

Es kommt ferner vor, dass Gerichtscommissionen o. dgl. zwei Proben an zwei verschiedene Laboratorien schicken. In der Regel wird eine Flasche gefüllt und versiegelt, dann die andere. Zwischen der Entnahme beider Proben werden 5 und mehr Minuten verstreichen, die Zusammensetzung beider kann also nach den angegebenen Analysen schon ziemlich bedeutend abweichen. Manche „Analysendifferenzen“ werden auf diese fehlerhafte Probenahme zurückzuführen sein. Chemiker sollten daher nur solche Proben begutachten, welche durch sie selbst oder durch andere erfahrene Chemiker unter sorgfältigster Berücksichtigung aller Umstände entnommen wurden, welche auf die Probenahme einwirken können.

Elektrochemie.

Elektrolyse von Salzlösungen mittels bewegter Quecksilber-Kathode. Nach C. Kellner (D.R.P. No. 85 360) bildet vorliegendes Verfahren „die langgesuchte Lösung des Problems der Elektrochemie, indem sie der Industrie ein Mittel schafft, mit vertical angeordneten, unendlicheinfachen, dauerhaften und betriebssicheren Apparaten ohne Anwendung eines Diaphragmas (einer grösseren Scheidewand) die vollständige Spaltung von Metallchloriden unter ganzer Ausnutzung des elektrochemischen Äquivalentes der Energie durchführen zu können“. Das Verfahren besteht wesentlich darin, dass das als Kathode gemäss Pat. 64 409 (Z. 1892, 621) benutzte Quecksilber in Form von schmalen Streifen zur Anwendung kommt, welche durch ein System von Rinnen gebildet und gezwungen werden, die Anoden in Schraubenlinien zu umkreisen, während sie immer wieder von dem hierbei aufgenommenen Kation in einer vom Zersetzungsraum getrennten Zelle befreit werden.

Durch Anwendung dieses Verfahrens ist es (angeblich) endlich möglich geworden, Apparate von jeder beliebigen Leistungsfähigkeit herstellen zu können. Die Menge des erforderlichen Quecksilbers ist infolge der hohen hierbei erreichbaren Stromdichte eine geringe, und die Förderung einfach, weil es genügt, für jeden noch so grossen Apparat nur diejenige Quecksilbermenge auf die Anfangswindung der Schraubenlinie zu heben, die für einen einzelnen Schraubengang erforderlich ist.

Die Fig. 51 und 52 veranschaulichen einen in cylindrischer Form ausgeführten Apparat

in senkrechtem Schnitt und in der Draufsicht bez. im wagerechten Schnitt. Die Fig. 53 bis 55 zeigen den mit schrauben-

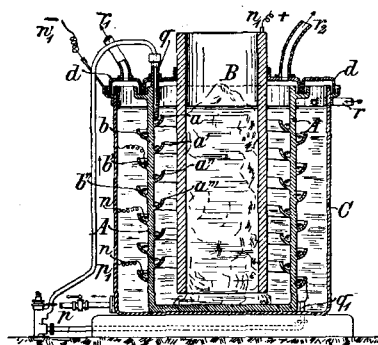


Fig. 51.

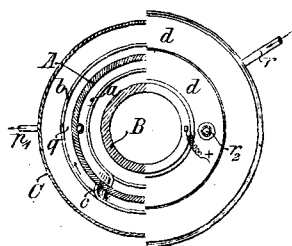


Fig. 52.

gangförmigen Rinnen zur Führung des Quecksilberstreifens versehenen Cylinder in perspectivischer Ansicht und einen Theil des-

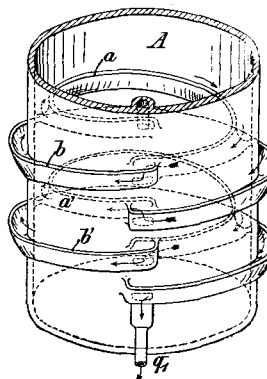


Fig. 53.

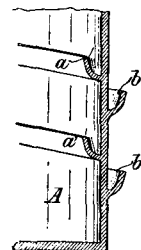


Fig. 54.

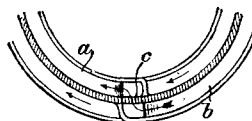


Fig. 55.

selben in senkrechtem und wagrechtem Schnitt. Die Fig. 56 bis 58 zeigen in Ansicht, senkrechtem und wagrechtem Schnitt eine zweite Ausführungsart in flacher Form, welche hauptsächlich dazu dient, in bereits vorhandenen Apparaten statt des Diaphragmas eingesetzt zu werden. Die Fig. 59 bis

61 zeigen eine weitere Ausführungsform des Apparates in Oberansicht, senkrechtem Schnitt und eine Sonderansicht der hierbei verwendeten Rinne, wobei die streifenförmige Quecksilberschicht im Gegensatz zu den zwei

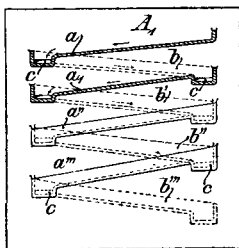


Fig. 56.

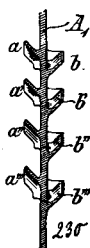


Fig. 57.



Fig. 58.

früheren Apparatformen beiderseitiger Einwirkung unterworfen ist (von beiden Seiten bestrahlt wird) und daher mit der grössten Stromdichte arbeitet.

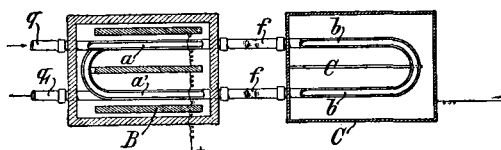


Fig. 59.

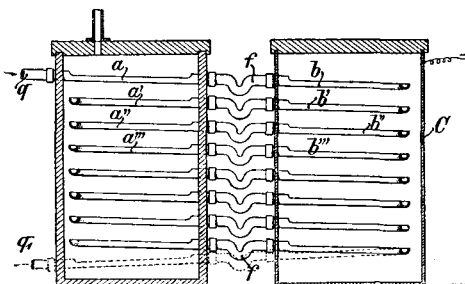


Fig. 60.

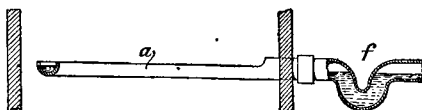


Fig. 61.

Bei den in den Fig. 51 bis 55 dargestellten Apparaten ist *A* ein aus Porzellan oder Steingut hergestellter Cylinder, welcher mit zahlreichen schraubengangförmigen Rinnen *a a' a'' ... b b' b'' ...* (von welchen der Deutlichkeit wegen nur wenige gezeichnet sind) versehen ist, durch welche das Quecksilber in Form eines schmalen Streifens läuft. Diese Rinnen sind am Cylinder *A* derart angeordnet, dass die den ersten, dritten, fünften Schraubengang u. s. w., also die un-

geraden Schraubengänge bildenden Rinnen an der Innenseite, die den zweiten, vierten, sechsten u. s. w., mithin die geraden Schraubengänge bildenden an der Aussenseite des Cylinders verlaufen, wobei die inneren in der Zersetzungszelle liegenden Rinnen mit den in der Bildungszelle befindlichen äusseren Rinnen je durch eine in der Cylinderwandung hergestellte schlitzförmige Öffnung oder einen Spalt *c* verbunden sind. In den Cylinder *A*, dessen oberster Rinne *a* das Quecksilber durch ein Rohr *q* zugeführt wird, ist eine geeignete Anode (oder Anoden) *B* vorteilhaft in cylindrischer Form eingesetzt, welche mit dem zu zerlegenden festen Salz gefüllt wird, so dass dieses nicht in die Quecksilberrinnen gelangen, dagegen, von unten in die Lösungsflüssigkeit übertretend, letztere beständig anreichern kann. Das Ganze wird in ein Gefäss *C* eingestellt, welches denjenigen Körper enthält, an den das abgeschiedene Kation gebunden werden soll (Wasser oder eine andere Reaktionsflüssigkeit), und mit einem Deckel *d* geschlossen ist. *r* ist das Eintrittsrohr für die Reaktionsflüssigkeit und *r₁* und *r₂* sind Gasableitungsröhren für Wasserstoff- und Chlorgas. Die Anode *B* ist mit dem positiven Poldraht *n₁* und das Quecksilber mit dem negativen Poldraht *n₁'* einer Stromquelle verbunden.

Wenn der Widerstand des langen Quecksilberstreifens bei der bedeutenden Stromabfuhr ein bereits merkbarer sein würde, so erscheint es angezeigt, diesen die Schraubenlinie bildenden Quecksilberstreifen an verschiedenen Stellen seiner Länge mit dem negativen Pol der Elektrizitätsquelle zu verbinden. Zu diesem Zwecke wird das Gefäss *C* selbst aus Eisen angefertigt und mittels der Drähte *n* mit dem Quecksilber an verschiedenen Stellen leitend verbunden, während es selbst diese so gesammelten Ströme durch Draht *n₁'* zum Dynamo zurückführt, wie das in Fig. 51 links zu sehen ist.

Angenommen, es soll Kochsalz zwecks gleichzeitiger elektrolytischer Darstellung von Ätznatron, Ammoniak und Chlor zersetzt werden (wobei der Apparat selbstverständlich auch bloß zur Darstellung von Ätznatron und Chlor allein angewendet werden kann). Quecksilber wird in die oberste innere Rinne *a* eingelassen. Aus der in der Zersetzungszelle befindlichen Kochsalzlösung wird nun, sobald der Strom geschlossen ist, Natrium in das Quecksilber abgeschieden, um während des Laufes des Quecksilbers durch den zweiten, an der Aussenseite des Cylinders *A* liegenden Schraubengang *b* so-

fort an das im Bildungsraume befindliche Wasser bez. die Natriumnitratlösung unter Bildung von Ätznatron bez. auch Ammoniak abgegeben zu werden. Das vom Amalgam befreite Quecksilber gelangt unmittelbar darauf in den nächsten inneren Schraubengang a' , amalgamirt sich wieder mit Natrium, führt das Amalgam wieder in die Bildungszelle, um es in dem äusseren Schraubengang b' abzugeben u. s. w., und gelangt schliesslich in reinem Zustande durch Rohr q_1 aus dem Apparat zu einer Pumpe p oder einer sonst geeigneten Hebevorrichtung, durch welche es wieder dem Rohr q und dadurch der obersten inneren Rinne a zwecks neuerlicher Reaction zugeführt wird. Die concentrirte Ätznatronlauge wird aus dem Gefässe C durch ein Rohr p_1 abgelassen, während durch das Rohr r_1 der gebildete Wasserstoff bez. das Ammoniak und durch das Rohr r_2 das Chlor entweichen, um ihrer weiteren Bestimmung zugeführt zu werden.

Durch diese Anordnung der Quecksilberinnen ist eine vollständige Abdichtung des Zersetzungsraumes gegen den Bildungsraum geschaffen. Wird darauf aber kein Gewicht gelegt, so kann statt des Cylinders A auch eine isolirende Wand A_1 zur Trennung der beiden Räume benutzt werden, wie dies die Fig. 56 bis 58 zeigen. Diese Wand erhält auf beiden Seiten die nach entgegengesetzten Richtungen geneigten und durch Schlitz c verbundenen Rinnen $aa' \dots$, $bb' \dots$, so dass das Quecksilber nach einer flachgedrückten Schraubenlinie oder im Zickzackwege abwechselnd durch den Zersetzungs- und Bildungsraum geht. Diese Anordnung eignet sich vornehmlich für bereits bestehende, mit Diaphragmen arbeitende elektrolytische Apparate, da an Stelle des Diaphragmas bloß die Wand A_1 eingesetzt zu werden braucht.

Für sehr grosse Apparate empfiehlt sich die in den Fig. 59 bis 61 gezeigte Ausführungsform.

Bei dieser sind die Rinnentheile $aa' \dots$ und $bb' \dots$ in von einander vollständig gesonderten Behältern (Zersetzungsbehälter und Bildungsbehälter) angeordnet und durch gebogene, ausserhalb dieser Behälter liegende Rohre f mit einander verbunden. Das durch Rohr q zugeführte Quecksilber kreist daher in nur einem halben Schraubengang zwischen drei gegenpoligen Elektroden und ist hierbei von beiden Seiten der Wirkung dieser Elektroden ausgesetzt (beiderseitig bestrahlt), so dass also nur die Hälfte des Quecksilbers erforderlich wird, während die Leistung dieselbe ist, wie bei den früher beschriebenen Anordnungen.

Zur Darstellung von Benzoësulfonimiden löst man nach F. v. Heyden Nachf. (D.R.P. No. 85 491) Toluolsulfonamid in Alkali oder Erdalkali auf. Die so hergestellte Lösung von Toluolsulfonamidnatrium oder -kalium oder -calcium oder -baryum wird elektrolytirt. Man richtet die Widerstands- und sonstigen Stromverhältnisse so ein, dass an der Sauerstoff-Elektrode möglichst wenig oder gar kein Sauerstoff entweicht, so dass dieser möglichst vollständig zur Oxydation des Elektrolyten ausgenutzt wird. Von Zeit zu Zeit muss man der elektrolysirten Lösung etwas Alkali oder Erdalkali zusetzen, um das Ausfallen von freiem Amid zu verhindern, welches aus seinen Salzen durch die aus der Luft absorbirte bez. durch die bei der Elektrolyse nebenbei entstehende Kohlensäure ausgefällt wird. Nach Beendigung der Elektrolyse wird die Lösung mit Salzsäure versetzt, der entstehende Niederschlag abfiltrirt und behufs Trennung des entstandenen Benzoësulfonimids von unverändertem Toluolsulfonamid mit Sodalösung neutralisirt. Amid bleibt ungelöst, das Benzoësulfonimid geht als Salz in Lösung und kann aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder ausgefällt werden.

Enthält das der Elektrolyse unterworfen Toluolsulfonamid ausser ortho- auch para-Amid, so ist das erhaltene Benzoësulfonimid durch p-Sulfaminbenzoesäure verunreinigt. Unterwirft man statt des o-Toluolsulfonamids dessen Nitrosubstitutionsproducte der elektrolytischen Oxydation, so erhält man die Nitrobenzoësulfonimide. Die Stromverhältnisse wechseln selbstverständlich je nach den benutzten Zellen und nach Zusammensetzung des Zelleninhalts. Das Verfahren sei durch folgende Beispiele erläutert:

1. $V=4$, $A=40$. Positive Elektrodenfläche $E_+ = 70 \times 62$ mm, mithin die Stromdichte an der Anode $D_a = 9216$ (bezogen auf 1 qm); negative Elektrodenfläche $E_- = 58 \times 80$ mm, also $D_k = 8620$.

2. $V=4$, $A=42$. $E_+ = 85 \times 90$ mm, also $D_a = 5490$; $E_- = 65 \times 75$ mm, also $D_k = 8615$. Der Anodenraum enthielt bei beiden Beispielen 10 proc. Orthotoluolsulfonamidnatronlösung mit 2 g NaOH Überschuss für 100 cc Lösung, der Kathodenraum 15 proc. Potaschelösung.

3. Eine Lösung von Paranitroorthotoluolsulfonamid bei $V=6$, $A=50$, $E_+ = 65 \times 72$ mm, $E_- = 80 \times 65$ mm lieferte nach Trennung von unverändertem Amid Nitrobenzoësulfonimid vom Schmelzpunkt 209° .

Durch Änderung der Versuchsbedingun-

gen müssen für jeden zu benutzenden elektrolytischen Apparat die günstigsten Bedingungen festgestellt werden.

Zur Darstellung gelber Beizenfarbstoffe aus aromatischen Oxy-carbonsäuren werden nach Angabe der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D.R.P. No. 85 390) dieselben in schwefelsaurer Lösung mittels überschwefelsaurer Salze oder direct durch den elektrischen Strom oxydirt.

1. 10 k symmetrische m-Dioxybenzoësäure werden in 200 k concentrirter Schwefelsäure in der Kälte gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur langsam mit 15 k Ammoniumsulfat versetzt. Eine Temperatursteigerung über 50° ist thunlichst zu vermeiden. Nach beendigtem Eintragen wird die Schmelze etwa 12 Stunden weiter gerührt; sie hat alsdann eine braungelbe Farbe angenommen. Durch Eingiessen der Reaktionsmasse in 10 hl kaltes Wasser wird der Farbstoff in gelben Flocken abgeschieden, welche abfiltrirt und gewaschen werden. Der Farbstoff kommt in Teigform zur Verwendung. Er liefert auf chrom- und thonerdegebeizter Wolle sehr schöne, ergiebige und echte gelbe Töne; auch auf Baumwolle kann durch Thonerdebeize ein schönes Gelb erzielt werden. Der Farbstoff bildet eine gelbe bis grünlich-gelbe Paste, in trockenem Zustande ein grün-gelbes Pulver. Aus Alkohol oder Eisessig kann er leicht krystallisirt werden. In reinem Zustande löst er sich in concentrirter Schwefelsäure mit rein gelber Farbe; seine Lösung in Natriumcarbonat ist erst gelb, dann grün, in Natronlauge gelbroth. In Wasser, selbst in kochendem, ist er kaum löslich.

2. 10 Th. symmetrische m-Dioxybenzoësäure werden in etwa 40 Th. Schwefelsäure von 50° B. suspendirt und unter gutem Umrühren und Kühlen bei etwa 10 bis 20° der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt. Die Schwefelsäure-Dioxybenzoësäuremischung, in welcher sich die Anode befindet, ist durch ein geeignetes Diaphragma von der Schwefelsäure, welche die Kathode aufnimmt, getrennt. Gute Resultate werden z. B. erhalten bei einer Stromstärke von 20 Ampère und 8 Volt Spannung auf 1 qd Anodenfläche. Die Concentration der Säure, die Stromstärke und die Spannung können in weiten Grenzen geändert werden, ohne das Resultat qualitativ wesentlich zu ändern. Die Einwirkung des Stromes wird unterbrochen, wenn keine unveränderte m-Dioxybenzoësäure mehr vorhanden ist. Durch Eingiessen in Wasser und Abfiltriren wird

der Farbstoff gewonnen. Er ist mit dem nach Beispiel 1 erhaltenen identisch.

Gallussäure, Tannin, Gallussäureäthylester, Gallaminsäure, Gallanilid, sym. m-Dioxybenzoësäureäthylester, symmetrisches m-Dioxybenzoësäureanilid, Protocatechusäure, β -Resorcyllsäure, o-, m- und p-Oxybenzoësäure, Kresotinsäure (Schmelzpunkt 172°) liefern, in analoger Weise behandelt, ähnliche gelbe Beizenfarbstoffe, welche auch ähnliche Reactionen zeigen. Der Farbstoff aus Gallussäure wird erhalten, indem die symmetrische m-Dioxybenzoësäure durch Gallussäure ersetzt wird. Der Farbstoff bildet eine grünlichgelbe Paste. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe. In Natriumcarbonat löst er sich erst mit schön blauer bis blaugrüner Farbe; bei Überschuss von Carbonat schlägt die Farbe in Grün um und es bildet sich ein grüner Niederschlag. Die Lösung in Natronlauge ist grünlichgelb. In Wasser, selbst in kochendem, ist er so gut wie unlöslich. Auf chromgebeizter Wolle liefert er grünlichgelbe Nuancen.

Brennstoffe, Feuerungen.

Brikettverfahren für Kohlen. Nach E. Natanson und Th. E. Tyborowski (D.R.P. No. 85 152) mengt man Kohlenstaub zuerst mit etwa 1 bis 3 Proc. gepulvertem gelöschten Kalk und dann mit ungefähr 8 bis 10 Proc. Melasse. Die so zubereitete Masse wird in Formen gepresst. Beim Pressen geht die Melasse mit dem Kalk eine Verbindung ein, und die dabei entstehenden Kalksaccharate, welche bald erhärten, machen in kurzer Zeit das Gemenge zu einer harten, dauerhaften und schwer zerbrechlichen Masse.

Reinigung von Mineralöl. Nach A. Wendtland (D.R.P. No. 85 000) werden bei Normal-Rohparaffinen, wie dem Ozokerit, und den durch die Behandlung mit geringen Mengen Schwefelsäure theilweise oxydirten Naphta-Destillationsrückständen die grünen Oxydationsproducte dadurch entfernt, dass man die betreffenden Paraffine mit fein vertheilter Seifenlösung innig mischt und mit derselben einen grünen Körper von dem Charakter einer Säure herauslöst. Das Verfahren wird bei den mit geringen Mengen Schwefelsäure vorgereinigten nicht verkohlten Petroleumrückständen und dem rohen Ozokerit am besten so ausgeführt, dass man die Fettsäuren oder Harzsäuren, besonders aber die Ölsäure, in Mengen von 5 bis 10 Proc. mit der Paraffinmasse mischt und durch langsamen Zusatz der Oxyde, Hydrate oder Car-

bonate der Alkalien, die in kleinem Überschusse angewendet werden können, mit Wasser langsam verseift. Statt der Fettsäuren oder Harzsäuren kann man auch die Fette oder Harze nehmen oder die Seifenlösung direct anwenden.

Die Trennung der Seifenlösung, welche nun die dunklen Verunreinigungen enthält, vom Paraffin vollzieht sich bei weniger zähen Paraffinen, wie z. B. dem Vaseline, Ozokerit und den leichteren Schmierölen durch Absetzen, während bei zähen Schmierölen die Centrifuge vortheilhaft anzuwenden ist. Die Seifenlösung ist im auffallenden Lichte tief grün und im durchscheinenden röthlichbraun gefärbt. Das Paraffin wird nach dem Abziehen der Seifenlösung mehrmals mit weichem heissen Wasser und zuletzt event. mit schwacher Baryumchloridlösung gewaschen. Die Seifenlösungen werden zur Wiedergewinnung der Fettsäure mit verdünnter Mineralsäure versetzt. Die von dem Paraffin herstammenden, hierdurch ausgeschiedenen grünen Producte werden mechanisch abgetrennt.

Braunkohlenflugasche auf Pflanzen besprach M. Maercker (vgl. Pharm. Centr. 1896, 49). Die Flugasche bei Braunkohlenfeuerung zeigt eine alkalische Reaction und damit schon eine ätzende Wirkung. Beim Übergiessen mit schwachen Säuren entwickelt sich Schwefelwasserstoff und Schwefligsäure. Durch die alkalische Reaction und die Schwefligsäure wird das Blattgrün und dadurch die Kohlenstoffassimilation der Blätter gestört, eine Reaction, die erst eintritt, wenn Regen oder Thau fällt. Die Zerstörung des Blattgrüns zeigt sich durch gelbe oder weissliche Flecken an. Ist dies in grosser Ausdehnung der Fall, so sieht man es ohne Weiteres an dem kranken Aussehen der Pflanzen. Nicht alle Pflanzen sind übrigens gleichempfindlich gegen die schädlichen Wirkungen der Flugasche, aber gerade die zarteren unter ihnen, die feinen Sämereien, zeigen erfahrungsgemäss eine grosse Empfindlichkeit.

Elementare Zusammensetzung der Erdöle bestimmten C. Engler und L. Jezioranski (Ber. deutsch. 1895, 2501):

Berücksichtigt man, dass die unter 150° siedenden Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe (etwa C_5H_{12} bis C_9H_{20}) 83,3 bis 84,4 Proc. Kohlenstoff und 16,7 bis 15,6 Proc. Wasserstoff enthalten, die von 150 bis 200° (etwa C_9H_{20} bis $C_{12}H_{26}$) 84,4 bis 84,7 Proc. Kohlenstoff und 15,6 bis 15,3 Proc. Wasserstoff, die über 200° siedenden (etwa $C_{12}H_{26}$

bis $C_{32}H_{66}$) 84,7 bis 85,3 Proc. Kohlenstoff und 15,3 bis 14,7 Proc. Wasserstoff, während alle Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe 85,7 Proc. Kohlenstoff und 14,3 Proc. Wasserstoff aufweisen, so darf man aus den obigen

Galizien.

	Rohöl	bis 150°	150° bis 200°	Rest über 200°
C	86,18	85,35	85,45	87,35
H	13,82	14,65	14,55	12,65
O	-	-	-	-
Von conc. Schwefelsäure:				
absorbirt Vol.-Proc.	49,8	17	23	fast alles
nicht absorbirt Vol.-Proc.	50,2	83	77	Spur
Menge d. Fraction cc	100	41	21	38

Sumatra.

C	85,78	85,00	86,04	87,20
H	14,22	15,00	13,96	12,80
O	-	-	-	-
Von conc. Schwefelsäure:				
absorbirt Vol.-Proc.	23,8	16	28	36
nicht absorbirt Vol.-Proc.	76,2	84	72	64
Menge d. Fraction cc	100	54	18	28

Baku (Bibi-Eibat).

C	86,21	85,64	85,92	86,97
H	13,49	14,36	14,08	12,76
O	0,30	-	-	0,27
Von conc. Schwefelsäure:				
absorbirt Vol.-Proc.	77	18	24	fast alles
nicht absorbirt Vol.-Proc.	23	82	76	Spur
Menge d. Fraction cc	100	15	14	71

Elsass (Pechelbronn).

C	85,38	84,95	85,14	86,10
H	12,68	15,05	14,67	12,34
O	1,94	-	0,19	1,56
Von conc. Schwefelsäure:				
absorbirt Vol.-Proc.	85	14	16	fast alles
nicht absorbirt Vol.-Proc.	15	86	84	Spur
Menge d. Fraction cc	100	7	10,5	82,5

Amerika (Pennsylvanien).

C	86,10	85,13	85,35	86,80
H	13,90	14,87	14,65	13,20
O	-	-	-	-
Von conc. Schwefelsäure:				
absorbirt Vol.-Proc.	28	16	18	35
nicht absorbirt Vol.-Proc.	72	84	82	65
Menge d. Fraction cc	100	14	26	60

Analysen den Schluss ziehen, dass im Allgemeinen wohl die unter 150°, auch noch die bis 200° siedenden Theile der verschiedenen Erdölsorten vorwiegend aus gesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen, dass aber in den über 200° siedenden Theilen der Hauptsache nach ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten sind, womit auch das Verhalten gegen conc. Schwefelsäure übereinstimmt. Es müssen sogar, da der Kohlenstoffgehalt dieser schwersiedenden Theile durchweg nicht unerheblich über denjenigen der Äthylreihe (85,7 Proc.) steigt (durchschnittlich auf 87 Proc.), nicht unerhebliche Mengen wasserstoffärmerer Kohlenwasserstoffe als die der Äthylreihe vorhanden sein.

Erdölstatistik der Vereinigten Staaten nach
Stowell's Petroleum Eeporter 1896 No. 12.

Vorrath.

Gesamt-Vorrath von Rohöl in den Öl producirenden Gegenden von N. Y., Pa. und W. Va. am Ende jedes Monats in den folgenden Jahren.

Jahr	April	August	December	Mittel
1878	4 692 090	4 727 877	4 615 299	4 501 308
1879	7 689 111	7 114 195	8 470 490	7 065 834
1880	10 780 153	15 063 651	18 928 430	13 541 682
1881	22 963 171	25 005 187	26 019 704	23 860 051
1882	28 547 481	31 772 094	34 596 612	30 459 490
1883	37 789 406	36 164 881	35 745 632	35 953 891
1884	38 148 670	39 084 561	37 366 126	37 852 470
1885	36 464 800	35 343 771	34 428 841	35 732 291
1886	33 823 385	34 800 397	34 156 605	34 350 467
1887	32 955 084	32 003 536	28 006 211	31 807 681
1888	24 898 223	22 825 298	18 995 814	23 410 262
1889	16 076 501	13 859 267	11 562 593	14 724 756
1890	11 178 990	10 526 613	9 993 600	10 682 807
1891	11 313 241	12 412 300	16 002 856	12 411 763
1892	17 566 369	19 101 330	17 615 244	18 008 234
1893	16 236 822	14 304 048	11 900 711	14 820 395
1894	10 375 100	8 969 519	6 352 562	9 374 713
1895	4 488 502	4 410 697	5 113 735	4 677 104

Verschiffungen.

Verschiffungen von Rohöl und raffinirtem, zu Rohöl gleicher Quantität reducirtem Öl, von der producirenden Region von N. Y., Pa. und W. Va., in den folgenden Jahren.

Jahr	April	August	December	Gesamt
1878	816 632	1 655 651	992 688	13 676 000
1879	1 136 188	1 808 239	1 532 585	15 886 470
1880	842 268	1 394 129	1 335 613	15 677 492
1881	1 348 398	2 214 877	1 969 581	20 284 235
1882	1 678 134	2 047 545	1 121 453	21 900 314
1883	1 908 379	2 086 478	1 749 547	21 979 369
1884	1 643 336	2 000 371	2 382 244	23 657 599
1885	1 823 726	2 049 099	2 138 253	23 713 328
1886	2 070 468	2 059 299	2 550 891	26 653 836
1887	1 938 278	2 220 768	2 638 341	27 279 022
1888	1 928 435	2 223 263	2 397 782	25 138 038
1889	2 236 004	2 625 825	2 671 518	29 638 892
1890	2 317 410	2 538 224	2 683 521	30 116 075
1891	2 155 511	2 496 255	2 781 530	28 984 400
1892	2 336 821	2 624 488	2 972 479	30 539 431
1893	2 660 292	3 248 286	3 149 675	36 250 859
1894	2 844 534	3 254 087	3 282 089	36 170 485
1895	2 780 249	2 422 969	2 406 751	32 666 619

Production.

Durchschnittl. tägliche Production jedes Monats in den folgenden Jahren.

Jahr	April	August	December	Mittel
1878	39 863	43 288	42 538	41 532
1879	51 015	61 042	57 076	54 027
1880	67 190	75 517	72 214	71 107
1881	73 526	75 217	80 000	74 954
1882	80 093	100 145	61 210	82 303
1883	60 551	60 267	64 146	63 336
1884	68 862	67 715	58 794	67 684
1885	59 343	55 031	61 247	59 921
1886	64 612	78 426	70 375	70 729
1887	65 372	59 341	41 568	59 067
1888	45 722	67 149	53 531	46 700
1889	55 935	64 853	82 633	61 316
1890	77 513	77 785	88 683	78 588
1891	84 320	86 101	123 599	94 980
1892	92 214	88 275	80 326	87 872
1893	81 990	89 797	83 631	83 676
1894	79 090	76 797	80 738	79 388
1895	83 742	87 489	88 516	83 363

Die Nothwendigkeit der Feststellung einheitlicher Untersuchungsverfahren in der Erdölindustrie bespricht eingehend L. Singer (Chem. Rev. 1895 No. 29). Alle Untersuchungsverfahren mit Kugelaufsätzen, Dephlegmatoren u. dgl. sind unbrauchbar. Bei der Feststellung eines einheitlichen Fractionsapparates sind zu beachten:

1. Form des zu wählenden Gefässes.
2. Grössenverhältnisse desselben.
3. Dimensionen der Flamme und Art der Erwärmung.
4. Steighöhe der Dämpfe.
5. Zerlegung der Fractionen.
6. Redestillationsweise der Fractionen.
7. Art der Kühlung und des Dämpfeabzuges.
8. Nothwendigkeit discontinuirlicher Destillation.
9. Thermometerstellung und Thermometer selbst.

Es wird sich unter Umständen empfehlen, um die beim Grossbetrieb übliche Methode des Nachfüllens auch bei Probedestillationen im Kleinen nachahmen zu können, dem Probeapparat, entweder fest oder leicht anbringbar, einen Fülltrichter mit Hahn nach Art der Probetrichter anzufügen, etwa so, dass man den Probetrichter mittels eingeschliffenen Tubulus dicht in den Apparat einführt. Um eine grosse Steighöhe zu vermeiden, wie sie die Kugelaufsätze und ähnliche Vorrichtungen mit sich bringen, wäre es vielleicht praktisch, das Abzugsrohr für die Dämpfe wesentlich tiefer anzubringen, doch so, dass dasselbe — indem es sich ein- oder mehrmals kugelig erweitert — erst bis zu jener Höhe ansteigt, bei welcher gegenwärtig bei den Destillationsapparaten, z. B. dem Engler'schen Normalkolben, das Abzugsrohr am Kolbenhals befestigt ist.

Man hätte so — ohne die Nachteile der hohen Dephlegmatoren — gewissermaassen seitlich schief aufsteigende Dephlegmationsapparate, die den Nachtheil allerdings haben, dass das „Waschen“ nicht so gründlich sein kann, wie bei stehenden Dephlegmatoren. Doch lässt sich diesem Übel durch eine entsprechende Anzahl Platin- oder Kupferdrahtnetze leicht begegnen, eventuell auch in den einzelnen Dephlegmatorkugeln eine Vorrichtung treffen, die die Dämpfe zwingt, an die nach unten gerichtete Kugelwand zu prallen, doch so, dass ein Zurückfliessen der condensirten Theile möglich ist.

Man würde durch eine solche Vorrichtung die Mengenantheile, welche mechanisch mitgerissen werden, bedeutend vermindern und auch bei Redestillation der Hauptfractionen einheitlicher übergehende Fractionsantheile vorfinden, die weit mehr innerhalb der entsprechenden Temperaturgrenzen übergehen. Die Stellung des Thermometers ist wohl, so wie von Engler angegeben, die richtigste.

Eine Redestillation der erhaltenen Hauptfractionen ist geboten, da es ja nichts nützt, die „einfachsten“ Apparate als Probeapparate zu wählen, wo die technische Praxis durch complicirteste Apparate ganz andere Resultate erhält, sowie man sich ja auch genöthigt gesehen hat, für die Untersuchung der Mineralöle nach anderer Richtung (Zündpunkt, Viscosität u. dgl.) zum Theil sehr subtile Apparate anzuwenden, weil die einfachen Apparate (Zündpunktsbestimmung in offener Schale, Viscositätsbestimmungen in Büretten) dem Zwecke nicht mehr genügten.

Zum Schlusse werden in einigen Beispielen der Praxis und dem Grossbetriebe entnommene Zahlen vorgeführt, welche die Wichtigkeit der Redestillation vor Augen führen.

1. a) Probedestillation eines Rohöles (rumänisch).

Destillirt: 39,963,68 kg. sp. Gew. im Durchschnitt 0,860.

Erhalten: 1. Destillat I.: 10956,38 k = 28,638 Proc.
2. - II.: 8512,18 k = 21,652
3. - III.: 7256,25 k = 18,157
4. - IV.: 7968,6 k = 19,939
(Schweröl, Blauöl): 88,386 Proc.
Theer und Verlust: 11,614 Proc.

b) Redestillation.

8844,76 k erstes Destillat:

Erhalten: 1. Rohes Benzin 1173 k
2. Schweres Benzin 3816

4989 k = 56,46 Proc.

Rückstand, zum 2. Destillat gehörig 41,24 Proc.

c) Redestillation des dritten Destillates ergab:

47,05 Proc. zweites Destillat
44,70 - Schweröl
5,88 - Theer.

Gesamtresultat:

Probedestillation:	Nach Redestillation:
Erstes Destillat 28,638 Proc.	Rohbenzin 16,17 Proc.
Zweites - 21,652	Petroleum 42,00
Drittes - 18,157	
Schweröle 19,939	Schweröle 28,05
Destillate 88,386 Proc.	Destillate 86,23 Proc.
Theeru. Verlust 11,614 Proc.	Theer 12,68 Proc.
	Verlust 1,08

Das angeführte Beispiel zeigt, wie falsch es wäre, „erstes Destillat“ als „Rohbenzin“ oder überhaupt als „leichte Essenzen“, zweites Destillat als „Petroleum“ anzusprechen, und wie falsch es wäre, aus der einfachen Probedestillation Schlüsse zu ziehen.

Die Laboratoriumsanalyse des genannten Rohöls ergab:

Destillirt 2 k.

Erstes Destillat	20,0 Proc.
Zweites -	32,5
Drittes -	
sammt Schweröl	26,0
Theer	20,0
Verlust	1,5

Leuchtöle 52,5 Proc.
Schweröle 26,0
Theer 20,0

Summa 78,5 Proc., gegenüber
86,23 Proc. im Grossbetrieb,
wobei die

Schweröle, redestillirt, ergeben:

850 g (856 spec. Gew.)	
Petroleum	47,05 Proc. (!)
Blauöl	44,70
Theer	5,88
Verlust	2,37

2. Rohöl (rumänisch).

Die erste Destillation ergab:

Erstes Destillat	8 Proc.
Zweites -	55
Drittes -	6
Theer und schwere Destillate	26,6
	95,6 Proc.

Dagegen erhielt man nach der Redestillation und Vereinigung der

Destillate: I	3,00 Proc.
II	73,37
III	3,00
Schwere Destillate	3,18
Theer	12,46
	95,01 Proc.

Mischgasanlage der Zürichbergbahn untersuchte E. Meyer (Z. Ing. 1895, 1538). Dieselbe ist von Hirzel erbaut; wie weit sie sich von der (d. Z. 1893, 507) beschriebenen unterscheidet, ist aus der dürftigen Abbildung nicht zu ersehen. Gasanalysen von Hill ergaben:

Zeit	8,45	8,47	12,08	12,09	2,47	2,49
CO ₂ . . .	13,2	12,8	10,7	10,6	10,2	10,1
CO	16,1	15,7	17,1	16,8	17,2	16,7
H	26,7	25,1	21,3	22,9	24,8	24,3
CH ₄	—	—	2,5	—	1,5	—
N (Rest) .	44,0	46,4	48,4	49,7	46,3	48,9

Für Pferdest. und Stunde wurden 0,62 bis 0,67 k Kohlen verbraucht (vgl. d. Z. 1891, 693).

Gefahren des Wassergases bespricht Kreisarzt Racine in Essen, auf Grund seiner Erfahrung auf der dortigen Anlagen (vgl. Fischer's J. 1887, 174) in einer Festschrift. In 10 Jahren sind 4 Kohlenoxydvergiftungen vorgekommen. Zwei davon sind durch unvorsichtiges Offenlassen von Beleuchtungshähnen verursacht, würden also bei gewöhnlicher Gasbeleuchtung unter denselben Umständen wahrscheinlich auch eingetreten sein. Die beiden anderen Fälle führt Verf. auf folgende, allerdings sehr ungewöhnliche Ursache zurück. Zwei Arbeiter wurden in ihrer Schlafstube bewusstlos aufgefunden. Das Haus, in welchem die Wohnung gelegen war, hatte keine Beleuchtung durch Wassergas oder dergleichen. Das Wassergas soll vielmehr aus dem dicht neben dem Haus stehenden, zu voll getriebenen Gasbehälter ausgeströmt und durch den Wind in das offenstehende Schlafstufenfenster getrieben worden sein. Diese beiden Fälle endeten nicht tödtlich. Racine kommt zu dem Schluss, dass sich in der Praxis die Gefahren des Wassergases nicht so gross erwiesen haben, wie man bei dem hohen Gehalt desselben an Kohlenoxyd theoretisch hätte vermuthen sollen.

Selbstentzündung. Um die Fähigkeit von Ölen, sich auf Baumwolle selbst zu entzünden, schnell zu prüfen, benutzt W. Mc. Mackey (J. Chemical 1895, 940) folgenden Apparat: Eisendrahtgaze von etwa 12 cm Breite wird aufgerollt und durch Kupferdraht zusammengehalten. Innerhalb der Rolle befinden sich 7 g Watte, welche zuvor mit 14 g des zu untersuchenden Öles getränkt sind. Das Ganze wird aufrecht in einen auf 100° erwärmten Wassertrockenschrank, dessen Thermometer in die Baumwolle taucht, gebracht. Mittels je einer Öffnung oben und unten am Trockenschrank lässt man langsam Luft durch denselben streichen. Bemerkt man eine rasche Temperaturzunahme, oder steigt das Thermometer bereits innerhalb der ersten zwei Stunden auf über 200°, so findet häufig eine freiwillige Entzündung statt. Zu den leicht entzündlichen Ölen gehört z. B. das Baumwollsamööl, während neutrales Olivenöl nur eine äusserst geringe Temperaturerhöhung hervorruft.

Über eine freiwillige Entzündung eines Gemenges von Eosin und Mennige berichtet M. Alsberg (J. Chemical 1895, 947).

Die Entzündung erfolgte, als der Lack in Fässer verpackt wurde. Durch den Luftzug wurde ein Theil zerstäubt und durch einen etwa 1,5 m entfernten Gasbrenner zur Explosion gebracht, die sich der gesamten Masse mittheilte. Seit Einführung des elektrischen Lichtes haben sich diese freiwilligen Entzündungen nicht wiederholt.

Hüttenwesen.

Goldlaugerei. F. W. Dupre (D.R.P. No. 85 570) hat gefunden, dass eine Lösung von Chromsäure in der Lösung eines Metallchlorids oder Bromids, z. B. Na Cl, Mg Cl₂, K Br u. s. w., Gold löst und dabei ohne Einwirkung auf die Metalloxyde ist. Eine solche Lösung kann daher als Ersatz des Chlors bei der Goldextraction aus gerösteten Erzen dienen, wie überhaupt zur Extraction von Gold aus Golderzen oder Golderzrückständen frei von Schwefelmetallen.

Pochwerks-Amalgamation nach F. Mahlstedt, E. Klein und E. Fischer (D.R.P. No. 85 496) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Quecksilber im Überschusse in den Pochtrog gibt und eine dem Überschuss an Quecksilber entsprechende Menge reinen, metallischen Bleies zusetzt, zum Zwecke der Überführung des gesamten Amalgams in Schaum (mercury flowers). Durch den Zusatz von überflüssigem Quecksilber und reinem metallischen Blei bildet sich ein Bleiamalgam, welches dieselbe Amalgamationsfähigkeit besitzt wie reines Quecksilber. Die Edelmetalle werden durch dieses Bleiamalgam in gleicher Weise ausgezogen, wie durch Quecksilber allein; mit Hülfe des Bleiamalgams soll es sogar möglich sein, auch die Verbindungen in den Erzen (refractory ores) enthaltener Edelmetalle zu extrahieren. Die bei der Extraction der Erze mittels des Bleiamalgams sich bildenden Doppelamalgame besitzen die Eigenschaft, durch mechanische Zertheilung mit Hülfe der Pochwerksarbeit in schaumartigen Zustand überzugehen. Bei genügender mechanischer Zertheilung kann man daher die Gesamtmenge des entstehenden Amalgams in mercury flowers überführen.

Die technische Analyse von Cyanidlösungen bei der Goldextraction in Gegenwart von Zink bespricht W. Bettel (Chem. N. 72, 286 und 298). Nachdem er das Verhalten der gelösten Cyanverbindungen Indicatoren gegenüber besprochen hat, gibt er Methoden zur Bestimmung der Cyanide, auch der schwefel- und eisenhaltigen, sowie

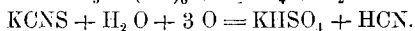
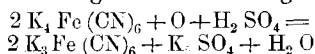
der organischen Substanz, der Alkalität, der Sulfide und des Ammoniaks an.

1. Freies Cyanid lässt sich bei Gegenwart von Ferrocyanid in der Weise bestimmen, dass man etwa 50 cc der zu untersuchenden Lösung mit Silbernitrat bis zur Opalescenz oder bis zum Eintritt eines flockigen Niederschlages titrirt. Man erhält so den Betrag des freien Cyanids vermehrt um 7,9 Proc. des in dem Doppelsalz $K_2 Zn (CN)_4$ enthaltenen Cyans.

2. Zur Bestimmung freier Blausäure fügt man eine Lösung von chemisch reinem Kalium- oder Natriumbicarbonat zu 50 cc Flüssigkeit und titrirt dann mit Silbernitrat. Durch Subtraction des in 1 erhaltenen Werthes erhält man den Betrag an freier Blausäure.

3. Der Gehalt an Kalium-Zinkcyanid, $K_2 Zn (CN)_4$, wird ermittelt, indem man die ursprüngliche Lösung mit etwas überschüssiger Natronlauge und einigen Tropfen einer 10 proc. Jodkaliumlösung versetzt und mit Silbernitrat titrirt. Indem man hiervon die Werthe 1 und 2 subtrahirt, erhält man den dem Zinkdoppelsalze entsprechenden Betrag an Cyan, der jedoch noch um 7,9 Proc. zu vermindern ist.

4. Ferrocyanide und Sulfocyanide. Bei Abwesenheit von organischer Substanz wirkt Kaliumpermanganat in saurer Lösung nur auf die Ferrocyanide und Sulfocyanide entsprechend folgenden Gleichungen:



Nachdem man zuerst beide Verbindungen zusammen durch Titiren mit verdünnter Permanganatlösung bestimmt hat, entfernt man durch eine salzsaure Lösung von Ferrichlorid das Ferrosalz als Berlinerblau und bestimmt dann im Filtrate Rhodanwasserstoff und Rhodaneisen; beide Verbindungen werden durch Permanganat in gleichem Sinne oxydirt. Zur Analyse füllt man eine Bürette mit der zu untersuchenden Lösung, welche man in 10 oder 20 cc 0,01 Normal-Permanganatlösung, welche mit Schwefelsäure stark angesäuert ist, bis zum Eintritt der Entfärbung fließen lässt. Zu einer anderen Probe (50 cc) gibt man eine schwefelsaure Ferrisulfat- oder -chloridlösung, schüttelt $\frac{1}{2}$ Minute, filtrirt und titrirt im Filtrate den Rhodanwasserstoff. Um etwa vorhandene organische Substanz, welche die Genauigkeit des Resultates beeinträchtigen würde, vorher zu entfernen, schüttelt man die Lösung mit gepulvertem Ätzkalk, filtrirt und führt dann die Bestimmung in der angegebenen Weise aus.

5. Zur Bestimmung der organischen Substanz versetzt man die schwefelsaure

Lösung mit einem Überschusse von 0,01 Normal-Permanganatlösung, erwärme 1 Stunde lang bei 60 bis 70° und titrirt die erkaltete Flüssigkeit mit Rhodankaliumlösung (1 cc = 1 cc 0,01 N.-K Mn O₄) zurück.

6. Man kann die Alkalität, wie folgende Tabelle zeigt, annähernd bestimmen: 0,1 Normalsäure gibt bei Benutzung von

Phenolphthaleïn:	{ 100 Proc. KCN
	{ 7,9 Proc. $K_2 Zn (CN)_4$
Methylorange:	{ 100 Proc. Zn in $K_2 Zn (CN)_4$
	{ 100 Proc. Zn + K in $Zn K_2 O_2$
Phenolphthaleïn:	$K_2 O$ in $Zn K_2 O_2$.

7. Ferricyanide bestimmt man, indem man Natriumamalgam 15 Minuten lang auf die Lösung in einem engen Cylinder einwirken lässt und das gebildete Ferrocyanid in der angegebenen Weise wieder oxydirt. Der Mehrverbrauch an Permanganat gegen 4 ergibt das vorhandene Ferricyanid.

8. Falls Sulfide zugegen sind, schüttelt man die Lösung mit gefällttem Bleicarbonat, filtrirt und titrirt wieder mit Permanganat. Aus dem Minderverbrauch lässt sich die Menge der anwesenden Sulfide berechnen (1 cc 0,01 N.-K Mn O₄ entspricht 0,00017 g H₂ S oder 0,00055 K₂ S).

9. Nachdem man alles Cyan als Cyansilber gefällt und abfiltrirt hat, kann man etwa vorhandenen Ammoniak durch Destillation übertreiben und colorimetrisch mit Nessler's Reagens durch Vergleich mit bekannten Ammoniaklösungen bestimmen.

G.

Eine Eisen-Siliciumverbindung von der Formel $Fe_3 Si_2$ erhielt G. de Chalmot (J. Amer. 17, 923), indem er Eisenfeilspäähne mit einem Überschusse von Holzkohle und Sand in einem elektrischen Ofen erhitze. Die Verbindung besitzt eine weisse Farbe, ist sehr hart und spröde, nur wenig magnetisch, gehört aber zu den guten Leitern der Elektrizität. Die Zusammensetzung der Krystalle entspricht der Formel $Fe_3 Si_2$; das spec. Gew. beträgt 6,36. Die Legirung ist äusserst widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel, wird aber von Flusssäure sowie von einer Schmelze von Potasche und Soda, der man etwas Kaliumnitrat zugefügt hat, vollständig aufgelöst.

G.

Wärmeleitungsvermögen von Metallen. L. Holborn und W. Wien (Z. Ing. 1895, 45) stellen die bisherigen Bestimmungen zusammen. Factor k gibt an, dass durch eine Platte von 1 cm Dicke des Metalles bei 1° Temperaturunterschied für je 1 qc eine Wärmemenge hindurchgeht, welche k Gramm Wasser um 1° erwärmt. Da die Abweichungen der Resultate der besten Beob-

achter die Beobachtungsfehler weit übersteigen und auch von denselben Beobachtern bei verschiedener Beschaffenheit des Materials grosse Unterschiede in der Wärmeleitung gefunden sind, so kann man den Schluss ziehen, dass auch geringe Unterschiede in der Reinheit und physikalischen Behandlung der Metalle schon erhebliche Verschiedenheiten im Wärmeleitungsvermögen bedingen werden. Es werden dann die Mittelwerthe aus den Zahlen der verschiedenen Beobachter angegeben. Dabei sind die Werthe aus den Versuchen fortgelassen, wo die Beobachter selbst Verunreinigungen angaben und sich gleichzeitig erhebliche Abweichungen von den Ergebnissen anderer Beobachter feststellen lassen. Die beobachteten Werthe für Eisen beziehen sich auf verschiedenen Gehalt an fremden Beimischungen, da jeder Beobachter eine andere Eisensorte benutzte und diese Zahlen eigentlich nicht vergleichbar sind. Um aber auch hier eine Durchschnittszahl zu gewinnen, ist der Mittelwerth ohne Rücksicht auf die Eisensorte gebildet. Hiernach ist im Mittel

für Kupfer	$k = 0,918$
- Eisen	$k = 0,156$
- Stahl	$k = 0,062$ bis $0,111$
- Zink	$k = 0,292$
- Zinn	$k = 0,150$
- Blei	$k = 0,079$

• **Wärmeleitungsvermögen von Stahl und Eisen** untersuchte W. Beglinger (Verh. Gewerbfl. 1896, 33); er gelangt zu folgenden Schlüssen:

1. Die Resultate zeigen mit Evidenz, dass den verschiedenen Eisensorten ganz verschiedene Wärmeleitungsvermögen zukommen. Es ist daher von allergrösster Wichtigkeit, das k^1 für jede Sorte zu kennen; Annahmen zum Voraus dürfen nur als rohe Überslagswerthe angesehen werden.

2. Stahl und Schmiedeeisen ergaben für k ein viel gleichmässigeres Verhalten als Gusseisen; wahrscheinlich haben andere physikalische Eigenschaften ähnliche Erscheinungen aufzuweisen.

3. Es ist nicht bestätigt worden, dass das Härten das Leitungsvermögen des Stahles auf fast die Hälfte reducirt, im Allgemeinen darf allerdings behauptet werden, dass die Härte bei übrigen gleichen Umständen das Material etwas schlechter leitend macht, jedoch lange nicht in so bedeutendem Maasse, als bisher angenommen wurde.

4. Die Verschiedenheit der Bearbeitung durch Schmieden und Walzen hat nur in einem Falle, beim Schmiedeeisen, erhebliche Differenzen für k ergeben, nie bei Stahl. Das Giessen scheint viel grössere und kleinere Unregelmässigkeiten zu bedingen.

¹⁾ k = Coëfficient der inneren Wärmeleitungsfähigkeit, ρ = die Dichte, c = die spec. Wärme, x = Leitungsvermögen in der Secunde = $\frac{k}{60}$.

5. Die Resultate offenbaren weder für ρ noch für k und a bestimmte Gesetze. In den gewonnenen Resultaten schwankt x innerhalb $0,153^3$ und $0,093^3$; die Extreme sind hier wahrscheinlich noch nicht erreicht, da verschiedene Specialitäten von Eisen und Stahl nicht vertreten waren, wie Schweissstahl, schmiedebarer Guss, Weissstrahl, Ferro-Mangan u. dgl. Schmiedeeisen und Stahl als Gruppe des schmiedbaren Eisens einerseits, und Gusseisen andererseits wiesen dieselben Extreme auf; das Schmiedeeisen hatte meistens grösseres k als die Flussstahlarten. Auch im Gusseisen scheint die Härte ein etwas kleineres k zu bedingen.

Apparate.

Consistenzmesser für Öle, Milch, Mehl u. dgl. von Weiss (D.R.P. No. 81 265). In ein Gefäss AA_1 (Fig. 62) wird eine runde Scheibe aa_1 eingesenkt, welche um die Axe b drehbar ist. Um den oberen, rollenförmigen Theil ee^1 der Axe wird ein Faden geschlungen, von dem das eine Ende über die Rolle B , das andere über die Rolle B^1

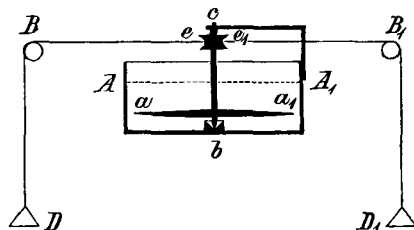


Fig. 62.

läuft. An den Fadenenden sind die Gewichte D bez. D^1 angebracht. Ist nun $D = D^1 = P$, so befindet sich das System in Ruhe; legt man aber auf die eine Seite, z. B. D^1 ein Übergewicht p auf, so senkt sich D^1 , während D sich hebt, der Faden wickelt sich dabei an der Achse bei ee^1 ab, dieser, und mit ihr der Scheibe aa^1 eine Drehung ertheilend. Die Grösse des Widerstands habe, in Grammen ausgedrückt, den Werth w . Dieselbe hängt ab von der Umdrehungsgeschwindigkeit u der Scheibe, so dass man setzen kann $w = f(u)$. Ist $u = 0$, so ist auch $w = 0$. Die zu bewegendes Gewichte ergeben sich durch die Summe: $2P + p + w$, während die Bewegung bewirkt wird durch die Differenz zwischen dem Treibgewichte p und dem Widerstande w . Demgemäss gilt folgende Differentialgleichung:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{(p - w)g}{2P + p + w} \quad 1)$$

worin v die der Zeit t entsprechende Geschwindigkeit des sich senkenden Gewichtes D^1 , dagegen g die Beschleunigung der Schwere bezeichnet. (Der Apparat wird von Sommer & Runge in Berlin, Wilhelmstr. 122 geliefert.)

Zur Entwässerung hygroskopischer Stoffe empfehlen K. Zulkowski und E. Poda (Ber. österr. 1895, 92), das Wasser durch eine leicht flüchtige und indifferente Substanz, besonders Äthyl- oder Methylalkohol, zu ersetzen, die jedoch eine lösende, zum mindesten eine erweichende Wirkung auf die zu trocknende Masse ausüben muss.

Zur Wasserbestimmung in Melasse, Stärkesyrup u. dgl. dient Apparat Fig. 63. Die

Scheidewand getrennt, dass das Kühlmittel zunächst die Tropfrinne umströmt und dann erst in den Haubenkühlraum tritt.

Thermometer. Nach A. Frank (D.R.P. No. 78 083) besteht das Gefäss des Thermometers aus einem ununterbrochenen, aus verschiedenartig und verschieden vielen Windungen zusammengesetzten Kanal, dessen Enden in einem Capillarrohr zusammentreffen.

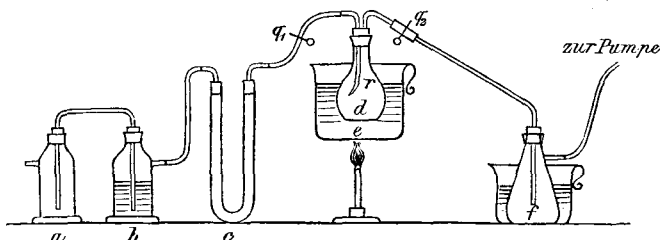


Fig. 63.

leere Flasche *a* ist mit der Schwefelsäureflasche *b* und dem Chlorcalciumrohr *c* verbunden. In das Kölbchen *d* werden 10 g Melasse eingewogen, 50 cc Methylalkohol zugesetzt und dasselbe mit den übrigen Theilen der Apparates verbunden. Das Zuleitungsröhrchen *r* wird emporgehoben, damit selbes nicht bespritzt werden kann und der Quetscher *q*₁ geschlossen. Das vorher erwärmte Wasser *e* wird soweit erhitzt, dass die Flüssigkeit des Kölbchens in gelindes Sieden kommt. Ist sie abdestillirt, wird ein zweites Mal Methylalkohol, jedoch nur 25 cc, zugesetzt und wiederum abdestillirt. Hierauf wird die Pumpe in Thätigkeit gesetzt bis zu einer Luftleere von etwa 65 cm, wodurch der dickgewordene Rückstand schaumartig emporsteigt. Ist derselbe starr geworden, zeigen sich keine Dampfbläschen mehr, so wird das Lufröhrchen *r* bis zur Oberfläche des Trockenrückstandes herabgesenkt, der Quetscher *q*₁ ein wenig geöffnet und bei dem früheren Grade der Luftverdünnung $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden getrocknete Luft hindurchgeleitet, welche den Alkoholdampf zu verdrängen hat. Nachher wird der Quetscher *q*₂ geschlossen, die Luftpumpe ausser Thätigkeit gesetzt, der Wassertopf entfernt, wobei in Folge der entstehenden Abkühlung noch durch längere Zeit die getrocknete Luft in das Kölbchen strömt. Nach völligem Erkalten wird dasselbe mit einem Stöpsel geschlossen und gewogen.

Beim Destillationsapparat mit konischer Kühlhaube und daran anschliessender, von aussen gekühlter Tropfrinne von Ch. Dicker (D.R.P. No. 84 625) ist der die Rinne umschliessende Kühlraum von dem Kühlraum der Haube derart durch eine

Durch diese Einrichtung soll das Thermometer möglichst empfindlich gemacht werden.

Einstellbare Anzeigevorrichtung für stählerne Quecksilberthermometer von O. Steinle (D.R.P. No. 78 085). (Ich besitze ein stählernes Quecksilberthermometer, dessen Nulpunkt in 4 Jahren beim ruhigen Liegen im Sammlungsschrank um 48° gefallen ist. F.)

Das Thermometer von E. Grund (D.R.P. No. 82 514) besteht aus einem Hohlkegel bez. aus einer Combination von Cylinder und Hohlkegel aus Glas, Porzellan oder dgl., an dessen innerer Fläche eine mit ihrem unteren Ende in dem Kegel befestigte Feder aus Metalldraht in schraubenförmigen Windungen anliegt. Bei einer Temperaturänderung wird infolge des Widerstandes, den die Feder wegen der Verschiedenheit der Ausdehnungscoefficienten an dem Kegel findet, eine Drehung der Feder herbeigeführt, deren Grösse ein am oberen Ende der Feder angebrachter Zeiger anzeigt.

Maximumthermometer mit abnehmbarer Scale von J. Brückner (D.R.P. No. 80 856). — Das Thermometer mit elektrischer Einrichtung zum Fernmelden der Temperatur von Gebr. Ruhstrat (D.R.P. No. 82 110) besteht aus dem luftdicht zugeschmolzenen Glasgefäss mit Toluol- und Quecksilberfüllung. Das Quecksilber trägt einen aus nichtleitender Masse gefertigten, am unteren Ende mit Eisenhütchen versehenen Schwimmer, welcher mit einer etwa 3 mm weiten Platinadrahspirale umwickelt ist; letztere steht mit dem Quecksilber in leitender

Verbindung. Am unteren Ende des Glasgefässes ist der mit dem Quecksilber auch in leitender Verbindung stehende Platinadrahth eingeschmolzen, welcher zur Erdleitung führt. Ein über dem Schwimmer vermittels zweier Gummiringe im Glasgefäss festgeklebtes Kautschukstück trägt drei am unteren Ende mit Platinacontacten versehene Schleiffedern. Diese sind an ihren oberen Enden durch kleine, im Glasrohr eingeschmolzene Platinaadrahthenden mit den Polklemmen leitend verbunden.

Wärmemessungen mit dem Thermoelement Platin: Platin-Rhodium wurden von J. Mc. Crace (Ann. Phys. 55, 95) ausgeführt. Die Aichung geschah durch den Siedepunkt des Schwefels (448°) und des Diphenylamins (304°). Weniger zuverlässig schienen ihm die Angaben des Elementes Platin: Platin-Iridium. Verglichen mit den Angaben von Le Chatelier (1887) und V. Meyer (Z. 1895, 172) wurde so gefunden:

Salz	Mc Crace		V. Meyer	Le Chatelier
	Pt/Pt, Rh.	Pt/Pt, Ir.		
Sp. Zinnchlorür . . .	603,25	—	606,1	—
Jodnatrium . . .	694,7	667,5	661,4	—
Jodkalium . . .	722,7	677,3	684,7	—
Bromkalium . . .	745,5	709,2	722,0	—
Bromnatrium . . .	761,1	—	757,7	—
Chlorcalcium . . .	802,15	—	806,4	755
Chlorkalium . . .	803,9	—	800,0	740
Chlornatrium . . .	811,0	—	815,4	775
Chlorstrontium . . .	853,75	—	832,0	840
Natriumcarbonat v. chem. Institut	856,75	850,05	849,2	—
Natriumcarbonat von Merck . . .	858,25	853,6	—	—
Natriumcarbonat von Kahlbaum . . .	867,35	867,1	—	—
Schwefelsaures Natrium	881,5	—	863,2	867
Kohlens. Kali v. chem. Institut . . .	887,55	873,1	878,6	—
Kohlens. Kali von Kahlbaum	897,75	897,3	—	—
Chlorbaryum . . .	915,6	941,4	921,8	847
Schwefelsaures Kalium	1058,9	1166,1	1078,0	1015
Ferner Alkoholflamme				1488°
Bunsenflamme, blaue Spitze . . .				1542°
heissester Theil . . .				1725°

Wärmemessung mit einem von Herausgelieferten Thermoelement stellte H. Hecht (Thonz. 1895, 805) an Öfen der Kgl. Porzellanmanufactur in Berlin an:

Derselbe hat diese mit den Seeger'schen Kegeln verglichen. Nach folg. Tabelle entsprechen die Schmelzpunkte der Normalkegel je nach Grösse des Feuerraumes und der mit derselben schwankenden Brenndauer ganz verschiedenen Werthen. Vergleicht man die beiden Muffelbrände mit einander, so beträgt die Brenndauer 9 Std. 47 Min. bez. 6 Std.

37 Min. Bei beiden Versuchen ist der Brennraum und die Anhäufung des Brenngutes in demselben genau dieselbe; in beiden Fällen wurde der Brand abgebrochen, sobald Kegel 09 die Spitze aufgesetzt hatte. Das Aussehen der farbig glasirten und unter der Glasur bemalten Steingutgeschirre war in beiden Fällen dasselbe. Dagegen entsprechen die Schmelzpunkte der Kegel während der kürzeren Brenndauer durchweg höheren Celsiusgraden, d. h. unter den gleichen Verhältnissen in Bezug auf Grösse und Art des Brennraumes und Menge des Einsatzes wird das Pyrometer die Schmelzpunkte der Kegel um so höher angeben, je weniger Zeit ihnen zum Umschmelzen belassen worden, oder, was dasselbe ist, je schneller die Temperatur steigt. Dasselbe Ergebniss lässt sich aus den Beobachtungen an den beiden Rundöfen von 1 bez. 6 cbm Inhalt ableiten. Hier war aber bei den unter III angeführten Versuchen nicht nur die Brenndauer eine kürzere, sondern auch der Ofenraum noch kleiner, daher wurden die Schmelzpunkte der gleichen Kegel

Kegel	Zwei verschiedene Brände in einer 0,5 cbm fassenden Muffel		Ofen von 1 cbm Inhalt	Ofen von 6 cbm Inhalt	Zwei verschiedene Beobachtungen in einem 25 cbm fassenden Ofen	
	I	II	III	IV	V	VI
022	590	585	—	—	—	—
021	640	660	—	—	—	—
020	665	695	670	—	—	—
019	690	740	—	—	—	—
018	715	755	—	—	—	—
017	740	765	—	—	—	—
016	760	775	800	—	—	—
015	765	795	—	—	—	—
014	800	810	—	—	—	—
013	810	820	830	—	—	—
012	830	840	—	—	—	—
011	910	920	910	—	—	—
010	940	950	950	910	—	—
09	970	980	995	940	—	—
08	—	—	1040	1000	—	—
07	—	—	1050	1035	—	—
06	—	—	1060	1045	—	—
05	—	—	1080	1070	—	—
04	—	—	1100	1100	—	—
03	—	—	1130	1109	—	—
02	—	—	1150	1120	—	—
01	—	—	1157	1130	—	—
1	—	—	1160	1138	1150	1150
2	—	—	1175	1150	—	—
3	—	—	1195	1170	—	—
4	—	—	1210	1180	—	1150
5	—	—	1212	1190	1180	1190
6	—	—	1220	1200	—	1215
7	—	—	1225	1210	—	1240
8	—	—	1245	—	—	1280
9	—	—	—	—	—	1300
10	—	—	—	—	1330	1330
11	—	—	—	—	—	1336
12	—	—	—	—	—	1350
13	—	—	—	—	—	—
14	—	—	—	—	—	—
15	—	—	—	—	1450	—
Brenndauer:	9 St. 47 M.	6 St. 37 M.	19 St.	24 St.	—	—

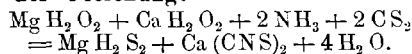
in dem kleineren Ofen um 20 bis 30° höher gefunden.

Gasanalysen nach E. A. Uehling und A. Steinbart (D.R.P. No. 84 890) sollen derart ausgeführt werden, dass das zu analysierende Gas ununterbrochen unter constantem Druck in eine mit einem geeigneten Absorptionsmittel gefüllte Absorptionskammer durch eine enge Einströmungsöffnung getrieben und durch eine ebenfalls enge Ausströmungsöffnung unter einer selbstthätigen geregelten Spannung, welche niedriger ist als die in der Absorptionskammer herrschende, abgesaugt wird, worauf aus der durch die stattgehabte Absorption bewirkten Spannungsänderung in Verbindung mit der Angabe des specifischen Gewichtes der Procentgehalt des entnommenen Bestandtheiles bestimmt wird.

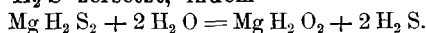
Unorganische Stoffe.

Darstellung von Rhodanverbindungen. Nach G. St. Albright und J. Hood (D.R.P. No. 85 492) wird entspr. Pat. 81 116 (d. Z. 1895, 325) Magnesia zur Aufnahme des bei der Reaction von Schwefelkohlenstoff auf Ammoniak auftretenden Schwefelwasserstoffes benutzt, dann trennt man den Schwefelwasserstoff von dem bei der ersten Operation gewonnenen Gemenge durch Kochen. Hierbei wird auch Magnesia in solcher Form gefällt, dass sie nach der Trennung vom Rhodansalz zur Wiederverwendung geeignet ist. In einen geeigneten, mit Dampfmantel und Rührwerk versehenen Digestor wird die erforderliche Menge Schwefelkohlenstoff und Ammoniaklösung am besten mit zwei Basen eingeführt; die eine derselben ist Magnesia, sei es als Oxyd oder als Hydrat, welches letztere vorzuziehen ist. Die andere Base ist Kalk oder Ätznatron oder Ätzkali oder eine andere geeignete Base, wie Baryum- oder Strontiumhydrat. Man kann aber auch bloß eine Base, nämlich Magnesia, benutzen. Werden zwei Basen benutzt, so wählt man die Mengenverhältnisse derselben derart, dass das Magnesiumhydrat etwas mehr als ausreicht, um den gesammten Schwefelwasserstoff aufzunehmen, und die andere Base eben nur oder nicht ganz hinreicht, um den Schwefelcyanwasserstoff aufzunehmen. Die Masse wird durch Einlassen von Dampf in den Mantel erhitzt. Der Druck beginnt alsbald zu steigen und man regelt die Erwärmung so, dass ein Druck von etwa 3 bis 6 Atm. herrscht, bis die Reaction beendet ist, was man durch Proben feststellen kann. Nach Beendigung der Reaction im Digestor wird der mit den Basen verbundene Schwefel-

wasserstoff durch einfaches Kochen am besten mit Frischdampf unter Atmosphärendruck ausgetrieben, wobei eine Öffnung für das Entweichen des Gases freizulassen ist. Das Kochen behufs Austreibens des Schwefelwasserstoffes kann im Digestor selbst stattfinden, oder man kann die Lösung in ein besonderes Gefäß leiten und dort kochen, wodurch Magnesia gefällt und der Schwefelwasserstoff ausgetrieben wird. Dieser wird abgekühlt, um den Dampf zu condensiren, und dann in einen geeigneten Pyritofen geleitet und daselbst zu schwefliger Säure verbrannt, die nachher in gewöhnlicher Weise in Schwefelsäure übergeführt wird. Man kann den Schwefelwasserstoff auch in einen Gasometer leiten, um ihn zur Schwefelerzeugung zu benutzen. Das gefällte $\text{Mg H}_2 \text{O}_2$ wird aus der gekochten Lösung durch Filtration entfernt und kann dann im Digestor wieder benutzt werden, wobei man die erforderliche Menge der zweiten Base nebst Schwefelkohlenstoff und Ammoniak zusetzt und die Operationen von neuem beginnt. Die von $\text{Mg H}_2 \text{O}_2$ durch Filtration getrennte Lösung des Schwefelcyansalzes wird dann in die geeignete Form gebracht, um Cyan- oder Ferrocyan-Verbindungen herzustellen. Wird bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren als zweite Basis neben dem $\text{Mg H}_2 \text{O}_2$ Kalk benutzt, so verläuft die Reaction im Digestor nach der Gleichung:



Beim Kochen wird $\text{Mg H}_2 \text{S}_2$ in $\text{Mg H}_2 \text{O}_2$ und $\text{H}_2 \text{S}$ zersetzt, indem



Das unlösliche $\text{Mg H}_2 \text{O}_2$ wird vom löslichen $\text{Ca} (\text{CNS})_2$ durch Filtriren getrennt. Das letztere kann mit Alkalicarbonat oder Sulfat behandelt werden, so dass man Rhodanalkali erhält. Benutzt man statt Kalk Ätzalkali, z. B. Ätzkali, so erhält man im Digestor $\text{Mg H}_2 \text{S}_2 + 2 \text{KCNS}$, woraus beim Kochen $\text{Mg H}_2 \text{O}_2 + 2 \text{H}_2 \text{S} + 2 \text{KCNS}$ entsteht, so dass man nach dem Abfiltriren des Magnesiumhydroxyds eine Lösung von Rhodankalium in einer Operation erhält.

Wird im Digestor Magnesiumhydrat als einzige Basis benutzt, so liefert das Verfahren Schwefelcyanmagnesium, das man durch Zusatz von Calciumhydrat oder des Hydrats eines Alkalis oder Erdalkalis zerlegen kann, wodurch man die entsprechende Rhodanverbindung erhält und Magnesia in zur Wiederverwendung geeigneter Form wiedergewinnt.

Kiesröstofen. R. Hasenclever (Chem. Ind. 1895, 493) widerlegt die bez. Ausführungen von Jurisch (vgl. Z. 1895, 586).

Er hat dagegen die durch Fig. 64 bis 67 erläuterte Einrichtung durchaus bewährt gefunden. Die Luft tritt unter die Roststäbe in den Ofen ein, und wird die durch das Rösten des Kiesel sich entwickelnde schweflige Säure bei *h* zum Gloverthurm weitergeführt. Soll ein Schwefelkiesofen frisch beschickt werden, so entfernt man zunächst die Abbrände, indem man die Roststäbe hin- und herbewegt, wie dies in Lunge's Handbuch der Sodaindustrie und an vielen anderen Orten eingehend beschrieben ist. Wenn es

dung das Dach der Rösthütte überragt. Durch das Öffnen des Schiebers ist der Raum unter den Röstöfen durch den Kanal *fg* mit dem Schornstein verbunden. Die Luft, welche durch den nicht luftdicht schliessenden Schieber *b c d e* unter die Roststäbe tritt, wird dann theilweise durch den Kanal *gf* in den Schornstein gesogen und der Schwefelkies brennt so langsam, dass aus den entsprechenden Arbeitsthüren *a* oder *a₁*, *a₂*, *a₃* keine schweflige Säure austritt. Zwei Arbeiter werfen gleichzeitig Schwefelkies auf die glühende

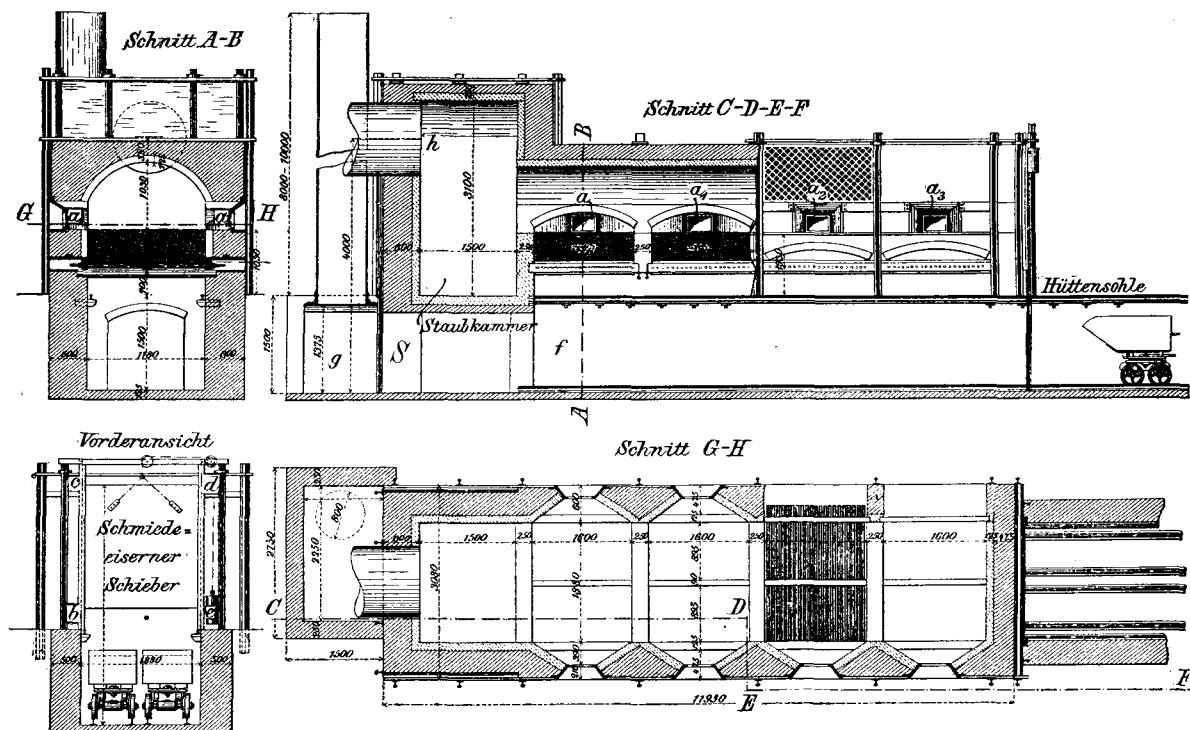


Fig. 64 bis 67.

die Verhältnisse gestatten, ist es bequem, die ausgebrannten Schwefelkiese in Kippwagen fallen zu lassen, welche sich unter den Röstöfen befinden. Gestatten es die Räumlichkeiten nicht, solche Kanäle anzubringen, so empfiehlt es sich, flache Wagen auf den Schienen *i* und *k* unter die Roststäbe zu schieben und diese dann unter dem Ofen fortzuziehen. Die Entfernung der Rückstände ist auf diese Weise bequemer, als wenn man sie unter dem Ofen fortziehen muss.

Wenn aus einer Abtheilung der ausgebrannte Kies entfernt ist, so schliesst man den Schieber *b c d e* (s. Vorderansicht) und öffnet den Schieber *S* im Kanal *gf*, der sich hinter dem Kiesofen befindet und am besten zu einem Schornstein führt, in welchen keine Feuerungen einmünden und der nur so hoch zu sein braucht, dass die Mün-

Erzschicht, breiten dieselbe möglichst aus, verschliessen die Arbeitsthüren wieder, lassen den Schieber *S* sinken, ziehen den Schieber *b c d e* wieder in die Höhe und die Entwicklung von schwefliger Säure nimmt wieder ihren Fortgang. Sie wird um so regelmässiger sein, je mehr Abtheilungen ein Schwefelkiesofen hat.

Zur Herstellung von Cyaniden mischt man nach J. E. Chaster (D.R.P. No. 85 756) wasserfreies Ferrocyankalium oder ein Erdalkaliferrocyanid mit einer geeigneten Menge von trockenem Alkali- oder Alkalierdcarbonat; etwa 65 bis 72 Proc. des Ferrocyanids und ungefähr 20 Proc. des Carbonats werden genügend sein. Um diese Stoffe gut miteinander zu durchmischen, werden sie miteinander vermahlen. Während des Mahlens setzt man etwa 5 Proc. trockene Holzkohle

und eine solche Menge von Gastheer, Pech, Bitumen, Asphalt o. dgl. zu, dass die Mischung knetbar oder breiartig wird. Nachdem die Masse gut durchgearbeitet ist, wird dieselbe der gewöhnlichen Behandlung in einem Ofen unterworfen; vorher kann dieselbe gepresst werden.

Zur Gewinnung von Zinnchlorid werden nach E. Kotzur (D.R.P. No. 85 567) die Zinnchlorürlaugen der Weissblechentzinnung mittels Salzsäure oder die salzsauren Lösungen der Zinnaschen und Zinnkrätzen durch Oxydation in Chloridlösungen übergeführt. Desgleichen werden die Abgänge der Färbereien, sofern sie nicht bereits als Chloridlösungen vorhanden, in solche übergeführt. Diese Zinnchloridlösungen werden so stark wie irgend möglich concentrirt und dann das vorhandene Zinnchlorid überdestillirt. Hierbei findet aber sehr schnell eine Dissociation des Zinnchlorides statt, es bildet sich einerseits Salzsäure, welche abdestillirt und etwas Zinnchlorid mitreisst, andererseits nicht abdestillirbares Zinnoxchlorid. Um nun die Bildung dieses Zinnoxchlorides zu vermeiden bez. bereits gebildetes Zinnoxchlorid in Zinnchlorid überzuführen, wird die Destillation im Salzsäurestrom vorgenommen. Um nun den Siedepunkt herabzudrücken und damit die Dissociationsneigung des Zinnchlorides zu vermindern, wird die Destillation zweckmässig im Vacuum oder theilweisen Vacuum vorgenommen.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure im Boden schlägt C. B. Williams (J. Amer. 17, 925) doppelte Fällung mit Molybdänsäurelösung und Titiren des phosphormolybdänsauren Ammoniums mit Normal-Alkali vor. Zur Lösung der Phosphorsäure behandelt man die Ackererde 10 Stunden lang mit Salzsäure von 1,115 sp. G. bei 100° und darauf 5 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur mit 1 proc. Citronensäurelösung und 0,63 proc. Oxalsäurelösung. Zur Zerstörung der organischen Substanz versetzt man die salzsaure Lösung mit Salpetersäure (1 cc conc. Salpetersäure auf 3 cc Lösung) und engt bis auf 2 oder 3 cc ein. Den Citronen- und Oxalsäureauszug verdunstet man zur Trockene, befeuchtet den Rückstand mit Salpetersäure und glüht bis zur Zerstörung der organischen Substanz. In den wässrigen Lösungen fällt man die Phosphorsäure in bekannter Weise durch Molybdänsäure. Nach mehrstündigem Stehen spült man den Niederschlag mit verdünntem Ammoniak in das vorher zur Fällung benutzte Becherglas, wäscht mit verdünnter Salpetersäure nach und fügt zur vollständigen

Fällung noch conc. Salpetersäure, Ammoniumnitrat und Molybdänsäure hinzu. In dem phosphormolybdänsauren Ammonium bestimmt man dann die Phosphorsäure volumetrisch.

G.

Zur schnellen maassanalytischen Bestimmung der unlöslichen Phosphate werden nach V. Edwards (Chem. N. 73, 25) etwa 0,5 g des gut gemischten Phosphats mit kaltem und warmem Wasser ausgelaugt, der Rückstand wird abfiltrirt und gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt. Derselbe wird dann mit heissem Wasser in ein kleines Becherglas gespült und kurze Zeit mit möglichst wenig Salzsäure gekocht. Die heisse Lösung wird durch das bereits vorher benutzte Filter in ein grosses Becherglas gegeben und auf 300 cc verdünnt. Dann wird Ammoniak bis zur eben alkalischen Reaction und darauf Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction hinzugefügt. Zur warmen Flüssigkeit werden einige Tropfen Uranacetat von bekanntem Gehalte gegeben; man erhitzt bis zur Bildung des Niederschlages. Man fährt in dieser Weise mit dem Zufügen der Uranacetatlösung fort, bis die Flüssigkeit eine dunkle Farbe angenommen hat. — Die für die unlösliche Phosphorsäure gefundenen Zahlen stehen den auf gewichtsanalytischem Wege ermittelten Werthen an Genauigkeit nur wenig nach.

G.

Farbstoffe.

Polyazofarbstoffe. Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D.R.P. No. 85 389) haben gefunden, dass die in Pat. 59 523 bez. 53 799 genannten Farbstoffe sich vortheilhaft durch die mit der $\alpha_1 \alpha_4$ -Amidonaphtol- β_3 -monosulfosäure erhaltenen ersetzen lassen. Die so erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich durch hervorragende Echtheit gegen Wäsche und Walke aus.

Man lässt z. B. die Tetrazoverbindung von 18,4 k Benzidin in eine gut gekühlte sodaalkalische Lösung von 13,8 k Salicylsäure einlaufen. Nach ungefähr 6 Stunden ist die Bildung des Zwischenproductes gewöhnlich beendet. Hierauf lässt man eine sodaalkalische Lösung von 23,9 k $\alpha_1 \alpha_4$ -Amidonaphtol- β_3 -sulfosäure zufließen. Nach zwölfstündigem Rühren erwärmt man auf etwa 90°, salzt aus, filtrirt, schlämmt wieder mit wenig Wasser an, setzt 6,9 k Natriumnitrit in concentrirter wässriger Lösung zu und lässt dann unter Kühlung einen Überschuss von Salzsäure zulaufen. Nach 12 Stunden filtrirt man die Diazoverbindung ab und

gibt sie zu einer sodaalkalischen Lösung von 23,9 k $\beta_1 \alpha_3$ -Amidonaphtol- β_4 -sulfosäure. Nach 12 Stunden ist der Trisazofarbstoff fertig gebildet und kann nach dem Erwärmen auf 90° durch Aussalzen, Pressen und Trocknen isolirt werden. Derselbe färbt Baumwolle ohne Beize braunschwarz.

Zur Erzeugung des Tetrazofarbstoffes aus 1 Mol. Tolidin, 2 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$ -Amidonaphtol- β_3 -sulfosäure und 2 Mol. β -Naphtol auf der Faser werden 10 k Baumwolle in einem Färbeade, das 0,6 k des Farbstoffes aus 1 Mol. Tetrazoditolychlorid und 2 Mol. $\alpha_1 \alpha_4$ -Amidonaphtol- β_3 -sulfosäure enthält, unter Zusatz von Glaubersalz und Seife oder Kochsalz in üblicher Weise ausgefärbt und gut gespült. Alsdann wird die blaugefärbte Baumwolle in eine Lösung von 0,2 k Natriumnitrit in 2 hl kalten Wassers, welche mit 0,6 k Salzsäure (20° B.) angesäuert wurde, gebracht und in derselben gut umgezogen. Die blaue Färbung der Baumwolle verschwindet dabei und geht in ein grünliches Grauschwarz über. Nach vollendeter Diazotirung wird die Baumwolle gut gespült und in eine Auflösung von 0,5 k β -Naphtolnatrium in 20 hl Wasser gebracht. Durch gutes Umziehen wird dafür Sorge getragen, dass das β -Naphtol mit allen Theilen der Baumwolle in Berührung kommt. Die Kuppelung ist bald beendet, und die nun schwarz gefärbte Baumwolle wird ausgewaschen und getrocknet. Verwendet man an Stelle des β -Naphtols Resorcin, so erhält man ein grünliches Schwarz, mit m-Phenylendiamin entsteht ein Braunschwarz, mit Äthyl- β -naphtylamin entsteht ein Violettbraunschwarz, mit Dioxy-naphtalinsulfosäure entsteht ein Violett-schwarz, mit Amidonaphtolsulfosäure entsteht ein Violett-schwarz u. s. w.

In gleicher Weise erhält man die übrigen Farbstoffe bez. die entsprechenden Färbungen, wenn man in den obigen Beispielen die dortselbst benutzten Farbstoffe durch andere einfache oder gemischte Disazofarbstoffe aus $\alpha_1 \alpha_4$ -Amidonaphtol- β_3 -sulfosäure ersetzt und dieselben entweder direct oder nach dem Aufbringen auf die Faser weiterdiazotirt und mit irgend welchen Farbstoffkomponenten kuppelt.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Pat. 53 799, darin bestehend, dass man statt der dort verwendeten Farbstoffe die hier einfachen oder gemischten Disazofarbstoffe aus den Tetrazoverbindungen der zur Darstellung von substantiven Azofarbstoffen benutzten Diamine und $\alpha_1 \alpha_4$ -Amidonaphtol- β_3 -sulfosäure verwendet und dieselben in Substanz oder auf der Faser nach dem Weiterdiazotiren mit Farbstoffkomponenten combinirt.

Darstellung von künstlichem Indigo. Die Badische Anilin- und Soda-fabrik (D.R.P. No. 85 494) hat im weiteren Verlauf von Untersuchungen über die Darstellung von Indigo aus Phenylglycin-o-carbonsäure nach dem Verfahren des Pat. 56 273 gefunden, dass es für gewisse Zwecke vortheilhaft ist, die durch Erhitzen der genannten Säure mit Ätzalkali u. dgl. dargestellte Leukoverbindung nicht alsbald in alkalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft oder in saurer Lösung durch Eisenchlorid oder ein anderes der gebräuchlichen Oxydationsmittel zu oxydiren, sondern aus der alkalischen Schmelze zunächst die Leukoverbindung nach dem Verfahren des Pat. 85 071 in reiner Form (als Indoxyl und bez. oder Indoxylsäure) abzuscheiden und erst dann zu Indigo zu oxydiren. Einerseits ist es so leichter möglich, den Indigo direct auf der Faser zu erzeugen bez. die Leukoverbindung zur Herstellung von Druckmischungen oder Küpen zu verwenden, andererseits erzielt man den Vortheil, auf diese Weise die isolirte Leukoverbindung leichter völlig unabhängig von ihrer Darstellung und an ganz anderem Ort auf und ausserhalb der Faser in den Farbstoff überführen zu können, so dass sie als Handelsproduct auch directen Werth gewinnt.

Patentanspruch: Eine Ausführungsform des Verfahrens des Pat. 56 273, darin bestehend, dass man aus dem durch Erhitzen von Phenylglycin-o-carbonsäure mit Ätzalkalien u. s. w. erhaltenen Leukoproduct, anstatt dasselbe direct in Lösung zu Indigo zu oxydiren, zunächst nach dem Verfahren des Pat. 85 071 die Leukoverbindung (Indoxyl und bez. oder Indoxylsäure) in reiner Form abscheidet und dann erst die isolirte Leukoverbindung auf oder ausserhalb der Faser zu Indigo oxydirt.

Schwarze Baumwollfarbstoffe erhält dieselbe Fabrik aus Dinitronaphtalin (D.R.P. No. 84 989).

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von schwarzen Baumwollfarbstoffen aus $\alpha_1 \alpha_4$ -Dinitronaphtalin, darin bestehend, dass man diese Verbindung in einer nicht unter etwa 1 : 1000 herabgehenden Verdünnung alkalisch reducirt

- a) mittels 3 bis 5 Mol. Schwefelnatrium in verdünnter Lösung bei Siedetemperatur unter nachherigem Ausfällen des Reductionsproductes durch Säure und längeres Kochen (vorwiegende Bildung eines in Soda unlöslichen Farbstoffes B),
- b) mittels 2 bis 4 Mol. Schwefelnatrium in concentrirter kalter Lösung unter nachherigem Ausfällen mit Säure (vorwiegende Bildung eines in Soda löslichen Farbstoffes C).

2. Verfahren zur Zerlegung der nach dem Verfahren des Anspruchs I dargestellten Farbstoffgemische in die Bestandtheile B und C durch Be-

handeln mit einer Lösung von Soda oder ähnlichen Carbonaten.

3. Die Anwendung eines Gemisches von $\alpha_1\alpha_4$ - und $\alpha_1\alpha_3$ -Dinitronaphtalin an Stelle der $\alpha_1\alpha_4$ -Verbindung behufs Darstellung der nach Patent-Anspruch 1 und 2 erhältlichen Farbstoffe.

4. Ausführungsform des durch Anspruch 1 und 3 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass die Farbstoffe B und C durch Drucken, Klotzen u. s. w. mittels eines Gemisches von $\alpha_1\alpha_4$ -bez. $\alpha_1\alpha_4$ - und $\alpha_1\alpha_3$ -Dinitronaphtalin, Schwefelalkalien (Schwefelnatrium u. s. w.) und einem Verdickungsmittel, nachheriges Dämpfen und Behandeln mit verdünnten Säuren direct auf der Faser erzeugt werden.

Phosphinähnliche Farbstoffe aus Tetraamidotriphenylmethanabkömmlingen derselben Fabrik (D.R.P. No. 85199).

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung gelber bis brauner phosphinähnlicher Farbstoffe durch Erhitzen der Condensationsproducte aus Tetramethyl- oder Tetraäthylamidobenzhydrol und m-Phenylendiamin oder m-Toluyldiamin mit salzsaurem m-Phenylendiamin oder salzsaurem m-Toluyldiamin auf 150 bis 180°.

2. Die Abänderung des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man, anstatt von den daselbst genannten fertig gebildeten Condensationsproducten aus Hydrol und m-Diamin auszugehen, deren Darstellung und Umwandlung in die phosphinähnlichen Farbstoffe in eine Operation vereinigt, indem man Tetramethyl- oder Tetraäthylamidobenzhydrol mit salzsaurem m-Phenylendiamin oder salzsaurem m-Toluyldiamin auf 150 bis 180° erhitzt.

Sulfosäure des Rosindulins derselben Fabrik (D.R.P. No. 85757).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer in Wasser löslichen Sulfosäure des Rosindulins, darin bestehend, dass man die Phenyl-o-phenylendiaminsulfosäure (o-Amidodiphenylaminsulfosäure) mit Oxynaphtochinonimid condensirt und die so erhaltene, in Wasser schwer lösliche Sulfosäure des Rosindulins mit rauchender Schwefelsäure erwärmt, bis eine Probe in viel kaltem Wasser löslich ist.

Basische Azinfarbstoffe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 85231).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, darin bestehend, dass man an Stelle des im Hauptpatent (69188) genannten Nitrosodimethylanilins oder p-Amidodimethylanilins $\alpha_1\alpha_2$ -Naphtylendiamin oder p-Amidodiphenylamin oder Nitrosodiphenylamin in Anwendung bringt.

Fernerer Zusatzpat. 85232.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung rother bis violetter Azinfarbstoffe, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Hauptpatentes an Stelle des p-Amidodialkylanilins $\alpha_1\alpha_2$ -Naphtylendiamin, ferner Phenyl- $\alpha_1\alpha_2$ -naphtylendiamin oder

Tolyl- $\alpha_1\alpha_2$ -naphtylendiamin zur Verwendung bringt, und ausserdem die Oxydation in einem Lösungsmittel wie Phenol vornimmt.

Farbstoffe aus Phtalsäurerhodaminen der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 85242).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung neuer Rhodaminderivate, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Hauptpatentes No. 80153 die dort verwendeten aromatischen Amine durch aromatische Hydrazine ersetzt.

Polyazofarbstoffe der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D.R.P. No. 84659).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Farbstoffen aus der Diazoverbindung des durch nachstehende Constitutionsformel gekennzeichneten Productes Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens die Darstellung von Farbstoffen aus der vorstehend erwähnten Diazoverbindung und 1 Mol. Toluyldiamin bez. β -Naphthol.

Beizenfärbende Azofarbstoffe derselben Actiengesellschaft (D.R.P. No. 84772).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung gelber beizenfärbender Farbstoffe durch Einwirkung der Diazoverbindung von Amidophenoläthern auf Salicylsäure.

Leukofarbstoffe der Gallocyanin-Gruppe von Durand, Huguenin & Cp. (D.R.P. No. 84775).

Patentanspruch: Darstellung einer zu Druckerei- und Färbereizwecken geeigneten Leukoverbindung nach dem Verfahren des Patentanspruches 1 des Pat. 77452 durch die Condensation von Resorcin mit dem Gallocyaninfarbstoff, der durch die Einwirkung von Gallaminsäure auf salzsaures Diäthylamidoazobenzol bez. salzsaures Nitrosodiäthylanilin entsteht.

Farbstoffe aus p-Amidobenzaldehyd von J. R. Geigy & Cp. (D.R.P. No. 85233).

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, welche zugleich die Azo- und Hydrazongruppe enthalten, darin bestehend, dass man

- a) die Diazoverbindungen des p-Amidobenzaldehyds mit den zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendbaren Componenten vereinigt;
- b) auf die so erhaltenen Azofarbstoffe aromatische Hydrazine einwirken lässt.

2. Die Ausführung des Verfahrens b) von Anspruch 1 auf der Faser.

3. Die specielle Anwendung der Verfahren von 1 und 2 auf die folgenden Combinationen:

- p-Amidobenzaldehyd + α -Naphtolmonosulfosäure Nevile und Winther + Hydrazin,
 - + α -Naphtoldisulfosäure S + Hydrazin,
 - + α -Naphtol- ϵ -disulfosäure + Hydrazin,
 - + β -Naphtolmonosulfosäure Bayer + Hydrazin,
 - + β -Naphtolmonosulfosäure Schäffer + Hydrazin,
 - + β -Naphtoldisulfosäure G + Hydrazin,
 - + β -Naphtoldisulfosäure R + Hydrazin,
 - + α_1 α_4 -Dioxynaphtalin- α_2 -monosulfosäure + Hydrazin,
 - + α_1 α_4 -Dioxynaphtalin- β_2 β_3 -disulfosäure + Hydrazin,
 - + α_1 α_4 -Amidonaphtol- β_2 β_3 -disulfosäure + Hydrazin,
 - + α -Naphtylamin + β -Naphtoldisulfosäure R + Hydrazin,
 - + Naphtionsäure + Hydrazin,
 - + Resorcin + Hydrazin,

wobei unter der Bezeichnung Hydrazin die folgenden Substanzen verstanden sind: Phenylhydrazin, unsymmetrisches Methylphenyl- und Athylphenylhydrazin, unsymmetrisches Diphenylhydrazin, sowie p-Dihydrazinodiphenyl.

Nahrungs- und Genussmittel.

Zur Herstellung von Butter bez. von Käse aus durch Salzen ungeniessbar gemachter conservirter Butter und Magermilch wird nach R. Backhaus und Ph. Schach (D.R.P. No. 84 907) die Butter zunächst in solchem Grade gesalzen, dass sie für Genusszwecke unbrauchbar ist, und aufbewahrt. Dieses z. B. im Sommer hergestellte hochgesalzene Product wird im Herbst und Winter, wenn der Milchertrag sinkt, geschmolzen und in einer Emulgirvorrichtung mit Magermilch verarbeitet, wodurch alle schlecht schmeckenden Bestandtheile entfernt werden und ferner der Salzgehalt der Butter in die Milch übergeht. Schliesslich wird die Masse im Separator entrahmt, und aus dem Rahm wird Butter hergestellt, oder es wird die ganze Masse auf Käse verarbeitet.

Caseinsalze für Ernährungszwecke. Von E. Salkowski und W. Majert (D.R.P. No. 84 682) wurde gefunden, dass das Ammoniaksalz und das salzsaure Salz des Caseins sich direct in fester Form dadurch darstellen lassen, dass man über fein gepulvertes, trockenes Casein Ammoniakgas bez. Salzsäuregas leitet, oder dass man das Casein in solchen Flüssigkeiten, welche weder das freie Casein noch seine Salze lösen, wie z. B. Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol u. dgl. suspendirt, dann so lange Ammoniak bez. Salzsäure einleitet, als die beiden Gase vom Casein noch aufgenommen werden, und von den gebildeten Caseinsalzen den Alkohol, Äther u. dgl. abfiltrirt. Die Absorption des Ammoniaks und der Salzsäure findet unter Erwärmung statt. Die gebildeten Caseinsalze stellen weisse, luftbeständige Pulver dar, welche sich in Wasser klar lösen und in Lösung fast geschmacklos sind.

Darstellung von Caseinsalzen in trockenem Zustande. Nach A. Liebrecht und F. Röhm (D.R.P. No. 85 057) wird durch einen Vorversuch die Acidität des nach der Methode von Hammersten dargestellten reinen Caseins unter Anwendung von Phenolphthalein oder eines demselben gleichwerthigen Indicators ermittelt; dies ist nothwendig, da die Acidität des luftgetrockneten Caseins entsprechend dem wechselnden Wassergehalt innerhalb gewisser, wenn auch geringer Grenzen schwankt. Zu diesem Zwecke wird eine Probe von 0,3 g des luftgetrockneten Caseins in 10 cc titrirten Kalkwassers gelöst. Diese Lösung färbt sich nach Zusatz von Phenolphthalein roth, sie enthält also überschüssiges Alkali. Fügt man nun aus einer Bürette $\frac{1}{10}$ Normal-Salz- oder -Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Rothfärbung hinzu, so erfährt man die Menge des überschüssigen, also auch die Menge des am Casein gebundenen Alkalis. Hierauf wird die ganze Menge des Caseins in der berechneten Menge des Alkalis gelöst und die Lösung, um das trockene Salz zu gewinnen, im Vacuum eingedampft.

Die für Phenolphthalein sauren Verbindungen des Caseins sind insbesondere für diätetische und ähnliche Zwecke wichtig. Durch Versuche ist (angeblich) festgestellt, dass das Casein denselben Nährwerth besitzt, wie das im Fleisch enthaltene Eiweiss. Es hat sich weiterhin gezeigt, dass auch vom Menschen das an Natrium gebundene Casein in verhältnissmässig grossen Mengen meist gut vertragen wird. Das Natriumcasein soll daher an Stelle der bisherigen Peptonpräparate und der Somatose solchen Kranken gereicht werden, welche auf eine flüssige, leicht verdauliche und concentrirte Nahrung angewiesen sind. Ausserdem sollen diese Verbindungen für Malereizwecke verwendbar sein.

Paprikaschote untersuchte B. v. Bitto (Landw. Vers. 46, 309), besonders die Samen, doch ist die Untersuchung noch nicht abgeschlossen.

Verdaulichkeit und Nährwerth der Kürbiskernkuchen und der Buchweizenkörner sind nach A. Wicke und H. Weiske (Landw. Vers. 46, 371) gut.

Bestimmung der Köttstorfer'schen Verseifungszahl besprechen R. Hefelmann und P. Mann (Pharm. Centr. 1895, Sonderabdr.). Nach ihren Versuchen liegt die Ursache der abweichenden Angaben verschiedener Beobachter an der Verwendung mangelhafter Gläser. Auf die schlechte Beschaffenheit der Geräthegläser ist auch die irrige Annahme mancher Chemiker zurückzuführen, dass 15 Minuten langes Verseifen niedrigere Köttstorfer'sche Zahlen liefere als $\frac{1}{2}$ stündiges oder 1stündiges Verseifen. Führt man in weichen, schlechten Gläsern Verseifungen nach Köttstorfer aus, so bemerkt man nach dem Zurücktitriren mit $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure bis zur Entfärbung und weiterem Erwärmen auf dem Wasserbad eine Röthung der Lösung, welche vom corrodirtten Boden des Kölbchens ausgeht; neutralisirt man wieder und stellt den Kolben nochmals auf das Wasserbad, so wiederholt sich diese Erscheinung u. s. w. Die abgeschiedene Kieselsäure schliesst offenbar mechanisch Kalihydrat ein, das beim weiteren Erwärmen herausgelöst wird und den Indicator röthet. Verdünnt man die weingeistige Lösung nach dem Zurücktitriren stark mit Wasser, so scheidet sich ein kieselsäurehaltiger Niederschlag in zarten Flöckchen aus. Bei guten Kaligläsern ist diese Erscheinung nicht wahrzunehmen. Es ist nothwendig, dass sich die Analytiker zur Bestimmung der Verseifungszahl stets eines guten Gerätheglasses von bekannter Zusammensetzung bedienen, etwa des Gerätheglasses 100 von Schott u. Gen. in Jena, damit unliebsame Differenzen zwischen verschiedenen Beobachtern vermieden und die Verseifungszahlen ihren wahren Werthen entsprechend ermittelt werden. Die von den Verff. benutzten Jenenser Gläser welche bereits für Kjeldahl-Verbrennungen fast allgemein benutzt werden, sind 14 cm hoch und fassen 150 cc; der Hals ist 8 cm lang und 3 cm lichtweit. Sie verschliessen die Öffnung mit einem Korkstopfen, dessen Durchbohrung ein 75 cm langes, 13 mm lichtweites Kühlrohr von böhmischem Kaliglas trägt, und erhitzen 15 bis 60 Minuten lang (15 Minuten genügen schon vollständig) zum schwachen Sieden auf dem Wasser- oder Sandbade. Die Abmessung der alkoholischen Kalilauge nehmen sie in Schellbach'schen Büretten vor, deren Theilung und optische Meniscuscontraction noch eine Schätzung von $\frac{1}{100}$ cc gestattet. Die Kali-

lauge fliesst aus dünner Spitze langsam bis zu dem Theilstrich 25,0 ab, aldann wartet man genau 2 Minuten lang und lässt den geringen Nachlauf bis zum Theilstrich 25,0 abfließen. Die Urtiterstellung der $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure geschieht mit selbst gereinigtem Kaliumbitartrat. Mit diesem wird der Titer einer wässrigen $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge gestellt und mit dieser die $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure verglichen. Zur Controle dient ein Titervergleich der wässrigen $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge mit gewichtsanalytisch geprüfter $\frac{1}{2}$ -Normal-Schwefelsäure. Als Indicator wird stets dieselbe Zahl von Tropfen 1 proc. Phenolphthaleinlösung verwendet.

Parallelismus der Refractometer- und der Jodzahl der Fette untersuchte R. Hefelmann (Pharm. Centr. 1895, 668). Er zeigt, dass bei den festen natürlichen und künstlichen Speisefetten ein Parallelismus zwisches Refractometer- und Jodzahl nur als im Grossen und Ganzen bestehend anzunehmen ist, dass aber zwei Fette mit gleicher Refractometerzahl durchaus nicht immer die gleiche Jodzahl ergeben müssen. Vor zu weit gehenden Anforderungen an das Refractometer in dieser Beziehung ist daher ausdrücklich zu warnen. Bei fetten Ölen wurden starke Abweichungen in dem Parallelismus zwischen Refractometer- und Jodzahlen, welche den Werth der refractometrischen Vorprüfung beeinträchtigen könnten, bisher noch nicht beobachtet.

Faserstoffe, Färberei.

Kaluihanf und ähnliche Faserstoffe werden nach H. Boyle (D.R.P. No. 84 670) der auf einander folgenden Behandlung mit einer kochenden Lösung von Ätznatron, verdünnter Salzsäure, wiederum kochender Ätznatronlauge, einer Lösung von übermangsaurem Kali, einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von unterschwefligsaurem Natron, verdünnter Salzsäure, einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron unterworfen. Nach dem Auswaschen werden sie noch mit einer Seifenlösung behandelt. Das Material wird am ersten Kessel aufgegeben und läuft selbstthätig durch die Behälter zwischen zwei Stangenreihen, die an endlosen Ketten befestigt sind, welche zweckmässig im Schlangenwege durch die Kessel geführt werden. Die Flüssigkeiten der einzelnen Kessel werden je nach Umständen durch directen Dampf erhitzt oder mittels Druckluft durchgeführt. Zwischen je zwei Kesseln sind Quetschwalzen.

Unlösliche Azofarben neben Dianisidinblau auf der Faser. Nach Farbfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. (D.R.P. No. 84 701) druckt man die Diazoverbindungen von Aminen, Diaminen bez. Amidoazoverbindungen in Verdickung mit Thonerdesalzen in Gegenwart oder Abwesenheit von Kupferchlorid auf den mit β -Naphtol präparierten Stoff und führt denselben alsdann durch die Tetrazolösung des Dianisidins in Gegenwart von Kupferchlorid. In Beispielen wird der Druck folgender Farben auf dianisidinblauem Grunde besprochen: reines Roth aus p-Nitranilin, Orange aus o- oder m-Nitranilin, Dunkelroth aus m-Nitrobenzidin

Einfluss der Feuchtigkeit auf das Wärmeleitungsvermögen der Kleidungsstoffe, M. Rubner (Arch. Hyg. 25, 29). Je grösser die Schwankungen der Wärmeleitung, um so unbehaglicher ist eine solche Kleidung beim Schwitzen u. dgl., weil wir gewissermaassen plötzlich aus einem behaglichen warmen Klima in ein kälteres versetzt werden. Je gleichmässiger das Leitungsvermögen im trockenen und feuchten Zustande, desto geeigneter ist ein Stoff für gewisse Aufgaben der Bekleidung. Die Grenzwerte für das Leitungsvermögen im benetzten und trockenen Zustande sind folgende:

Stoff	Enthält bei minimalster Wassercapacität + Volumen Wasser	Das Wärmeleitungsvermögen in benetztem Zustande zu Luft = 100	Wärmeleitungsvermögen Luft = 0,0000532		Trocken: feucht wie 1:
			trocken	nass	
Wollflanell	13,3	213,4	0,0000723	0,0001136	1,56
Wolltricot	23,0	295,5	0,0000656	0,0001425	2,14
Kaschmir	22,1	278,5	0,0000585	0,0001482	2,53
Seide	30,0	346,7	0,0000658	0,0001844	2,80
Batist	44,1	470,5	0,0000810	0,0002503	3,09
Loden	38,4	356,5	0,0000735	0,0001896	2,58
Glattgewebe Baumwolle	50,5	516,7	0,0000810	0,0002750	3,39
Winterkammgarn	22,1	270,3	0,0000715	0,0001438	2,01

oder -tolidin, Bordeaux aus α -Naphtylamin, Braun aus Benzin, Rothbraun aus Amidoazotoluol, Schwarz aus Amidobenzolazo- α -naphtylamin.

Zum Echtfärben indigogeblauter Wolle beizt man nach W. Stephan (D.R.P. No. 84 974) die Wolle zuerst mit chromsaurem Kali oder Natron, reducirt darauf die Chromsäure in der Wollfaser durch schweflige Säure in Form einer lauwarmen angesäuerten Lösung von Natriumbisulfit zu Chromoxydhydrat, blaut in der Indigoküpe an und färbt schliesslich mit auf Chrombeizen aufziehenden Farbstoffen aus, besonders Alizarinfarbstoffen, z. B. Alizarinbraun unter Zusatz von Alizarinorange und etwas Alizarin-gelb. Gegenüber bekannten sehr ähnlichen Verfahren bewirkt das neue Verfahren erhebliche Ersparnisse an Indigo und hervorragend gleichmässige Färbungen in hellen Tönen, z. B. Steingrau, Modegrau, Rehbraun.

Ätzblaudruck auf Mangangrund. Es war bereits vorgeschlagen, dass man beim Überfärben von manganbraun gefärbten Geweben mit Indigo (zur Ersparnis von Indigo) Zinnsalz-Ätzpapp zum Reserviren von Mustern benutzen solle. A. Schwabedissen (D.R.P. No. 84 702) setzt nun dem Ätzpapp Eisenchlorür zu, weil ohne diesen Zusatz ein gewerblich verwertbarer klarer Ätzblaudruck auf Mangangrund nicht zu erzielen sei.

Schreibpapiere des Papierkleinhandels bespricht W. Herzberg (M. Vers. 1895, 219); — desgl. Papierprüfung (das. 118). — Die Längenänderung des Papiers bei verschiedenen Wärme- und Feuchtigkeitsgraden untersucht G. Dalen (das. S. 158).

Zur Erzeugung einer blauen echten Farbe aus Dianisidin und Naphtol auf der Faser wird nach Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 85 019) die blaue Farbe, welche nach Patent 80 409 aus Tetrazodiphenoläthern, β -Naphtol und geeigneten Kupfer- und Fettsäureverbindungen zu erhalten ist, in der Weise auf der Faser entwickelt, dass man die Faser mit einer Lösung von β -Naphtolnatrium, Natriumnitrit und Fettsäureverbindung tränkt, trocknet und dann eine Druckfarbe aufdrückt, welche das Salz des Dianisidins oder Diphenetidins und Essigsäure oder Weinsäure und ein Kupfersalz enthält. Der Azofarbstoff bildet sich dann trotz der Anwesenheit der starken Säuren, was eine besondere Eigenthümlichkeit der Tetrazoverbindungen der genannten Diamine darstellt.

Fettindustrie, Leder u. dgl.

Zur Herstellung einer Tinte oder Farbe zum Schreiben oder Drucken auf Celluloid löst man nach W. Kuwert und E. Büschler (D.R.P. No. 84 685) geeig-

nete Farbstoffe in Essigsäureanhydrid, welches gegenüber Essigsäure, einem für diesen Zweck bereits bekannten Lösemittel, den Vorzug zeigt, dass die Farbe nicht verläuft und gegen gewisse für die betreffende Verwendung des Celluloids in Frage kommende atmosphärische Einflüsse, z. B. Ammoniak aus Stalldüngen, und gegen Schweiss widerstandsfähig sein soll.

Rostschützendes Schmiermittel von H. Nördlinger (D.R.P. No. 85 413) soll besonders dazu dienen, in Druckwasser gelöst oder vertheilt die von dem Druckwasser betriebenen Maschinen vor Rost und Reibung zu schützen. Zu diesem Zweck macht man Phenole durch Lösen in oder Mischen mit Alkalien in bekannter Weise wasserlöslich und löst in der so entstandenen Flüssigkeit Ricinusöl auf, bez. zieht damit Ricinussamen, Ricinusrückstände, Ricinustrub u. s. w. aus. Wendet man eine geringe Menge Wasser an, so löst sich die bestimmte Menge Ricinusöl klar in der Flüssigkeit, und diese Flüssigkeit hat die Fähigkeit, mehr Ricinusöl, bis zu 100 Proc., in Lösung aufzunehmen. Vermehrt man die Wassermenge, so geht die Lösung in eine Suspension über, zum wenigsten theilweise; in jedem Fall bleibt aber das Ricinusöl in einer gleichmässigen Vertheilung in der Flüssigkeit vorhanden. Als zweckmässiges Mischungsverhältniss für die Herstellung einer die grösste Menge von Ricinusöl enthaltenden Flüssigkeit verwendet man 27 Th. Phenol, 2,5 Th. Alkali, 6 Th. Wasser und 64,5 Th. Ricinusöl. Für den Fall, dass man diese Mischung oder Lösung, die eventuell unter geringer Erwärmung hergestellt ist, mit Wasser verdünnen will, ist es wichtig, dass man sie in das Wasser giesst und nicht umgekehrt verfährt. Ausserdem ist die Lösung auch als Schmiermittel und Rostschutzmittel für trocken stehende Maschinentheile, sowie als Anstrich zu benutzen und kann zu diesem Zweck mit anderen Anstrich- und Schutzmitteln, wie z. B. Wasserglas, weiter gemischt werden.

Zum Klären von Leimbrühen soll man nach P. C. Hewitt (D.R.P. No. 85 340) der aus dem Kessel kommenden Leimlösung eine albuminhaltige Lösung von Casein zusetzen und diese, unter fleissigem Umrühren des Gemisches, durch Neutralisiren unter gleichzeitigem Erhitzen zum Gerinnen bringen. Thierisches Casein wird mit verdünntem Kalkwasser in Lösung gebracht, wobei der Kalk etwas unter 5 Proc. des Gewichtes des Caseins beträgt. Pflanzliches Casein wird aus den betreffenden Pflanzen durch eine

verdünnte Lösung von Ätznatron ausgezogen. Beide Lösungen von Casein sind sonach alkalisch und müssen, je nachdem es der alkalische, neutrale oder saure Zustand des Leims erfordert, in geeigneter Weise neutralisirt werden. Zum Ansäuern ist eine Säure zu nehmen, deren Salz für das Endproduct unschädlich ist. Zum Klären werden die Casein- und die Leimlösung im ungefähren Verhältniss 1 : 1000 zusammengegeben; die Mischung wird sodann neutralisirt. Das Casein verbindet sich mit den Unreinigkeiten im Leim und scheidet sie aus, was durch Erwärmen befördert werden kann. Hierzu wird zweckmässig ein Trog angewendet, dessen Boden mit Dampfschlangenrohren versehen ist. Nach Beendigung der Ausscheidung wird die Flüssigkeit filtrirt.

Schmierölprüfungen bespricht eingehend D. Holde (M. Vers. 1895, 266). Hiernach wird es sich empfehlen, die Prüfung mit folgenden Proben des ursprünglichen Öles vorzunehmen (zu zahlenmässiger Vergleichung der Consistenz, wiewies z. B. bei Eisenbahnschmierölen erwünscht ist, wird man sich hierbei der U-Röhrchenprobe bedienen und dieselbe der Einheitlichkeit wegen überhaupt bei solchen Mineralölen allgemein anwenden, deren Werth von dem möglichst tief liegenden Gefriervermögen abhängt): 1. Zwei Proben des ursprünglichen Öles ohne weitere Behandlung von verschiedenen Stellen, am besten von oben und unten, aus der Probeflasche entnommen. — 2. Eine Probe des etwa 15 Min. auf 48 bis 53° erhitzten Öles ist gleichzeitig mit den beiden ersten Proben zu prüfen. — 3. Falls die Prüfung unter 2. nicht bereits ein ungenügendes Fliessvermögen des Öles ergeben hat, ist von der unter 2. geprüften Probe nach deren Erwärmung im U-Rohr auf Zimmerwärme nochmals ein Gefrierversuch bei der vorgeschriebenen Versuchswärme vorzunehmen. Bedingung ist nun, dass das Öl, nach 1., 2. und etwa auch nach 3. geprüft, das vorgeschriebene Fliessvermögen zeigt. Dagegen ist das Öl als ungenügend zu bezeichnen, wenn es in irgend einem der gewählten Prüfungsstadien ein unzureichendes Fliessvermögen zeigt.

Versuche über den Einfluss eines Gehaltes an Wasser auf das Gefriervermögen von Mineralölen ergaben, dass die Gegenwart von Wasser kein leichteres Erstarren der Öle herbeizuführen braucht.

Erstarrungsvermögen des Rüböles. Versuche von D. Holde und A. Ruhemann (M. Vers. 1895, 287) ergaben, dass fast alle Rüböle bei langer Abkühlung auf 0° erstarren.

Qualitativer Nachweis unverseifbarer Öle in fetten Ölen ist nach Holde (M. Vers. 1895, 170) bei einem Gehalt von 1 Proc. Mineralöl fast durchweg noch ausführbar. Für Harzöl ist die Grenze 12 Proc., für Braunkohlentheer 3 Proc. 3 bis 4 Tropfen des zu untersuchenden Öles wurden 1 Minute lang mit alkoholischer Kalilösung (hergestellt durch Aufkochen eines erbsengrossen Stückes Kalihydrat in etwa 5 cc absol. Alkohol) im Probirglas gekocht. Dann wurden allmählich 0,5 bis 15 cc Wasser zugefügt. Es musste sorgfältigst beobachtet werden, um eine vorübergehende Trübung nicht zu übersehen.

Harzgehalt und Verharzungsfähigkeit der Mineralschmieröle bespricht sehr eingehend D. Holde (M. Vers. 1895, 174). Wenn man die dunklen in 6 mm weiter Schicht völlig undurchsichtigen Mineralschmieröle mit einem Gemisch von Alkohol und Äther (3 Th. Alkohol auf 4 Th. Äther) schüttelt, so geben sie sofort oder in ganz kurzer Zeit, im Gegensatz zu den in Alkohol-Äther löslichen hellen Ölen, braunschwarze, sich an die Wandungen des Probirgläschens anlegende Niederschläge. Eine nähere Untersuchung dieser Niederschläge ergab, dass sie im Wesentlichen aus einem Gemisch der in Residuen vorkommenden, in Benzin unlöslichen Asphaltstoffe und leichter schmelzbarer Pech bestehen. Letztere Stoffe bilden die Hauptmenge der fraglichen Niederschläge. Am vollkommensten lassen sich diese Pech abscheiden, wenn man den Gehalt an Alkohol in der Alkohol-Äthermischung bis auf 4 Theile Alkohol gegenüber 3 Th. Äther steigert. Innerhalb der Mischungsverhältnisse des Alkohol-Äthergemisches (3 Th. Alkohol auf 4 Th. Äther und 3 Th. Äther auf 4 Th. Alkohol) waren die mit den entsprechenden Alkohol-Äthermischungen erhaltenen Pechniederschläge um so leichter schmelzbar, je mehr Alkohol das angewandte Alkohol-Äthergemisch enthielt. Behandelt man die dunklen Öle bloss mit Äther, so wurden bei mehreren Ölen, wie dies schon früher an einigen Beispielen gezeigt wurde, geringe Niederschläge von hoch schmelzbarem Asphalt erhalten, also erst der Alkoholzusatz bewirkt die Abscheidung der Hauptpech- und Asphaltmenge. Die fraglichen Asphalt- und Pechstoffe kommen meistens gelöst in den Ölen vor, doch können sie auch in einzelnen Fällen in suspendirtem Zustande auftreten. In viel Alkohol-Äther sind sie etwas löslich, dieser Umstand ist bei ihrer quantitativen Abscheidung zu beachten. In Benzol sind sie sämmtlich, wie dies früher für die reinen Asphalte gezeigt wurde, klar löslich; dieses Lösungsmittel ist

daher sehr geeignet, die gefällten Pechstoffe von fremden mechanischen Verunreinigungen der Öle zu trennen. Die durch Alkohol-Äther von Pech und Asphalt befreiten Öle waren wie die dunklen Destillatöle von schöner blutrother bis braunrother Farbe, grünlichem Schein und in 6 mm dicker Schicht noch klar durchscheinend. In dünner Schicht liessen die entpechten Öle niemals feste Theilchen erkennen.

Zur vergleichenden quantitativen Bestimmung des Pechgehaltes wurden 1 bis 2 cc Öl in einem getheilten Gläschen mit 20 bis 40 cc Äther-Alkohol (4 : 3) in eine Stöpselflasche gespült. Nach gehörigem Durchschütteln wird letztere 1 bis 2 Tage der Ruhe überlassen. Das benutzte Messgefäss, an dessen Wandungen häufig Pechreste haften, wird inzwischen aufbewahrt. Alsdann wird die Lösung des Öles durch ein kleines Faltenfilter von 8 bis 10 cm Durchmesser gegossen. Flaschen- und Filterinhalt werden nun mit Alkohol-Äther so lange nachgespült, bis eine Probe des Filtrats höchstens einen bei Zimmerwärme klebrigen, aber nicht mehr öligen Rückstand hinterlässt. Wenn sich in der abfiltrirten Lösung nach 1 tägigem Stehen noch ein merklicher Niederschlag absetzt, so wird dieser nochmals mit dem Hauptniederschlag zusammen filtrirt und ausgewaschen. Der gesammte in der Schüttelflasche, im Messgefäss und auf dem Filter verbliebene Pechniederschlag wird in möglichst wenig heissem Benzol gelöst, in eine tarirte Schale gebracht und hier durch Erhitzen auf dem Wasserbade und Trocknen im Luftbade bei etwa 100° vom Benzol befreit.

Je höher der Asphaltgehalt der Öle ist, um so grösser ist auch gewöhnlich der Gehalt an in Benzin löslichem Pech, wie sich bei den deutschen Ölen zeigt. Fällt man die in Benzin löslichen Pech durch Alkohol-Äther aus dem ursprünglichen Öl und nicht aus dem von Asphalt durch Benzin befreiten Öl, so fällt der in Benzin unlösliche Asphalt fast vollständig mit aus. Die aus der Alkohol-Ätherlösung alsdann gewonnenen Öle sind in leicht siedendem Benzin meist klar löslich oder setzen in dieser Lösung nur ganz geringe Mengen flockigen Bodensatz ab. Ein dem Rohöl von Wietze ähnliches Rohöl von Hänigsen besass 2,05 Proc. in Benzin unlösliche Asphaltstoffe. Das von diesen Stoffen befreite Öl gab mit Alkohol-Äther einen sehr harten, erst gegen 100° erweichenden Pechniederschlag von 12,6 Proc., bezogen auf das ursprüngliche Öl. Dieser Niederschlag gab, aus Benzollösung abgedampft, einen glänzenden schönen Lack und konnte durch fractionirtes Lösen in Alkohol-Äther getrennt

werden in 9 Proc. eines fast asphaltartigen und 3,6 Proc. eines weicheren, rothbraunen, fadenziehenden, in der Wärme öligen Niederschlages. Ganz ähnlich verhielt sich das Rohöl von Wietze. Sowohl die in Benzin unlöslichen Stoffe, als auch das durch Alkohol-Äther aus dem von Asphalt befreiten Öl ausgefällte harte Pech zeigten ein höheres specifisches Gewicht als 1,0, während die weichen, in viel Alkohol-Äther löslichen Pech dieser Öle ein zwischen 0,94 und 0,97 liegendes specifisches Gewicht zeigten.

Art des Öles	Durchsicht in 6 mm dicker Schicht	Spec. Gew. bei 20°	Procentgehalt an in Alkohol-Äther (4:3) unlöslichem Pech	Procentgehalt an in Benzin (bis 35° siedend) unlöslichem Asphalt
Russisches Mineralmaschinenöl (Destillat)	roth durchscheinend	0,904	0,16	—
Russisches Eisenbahnöl	undurchsichtig	0,914	4,65	—
Russisches Waggonöl	dgl.	0,909	5,6	—
Russisches Waggonöl	dgl.	0,904	2,37	—
Russisches Eisenbahnöl	dgl.	0,906	5,6	0,80
Ölheimer dickflüssiges Schmieröl	dgl.	0,926	10,3	2,07
Sehr dickflüssiges Rohpetroleum von Wietze	dgl.	0,942	15,4	—

Die durch Alkohol-Äther von Pech und Asphalt befreiten Rohöle zeigten wie die entpechten Mineralschmieröle ein ganz verändertes Aussehen gegenüber den ursprünglichen tiefbraunschwarzen Ölen. Sie waren in 5 mm dicker Schicht durchsichtig, im durchfallenden Licht braunroth, im auffallenden Licht schön grün gefärbt; in dünner Schicht liessen sich keinerlei feste Bestandtheile erkennen. Das durch Alkohol-Äther (4:3) von Pech befreite russische Mineralschmieröl war in 6 mm breiter Schicht mit blutrother Farbe klar durchscheinend; liess man die Lösung dieses Öles in der genannten Äther-Alkoholmischung offen stehen, so schied sich allmählich in Folge Verdunstung von Äther am Boden tiefbraunes Öl aus, während die darüber stehende Flüssigkeit klar und heller als vorher aussah. Nach dem Verjagen des Alkohol-Äthers hinterliess letztere, sorgfältig vom Boden abgessene Lösung ein in 10 mm dicker Schicht mit tiefblutrother Farbe klar durchsichtiges Öl. Auch bei anderen dunklen Ölen konnten durch

Verstärkung der Alkoholmenge in den alkoholisch-ätherischen Lösungen hellere Öle gewonnen werden, so dass durch fractionirte Lösung in Alkohol-Äthermischungen die dunklen Öle zwecks weiterer Untersuchung in einzelne Gruppen von Bestandtheilen zu zerlegen sind. Bei den russischen Mineralölen, wie überhaupt bei allen bedingungsgemässen Eisenbahnölen, war die Consistenz der in Benzin löslichen, durch Alkohol-Äther fällbaren Pech bei Zimmerwärme weichparaffin- bis wachsartig; sie schmolzen durchweg schon bei schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade. Bei einem dieser Pech wurde ein ausserordentlich empfindliches elektrisches Verhalten bemerkt, wenn das Pech in dünne spiralig gedrehte Streifen geschnitten wurde.

Von den eigentlichen Harzen, welche entweder gänzlich oder zum mehr oder weniger grossen Theil aus Säuren bestehen, unterscheiden sich die fraglichen Asphalte und Pech durch ihre neutrale Reaction, von Colophonium, dem Hauptvertreter der eigentlichen Harze, ausserdem durch ihre Unlöslichkeit in 70proc. Alkohol. Die aus hannoverschen Roberdölen abgeschiedenen Asphalte und Pech sind bereits durch ihr hohes specifisches Gewicht und ihre hohe Schmelzbarkeit (über 100 oder nahe bei 100°) als typische Asphalte charakterisirt. Sowohl die Rohöle wie die darin enthaltenen Pech und das von ihnen abgeschiedene Öl waren schwefel- und stickstoffhaltig.

Die qualitative Vorprüfung des russischen Öles ergab die Anwesenheit von Stickstoff und Schwefelspuren. Ersterer wurde auch im Pechniederschlage deutlich nachgewiesen. Die hierauf vorgenommene quantitative Schwefelbestimmung im ursprünglichen Öl ergab einen negativen Ausfall oder die Anwesenheit von Spuren Schwefel. Die Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab Gegenwart von 0,5 Proc. im ursprünglichen Öl und 0,6 Proc. in dem mit Alkohol-Äther (4:3) ausgefällten Gemenge von Pech und Asphalt. Die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Aschenbestimmungen lieferten die umstehenden Ergebnisse.

Darnach bestehen die Asphalt- und Pechstoffe in dem russischen Mineralschmieröl im Wesentlichen aus sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffverbindungen, in denen noch wenig Stickstoff vorkommt. Je leichter sie schmelzbar sind, d. h. um so mehr sie sich in physikalischer Hinsicht dem Öle nähern, um so mehr nähern sie sich auch hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, d. h. dem Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, den sauerstoffhaltigen, flüssigen Theilen des Öles. Die mit alkoholärmerer Alkohol-

Äthermischung (3 : 4) ausgefallten Pechen stehen hinsichtlich ihres Wasserstoff- und Sauerstoffgehaltes zwischen den harten, durch Benzin fällbaren Asphaltstoffen und den weicheeren, durch Alkohol-Äther (4 : 3) fällbaren Pechen. Das specifische Gewicht des in Benzin unlöslichen Asphaltes lag zwischen 0,943 und 0,977, entsprechend seiner nicht sehr hoch (unter 100°) liegenden Schmelzbarkeit.

Aus russischem Mineralschmieröl 5		Proc. Kohlen- stoff	Proc. Wasser- stoff	Proc. Asche (roth- braunes Eisen- oxyd)
		Mittel	Mittel	Mittel
In Benzin un- löslicher Asphalt	Fällung 1 2	84,44	10,74	1,35
In Benzin lös- liches, durch Alkohol- Äther ausfäll- bares Pech	gefällt durch Alkohol- Äther (3 : 4)	84,19	12,06	—
	gefällt durch Alkohol- Äther (4 : 3)	85,73	12,29	0,33
Ursprüngliches Öl (heiss mit Chlorcalcium filtrirt)		86,23	12,70	0
Mit Alkohol- Äther ent- harztes Öl	Alkohol- Äther (3 : 4)	86,13	12,72	0
	Alkohol- Äther (4 : 3)	86,54	12,66	0

Auch bei den aus Wietzer und Hänigsener Rohölen gefällten harten und weichen Pechen dürfte sich, nach specifischen Gewichten und Färbungen zu urtheilen, die chemische Zusammensetzung bei leichterer Schmelzbarkeit und Löslichkeit der Pechen in Alkohol-Äther derjenigen der höchstsiedenden flüssigen Theile des Öles nähern. Die Ansicht Aisinmann's, dass der Harzgehalt der Mineralöle nur sehr gering sein kann, weil der Sauerstoffgehalt der Mineralöle nur gering ist, erscheint nach obigen Analysendaten nicht stichhaltig. In dem Öle 5 repräsentirt ein Gehalt von 5 Proc. Pechharz erst einen Gehalt von 0,1 Proc. Sauerstoff, auf das ursprüngliche Öl bezogen.

Consistenzbestimmungen mit pechhaltigen und entpechten Ölen ergaben, dass der Asphalt- und Pechgehalt eine Verdickung der Öle bewirkt. Bei den deutschen Ölen ist in dem hohen Asphalt- und Pechgehalt eine Hauptursache für das leichte Erstarren dieser Öle zu erblicken.

Die Auskochung von Ölen mit 70proc. Alkohol zum Nachweis von Colophonium in Schmierölen wurde auch bei Prüfung der Mineralschmieröle von der Versuchsanstalt als qualitative Vorprobe zum Harznachweis hinzugezogen. Soweit durch die Probe, wie es deren ursprünglicher Zweck war, nur das in 70proc. Alkohol lösliche Colophonium

oder ein anderes der bis dahin bekannten eigentlichen Harze nachgewiesen werden soll, wird dieselbe bei säurefreien Ölen überflüssig, da das Colophonium gänzlich, die übrigen eigentlichen Harze zum mehr oder weniger grossen Theil aus säureartigen Körpern bestehen und Öle mit einem Gehalt jener Harzkörper daher zum Theil sauer reagiren müssen. Untersuchungen der alkoholischen Extracte einer grossen Reihe von Mineralschmierölen ergaben nun, dass auch unverfälschte Mineralöle bisweilen in 70proc. Alkohol lösliche harzartige Stoffe enthalten können, deren Menge bis zu 3,5 Proc. festgestellt wurde. In ihrem chemischen Charakter nähern sich einige von diesen schon äusserlich dem Colophonium ähnlichen Körpern dem Colophonium durch ihre saure Reaction und Fähigkeit, schäumende Seifen zu bilden, andere dagegen sind von neutraler Reaction. In Benzol sind sie sämmtlich, wie die Asphalt- und Pechharze, leicht löslich, ebenso lösen sie sich in Alkohol-Äther. In Petrol-äther sind einige der fraglichen Harze völlig, andere nur zum Theil löslich; letztere bilden nach dem Schütteln mit dem Lösungsmittel gelblichweisse bis braungelbe flockige Niederschläge. Die Lösungen in Benzol, Äther u. s. w. hinterlassen nach dem Verdunsten des Lösungsmittels mehr oder weniger harte lackartige Rückstände. Man kann demnach bei Vorhandensein von in 70proc. Alkohol löslichen Harzen nicht immer auf einen künstlichen Harzzusatz schliessen, auch in rohen Erdölen z. B. wurden jene Harzkörper aufgefunden. Die Extraction der Öle mit 70 proc. Alkohol gestattet zunächst noch nicht die Erzielung genauer quantitativer Angaben der Harzmengen, sondern nur die Gewinnung annähernder Vergleichszahlen, da einerseits in einigen Fällen, selbst nach sechsmaliger Extraction der Öle mit der vierfachen Menge Alkohol, noch merkbare Mengen Harz extrahirt wurden, andererseits aber auch öfter nicht unmerkliche Mengen Öl bei der wiederholten Extraction der Öle mitgelöst werden.

Zur Prüfung, wie weit der Harzgehalt der Mineralöle eine Verharzung der letzteren veranlassen kann, wurden destillirte harzfreie und harzhaltige helle Öle von den verschiedenen Consistenzstufen und dunkle pech- und asphalthaltige Rückstände, auch solche, welche durch Alkohol-Äther (4 : 3) von Pech und Asphalt thunlichst befreit waren, untersucht. Bei den gewöhnlichen hellen Mineralschmierölen, wie solche in säurefreiem oder nahezu säurefreiem Zustande zu Spinnereimaschinen, Dampfmaschinen, Gasmotoren, Compressormaschinen u. s. w. hergestellt werden, war weder bei Zimmerwärme

nach viele Monate langem Stehen, noch bei 50° nach 200- bis 300stündigem Erhitzen oder bei 100° nach 120stündigem Erhitzen in dünner Schicht Verharzen bemerkt worden. Dagegen zeigten sämtliche Öle bei 50 und 100° eine derartig starke Verflüchtigung, dass nach mehr oder weniger langem Erhitzen, etwa den Destillationsgraden der Öle entsprechend, bei 50° nach 90- bis 300stündigem Erhitzen und bei 100° nach 35- bis 120stündigem Erhitzen höchstens Spuren eines öligen Hauches auf den Platten zurückblieben. Im Gegensatz zu den hellen Ölen zeigten die dunklen residuenhaltigen Öle bei 50° ein merkliches Dickerwerden, zum Theil schwaches Klebrigwerden nach längerem Erhitzen, verursacht durch ein gleichfalls bemerkbares starkes Entweichen der leichter flüchtigen Theile und Anreicherung der Pech- und Asphaltstoffe; ein ausgesprochenes Festwerden der Proben war indessen noch nach 300stündiger Erhitzung bei sonst bedingungsgemässen Ölen nicht zu bemerken. Bei 100° war bei mehreren der dunklen Proben nach 300stündiger Erhitzung starkes Klebrigwerden oder völliges Eintrocknen zu bemerken, doch zeigte sich hier vereinzelt auch die bemerkenswerthe Erscheinung, dass die lange Zeit erhitzten, bei Zimmerwärme eingetrocknet erscheinenden Proben bei schwachem Erwärmen ölig wurden. Diese Veränderung der Consistenz ist auf die leichte Schmelzbarkeit der betreffenden in dem Öl zurückgebliebenen Pechtheile zurückzuführen. Ausschiesslich der Zimmerwärme ausgesetzt, zeigten die gewöhnlichen, zur Eisenbahnschmierung benutzten Öle kaum merkliches Dickerwerden nach mehrmonatlichem Stehen, doch dürrten nach sehr langen Zeiträumen und unter sonstigen geeigneten Bedingungen, wie dies bei einem sehr harzreichen Öl schon nach 2 monatlichem Stehen zu beobachten war, Verharzungen zu erkennen sein. Die sehr pech- und asphaltreichen Wietzer und Hänigsener Rohöle zeigten ein starkes Verharzungsvermögen, welches indessen durch Entfernung von Asphaltpech durch Alkohol-Äther sehr erheblich verringert wurde.

Harze bez. harzartige Körper lassen sich demnach unzersetzt aus reinen Mineralschmierölen ausscheiden 1. durch Petroleumbenzin von niederen Siedegrenzen. In diesem Lösungsmittel sind die in dunklen Ölen sich findenden hoch schmelzenden Asphaltharze unlöslich, 2. durch Alkohol-Äther (3:4 bis 4:3), in welchem nicht nur die in dunklen Ölen vorkommenden Asphalte, sondern auch die stets darin enthaltenen Pecher unlöslich sind, 3. durch 70 proc. Alkohol, in welchem colo-

phonähnliche und neutrale Harze löslich sind. — Die quantitative Bestimmung der Harze mit den unter 2 und 3 genannten Lösungs- bez. Fällungsmitteln bedarf noch weiterer Vervollkommnung, doch gestattet dieselbe, immerhin in der Mehrzahl der Fälle annähernde Vergleichszahlen in Bezug auf den Pech- und Harzgehalt zu ermitteln. Die Verharzungsfähigkeit ist bei den hellen destillirten Ölen, welche im Allgemeinen nur geringe Mengen in 70 proc. Alkohol lösliche Bestandtheile (im ungünstigsten Falle wurden 3,5 Proc. Harz gefunden) enthalten, eine fast verschwindende oder äusserst langsame. Die dunklen Öle enthalten sämtlich erhebliche Mengen von Pechharzen und einige auch erhebliche Mengen hoch schmelzbaren Asphalts gelöst; ausserdem finden sich in ihnen öfter, besonders in den sog. Seifenölen, zu welchen saure Abfallöle von der Mineralölraffinerie verarbeitet werden, erhebliche Mengen in 70 proc. Alkohol lösliches Harz. Daher ist die Verharzungsfähigkeit der dunklen Öle im Allgemeinen eine grössere als diejenige der hellen destillirten Öle, wenn sie auch bei sonst den vorgeschriebenen Bedingungen entsprechenden Ölen immerhin noch gering ist und demnach praktisch wenig in's Gewicht fällt. Die Beziehungen zwischen Harzgehalt und Verharzungsfähigkeit der Mineralöle bestehen hauptsächlich darin, dass die vorhandenen Harze eine Verdickung und bei hohem Gehalt an Harz Verpechung der Öle herbeiführen, indem ein grosser Theil der flüssigen Bestandtheile der Öle beim Gebrauch in dünner Schicht verdunstet und das in wenig, zum Theil oxydirtem Öl angereicherte Harz zurückbleibt.

Vergleichende Schmieröluntersuchungen bespricht eingehend D. Holde (M. Vers. 1895, Ergänz. 1). Dieselben sprechen zu Gunsten einer thunlichst ausgiebigen Verwendung von Mineralschmierölen.

Um die Zersetzlichkeit der Schmieröle mit Wasserdampf und die Wirkung der freigemachten Fettsäuren auf Eisen festzustellen, wurden von dem zu prüfenden Öl 8 bis 10 g in eine Achatschale gebracht und eine Stunde in einem Autoklaven der Einwirkung gespannten Wasserdampfes ausgesetzt. Die Schale ruhte im Autoklaven auf einem kupfernen Dreifuss und wurde mit einem Kupferblech lose bedeckt, so dass der Wasserdampf bequem hinzutreten konnte, jedoch vom Deckel herabtropfendes flüssiges Wasser von dem Innern der Schale möglichst abgehalten wurde. Nachdem der Dampf eine Stunde auf das Fett eingewirkt hatte, wurde der

Angriffsvermögen von Ölen auf Gusseisen unter Einwirkung von auf 10 Atm.
gespanntem Wasserdampf.

	Art des Öles	—	Gewichtsveränderungen der Gussplatten mg Erhitzungsdauer Stunden			Säuregehalt Proc. berechnet als Ölsäure	
			2	4	6	Ur- sprüng- liches Öl	mit Dampf und Gusseisen 6 Stunden er- hitztes Öl
1	Schottisches leicht- flüssiges Mineralöl	—	— 3	— 3	— 4	0,05	0,06
2	Schwerflüssiges un- durchsichtiges braunschwarzes Mineralöl	—	— 4	— 4	— 4	1,42	1,42
3	Rohes Rüböl	Mittel	0	— 5	— 41 nach 8 Stunden — 137	0,85	37
4	Raffiniertes Rüböl	—	— 15	— 66	— 205	1,34	nicht bestimmbar
5	Raffiniertes Rüböl	—	— 0,9 — 8,1	(— 12,5) — 49	(— 118)	0,35	—
6	Talg	Mittel	0	— 21	— 168	1,57	71 nach 4 Stdn. 39 Proc., nach 2 Std. 10 Proc.
7	2 Th. dunkles Mine- ralöl und 1 Th. raffi- niertes Rüböl	Mittel	— 3	— 8	— 14	1,44	11,8

Säuregehalt des letzteren bestimmt. Einige Versuche bei einer Atmosphäre Druck wurden durch Erhitzen des Fettes im geschlossenen Glasrohr mit Wasser bei 100° ausgeführt. Um das Angriffsvermögen der Öle auf Cylindermetall bei Einwirkung des gespannten Dampfes zu bestimmen, wurde eine etwas grössere nicht abgewogene Menge Öl (etwa 20 bis 30 g) in der gleichen Weise, wie soeben beschrieben, in den Autoklaven gebracht und eine quadratische, blank geschmirgelte Gusseisenplatte von 30 mm Breite und 4 mm Höhe in das Öl gelegt. Nach je 2-, 4- und 6 stündiger Erhitzung der Platte mit dem Öl im Autoklaven wurden die Platten mit Fliesspapier und dann mit Äther gereinigt. Wo ein erheblicher Angriff der Platten stattgefunden hatte, liess sich schon mit Fliesspapier viel schwarze flockige Substanz von der Oberfläche abnehmen; durch Wägung der gereinigten Platten wurden die Veränderungen bez. Zerstörungen der Platten festgestellt. Gleichzeitig wurde noch in einem Theil des mit der Platte in Berührung gewesenen Öles der Säuregehalt bestimmt, sofern die Farbe des zurückgebliebenen Öles noch diese Bestimmung gestattete. Rüböl 4 z. B. hatte das Eisen derartig nach 6 stündiger Einwirkung bei 10 Atm. angegriffen, dass sich sehr viele dunkle Eisenverbindungen im Öl

aufgeschlämmt hatten. Bei längerem Stehen des so behandelten Öles wurde dieses eine dunkelgrüngelbe, schmalzartig feste Masse, in welcher die erwähnten festen schwarzen Theilchen sich zu Boden gesetzt hatten. Das Erstarren des Öles ist auf den ausserordentlich grossen Gehalt an Fettsäuren zurückzuführen, welche sich bei der Behandlung des Öles mit gespanntem Dampf gebildet hatten. Auch das 6 Stunden auf 10 Atm. erhitzte Öl 5 wurde beim Stehen schmalzartig.

Chlorgehalt in Adeps lanæe versuchten Holde und Ruhemann (M. Vers. 1895, 175) nachzuweisen. Das vielumstrittene Vorkommen von Chlor in Adeps lanæe aus der Norddeutschen Wollkämmerei veranlasste dieselben zu einer gründlichen Untersuchung, wobei sich herausstellte, dass das bis dahin von einigen Analytikern gefundene Chlor wohl hauptsächlich auf den Chlorgehalt des zur Analyse verwandten Kalisalpers zurückzuführen ist. Der als chemisch rein verkaufte Kalisalpeter enthält fast immer etwas Chlor, welches sich erst nach heftigem Glühen nachweisen lässt. Nur ein einziges Mal konnte aus 2,2 g Fett ein Chlorsilberniederschlag von 0,0019 g gesammelt werden. Adeps lanæe ist also als chlorfrei anzusehen.

Untersuchung von Wollfett bespricht sehr ausführlich W. Herbig (Dingl. 297, Sonderabdr.). Nach der Verseifung am Rückflusskühler enthält der unverseifbare Bestandtheil nach den jetzigen Erfahrungen freies Cholesterin $C_{26}H_{43}OH$, Cerylalkohol $C_{27}H_{53}OH$, Cerotinsäurecholesterin- und Ceryl-ester $C_{26}H_{53}COOC_{26}H_{43}$ und $C_{26}H_{53}COOC_{27}H_{53}$, vielleicht auch noch Palmitin-, Stearin- und Ölsäureester dieser Alkohole: $C_{15}H_{31}COOC_{26}H_{43}$, $C_{15}H_{31}COOC_{27}H_{53}$ u. s. w. Nach der Verseifung unter Druck besteht das Unverseifbare aber nur aus $C_{26}H_{53}OH$ und $C_{27}H_{53}OH$. Die Moleculargewichte beider Alkohole sind 372 und 394. In weitaus überwiegender Menge ist nun jedenfalls Cholesterin vorhanden, so dass der Fehler unbedeutend erscheint, wenn man das Moleculargewicht des chemischen Körpers, der bei der Verseifung unter Druck gewonnen wurde durch Extraction, zu 380 annimmt. 1 g Fett verbraucht zur Verseifung:

	Neu-Seeland-Wollfett	Amerikanisches Fett	Russisches Fett
unter Druck	0,1112 g KOH	0,0988 g KOH	0,09574 g KOH
am Rückflusskühler	0,1083 g KOH	0,0911 g KOH	0,07900 g KOH
Differenz	0,0032 g KOH	0,0077 g KOH	0,01674 g KOH

Die Differenz gibt die Menge Kalihydrat an, welche zur Verseifung der höheren Fettsäureäther des Cholesterins und Cerylalkohols verbraucht worden ist. Nehmen wir nun an, dass die ganze Masse der schwer verseifbaren Äther aus Cerotinsäurecholesterin-äther bestünde, so besteht bei gewöhnlicher Verseifung das Unverseifbare aus:

$$x \frac{(C_{26}H_{53}COOC_{26}H_{43})}{764} + y \frac{(C_{26}H_{43}OH)}{372} + z \frac{(C_{27}H_{53}OH)}{394} \quad (1)$$

Nach der Druckverseifung aber aus:

$$x \frac{(C_{26}H_{43}OH)}{372} + y \frac{(C_{26}H_{43}OH)}{372} + z \frac{(C_{27}H_{53}OH)}{394} \quad (2)$$

Erstere Summe ist gleich dem Gewicht an Unverseifbarem nach Bestimmung unter 1 gefunden. Letztere Summe ist gleich dem Gewicht der unter 2 gefundenen Extracte zu setzen. Ziehen wir Summe (2) von Summe (1) unter Einsetzung der Moleculargewichte ab, so erhalten wir einen Körper vom Moleculargewicht 392; dieser Körper, der allerdings gar nicht existirt, würde sich mit 1 Mol. KOH = 56 zu cerotinsäurem Kali verbinden können, eine Annahme, die chemisch ebenfalls nicht denkbar ist; dieser Körper $C_{26}H_{53} \cdot CO$ vom Moleculargewicht 392 verbindet sich mit KOH zu $C_{26}H_{53} \cdot COOK$. Die Differenz der Gewichte an unverseifbarer Substanz nach

beiden Verseifungsarten würde das Gewicht dieses Körpers darstellen. 1 g Fett ergibt Unverseifbares nach der Verseifung:

	Neu-Seeland	Amerika	Russland
am Rückfluss	0,4630 g	0,4840 g	0,3720 g
unter Druck	0,4382 g	0,4350 g	0,3888 g
Differenz	0,0248 g	0,0490 g	0,0168 g

Aus oben angeführter Differenz der Kalimengen lässt sich jene hier durch Wägung gefundene Differenz, welche das absolute Gewicht des Körpers $C_{26}H_{53}CO = 392$ ausdrückt, berechnen. Nach der Gleichung:

$$392 : 56 = x : 0,0032 \text{ g KOH}$$

ergibt sich:

$$392 : 56 = x : 0,0077 \text{ g KOH}$$

$$392 : 56 = x : 0,1674 \text{ g KOH}$$

für $x = 0,0224 \text{ g}, 0,0539 \text{ g}, 0,1171 \text{ g}$.

Es wurden 2 g Fett abgewogen, in Äther gelöst, mit $\frac{1}{2}$ -normalalkoholischem Kali die Säurezahl festgestellt; der Äther wird vollständig vertrieben, die gebildeten fettsauren

Kalisalze in Kalksalze verwandelt und mit Aceton behandelt; der Auszug enthält: leicht verseifbare Fettsäureäther, schwer verseifbare Äther und Alkohole = Extract I. In je zwei weiteren Proben von 1 bis 2,5 g wird die Verseifungszahl am Rückflusskühler und unter Druck, alsdann nach Darstellung der Kalksalze gewichtsanalytisch das Unverseifbare durch Extraction dieser Salze mit Aceton bestimmt. Man erhält so Extract II, das sind Alkohole + schwer verseifbare Fettsäureäther, und Extract III, das sind nur Alkohole. Die Differenz zwischen Extract I und der zu dieser Bestimmung abgewogenen Menge Fett gibt uns direct das absolute Gewicht der freien Fettsäuren, deren Moleculargewicht durch die angeestellte Bestimmung der Säurezahl bestimmt ist. Die Differenz zwischen den Bestimmungen I und II gibt die Menge KOH an, welche zur Verseifung der leicht zerlegbaren Äther verbraucht worden ist, zweitens aber durch die gewichtsanalytischen Daten die absolute Menge jenes hypothetischen Atomcomplexes, der zur Bildung von fettsaurem Kali eben jene Menge KOH gebraucht hat. Denn besteht Extract I aus:

$$x (C_{15}H_{31}COOC_{26}H_{43}) + y (C_{26}H_{53}COOC_{26}H_{43}) + z (C_{26}H_{43}OH)$$

und Extract II aus:

$$x (C_{26}H_{43} \cdot OH) + y (C_{26}H_{53}COOC_{26}H_{43}) + z (C_{26}H_{43} \cdot OH),$$

so ergibt sich durch Differenz ein Körper vom Moleculargewicht $C_{15}H_{30}.CO$, der mit 1 Mol. KOH palmitinsäures Kali bilden würde, $C_{15}H_{31}.COOK$, wenn wir annehmen, dass das Moleculargewicht der Palmitinsäure jenes der Fettsäuren der leicht zerlegbaren Äther sei.

Das Moleculargewicht der Fettsäuren, welche mit Alkoholen zu leicht zerlegbaren Äthern verbunden sind, und jener, welche zu schwer verseifbaren Körpern vereinigt sind, wird folgendermaassen bestimmt. Man verseift 20 g Fett am Rückflusskühler, stellt die Kalksalze dar und extrahirt. Der so gewonnene Auszug wird unter Druck in bekannter Weise verseift, aus dem Verseifungsproduct die Kalksalze gefällt und diese ebenfalls behandelt. Wir haben so zwei Gruppen fettsaurer Kalksalze: a) diejenigen der leicht verseifbaren, b) diejenigen der schwer verseifbaren Äther. Diese Kalksalze werden zur Darstellung der freien Fettsäuren mit concentrirter HCl zu einem feinen Brei verrührt und über Nacht stehen gelassen, alsdann mit Wasser gekocht. Das Kochen mit Salzsäure wird wiederholt, um die vollständige Zerlegung zu erreichen, da diese Kalksalze dem Angriff der Salzsäure ziemlich hartnäckig widerstehen; vortheilhaft ist es, die Zerlegung im Kolben am Rückflusskühler vorzunehmen, da auf diese Weise die Salzsäure inniger mit den Salzen in Berührung kommt. Die abgeschiedenen Fettsäuren werden dann in Äther gelöst, mit Wasser bis zum Aufhören der Chlorreaction gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet, der Äther verdunstet und die Menge der erhaltenen Säuren gewogen. Man bestimmt sowohl von den Säuren a) wie b) durch Titiren mit $\frac{1}{2}$ -normalalkoholischer Lauge das Moleculargewicht. Diese Bestimmungen geben:

1. Säurezahl des Wollfettes; 2. Verseifungszahl am Rückflusskühler und unter Druck; 3. Extracte: I = Gesamtfettsäureäther + Alkohole, II = schwerverseifbare Äther + Alkohole, III = Alkohole; 4. Moleculargewichte: a) der freien Fettsäuren (zugleich absolutes Gewicht), b) der Fettsäuren der leicht verseifbaren Fettsäureäther, c) der Fettsäuren der schwer verseifbaren Fettsäureäther. Nehmen wir Cholesterin als Hauptmasse der vorhandenen Alkohole an, so lässt sich aus diesen Daten berechnen: das vorhandene freie Cholesterin, die Menge der leicht verseifbaren und die Menge der schwer verseifbaren Äther.

Unter Verwendung der Hübl'schen Jodzahl für die einzelnen Extracte und Fettsäuregemische lassen sich dann weitere Schlüsse auf die Anwesenheit bez. Mengen

ungesättigter Alkohole und Fettsäuren gewinnen, so dass schon die Ergebnisse dieser vorläufigen Untersuchung ein ziemlich klares Bild über die Zusammensetzung des Wollfettes darzustellen vermögen.

Aus den angestellten Berechnungen ergibt sich für die beiden untersuchten Wollfette, dass von jenen schwer zerlegbaren Äthern nur geringe Mengen vorhanden sind. Es lässt sich aus der zur Verseifung der schwer zersetzbaren Äther verbrauchten Kalihydratmenge berechnen nach der Gleichung: $764 : 56 = x : 0,0032 \text{ g KOH}$, dass 4,37 Proc. Cerotinsäurecholesterinäther vorhanden sind, wenn wir annehmen, dass dieser Äther in jenem Bestandtheil des Neu-Seeland- und amerikanischen Wollfettes enthalten ist. Aus den durch Wägung erhaltenen Zahlen berechnet sich nach den Gleichungen $410 \text{ zu } 392 = x : 0,0258$ und $764 : 392 = x \text{ zu } 0,0258$ 2,69 Proc. Cerotinsäure oder 5,03 Proc. Cerotinsäurecholesterinäther. Ebenso ergibt sich für das amerikanische Wollfett aus der Menge des KOH berechnet: 10,51 Proc. Cerotinsäurecholesterinäther; aus den gewichtsanalytisch gefundenen Zahlen: 5,13 Proc. Cerotinsäure oder 9,56 Proc. Cerotinsäureäther. Es besteht demnach die Hauptmasse des Unverseifbaren aus freien Alkoholen: nämlich unter Abzug dieser berechneten Mengen Cerotinsäureäther vom Gewicht der unverseifbaren Masse nach der Verseifung am Rückflusskühler erhalten wir, wenn die aus der Ätzkalimenge und der durch Wägung gefundene Betrag eingesetzt wird:

Amerikanisches Fett	
48,40 Proc.	48,40 Proc.
10,51	9,55
37,89 Proc.	38,85 Proc.
Neu-Seeland Fett	
46,30 Proc.	46,30 Proc.
4,37	5,03
41,93 Proc.	41,27 Proc.

freie Alkohole. Es scheinen also der Cerotinsäure ähnliche hochmoleculare Fettsäuren in diesen Wollfetten in geringer Menge vorhanden zu sein. Die Hauptmasse der Fettsäuren sind als leicht verseifbare Äther vorhanden, es werden also voraussichtlich niedere Fettsäuren bis zur Palmitinsäure und Stearinsäure nachzuweisen sein. Weitere Schlüsse auf die Constitution des Wollfettes aus diesen Ergebnissen ziehen zu wollen, ist nicht thunlich.

Mimosarinden werden besprochen (Gerber 1895, 195). Für Deutschland kommen die amerikanischen kaum in Frage, wichtiger sind die Rinden, welche jetzt in

Südafrika in den Staaten Natal und Transval gewonnen werden. Man hat dort grosse Landesstrecken mit Wattlebäumen bepflanzt und bringt schon seit 2 bis 3 Jahren Ernten davon in Handel. Die „Wolle-Compagnie“ in Natal allein setzte 2000 ha Landes in Wattlecultur. Die afrikanische „Black Wattle“ oder „Wolle“ ist im äusseren Aussehen den Rinden unserer gegenwärtig heimischen Akazien viel ähnlicher als der australischen. Die Aussenrinde ist grünlich-grau mit bräunlichen Streifungen; sie ist nicht glatt, sondern wie unsere Akazie, mit der Länge nach verlaufenden Wulsten versehen, zwischen welchen heller gefärbte Furchen laufen. Der Bruch der Rinde ist mehr körnig als faserig, im Gegensatz zu der australischen Black Wattle. Die Gehalte an Gerbstoff der afrikanischen Mimosarinde sind hoch. Gleichmässig jüngere Rinde enthielt 34,77 Proc. Gerbstoff, in anderer Handelwaare 30,53 Proc. und in einer von einem englischen Exporthaus d. G. bemusterten Natal Wattle 27,38 Proc. Gerbstoff. Die Gerbebrühen, welche die afrikanische Mimosa liefert, sind hell, bei mässig warmer Auslaugung ohne rothen Ton, welcher erst bei stärkerem Kochen eintritt. Der hohe Gehalt an Gerbstoff, welcher hell, fast rein ledergelb gerbt und sich in einem hohen Procentsatz ausnutzen lässt, hat die afrikanische Mimosa wieder sehr rasch in die Gunst der Gerber, vorläufig zumeist der englischen gesetzt, welche sie der besten Adelaide-Mimosarinde vorziehen.

Verschiedenes.

Honorar Ausschreibungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbflusses. Erste Honorar Ausschreibung betreffend die Untersuchung der Fette (Lösungstermin 15. November 1896).

Die silberne Denkmünze und ausserdem 3000 Mark für die beste Untersuchung über die Zuverlässigkeit und Zweckmässigkeit der Verfahren zur Unterscheidung der Fette.

Begründung und nähere Bestimmungen: für den Handel und für zahlreiche Gewerbe ist es von Bedeutung, dass man die Fette auf einfachem und sicherem Wege von einander zu unterscheiden vermag. Es handelt sich dabei hauptsächlich um folgende drei Gruppen:

1. die schmalartigen Fette (Schweineschmalz, Gänseschmalz, Oleomargarine, Sparfett [Schmalz oder dgl. und Öl], Rindermark);
2. Talg und ähnliche Fette (Rindertalg, Hammeltalg, Knochenfett);
3. Kerzenfette (Stearinsäure, Palmitinsäure, Paraffin, Walrath).

Die Unterscheidung dieser Gruppen bereitet mannigfache Schwierigkeiten. Die vorgeschlagenen Untersuchungsverfahren, unter denen insbesondere die Jod-Additionsmethode, die Bestimmung des Erstarrungspunktes und die Diffusionsmethode zu nennen sind, sind theils schwierig auszuführen, theils sind ihre Ergebnisse unsicher, theils auch sind sie noch nicht in genügender Weise auf ihre Zuverlässigkeit und allgemeine Anwendbarkeit geprüft.

Es sind deshalb vergleichende Versuche darüber anzustellen, wie die Untersuchungen am zweckmässigsten auszuführen sind, wo die Grenzen für die einzelnen Fette und die genannten Gruppen liegen und wie sich Fette verschiedenen Ursprungs und verschiedenen Alters verhalten. Dabei ist besonderer Nachdruck auf diejenigen Verfahren zu legen, welche so einfach zu handhaben sind, dass sie auch in den Händen von Laien, z. B. der Zollbeamten, brauchbare Ergebnisse liefern.

Falls sich zeigen sollte, dass die bekannten Untersuchungsverfahren den zu stellenden Anforderungen nicht genügen, wäre es von besonderem Werthe, wenn ein neues Verfahren vorgeschlagen, kritisch beleuchtet und durch Proben belegt würde.

Zweite Honorar Ausschreibung betreffend das Verhalten mehrerer gleichzeitig vorhandener Metalle bei der elektrolytischen Lösung und Fällung unter den im Grossbetriebe gegebenen Verhältnissen. (Lösungstermin: 15. November 1897.)

Die silberne Denkmünze und ausserdem 6000 Mark, wozu der Herr Minister für Handel und Gewerbe die Hälfte beiträgt, für die beste Untersuchung über das Verhalten mehrerer gleichzeitig vorhandener Metalle bei der elektrolytischen Lösung und Fällung unter den im Grossbetriebe gegebenen Verhältnissen.

Begründung und nähere Bestimmungen: Die fractionirte, elektrolytische Lösung und Fällung der Metalle ist in neuerer Zeit wiederholt untersucht und brauchbare Verfahren sind vorgeschlagen worden. Meist handelt es sich dabei aber um Arbeiten in analytischem Maassstabe; im Hüttenbetriebe selber haben sich die gewonnenen Erfahrungen noch nicht verwerthen lassen, eines theils wegen der Kostspieligkeit der Verfahren, der Schwierigkeit ihrer Ausführung und der geringen Haltbarkeit gewisser Lösungen, anderen theils weil sich im Grossbetrieb mannigfach störende Verunreinigungen des Elektrolyten und der löslichen Anoden nicht vermeiden lassen.

Es sind deshalb die bisherigen Untersuchungen vom Standpunkte des Hüttenbetriebes zu beleuchten und neue Versuche auszuführen, durch welche mindestens in einer Anzahl von Fällen festzustellen ist, wie sich die Metalle bei der betriebsmässigen Fällung gemischter Lösungen und bei der Verarbeitung von Legirungen als Anoden verhalten.

Patentanmeldungen.

Klasse:

(R. A. 13. Febr. 1896.)

22. B. 15 742. Darstellung beizenfärbender **Rhodaminfarbstoffe**; Zus. z. Pat. 71 490. — Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 15. 2. 94.
— G. 10 154. Darstellung einer Sulfosäure der **Malachitgrünreihe**. — J. R. Geigy & Co., Basel. 14. 11. 95.
75. L. 9694. **Salpetersäureregenerator**. — C. Lehmann, Muskau, O. L. u. J. Walter, Basel. 1. 7. 95.

(R. A. 17. Febr. 1896.)

12. F. 8153. Einführung der Methylsulfonsäuregruppe in aromatische **Phenole**. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 13. 3. 95.
— M. 11 734, 11 961 u. 11 962. Darstellung von **Brenzcatechinmonoacettsäure**. — W. Majert, Falkenberg bei Grünau, Mark. 20. 4. 95.
22. C. 5687. Herstellung von rother **Elsenoxdydfarbe**. — N. McCulloch, Glasgow. 13. 7. 95.

(R. A. 20. Febr. 1896.)

12. F. 8406. Darstellung von Doppelverbindungen des **Chlorjods** mit Diazokörpern. — E. Froehlich, Pabianice. 1. 7. 95.
— F. 8699. Darstellung von **Diamidophenylazimidobenzol**; Zus. z. Pat. 85 388. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 25. 11. 95.
— K. 12 328. Darstellung von **Chinolin** und Chinolinderivaten. — C. A. Kneuppel, Rostock i. M. 24. 11. 94.
75. P. 7785. **Elektrolytischer Apparat** mit schraubenförmig gewundenen Elektroden. — E. Peyrussou, Limoges. 29. 10. 95.

(R. A. 24. Febr. 1896.)

12. C. 5632. Gewinnung von **Cyan** aus Leuchtgas, Koks-Ofen-, Hochofen- und anderen Gasen. — C. Fr. Claus, London u. A. Domeier, London. 1. 6. 95.
— K. 11 104. Darstellung einer **Naphtylamintrisulfosäure**. — Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 13. 9. 93.
22. F. 7195. Darstellung von **Trisazofarbstoffen** mittels der α, α' -Dioxynaphthalinsulfosäure S. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 30. 11. 93.

Deutsche Gesellschaft für angewandte Chemie.

Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

Rheinischer Bezirksverein.

Sitzung in Köln am 9. Februar 1896 Vormittags 11 Uhr in der Gewerbeschule in Köln. Anwesend 32 Mitglieder und Gäste, Vorsitzender Dr. Bredt, Bonn. Derselbe eröffnete um 11 $\frac{1}{4}$ Uhr die Sitzung und ertheilte zunächst Herrn Privatdocenten Dr. Heusler das Wort zu einem Vortrag: „Über die Reinigung von Theer und Erdöldestillaten mittels Aluminiumchlorid und über die Theorie der Erdölbildung“. Dieser Vortrag wird später in dieser Zeitschrift veröffentlicht werden.

Hierauf erstattete Herr Professor Dr. Stutzer Bericht über die Beschlüsse der in der Sitzung vom 12. Januar d. J. zur Berathung von Nahrungs- und Genussmittelfragen gebildeten Commission, welche am 8. Februar zum ersten Male zusammengetreten war.

Die Commission hat sich zunächst folgende Aufgaben gestellt:

1. Einrichtung eines Archivs zur Niederlage und zum Austausch der Erfahrungen derjenigen Chemiker im Rheinlande, welche sich mit Nahrungs- und Genussmittelfragen beschäftigen; hierher gehören auch z. B. gerichtliche Entscheidungen, kurze Skizzen von Urtheilen, Entscheidungsgründen, u. s. w.

2. Festsetzung von Grenzwerten für die werthbestimmenden Bestandtheile der Nahrungs- und Genussmittel.

Folgende Nahrungs- und Genussmittel wurden in diesem Sinne bereits zur Berathung herangezogen:

Bier, Butter, Branntwein, Essig, Kaffee, Käse, Medicinal-Wein, Wurst, Milch.

Nach Beendigung der Berathungen über sämtliche in Frage kommenden Nahrungs- und Genussmittel sollen die Resultate dem Hauptvorstand behufs Übermittlung an die Bezirks-Vereine vorgelegt werden.

Dr. Herfeldt.

Zum Mitgliederverzeichniss.

Als Mitglieder der Deutsch. Ges. f. ang. Chem. werden vorgeschlagen:

Dr. Aug. Arnold, Chemiker, Osendorf, Fabrik Döllnitz (durch Dr. Höland). S.-A.

Dr. Rudolf Jay, i. F. Dr. G. Langbein & Cp., Leipzig-Sellerhausen (durch Dr. Langbein).

Dr. J. Volhard, Prof., Geh. Reg.-Rath, Halle a. S., Mühlpforte 1 (durch Prof. H. Erdmann). S.-A.

Verstorben:

Professor Rud. Benedikt in Wien, geboren am 5. Juli 1852, gestorben am 6. Februar 1896. Bekannt sind besonders seine Arbeiten über Fettuntersuchungen.

Gesamtzahl der Mitglieder 1156.

Der Vorstand.

Vorsitzender: **Rich. Curtius**.

(Duisburg.)

Schriftführer: **Ferd. Fischer**.

(Göttingen, Wilh. Weber-Str. 27.)