 1000$$

für Tricotseide ($k = 0,0000740$) = 1327 w

für Tricotbaumwolle ($k = 0,0000810$) = 1452 w.

Der Wärmeverlust würde bei dem Wechsel der Wollkleidung und dem Gebrauch der untersuchten Tricotseide steigen um + 7,4 Proc. der Gesamtwärmeproduction und beim Anlegen von Baumwolltricot auf + 12,1 Proc.

Diese Differenzen sind ganz zureichend, um voll empfunden zu werden und würden sich im Stoffverbrauch geltend machen können, denn sie repräsentiren eine Abkühlung, wie sie durch Erniedrigung der Luft um 3 bis 5° hervorgerufen werden.

Dass wir durch die Erfahrung keine sicheren Anschauungen über diese Dinge erhalten, liegt nur daran, dass im täglichen Leben beim Gebrauch der Kleidungsstoffe drei Unbekannte den Einblick unmöglich machen: die Verschiedenheit der Dicke, Verschiedenheiten der Dichtigkeit (specifisches Gewicht) und die Natur der Grundstoffe. Bisweilen liegen aber nicht einmal reine Grundstoffe, sondern nur deren Mischungen vor. Auf rein empirischem Wege, oder durch die Untersuchung an fertigen Geweben, wie von Seite der Hygieniker mehrfach versucht wurde, konnte man über diese Verhältnisse unmöglich in's Klare kommen.

Die Differenzen, welche sich im täglichen Leben wahrnehmen lassen, sind noch bedeutender, weil sich mit der Art des Stoffes auch zumeist das specifische Gewicht der

Gewebe ändert, und Wollstoffe zumeist solche mit geringer specifischem Gewichte sind. Nehmen wir auch für diesen Fall drei Beispiele, eine Flanellbekleidung (8,6 mm dick), einen Winterkammgarn- und einen Leinenanzug (0,430 spec. Gewicht), so berechnet sich als Wärmeabgabe durch Leitung:

$$\frac{18804 \times 3600 \times 24 \times 9,5}{0,86 \times 1000} \times k$$

f. k b. Wollflanell	0,0000650 erg. s. 1233 w
- - - Winterkammgarn	0,0000733 - - 1412 w
- - - Leinen	0,0001523 - - 2938 w

Somit würde der Wärmeverlust beim Übergang von Wollflanell zu Winterkammgarn im Ganzen um 159 w¹⁾ steigen = 5,8 Proc., beim Übergang von Wollflanell zu einem Leinenanzug des angegebenen spec. Gewichtes um 1685 w = 62,4 Proc., das ist also ein ganz gewaltiger Zuwachs im letzten Falle. Der Träger eines solchen Leinenanzuges würde also gezwungen sein, zu dickeren Schichten von Kleidungsstoffen überzugehen. Dies kann aber nur geschehen unter wesentlich grösserer Belastung des Körpers.

Herstellung gleichmässig abschattirter Färbungen mittels continuirlich verstärkter oder abgeschwächter Beizbäder. Nach W. Spindler (D.R.P. No. 81 785) erhält man Garn von gleichmässig, nicht stufenweise verlaufender Abschattirung dadurch, dass man die zu färbenden Garnfäden von Spulen mittels Führungen, Walzen und Haspel durch Beizbäder laufen lässt, welche durch ständiges Zufließen von Beize oder Wasser stetig verstärkt bez. verdünnt werden, so dass die Menge des aufgenommenen Beizmittels stetig wächst oder sich verringert, und darauf das so gebeizte Garn in üblicher Weise in einer Farbflotte ausfärbt.

Analysen alizaringefärbter Baumwollstoffe von C. Liebermann und P. Michaelis (Ber. deutsch. G. 1895, 2264). Bei Herstellung der Proben war Bedacht genommen worden, die auf dem Stoff befindlichen Beizen möglichst weit auszufärben und das Seifen soweit einzuschränken, als es mit der Erzielung brauchbarer Farbentöne noch vereinbar war. Die Complication des Türkischroths wurde vermieden, indem einfach Krapproth ohne Ölzusatz gefärbt und hier auch das Schönen mit Zinnsalz unterlassen wurde; allerdings hat, wie die Analyse zeigt, beim Seifen des Roths ein geringer Zinnsalzzusatz stattgefunden. Überall zeigt sich jetzt die relative Menge des Farbstoffs

zur Beize gegen früher bedeutend gewachsen. Fette, gebunden und ungebunden, befinden sich noch immer, beim Roth natürlich diesmal in weit geringerer Menge als früher beim Türkischroth, auf der Faser und röhren vom Seifen her. Der Kalkgehalt tritt ganz ähnlich wie früher auf.

2000 qc Stoff.

Tiefes Krapproth	Tiefes Violett	Tiefes Bordeaux
Alizarin (f. Roth) 0,2794 g	Alizarin (f. Viol.) 1,0718 g	Alizarin 0,6210 g
Al ₂ O ₃ 0,0557	Fe ₂ O ₃ 0,2877	Cr ₂ O ₃ 0,3449
SiO ₂ 0,0108	CaO 0,1298	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ 0,0638
CaO 0,0626		CaO 0,0939
Fettsäure gebunden 0,0795	Fettsäure gebunden 0,0574	Fettsäure gebunden 0,0614
Fettsäure ungebnd. 0,0819	Fettsäure ungebnd. 0,0514	Fettsäure ungebnd. 0,1156

Zeugdruckfarben aus basischen Theerfarbstoffen. Oesinger & Co. (D.R.P. No. 83 060) verwenden zum Lösen von in Wasser unlöslichen Anilinfarbstoffen, z. B. Indulin, die Glyceride der Weinsäure oder Lävulinsäure oder die gemischten Säureglyceride: Weinsäureessigsäureglycerid oder Lävulinsäureessigsäureglycerid beim Zeugdruck. Diese Lösungsmittel sind billig und lösen auch die grünstichigen Induline gut. Das Weinsäureglycerid oder „Tartrin“ wird durch 24 stündiges Erhitzen von 300 Th. Weinsäure und 400 Th. Glycerin auf 160° als äusserst dickflüssiges Öl erhalten, welches in der Wärme leicht flüssig wird und dann bis 50 Proc. Indulinbase oder ihr Hydrochlorat löst. Zum Verdünnen der Lösung verwendet man Eisessig.

Fuchsinsbildung beim Entwickeln von Anilinschwarz auf Baumwolle. Flinthoff (J. Ch. Ind. 1895, 8) hat die beim Dämpfen von Stoff, der mit einer Mischung von salzaurem Anilin, p-Tolidin, Blutlaugensalz, chlorsaurem Kali und Stärke bedruckt war, bisweilen entstehenden rothen Flecke untersucht. Er führt dies auf ein mögliches Verdampfen eines der färbenden Bestandtheile zurück, veranlasst durch ein verschiedenes Verhalten der Faser. Rosenthal hat schon 1871 (Bull. Mulh. 41, 217) gezeigt, dass diese Erscheinung eine Folge mangelhaften Auswaschens nach dem Bleichprocess wäre.

Neue Bücher.

W. Scheithauer: Die Fabrikation der Mineralöle und des Paraffins aus Schwellkohle, Schiefer u. s. w., sowie die

¹⁾ cal. = Grammwärmeeinheiten, w = Cal. = Kilogr.-Wärmeeinheiten.