

Derselbe erzeugt auf gechromter Wolle ein mageres Blau.

6.  $\beta$ -Naphylamin- $\delta$ -monosulfosäurefarbstoff (F-Säure). 25 g F-Säure und 25 g Ammonsalz liefern 116 g 10 proc. Paste des Farbstoffs als Kalksalz. Färbung auf gechromter Wolle wie No. 3, aber stumpfer.

Da sämmtliche Farbstoffe fleckig auf die Faser gehen, und der Farbton derselben, mit Ausnahme von No. 4, stumpfer ist; als die der Farbstoffe aus dem nicht sulfirten  $\alpha$ - $\beta$ -Dioxynaphthalin, wurde von einer Fabrikation derselben abgesehen.

### Elektrochemie.

Zur Elektrolyse mit Quecksilberkathode ist nach F. Störmer (D.R.P. No. 89 902) die Oberflächenschicht des Quecksilbers als abgesonderte Haut zu erhalten. Das Bestreben der Oberflächenschicht, das Wasser zu zersetzen, nimmt in dem Maasse ab, als die Absorptionskraft der unten liegenden Schichten geringgrädigeren Amalgams zunimmt. In den Fällen, wo eine solche Oberflächenhaut nicht erhalten wird, nimmt das Absorptionsvermögen gegen die Oberfläche hinauf rasch ab, weil die hochgrädige Schicht ziemlich dick ist. Bildet man dagegen eine dünne Haut solchen hochgrädigen Amalgams und werden die darunterliegenden Schichten durch einander gemischt oder gerührt, so soll hierdurch ein energetisches Absorptionsvermögen der Quecksilberkathode geschaffen werden, das im Stande ist, dem Bestreben der Wasserspaltung völlig entgegenzuwirken.

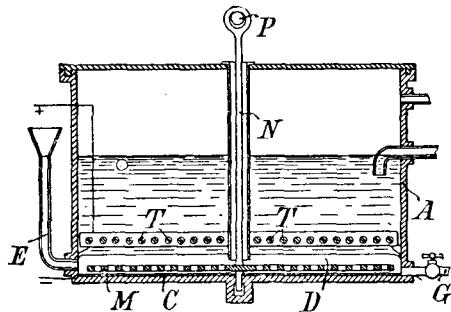


Fig. 14.

Die Quecksilberkathode *D* (Fig. 14) ruht auf dem Boden des elektrolytischen Behälters *A*, und in ihr versenkt befindet sich eine durchlochte Platte *M*, die von einer an der Welle *P* hängenden Excenterstange *N* getragen und in auf- und abgehender Bewegung gehalten wird, ohne durch die Ober-

fläche des Quecksilbers zu dringen oder so heftig bewegt zu werden, dass die Oberflächenhaut durchbrochen wird. *T* sind die Anoden und *C* ist eine am Boden des Behälters liegende flache Metallscheibe, mit welcher der negative Draht verbunden ist. Das Quecksilber wird durch *E* eingelassen und bei *G* als Amalgam abgelassen; dies kann von Zeit zu Zeit geschehen, oder es kann auch ein langsamer Strom von Quecksilber durch den Apparat fliessen.



Fig. 15.

Die Einrichtung kann auch wie in Fig. 15 dargestellt sein, wo die Rührplatte *M* wagrecht bewegt wird und statt mit Durchlochungen mit Riefen versehen ist.

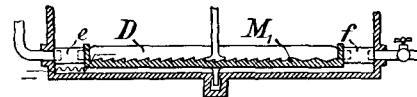


Fig. 16.

Auch kann, wie Fig. 16 zeigt, das Quecksilber sich in einer flachen Schale *M*<sub>1</sub> befinden, die an Stelle der Rührplatte *M* tritt und in ähnlicher Weise bewegt wird. Die Riefen am Boden dieser Schale werden dann die rührende Bewegung in der Quecksilbermasse hervorrufen. *e* und *f* sind Gummischläuche, die das Einlass- bez. Auslaufrohr mit der Schale verbinden.

Elektrisches Diaphragma aus Glimmer empfiehlt C. Höpfner (D.R.P. No. 89 980). Um eine Glimmerplatte, die an und für sich für Flüssigkeiten nicht durchlässig ist und auch dem elektrischen Strom keinen Durchlass bietet, für Diaphragmenzwecke geeignet zu machen, muss sie mit kleinen, möglichst zahlreichen, in nahen und gleichmässigen Abständen von einander stehenden Löchern versehen werden, die dann auf der Glimmerplatte die Maschen eines Netzes oder Gewebes vertreten. Es hat sich gezeigt, dass es mit geeigneten maschinellen Einrichtungen leicht ist, solche Löcher sogar auf einer grösseren Anzahl von dünnen Glimmerplatten zugleich, ohne dass diese an den Durchlöcherungsstellen splittern oder sonst in ihrer Cohärenz Schaden erleiden, durch eine einmalige und schnelle Arbeit, wie Stanzen, anzubringen. Eine so hergerichtete Glimmerplatte hat weder an ihrer Festigkeit, noch an ihrer Elasticität verloren

und leistet, in einen passenden Rahmen gespannt, als elektrolytisches Diaphragma Vorgängliches. Selbstverständlich ist es nicht möglich, aus einer einzigen Glimmerplatte ein grösseres Diaphragma herzustellen; es lassen sich aber leicht mehrere Glimmerplatten durch Verschrauben, Verkitten, Verneinen und ähnliche Mittel zu einem grösseren Diaphragma vereinigen.

In vielen Fällen wird es zweckmässig sein, ein doppeltes Diaphragma anzuwenden, d. h. ein solches, welches aus zwei, eventuell auch aus mehreren mit ihrer Fläche an einander gelegten Glimmerplatten oder Systemen von Glimmerplatten besteht. In diesen Fällen können zwischen den Glimmerplatten auch andere geeignete durchlässige Stoffe, wie Asbest, Papier, Thon, Sand, Gallerte, Kohlepulver und ähnliche angeordnet sein.

**Gewinnung von völlig reinem Gold auf elektrolytischem Wege.** Die Aktiengesellschaft Norddeutsche Affinerie (D.R.P. No. 90 276) will aus dem durch Affinirung oder auf anderem Wege gewonnenen Feingold, das noch metallische Beimengungen verschiedener Art und Menge enthält, sowie aus goldreichen Legirungen den gesammten Goldgehalt in Gestalt von chemisch reinem Golde gewinnen. Während dies bei dem chemischen Verfahren in der Weise erzielt wird, dass man zunächst das unreine Metall bez. die Legirung in zerkleinertem Zustande in Königswasser löst und aus der verdünnten, durch Absetzen geklärten Lösung das Gold durch Fällungsmittel niederschlägt, wird bei elektrolytischem Verfahren in ähnlicher Weise, wie dies bei der elektrolytischen Kupfer- und Silber-Raffination geschieht, die Lösung des Rohmaterials und die Fällung des reinen Goldes in einer einzigen Operation erreicht. Dafür ist erforderlich, dass bei der Zersetzung der als Elektrolyt dienenden Goldlösung durch den elektrischen Strom in demselben Maasse, wie an der Kathode reines Gold abgeschieden wird, unter dem Einfluss des an der Anode abgeschiedenen Ion Gold, bez. Gemengtheile desselben in die Lösung übergeführt werden und demgemäß bei continuirlicher Ausscheidung von reinem Gold der Goldgehalt der Lösung annähernd der gleiche bleibt.

Es darf also während der Dauer der elektrischen Einwirkung, wenn etwa eine Lösung von Goldchlorid als Elektrolyt in Anwendung gebracht wird, kein Chlor in gasförmigem Zustande frei werden, weil der abgeschiedenen Chlormenge entsprechend Gold oder dessen Beimengungen ungelöst bleiben

müssten. Nun erfordert aber ein Verfahren der Goldelektrolyse, das geeignet sein soll, das gebräuchliche chemische Verfahren zu ersetzen, die Anwendung sehr hoher Stromdichten, weil nur bei diesen eine hinlänglich schnelle Wiedergewinnung des Goldes zu erzielen ist. Versucht man demgemäß in einer Lösung von Goldchlorid bei hohen Stromdichten die elektrochemische Lösung von Anoden aus reinem oder unreinem Gold, so zeigt sich eine wesentliche Abweichung von dem Verhalten des Kupfers und des Silbers bei den analogen Verfahrensweisen zur elektrolytischen Reinigung dieser Metalle. Während es hier für die continuirliche Ueberführung der Anodenbestandtheile in die Lösung im Wesentlichen gleichgültig ist, ob die Lösung neutral, schwach oder stark sauer, concentrirt oder mässig verdünnt, sowie ob sie kalt oder warm ist, sind diese Verschiedenheiten bei der elektrochemischen Lösung des Goldes, insbesondere bei den hier in Betracht kommenden hohen Stromdichten von entscheidendem Einflusse. Wird eine neutrale Lösung von reinem Goldchlorid zwischen Gold-Elektroden zersetzt, so entweicht auch bei sehr geringen Stromdichten (Dichten unter 10 Amp. auf 1 qm) das an der Anode abgeschiedene Chlor, ohne auf das Metall zu wirken, und an diesem Verhalten wird durch Erhöhung der Temperatur nichts geändert. Die gleiche Erscheinung zeigt sich bei etwas höheren, aber immer noch weit unter 100 Amp. auf 1 qm liegenden Stromdichten, wenn man als Elektrolyt eine schwach saure Lösung verwendet, wie sie beim Verdampfen der Lösung von Gold in Königswasser erhalten wird. Die weitere Untersuchung hat nun ergeben, dass die störende Abscheidung von gasförmigem Chlor durch Hinzufügung überschüssiger Salzsäurne zum Elektrolyten verringert und selbst vollständig unterdrückt werden kann. Es hat sich gezeigt, dass bei bestimmter Temperatur dem bestimmten Gehalt an Säure ein Maximum der Stromdichte entspricht, bei dem die gesamte Menge des abgeschiedenen Chlors von dem Metall der Anode gebunden wird, und dass dieses Maximum der Stromdichte und der zu bindenden Chlormenge sich mit dem Gehalt der Lösung an Salzsäure erhöht. Eine weitere sehr bedeutende Erhöhung eben dieses Maximums bei gegebenem Säuregehalt ist durch die Steigerung der Temperatur zu erzielen. Wird demnach bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Gehalt an Säure die Stromdichte über das entsprechende Maximum hinaus erhöht, so kann die dadurch bedingte mit der Stromdichte zuneh-

mende Abscheidung von gasförmigem Chlor sowohl durch Vermehrung des Säuregehalts wie durch Erhöhung der Temperatur innerhalb gewisser Grenzen vollständig verhindert werden. Die Versuche haben ergeben, dass auf diese Weise durch die vereinigte Wirkung überschüssiger Säure und hoher Temperatur auch in verhältnismässig schwachen Lösungen von Goldchlorid die unterbrochene Lösung des Anodengoldes noch bei Stromdichten von 1000 Amp. auf 1 qm und darüber ermöglicht wird. Es wird demnach die Reinigung des Goldes auf elektrolytischem Wege unter Anwendung einer mit Salzsäure im Überschusse versetzten heissen Goldchloridlösung als Elektrolyt empfohlen.

Die Temperatur der Lösung wird am besten auf 60 bis 70 Proc. gehalten, der Goldgehalt auf 25 bis 30 g Gold pro Liter, der Zusatz an freier Salzsäure für 1 l Lösung beträgt je nach der angewendeten Stromdichte etwa 20 bis 50 cc rauchender Säure von 1,19 spec. Gew.

Da im Verlauf der Arbeit durch Verdunstung und anderweitigen Verbrauch der Gehalt an Salzsäure sich mannigfaltig ändern kann, ist als maassgebend anzusehen, dass bei richtig gehaltener Temperatur ein Mangel an freier Salzsäure sich durch Entwicklung von gasförmigem Chlor bemerklich macht, bei Wahrnehmung des Chlorgeruchs also bis zum Verschwinden desselben Salzsäure zur Lösung hinzuzusetzen ist, nachdem zuvor ausser Frage gestellt worden, dass ein erhebliches Sinken der Temperatur nicht stattgefunden hat. Nimmt man zur Erklärung dieser Beobachtung an, dass der secundäre Vorgang, durch den an der Anode die Beseitigung freien Chlors und demgemäß die continuirliche Überführung der Anodenbestandtheile in die Lösung stattfindet, in der Bildung einer Verbindung  $\text{Au Cl}_3 + n \text{HCl}$  besteht, so folgt daraus, dass die Flüssigkeit in der nächsten Umgebung der Anode um so mehr freien Chlorwasserstoff enthalten muss, je grösser die Stromdichte und demgemäß die für die Oberflächeneinheit der Anode zu bindende Chlormenge ist, also je mehr bei constantem Strom im Verlauf der Arbeit die Anode sich verkleinert oder bei konstanter Oberfläche die Stromstärke gesteigert wird.

Ist die Temperatur die richtige und der Salzsäuregehalt genügend, so gehen unter dem Einflusse des elektrischen Stromes mit dem Gold die meisten Verunreinigungen desselben, unter diesen auch der Gesamtgehalt des Platins und Palladiums, in die Lösung über; ungelöst bleibt in metallischem Zustand der grössere Theil des Iridiums und

andere Platinmetalle; mit diesen wird der Silbergehalt in Form von Silberchlorid in festem Zustande abgeschieden, desgleichen ein Theil des Bleies als Bleichlorid; sobald die Lösung mit diesem ganz oder nahezu gesättigt ist, und Wismuth als Oxychlorid, sofern der Salzsäuregehalt der Lösung für dasselbe nicht ausreichen sollte. Dem auf diese Weise an der Anode ausgeschiedenen, in kleineren Mengen leicht abfallenden unlöslichen Schlamm ist, abgesehen von kleinsten Bruchtheilen der unveränderten Anode, regelmässig eine überwiegende Menge (etwa 10 Proc. des Anodengewichts) von äusserst fein vertheiltem Golde beigemischt. Die Entstehung dieses Goldabfalls ist darauf zurückzuführen, dass ein Theil des Anodengoldes zunächst nicht in Chlorid, sondern in Chlorür ( $\text{Au Cl}$ ) übergeführt wird, dieses aber unmittelbar nach der Entstehung zum Theil wieder in Golchlorid und feinvertheiltes Gold zerfällt.

Während in solcher Weise die Bestandtheile der Anode theils in die Lösung, theils in den am Boden sich sammelnden Schlamm übergeführt werden, wird an der Kathode auch bei zunehmender Verunreinigung der Lösung und bei Stromdichten bis über 500 Amp. auf 1 qm ausschliesslich reines Gold niedergeschlagen. Das niedergeschlagene Gold wird also nur immer zum grösseren Theil durch an der Anode gelöstes Gold, zum Theil durch äquivalente Mengen anderer Metalle in der Lösung ersetzt, und ebenso entspricht eine Ausscheidung von Gold an der Kathode der Überführung des Silbers, Bleies und Wismuths in die Form fester Chloride; es findet daher unter dem Einflusse der Stromarbeit eine stete Verarmung der Lösung an Gold statt, für die ein Ersatz durch Hinzufügung von Goldchlorid regelmässig stattfinden muss. Die gleichzeitig erfolgende Vermehrung des Gehalts der Lösung an fremden Gemengtheilen ist, wenn in solcher Weise für das Vorhandensein des nötigen Goldgehalts gesorgt wird, auch bei beträchtlichem Überschuss derselben ohne Einfluss auf die Reinheit des Goldes; die Gegenwart der fremden Bestandtheile der Lösung ist sogar für die Bildung des Goldniederschlages insofern förderlich, als derselbe aus reiner Lösung, besonders bei höherer Stromdichte sehr voluminos, dagegen unbeschadet der Reinheit um so compacter fällt, je mehr die Lösung verunreinigt ist.

Während bei der Reinigung des Goldes auf chemischem Wege für jede neu zu lösende Menge des Scheidematerials immer von Neuem die entsprechende Menge Salzsäure und Sal-

petersäure in Anwendung gebracht werden muss und in gleicher Weise, der aufgelösten Menge entsprechend, frische fällende Substanz hinzuzufügen ist, wird bei dem neuen Verfahren die zur Herstellung des Elektrolyten verwendete geringe Menge von Salzsäure infolge der Ausfällung reinen Goldes an der Kathode immer von neuem als Lösungsmittel verfügbar, es kann daher eben diese geringe Menge Salzsäure in einer grösseren Folge von Operationen sowohl die Lösung des Scheidegoldes wie die Fällung des darin enthaltenen reinen Goldes vermitteln.

Mit dem Vortheil des ununterbrochenen Betriebes in gleicher Lösung ist als ein weiterer die Möglichkeit verbunden, aus grossen Mengen des Anodenmaterials den verhältnissmässig geringen Platingehalt desselben in solcher Weise anzusammeln, dass (nach Abscheidung des Goldes) eine directe Gewinnung des Platins in der Form von Platinsalmiak stattfinden kann. Käme beispielsweise ein Gold von durchschnittlich Eintausendtel Platingehalt als Anodenmaterial zur Verwendung, so würden bei täglicher Verarbeitung von 20 k des letzteren nach 100 Tagen bereits 2 k Platin in die Goldlösung übergegangen sein. Da nun den Beobachtungen gemäss eine Anreicherung des Platingehaltes der Lösungen bis zum doppelten des Gehalts an Gold ohne Einfluss auf die Reinheit des niedergeschlagenen Goldes ist, so kann die Wiederverwendung derselben Lösung unbedenklich so lange fortgesetzt werden, bis des Platintgehalts wegen die weitere Verarbeitung derselben vortheilhaft erscheint.

Nicht in gleichem Maasse wie der Platingehalt lässt sich ohne Nachtheil für die Reinheit des Goldes der Gehalt der Lösungen an Palladium ansammeln; während Mengen von weniger als 5 g im Liter die Beschaffenheit des Niederschlages nicht merklich beeinflussen, macht sich darüber hinaus eine wenn auch geringe Verunreinigung durch Spuren von Palladium bemerklich; da jedoch die Menge des im Golde vorkommenden Palladiums gewöhnlich nur ein Bruchtheil des Platingehaltes ist, so kann für die Erneuerung der Lösung der Regel nach die Anreicherung des letzteren, wie angedeutet, als maassgebend gelten.

Mit Rücksicht auf den hohen Werth sowohl des Anodenmaterials wie des Productes der Elektrolyse und der Lösung ist Verarbeitung in kürzester Zeit und auf kleinstem Raume geboten. Demgemäss wird die Stromdichte möglichst hoch und die Stärke der Anoden möglichst gering zu bemessen

sein. Kommen 4 mm starke Anoden zur Verwendung, so würden bei einer Anfangstromdichte von 400 Amp. auf 1 qm (der Anode) binnen 24 Stunden die Anoden so weit aufgezehrt sein, dass die Reste (etwa  $\frac{1}{10}$  des anfänglichen Anodengewichts) zu weiterer Verarbeitung umgeschmolzen werden müssen. Der annähernd gleich grosse Betrag an Gold, der im Anodenschlamm zu Boden fällt, ist entweder nach jeder einzelnen Arbeit oder nach längeren Perioden aus den Gefässen zu entfernen, um alsdann je nach seiner Beschaffenheit entweder direct oder nach vorgängiger Reinigung zu weiterer Verarbeitung wiederum in Anodenform gebracht zu werden. Als Kathodenunterlage findet dünn gewalztes, durch Elektrolyse erzieltes Feingold Anwendung; die Kathoden können bei ungefähr gleicher Länge erheblich schmäler als die Anoden genommen werden, da durch die Wirkung des Stromes sehr bald Vergrösserung nach allen Richtungen stattfindet und auch bei der entsprechend grösseren Anfangstromdichte der Niederschlag zusammenhängend fällt. Der letzterwähnte Umstand macht es möglich, auch bei hoher Stromdichte die Elektroden einander bis auf etwa 3 cm zu nähern, ohne dass deshalb die Entstehung von Kurzschlüssen oder eine Verunreinigung des abgeschiedenen Goldes zu befürchten wäre. Nur bei den anfänglich angewendeten, durch fremde Gemengtheile noch nicht oder wenig verunreinigten Goldlösungen müssen mit Rücksicht auf die voluminöse Beschaffenheit des Niederschlages entweder die Abstände grösser genommen oder die Kathoden häufiger gewechselt werden. Für die Gefässe sind Steinzeug, Porzellan, sowie andere gegen heisse verdünnte Salzsäure als haltbar erprobte Materialien verwendbar.

Die Anwendung heißer Bäder macht es nothwendig, jedes derselben mit einer der bekannten Vorrichtungen zur selbstthätigen Erhaltung des Niveaus der Flüssigkeit zu versehen. Die betreffenden, zur selbstthätigen Nachfüllung angewendeten Flaschen werden mit den beim Waschen des fertigen Niederschlages, der Reste, wie des Schlammes reichlich erhaltenen Spülwässern angefüllt, und nur, wenn es an diesen fehlt, mit destillirtem Wasser. Es werden auf diese Weise gleichzeitig jene verdünnten Theile der Goldlösung den Bädern, denen sie entnommen sind, immer wieder zugeführt und ohne anderweitige Vorrichtung durch die Verdunstung der elektrolytischen Lösung concentrirt.

Das Verfahren ist auch auf die Gewinnung chemisch reinen Goldes aus goldreichen

Legirungen aller Art anwendbar. Es ist dabei nur zu berücksichtigen, dass bei Chlorirung der Nichtgoldbestandtheile der Anode eine äquivalente Menge Goldes an der Kathode aus der Lösung ausgeschieden wird, für die durch Zusatz von Goldchlorit Ersatz geleistet werden muss. Man wird daher bei derartigem Material gewissermaassen die Lösung des Goldes auf elektrolytischem Wege durch eine anderweitige auf chemischem Wege zu ergänzen haben, und zwar in um so stärkerem Verhältniss, je grösser die Menge der fremden Gemengtheile und je niedriger ihr elektrochemisches Aequivalent im Vergleich zu dem des Goldes ist.

Hält das zu scheidende Material eine verhältnismässig grössere Menge von Silber, so bedeckt sich die Oberfläche der Anode mit einer nicht mehr abfallenden, sondern festhaftenden und zugleich nichtleitenden Schicht von Chlorsilber; die dadurch bedingte Verkleinerung der wirksamen Metalloberfläche gibt zur Abscheidung von gasförmigem Chlor Veranlassung und infolge dessen wird die Anode nur noch in ungenügendem Maasse angegriffen, der Goldgehalt der Lösung wird ausgefällt. Bei derartigen Legirungen ist eine Unterbrechung des Lösungsvorganges vollständig dadurch zu verhindern, dass zeitweilig, und zwar um so häufiger, je grösser der Silbergehalt und die Stromdichte, die störende Schicht auf mechanischem Wege von der Oberfläche der Anodenplatten entfernt wird. In gleicher Weise wäre eine Störung durch die Anhäufung von Wismuthoxychlorid zu beseitigen.

Enthält die Anodenlegirung neben Silber oder anderen Metallen auch Blei in irgend erheblicher Menge, so ist bei Anwendung der nur mit Salzsäure vermischten Lösung diese sehr bald mit Chlorblei gesättigt; von diesem Zeitpunkt bedecken sich beide Elektroden sowie die Gefässwände und die Oberfläche der Flüssigkeit mit krystallisirtem Chlorblei, und wenn es dann auch gelingt, das in erster Operation gewonnene Gold durch wiederholtes Auskochen mit destillirtem Wasser bleifrei zu erhalten und aus der erkalteten Lösung einen grösseren Theil des Chlorbleies durch Abschöpfen zu entfernen, so ist doch eine Verwendung der so durch Blei verunreinigten Lösung für weitere Arbeiten unzweckmässig. Ein unstörter continuirlicher Betrieb wird bei Verarbeitung von bleihaltigen Legirungen durch einen Zusatz von Schwefelsäure ermöglicht. Man verwendet etwa eine der vorhandenen freien Chlorwasserstoffsäure äquivalente Menge concentrirter Schwefelsäure. Das Blei bildet alsdann an der Anode fast unlösliche Schich-

ten von Bleisulfat, die entweder allmählich abfallen oder bei grösserem Bleigehalt wie das Chlorsilber mechanisch zu beseitigen sind. Es versteht sich, dass die im Bleisulfat der Lösung entnommene Menge Schwefelsäure von Zeit zu Zeit zu ersetzen ist.

Da die Gegenwart der Schwefelsäure im Übrigen die Arbeit nicht beeinflusst, so ist es zweckmässig, überall da, wo als Anodenmaterial bleihaltiges Gold, sei es auch nur ausnahmsweise, zur Verarbeitung kommt, der Goldchloridlösung von vornherein eine Mischung von Salzsäure und Schwefelsäure hinzuzufügen.

Darstellung von Piperidin durch Elektrolyse. E. Merck bezweckt die Herstellung von hydrirten Basen der Pyridin- und Chinolinreihe auf elektrochemischem Wege in der Weise, dass man Lösungen der betreffenden zu hydrirenden Basen in der etwa zehnfachen Menge 10 proc. Schwefelsäure der elektrolytischen Reduction unterwirft. Bei der Elektrolyse der Pyridinbasen erhält man die hexahydrirten Verbindungen, also die Basen der Piperidinreihe, und zwar zu 95 Proc. der berechneten Ausbeute. Bei der Elektrolyse der Chinolinbasen entstehen zunächst die zweifach hydrirten Verbindungen, bei fortgeführter Elektrolyse auch die Tetrahydru. Das elektrochemische Verfahren gestattet somit, leicht zu den bisher nur schwierig darstellbaren Dihydrüren zu gelangen; die Trennung eines Gemisches von Dihydrochinolinbasen und Tetrahydrochinolinbasen gelingt leicht, da die ersten mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, die letzteren leicht flüchtig sind. Bei der Elektrolyse der Pyridinbasen kann man von der Anwendung von Diaphragmen absehen, bei der Herstellung der Hydrochinoline ist die Anwendung von Diaphragmen vorzuziehen.

Es werden z. B. 10 k Pyridin in 100 k 10 proc. Schwefelsäure gelöst und diese Lösung der Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt. Für die Kathoden verwendet man Bleiplatten, für die Anoden kann beliebiges, unlösliches Material verwendet werden; mit einer Stromdichte von  $ND_{100} = 10$  Amp. für die Kathode wurden gute Resultate erzielt.

Oder es werden 10 k Chinolin (oder Chinaldin) in 100 k 10 proc. Schwefelsäure gelöst und diese Lösung in die Kathodenkammern eines elektrolytischen Zersetzungskörpers gegeben; als Füllungsmittel für die Anodenkammern kann verdünnte (z. B. 10 proc.) Schwefelsäure verwendet werden. Man elektrolysiert, wie oben angegeben.

Aus den schwefelsauren Lösungen der hydrirten Basen werden diese durch Alkalien

abgeschieden, durch Wasserdampf die flüchtigen Basen abgetrieben, durch Ausschütteln mit geeigneten Lösungsmitteln, wie Äther, Benzin u. s. w. die nicht flüchtigen Anteile aufgenommen und wie sonst üblich isolirt.

**Darstellung von Metallen.** Nach L. Höpfner (D.R.P. No. 89289) ist das Verfahren nach Patent 87 430 zur Herstellung eines porösen, aber festen Metallniederschlages in der Weise ausgebildet, dass die abwechselnde Erzeugung einer festen und einer lockeren Metallschicht über einander, entweder durch abwechselnde Anwendung a) zweier Lösungen verschiedener Concentration oder b) zweier verschiedener Temperaturen des Elektrolyten oder c) von Ruhe und Bewegung der Kathoden oder der Kathodenflüssigkeit oder d) zweier verschiedenen zusammengesetzter Bäder oder e) durch abwechselnde Anwendung zweier der unter a bis e angegebenen Combinationen bewirkt wird, wobei in jedem einzelnen Falle ausserdem noch die Stromstärke geändert wird.

### Hüttenwesen.

Zur Herstellung von Erzsteinen für Eisengewinnung behandelt man nach L. W. A. Jacobi und G. W. Petersson (D.R.P. No. 90 292) die Eisenerze bez. die Eisenverbindung zunächst mit einem geeigneten Reductionsmittel und unterbricht die Reduction, sobald sich aus der Eisenverbindung schwammförmiges Eisen abgeschieden hat, wobei nicht die gesamte vorhandene Menge der Eisenverbindung reducirt werden darf. Die so erhaltene Masse formt man durch Pressen oder Schlagen zu Stücken oder Briketts, wobei der bei der theilweisen Reduction gebildete Eisenschwamm als Bindemittel dient. Die Reduction lässt sich bewerkstelligen durch reducirende Gase oder durch pulverförmige feste kohlenhaltige Stoffe, wie Holzkohle u. dergl., wobei die geeignete Temperatur entweder durch Heizen von aussen oder innerhalb der zu reducirenden Masse erreicht werden kann. Man kann die Reduction sowohl in einem festen wie in einem beweglichen Ofen vornehmen, wobei besondere Anordnungen für die Erzielung einer innigen Mischung des Reductionsmittels und des Eisenerzes bez. der Eisenverbindung erforderlich sind.

Zur quantitativen Bestimmung des Wismuths wird von W. Muthmann und F. Mawrow (Z. anorg. 13, 209) die nicht zu stark saure Lösung des Wismuthsalzes mit unterphosphoriger Säure im Überschuss

versetzt und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit völlig klar geworden ist, und ein weiterer Zusatz des zum Sieden erhitzten Reagenzes keine Färbung mehr hervorruft. Das Metall scheidet sich in Form einer röhlich-grauen, schwammigen Masse ab, welche sich leicht filtriren und auswaschen lässt. Man sammelt auf einem gewogenen Filter oder im Goochtiegel, wäscht mit siedendem Wasser und absolutem Alkohol und trocknet bei 105°. Die ursprüngliche Lösung nimmt man am besten ziemlich concentrirt und setzt gleich einige Cubikcentimeter unterphosphorige Säure hinzu.

**Löslichkeit von Blei und Wismuth in Zink.** Mischt man nach W. Spring und L. Romanoff (Z. anorg. 13, 29) geschmolzene Metalle, so beobachtet man, dass einige davon in jedem Verhältniss mischbar sind, eine Scheidung nach dem spec. G. erfolgt erst während des Erkaltens. Andere Metalle, wie Blei und Zink, trennen sich, sobald man aufhört, die geschmolzene Mischung zu rühren. Mit steigender Temperatur nimmt jedoch das Mischungsvermögen zu; während z. B. bei einer Mischung von Blei und Zink bei 475° die untere Schicht 91 Proc. Blei und nur 9 Proc. Zink, die obere 2 Proc. Blei und 98 Proc. Zink enthält, ist bei 900° die gegenseitige Durchdringung eine viel vollkommenere, indem bei dieser Temperatur die untere Schicht 59 Proc. Blei und 41 Proc. Zink, die obere 25,5 Proc. Blei und 74,5 Proc. Zink enthält. Es gibt für alle Metalle eine Temperatur, oberhalb deren die Mischung in jedem Verhältniss erfolgen kann und unbeschränkt fort dauert.

Zur Bestimmung des Cadmiums fallen Ph. E. Browning und L. C. Jones (Z. anorg. 13, 110) das Cadmium durch eine 10 proc. Kaliumcarbonatlösung, welche sie langsam unter beständigem Umrühren zufügen, bis kein Niederschlag mehr entsteht, kochen das ausgefällte Carbonat 15 Minuten lang, wodurch es krystallinisch wird, filtrieren auf einer Lage von vorher erhitztem Asbest, wodurch sie jede Reduction vermeiden, waschen sorgfältig aus, trocknen und erhitzen bei Rothglut bis zu constantem Gewicht.

Zur Verarbeitung geschwefelter Erze mischt man nach M. Body (D.R.P. No. 89779) das zerkleinerte und gesiebte Erz mit einer passenden Menge des Sulfats, Nitrats, Carbonats oder Hydrats der Alkalien oder alkalischen Erden und mit Kohle, um

zunächst in der Masse ein Polysulfuret zu bilden. Diese Masse bringt man in einen Ofen, setzt sie einer passenden Temperatur aus und wirft sie dann in Wasser. Nachdem die Flüssigkeit genügend umgerührt und darauf zur Ruhe gekommen ist, haben sich in derselben zwei Schichten gebildet: eine obere, bestehend aus den gelösten Sulfosalzen, und eine untere dichtere, bestehend aus einer grossen Menge tauben Materials und einem magnetischen Niederschlag. Die obere Schicht enthält den grössten Theil der Metalle. Man decantirt dieselbe und leitet in die Lösung einen Luftstrom, welcher mit der aus dem Ofen entströmenden Schwefelsäure gemischt ist. Es entsteht ein Niederschlag von einfach Schwefeleisen, welcher alle Schwefelmetalle ausser Schwefelantimon und Schwefelarsen enthält. Letztere sucht man durch leichte Zusätze von Kalk in Lösung zu behalten.

Durch eine neue Decantation oder Filtration scheidet man die Arsengruppe von den anderen Metallen, welche sich in dem im Gegensatz zu der anfänglich verwendeten Masse sehr verminderten Volumen des Schlammes in concentrirtem Zustande befinden. Dieser Schlamm, der fast alles Gold und Silber enthält, kann in bekannter Weise durch Verbleitung und Kupellation weiter behandelt werden, um die Edelmetalle zu erhalten. Arsen und Antimon, welche in der basischen abgegossenen Flüssigkeit vollständig gelöst sind, scheiden sich bei längerem Stehenbleiben von selbst aus. Man kann diese Ausscheidung auch durch Einführung von Säuredämpfen beschleunigen. Der magnetische Satz kann Gold nur in geringer Menge mitführen, jedoch genug, um das zu gewinnende Gold zu entfernen. Zur Entfernung dieser letzten Spuren wendet man Chlor, Cyanür oder Brom nach einer der bekannten Methoden an.

Zur Extraction von Edelmetallen aus ihren Erzen wird nach J. Hood (D.R.P. No. 89 818) das Erz mit einer Lösung behandelt, welche neben einem Cyanalkali ein Salz oder eine Verbindung eines minder edlen Metalles enthält, welches minder edle Metall durch das edle Metall aus seiner Verbindung verdrängt und ausgefällt wird, während das edle Metall in Lösung geht.

Aufschliessung von Bleierzen (Bleiglanz, Anglesit, Cerussit u. s. w.) behufs Gewinnung von Bleiverbindungen geschieht nach A. G. Fell (D.R.P. No. 88 918) dadurch, dass man die Erze mit einer Schwefelsäure enthaltenden Säure, im Besonderen Salzsäure,

behandelt, worauf der im Wesentlichen aus Bleisulfat bestehende Rückstand in bekannter Weise auf Bleicarbonat u. s. w. verarbeitet und die vom Bleisulfat abgelassene Flüssigkeit nach Ergänzung des Säuregehaltes wieder zum Aufschliessen neuer Mengen Bleierz benutzt werden kann.

Zur Darstellung von Kalium und Natrium empfiehlt J. A. Kendall (D.R.P. No. 88 956) die im Pat. 87 780 beschriebene Retorte, welche mit einem äusseren Behälter umgeben ist; in den Zwischenraum zwischen beiden wird Wasserstoffgas, bez. Wassergas, eingeleitet. Die innere Retorte A (Fig. 17) besteht aus Nickel oder Kobalt und die äussere aus feuerbeständigem Thon oder aus

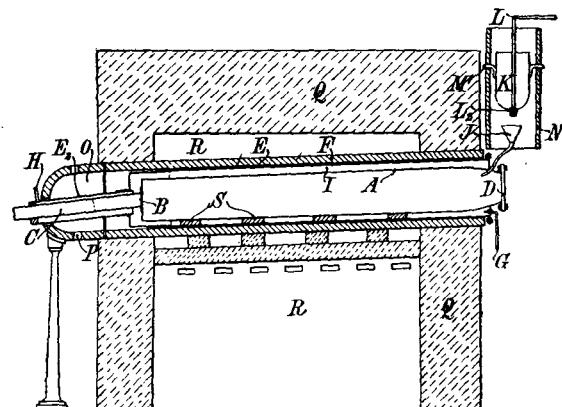


Fig. 17.

Nickel, Kobalt oder aus schwer schmelzbarem Eisen, welche beiden letzteren Metalle mit einer Schicht feuerbeständigem Thon bekleidet sind. Die Gegenwart des Wasserstoffes verhindert, dass das Metall der inneren Retorte durch das Gemenge des Alkalies und der Kohle angegriffen wird. Die innere Retorte ist mit einem Abzugsrohr für die entweichenden Kalium- oder Natriumdämpfe und die bei der Reaction entstehenden Gase versehen. Dieses Rohr kann aus Kobalt oder Nickel oder theilweise aus Eisen bestehen. Wenn eine Mischung von geeigneter Kohle, wie Holzkohle, mit dem betreffenden kohlensauren Salz in die Retorte eingetragen, das Gas in den Zwischenraum eingeleitet und der Apparat auf die Temperatur erhitzt ist, bei welcher das Alkali durch die Kohle erhitzt wird, beginnen sich die Kalium- oder Natriumdämpfe zu entwickeln, welche durch das erwähnte Rohr abgeführt und in einer Vorlage verdichtet werden. Es kann auch das innere Gefäß mit Kohle beschickt und auf der erforderlichen hohen Temperatur gehalten werden, während die kohlensauren Salze oder die Hydrate von Kalium und Natrium allmählich

in geschmolzenem Zustande mit Hilfe eines aus Platin oder anderem geeigneten Material hergestellten Trichters zugeführt werden.

Der Theil *C* des Rohres kann aus Eisen und der Theil *B* aus Nickel hergestellt werden; *D* ist ein Verschlussdeckel für die Einführungsoffnung der Kohle, *E* der äussere Mantel, der einen das Rohr *B C* umgebenden Fortsatz besitzt, *F* ein Cylinder aus feuerbeständigem Thon, der den äusseren Mantel *E* umgibt, *G* ein kleines Rohr, durch welches Wasserstoff oder ein dasselbe ersetzendes Gasgemisch in den Zwischenraum *I* zwischen den Gefässen eingeleitet wird. *H* ist ein Auslass für überschüssiges Gas, *J* ein Trichter mit Rohr aus Platin, durch welchen das flüssige Alkali in die Retorte aus dem Platinkegel *K* eingelassen wird. Der Zufluss des flüssigen Alkalies wird durch eine Stange *L* mit Stopfen *L<sub>2</sub>* geregelt. Der Kessel *K* hängt mit Zapfen *M* in den Löchern eines Cylinders *N* aus feuerfestem Thon, der in geeigneter Weise, z. B. mit Klammern, an dem Ofen befestigt ist. Gasbrenner oder andere geeignete Heizapparate sind vorgesehen, um den Kessel *K* auf Rothglut zu halten, sodass das Kali flüssig bleibt. *O* ist eine Kammer aus feuerfesten Ziegeln, welche in geeigneter Weise, z. B. durch einen in das Loch *P* eingeführten Gasbrenner, auf eine hohe Temperatur gebracht werden kann. *Q* sind die Umfassungswände des Ofens und *R* ist das Innere desselben, *S* sind Stützen für die Retorte *A*, die aus Magnesia hergestellt werden können. Es ist vortheilhaft, die Aussenseite des Fortsatzes *E<sub>2</sub>* mit einer dünnen Schicht Platin zu überziehen, um denselben gegen die Einwirkung der Flamme in der Kammer *O* zu schützen, oder das Rohr *E<sub>2</sub>* ganz aus Platin herzustellen.

### Unorganische Stoffe.

**Alte und junge Soole.** Nach A. Aigner (Österr. Bergh. 1896, 498) erhöht die Ablagerung der Soole die Dichte. Es ist ein Grundsatz der seit Jahrhunderten bestehenden Organisation des österreichischen Salzbergbaues, dass die in den Wehren der höheren Etagen erzeugten Soolen in tiefer liegende Wehren (Einschlag-Wehren) abgezogen, aufgespeichert und daselbst geklärt werden. Eine Wehre, aus welcher eben die Soolen behufs ihrer chemischen Untersuchung während längerer Zeiträume entnommen wurden, ist die schon lange unbekannte und nurmehr für die Aufspeicherung von Soolen einer höheren Etage (Moosberg) in einem tieferen Horizonte (Steinberg) dienende Wehre, die sogenannte Eustach Her-

risch-Wehre des Ausseer Salzberges. Diese Wehre wurde i. J. 1766 angelegt, bis 1859 auf intermittirende und continuirliche Weise verlaugt, und betrug der verlaugte Raum 94 821 cbm. 1863 von einer etwa 4 Jahre alten Soole und 1896 von einer 24 Jahre alten Soole ausgeführte Analysen ergaben:

	1863	1896
Schwefelsäure . . . . .	2,13	1,655
Chlor . . . . .	15,00	15,257
Kalk . . . . .	0,08	0,040
Magnesia . . . . .	0,37	0,519
Natron . . . . .	13,00	13,106
Kali . . . . .	0,61	0,985
Dichte . . . . .	1,2203	1,2240

„Es wirkt nach praktischer Erfahrung ein Zusatz dieser abgelagerten Soole zur jungen Soole in Aussee entschieden auf die höhere Dichte des Füderlsalzes, welches eben im Handel so sehr begehrt wird, während im Gegensatze hierzu die schottrigen porösen Producte aus junger Soole den Transport weniger vertragen und sich durch ein geringeres Mittelgewicht per Sud zu erkennen geben.“ (Sollte sich das nicht durch chemische Betriebsaufsicht vermeiden lassen?)

**Assimilirbarkeit der Phosphorsäure in Ackererden.** Nach Versuchen von Ullmann und Braun<sup>1)</sup> zeigt die Phosphorsäure in verschiedenen Ackerböden eine Citratlöslichkeit von 18 bis 100 Proc. Zur Aufklärung dieses Verhaltens wurde in den Erden auch der Gehalt an Eisenoxyd und Thonerde, sowie auch noch der Kalkgehalt bestimmt und die Resultate, bezogen auf 100 Th. Gesammtphosphorsäure, in ein Koordinatensystem eingetragen. Die so erhaltenen Curven stellen dann den Zusammenhang zwischen Citratlöslichkeit der Phosphorsäure einerseits und dem Gehalt an Sesquioxiden, bez. Kalk andererseits dar. Die Phosphorsäurecurve zeigt, dass die Löslichkeit der Phosphorsäure im Ackerboden mit zunehmendem Gehalt an Eisenoxyd und Thonerde abnimmt; diese Curve gibt aber nur ein ungefähres Bild von diesen Beziehungen und lässt daher kein abschliessendes Urtheil zu. Ein noch weniger anschaulicheres Bild gibt die Curve zwischen dem Gehalt an Kalk und der Citratlöslichkeit der Phosphorsäure in Erden, sodass daraus gar keine Schlüsse gezogen werden können. Aus den Untersuchungen geht daher hervor, dass entweder die Bestimmung der Citratlöslichkeit der Phosphorsäure kein Mittel in die Hand gibt, die von den Pflanzen assimilirbare

<sup>1)</sup> Mittheilungen aus dem agriculturchemischen Laboratorium Hamburg-Eimsbüttel, 1896, Heft I.

Menge Phosphorsäure zu ermitteln, oder aber, dass diese Assimilirbarkeit nicht nur von dem Gehalt der Erden an Eisenoxyd und Thonerde, bez. an Kalk abhängig ist, sodass noch andere, vor der Hand nicht berücksichtigte Umstände dabei eine Rolle spielen.

**Fluorgehalt von Phosphaten.** Ullmann und Braun (a. a. O.) verwendeten zur Bestimmung des Fluors das Verfahren von Fresenius, nach welchem die Probe bei Gegenwart von Kieselsäure mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt wird (vgl. d. Z. 1890, 615). Von den Rohphosphaten mineralischen Ursprungs wurden 2 bis 3 g in einer kleinen Platinschale mit 25 cc 20 proc. Essigsäure bei Wasserbadtemperatur behandelt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit heissem Wasser aufgenommen, filtrirt und mit heissem Wasser nachgewaschen. Filter mit Rückstand wurden in die Platinschale zurückgebracht und bis zur völligen Veraschung des Filters gegläut. Die so vorbereitete Probe wurde mit 10 g frisch ausgeglühtem Quarzpulver innig gemischt, diese Mischung in den trocknen Aufschliessungskolben gebracht, mit 40 cc reiner conc. Schwefelsäure versetzt und sofort in den Apparat eingeschaltet, nachdem die einzelnen Theile (Glasröhren, U-Röhrchen u. s. w.) vorher sorgfältig getrocknet und zusammengesetzt waren (vgl. Chem. Ind. 1896, 183).

Die abgewogene Menge Superphosphat wurde in einer Porzellanschale von etwa 200 cc Inhalt mit etwas Wasser zu einem Brei angerührt und dann Kalkmilch solange hinzugegeben, bis die ganze dickflüssige Masse stark alkalisch reagierte. Dann wurde auf dem Wasserbade völlig zur Trockne verdampft und der trockne Rückstand mit soviel Essigsäure versetzt, dass dieselbe im Überschuss vorhanden war, und nun weiter wie bei den Rohphosphaten behandelt.

Die schliesslich in einer Platinschale mit dem Filter veraschte und gegläutete Substanz wurde dann in einer kleinen Reibschale zerkleinert und mit Quarzpulver vermischt. Von den Superphosphaten wurden je nach Gehalt 5 bis 10 g zur Analyse in Arbeit genommen. Da man durch diese beiden Bestimmungen einerseits den Gehalt an Gesammtfluor, andererseits den au gebundenem Fluor ermittelt hat, so hat man in der Differenz dieser beiden Werthe diejenige Menge Fluor, welche in flüchtigen Verbindungen (Fluorwasserstoff) im Superphosphat vorhanden ist.

Man könnte glauben, dass die Bestimmung des gebundenen Fluors einfacher in

der Weise ausgeführt werden könnte, dass man das Superphosphat glüht und direct mit Quarzpulver gemischt der Analyse unterwirft. Es wurde aber gefunden, dass man so viel weniger Fluor erhält, als durch vorheriges Behandeln mit Essigsäure. Auf letztere Weise erhielt man bei einem Superphosphat 0,28 Proc. Fluor, dagegen durch sofortiges Glühen nur 0,08 Proc. Fluor. Dies ist erklärlich, denn der immerhin nicht unerhebliche Gehalt des Superphosphates an freier Säure wird beim Glühen das etwa noch vorhandene Fluorcalcium grössttentheils zersetzen, so dass dies ursprünglich noch gebundene Fluor ebenfalls als flüchtige Verbindung entweicht.

Im Folgenden sind die Analysen einer Reihe der in der heutigen Superphosphatfabrikation am häufigsten zur Anwendung gelangenden Phosphate und deren Aufschliessungsproducte aufgeführt:

Algier-Phosphat (1): 6,97 Proc. Fluor.

Belgisches Phosphat (2): 5,55 Proc. Fluor.

Florida-Phosphat (3): 5,54 Proc. Fluor.

Florida-Phosphat (B): 5,68 Proc. Fluor.

Florida-Superphosphat (Laboratoriums - Aufschluss)

(aus B): 1,33 Proc. Fluor.

Curaçao-Phosphat (4): 2,85 Proc. Fluor.

Curaçao-Superphosphat (Laboratoriums - Aufschluss)

(aus 4): 0,77 Proc. Fluor.

Clipperton-Phosphat (5): 1,87 Proc. Fluor.

Clipperton - Superphosphat (Laboratoriums - Aufschluss) (aus 5): 0,55 Proc. Fluor.

Malden-Guano I: 3,25 Proc. Fluor.

Malden-Guano II: 3,17 Proc. Fluor.

Aus dem Vergleich des Fluorgehaltes der Superphosphate mit dem ihrer entsprechenden Rohphosphate erkennt man, dass der erstere etwa den vierten Theil des letzteren beträgt. Wenn man nun annimmt, dass beim Aufschliessen der Phosphate aus 1 Th. Phosphat rund 2 Th. Superphosphat entstehen, so müssten diese Superphosphate halb so viel Fluor enthalten als die Rohphosphate, wenn nichts in die Luft entwiche; da nun aber nur der vierte Theil von dem Fluorgehalte der Phosphate in ihnen enthalten ist, so folgt, dass ungefähr die Hälfte des in dem Rohphosphat enthaltenen Fluors bei dem Aufschliessungsprocesse in Form von flüchtigen Verbindungen in die Luft gejagt bez. in den Absorptionsvorrichtungen aufgesangen wird, während die andere Hälfte in dem Superphosphat verbleibt. Bei Knochen, Knochenmehlen, Knochenkohle und den echten Guanos ist es nötig, die organischen Stoffe zu zerstören. Es wurden daher je 10 g der Probe in einer Platinschale verascht, alsdann mit Essigsäure auf dem Wasserbade behandelt und weiter wie vorher zur Analyse vorbereitet. Die so er-

haltenen Werthe stimmen jedoch meistentheils durchaus nicht mit den auf qualitativem Wege ermittelten Resultaten überein, sodass die gefundenen Zahlen, z. B. 1,1 Proc. Fluor für Knochenkohle nicht sicher sind.

**Analyse von Persulfaten.** F. Ulzer (M. Wien 1896, 310) erhielt bei Bestimmung des wirksamen Sauerstoffes in Ammoniumpersulfat sehr gute Resultate durch Erhitzen einer Lösung von etwa 0,3 g der Probe mit einem Überschuss von Eisendoppelsalzlösung (1 bis 1,5 g Doppelsalzlösung enthaltend) und verdünnter Schwefelsäure im Kohlensäurestrom oder unter Verwendung eines Bunsen'schen Ventiles durch etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde hindurch und Rücktitrirtung des Eisendoppelsalzüberschusses mit Chamäleonlösung. Eine Probe ergab so einen Gehalt von 45,61 Proc. Ammoniumpersulfat, entsprechend 3,20 Proc. wirksamem Sauerstoff. Zur Ermittlung der Gesammtschwefelsäure wurde die möglichst concentrirte Lösung einer gewogenen Menge der Probe erst mit Salzsäure einige Zeit zur möglichsten Zerstörung der Perschwefelsäure erwärmt, dann mit Wasser stark verdünnt und mit Chlorbaryumlösung die Schwefelsäure gefällt. Die Probe enthielt 70,01 Proc. Gesammtschwefelsäure. Der ermittelte Ammoniakgehalt betrug 14,01 Proc. und der feuerbeständige Rückstand 0,61 Proc. In der wässerigen Lösung des Salzes, welche sehr stark sauer reagirt, waren bei Gegenwart von Methylorange 18,93 Proc. Schwefelsäure mit titrirtem Alkali abtitrbar. Die Zusammensetzung der Probe ist demnach die folgende:

45,61	Proc. Ammoniumpersulfat,
48,77	Ammoniumhydrosulfat,
0,61	feuerbeständiger Rückstand und
5,01	Wasser.

**Bedeutung der Arrhenius'schen Theorie der Ionenspaltung für die analytische Chemie.** Wenn man nach F. W. Küster (Z. Elektr. 3, 234) die umfangreiche und sich noch von Tage zu Tage mehrende Literatur der analytischen Chemie durchmustert, so setzt sich diese ganze Literatur bis in die Gegenwart hinein wesentlich nur zusammen aus der Aufzählung endloser Reihen von experimentellen Einzelbeobachtungen und von sorgfältig ausprobierten Vorschriften für die Herbeiführung bestimmter Reactionen. Ganz im Gegensatz zu anderen Theilen unserer Wissenschaft gibt sich ein Bestreben, das Gebiet theoretisch zu bearbeiten, überhaupt nicht zu erkennen, die wissenschaftlichen Entwicklungen machen auch in den besten Lehrbüchern schon bei der Aufstellung von

Formelgleichungen Halt, nach welchen die Reactionen verlaufen sollen. Hieraus geht hervor, dass die analytische Chemie trotz ihrer grossen praktischen Errungenschaften und Leistungen als Wissenschaft auf einer ziemlich tiefen Stufe der Entwicklung stehen geblieben ist. Die Theorie der Lösungen und das nach Jahrzehnte langer Missachtung zur vollen Anerkennung gelangte Massenwirkungsgesetz ermöglichen die Entwicklung der Gleichgewichtszustände in Lösungen; das Wesen der Salzlösungen und der Reactionen zwischen Salzen wurde erkannt, und hiermit waren die Grundlagen zur Ausbildung einer Theorie der analytischen Reactionen gegeben. Überall da, wo eine Salzlösung eine bestimmte Reaction zeigt, muss ein bestimmtes, durch die Reaction charakterisiertes Ion vorhanden sein, und überall da, wo diese Reaction ausbleibt, muss das fragliche Ion fehlen oder doch wenigstens nur in einer analytisch nicht mehr nachweisbaren Concentration auftreten.

**Kritische Studien zur volumetrischen Bestimmung von carbonathaltigen Alkalilaugen und von Alkalicarbonaten, sowie über das Verhalten von Phenolphthalein und Methylorange als Indicatoren.** Nach F. W. Küster (Z. anorg. 13, 127) liefert von den verschiedenen Methoden, welche für die titrimetrische Bestimmung gemischter Lösungen von Alkalhydraten und Alkalicarbonaten vorgeschlagen worden sind, nur die Baryumchloridmethode in der von Cl. Winkler empfohlenen Ausführung (direkte Titration der Lösung sammt Niederschlag mit Phenolphthalein als Indicator) mit Sicherheit richtige Resultate für das Alkalihydrat. Das Gesamtalkali kann durch Titration mit Methylorange richtig bestimmt werden.

Dasselbe Verfahren ist, mit den erforderlichen Abänderungen, bei der Gehaltsbestimmung von Bicarbonaten einzuschlagen. Methylorange wird auch durch Kohlensäure stark verfärbt. Es ist deshalb bei der Titration carbonathaltiger Alkalilaugen mit Methylorange als Indicator stets bis zu einer gewissen Normalfärbung zu titriren, welche durch eine gleich concentrirte, wässrige, mit Kohlendioxyd gesättigte Lösung des Farbstoffes definit ist. Phenolphthalein wird auch durch wässrige Lösungen von Alkalicarbonat gefärbt, wenn diese Lösungen verdünnt sind. Die Färbung wird geschwächt durch die Gegenwart von Natriumsalzen starker Säuren und durch Kohlensäure, verschwindet aber erst durch grössere Mengen

freier Kohlensäure vollständig. Dieser Indicator ist deshalb für die genaue titrimetrische Bestimmung carbonathaltiger Alkalilaugen unbrauchbar.

Trennung und Nachweis von Kalium und Natrium. Nach D. A. Kreider und J. E. Breckenridge (Z. anorg. 13, 161) gibt der Umstand, dass das Kaliumperchlorat völlig unlöslich in 97 proc. Alkohol ist, während das Natriumsalz in demselben sich leicht löst, ein einfaches Mittel zur Trennung beider und zum Nachweis des Kaliums. Nach dem Abfiltriren von dem Kaliumsalz lässt sich das Natrium leicht in das Chlorid oder Sulfat überführen und als solches nachweisen. Die Bestimmung des Kaliums nach dieser Methode ist sehr genau. Zur Überführung des Natriumperchlorats in Natriumchlorid wendet man am besten gasförmige Salzsäure an. Die Methode kann zur quantitativen Bestimmung des Natriums dienen.

Zündschnur, welche die Zündung ohne Feuererscheinung fortpflanzt. Nach M. Wagner (D.R.P. No. 90 125 und 90 126) wird zum Tränken des Faserstoffs, woraus der Zündfaden besteht, ein Sauerstoff abgebendes Salz (Chlorat, Chromat, Manganat, Hypermanganat) neben einem trocknenden Öl und einem Salz mit hohem Krystallwassergehalt benutzt. Ferner hat sich als vortheilhaft gezeigt, nicht gewöhnliche Faserstoffe, wie Baumwolle, Jute und dergl., anzuwenden, sondern dieselben entweder mit Nitrocellulose zu vermischen oder überhaupt nur Nitrocellulose zu verwenden.

### Organische Verbindungen.

Digitoxin. Nach H. Kiliani (Arch. Pharm. 234, 481) ist  $\alpha$ - und  $\beta$ -Digitoxin nicht verschieden. Lässt man für Digitoxigenin die Formel  $C_{22}H_{32}O_4$  und für Digitoxose  $C_9H_{18}O_6$  gelten, so ergibt sich für das Digitoxin die Formel  $C_{31}H_{50}O_{10}$ .

Corydalis alkaloide bespricht E. Schmidt (Arch. Pharm. 234, 489). H. Ziegenbein (das. S. 492) untersuchte die Alkaloide von Corydalis cava, besonders Corydalin,  $C_{22}H_{27}NO_4$  und Bulbocapnin,  $C_{19}H_{19}NO_4$ .

Zur Darstellung aromatischer Hydroxylaminverbindungen reducirt man nach Kalle & C. (D.R.P. No. 89 978) die Nitroverbindungen mittels Zinkstaubes in der Kälte bei Gegenwart von Ammoniakalzen.

Drehungsvermögen des Atropins untersuchte J. Gadamer (Arch. Pharm. 234, 543). Darnach hat weder die freie Base noch ein Salz optische Aktivität.

Zanzibar-Copal untersuchte Stephan (Arch. Pharm. 234, 552). Der Copal enthielt:

Trachyolsäure $C_{56}H_{88}O_8$	80	Proc.
Iso-Trachyolsäure	4	
Resene ( $\alpha$ - und $\beta$ -Copal-Resen)	6	
Verunreinigungen	0,42	
Asche	0,12	

Bitterstoff und ätherisches Öl, welche nicht quantitativ bestimmt wurden, sowie Verluste betrugen zusammen 9,46 Proc.

Entdeckung gefälschter Moschusbeutel gelingt nach Wolff (Pharm. Centr. 1896, 827) mittels der Röntgenstrahlen.

Zur Darstellung eines Condensationsproductes von Codein mit Formaldehyd, welches für medicinische Zwecke verwendet werden soll, werden nach Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 89 963) 3 Th. Codein mit gleicher Menge concentrirter Salzsäure und 0,2 Th. 40 proc. Formaldehyd in zehnfacher Menge Wasser gelöst und 5 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die blau fluorescirende Lösung wird kalt mit Soda gefällt, der entstehende schleimige Niederschlag filtrirt und mit Wasser gewaschen; er erhärtet firnissartig. Das salzaure Dicodeydmethan schmilzt bei  $140^{\circ}$  unter Aufschäumen. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich; die Lösung reagirt neutral. Durch Eisenchlorid wird die wässerige Lösung nicht verändert. Quecksilberchlorid ruft einen weissen, flockigen Niederschlag hervor, Platinchlorid einen hellgelben. Übergiesst man die Substanz mit eisenoxydhalätigem Schwefelsäure, so erhält man eine blau-violette Lösung.

Gewinnung von Pauuin. Nach E. Merck (D.R.P. No. 90 068) die Pauconüsse sind die Früchte der im Congogebiet einheimischen Pentaclethra macrophylla und enthalten ein Alkaloid, Pauuin genannt; es bildet gelbe Blättchen vom Zersetzungsschmelzpunkt  $126^{\circ}$ , die in Äther und Chloroform nicht löslich sind, und lässt sich aus heissem Wasser umkristallisiren, wobei jedoch gleichzeitig Zersetzung unter Grünfärbung eintritt. Es wird von wässriger Natronlauge aufgenommen, färbt sich in alkalischer Lösung rasch nach einander braunroth, dunkelbraun u. s. w.

Die Nüsse werden mit Weingeist ausgezogen, der weingeistige Auszug abdestillirt,

zur Entfernung von Öl u. dgl. mit Petroläther behandelt und der Rückstand mit Wasser gelöst, wobei die erhaltene Lösung durch Filtrieren von den harzartigen Beimengungen befreit werden kann. Das Paucin wird aus seinen Lösungen dadurch leicht gewonnen, dass man die saure Lösung mit Alkali, alkalischer Erde, einem Carbonat, am besten aber mit Ammoniak genau neutralisiert und dann nur noch so viel Alkali zusetzt, als der vorhandenen Base entspricht. Sie scheidet sich alsdann in krystallinischem Zustand ab, in dem sie nach Absitzen von der Flüssigkeit getrennt werden kann. Die so erhaltene neue Base kann dann in das salzsäure Salz übergeführt und durch Umkrystallisiren u. s. w. in üblicher Weise gereinigt werden. Sie zeigte auf Grund der Elementaranalyse eine Zusammensetzung, die der Formel  $C_{27}H_{39}N_5O_5$  (wasserfrei gedacht) entsprechen würde.

Darstellung der wirksamen Substanz der Thyreoidea. Nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D.R.P. No. 89 695) kann die Isolirung der wirksamen Substanz der Thyreoidea oder Schilddrüse nicht nur, wie im Hauptpatent 86 072 (Z. 1896, 299) gezeigt wurde, durch Säuren oder Alkalien geschehen, sondern auch durch künstliche Verdauung mittels Magensaft. Hierbei bleibt nur ein grobflockiger Niederschlag ungelöst, welcher neben etwas Fett fast die ganze Menge der wirksamen Substanz enthält. Man zieht den Niederschlag zur Reinigung wiederholt mit warmem Alkohol von 90 Proc. aus, verdunstet die filtrirte Lösung und entfernt beigemengtes Fett durch Petroläther.

Nach dem ferneren Zusatzpat. 89 696) wird die zerkleinerte Schilddrüse der im Hauptpatent angegebenen Behandlung mit Säuren, Alkalien oder künstlichem Magensaft nur so lange unterworfen, bis der ungelöst bleibende Rückstand das Maximum des Jodgehaltes erreicht hat. Der wirksame Bestandtheil der Schilddrüse, das „Thyrein“, enthält nämlich (wie Professor Baumann in Freiburg gefunden hat), Jod in fester Bindung, und die Wirksamkeit des Präparates steht in geradem Verhältniss zum Jodgehalt; deshalb wirken auch z. B. die jodreichen Schilddrüsen vom Hammel besser als die vom Schweine.

Nach dem weiteren Zusatzpat. 89 697 werden die zerkleinerten Schilddrüsen zunächst so lange mit Wasser ausgekocht, als noch Jodverbindung in Lösung geht, und es wird dann diese Lösung mit Säuren, Alkalien oder künstlichem Magensaft gemäss dem Hauptpatent behandelt, z. B. 5 Stunden

mit 1 Proc. Schwefelsäure gekocht, wobei sich die wirksame Substanz abscheidet.

Zur Darstellung der den Blutdruck steigernden Substanz der Nebenniere extrahirt die Chemische Fabrik vorm. Heyden (D.R.P. No. 89 698) in Radebeul b. Dresden die Nebenniere mit Wasser oder Alkohol und scheidet aus dem eingegangten, das „Sphygmogenin“ enthaltenden Extract die es begleitenden werthlosen, den Blutdruck nicht steigernden Substanzen durch auf einander folgende Behandlung mit Wasser oder Alkohol und mit Aceton ab. Das neue pharmaceutische Product steigert den Blutdruck ausserordentlich stark und besitzt Vorzüge vor der bisher benutzten getrockneten Nebenniere.

### Farbstoffe.

Disazofarbstoffe erhält die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D.R.P. No. 90 010) mit Amidonaphthsulfosäuren.

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung blauer bis blauschwarzer Polyazofarbstoffe, darin bestehend, dass man diejenigen Diamidooverbindungen, welche durch Reduction mittels Schwefelalkalien aus nachbenannten Farbstoffen: p-Nitrodiazobenzol-azo- $\beta_1$ -Amido- $\alpha_4$ -naphtol- $\beta_3$ -monosulfosäure (Patent No. 55 024), p-Nitrodiazobenzol-azo- $\beta_1$ -Amido- $\alpha_4$ -naphtol- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure, p-Nitrodiazobenzol-azo- $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtol- $\alpha_2$ -monosulfosäure, p-Nitrodiazobenzolazo- $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtol- $\alpha_2\beta_1$ -disulfosäure (Patent No. 77 703) erhältlich sind, nach dem Diazotiren mit 1 Mol. m-Toluylendiamin oder  $\beta$ -Naphtol combinirt.

Sulfosäuren von Anthracenfarbstoffen der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D.R.P. No. 89 862).

*Patentanspruch:* Neuerung in dem Verfahren des Patentes No. 84 509, darin bestehend, dass man an Stelle der dort zur Sulfirung verwandten Producte des Patentes No. 86 150 hier die nach Patent No. 86 539 erhältlichen Producte, soweit sie nicht schon Sulfosäuren darstellen, mit sulfirenden Mitteln behandelt.

Darstellung von  $\alpha$ -Nitrochinizarin derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 90 041).

*Patentanspruch:* Neuerung in dem Verfahren des Patentes No. 81 245 (Zus. z. Pat. No. 79 768), darin bestehend, dass man an Stelle des Anthracinons hier das von Römer beschriebene sog. 1,4'-Dinitroanthrachinon in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Borsäure und salpetriger Säure oder deren Salzen erhitzt.

Blaue beizende Thiazinfarbstoffe derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 90 176).

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von blauen beizenfärbindenden Farbstoffen, darin bestehend, dass man  $\alpha_1$ -Nitroso- $\beta_1$ -naphtol,  $\beta_1$ -Nitroso- $\alpha_1$ -naphtol,  $\alpha_1$ -Amido- $\beta_1$ -naphtol,  $\beta_1$ -Amido- $\alpha_1$ -naphtol oder deren Sulfosäuren, Carbonsäuren oder Sulfocarbonsäuren, die Oxy- oder Amidosubstitutionsprodukte dieser Derivate

- a) bei Gegenwart von Natriumthiosulfat mit den Nitrosoverbindungen secundärer oder tertiärer aromatischer Amine oder deren Sulfosäuren,
- b) mit den aus Natriumthiosulfat und den Nitrosoverbindungen der secundären oder tertiären aromatischen Amine oder deren Sulfosäuren darstellbaren Amidoalkyl-p-phenylen diaminthiosulfosäuren

in Reaction bringt.

Braune substantive Polyazofarbstoffe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 89 911).

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Darstellung brauner directziehender Baumwollazofarbstoffe, charakterisiert durch das Schema

Diamin(tetraz.) + { 1. [Phenol + Diazoverbindung],  
2. Amidonaphtholsulfosäure,  
darin bestehend, dass man 1 Mol. Tetrazoverbindung mit 1 Mol. eines Phenolmonoazofarbstoffs zu einem Zwischenprodukte vereinigt und auf dieses dann weiter 1 Mol. einer Amidonaphtholsulfosäure einwirken lässt.

2. Als besondere Ausführungsformen des unter 1. geschützten Verfahrens folgende Combinationen:

Benzidin	+	{ [Phenol + diaz. $\alpha$ -Naphtylamin], Amidonaphtholdisulfosäure (Patent No. 53 023),
	+	{ [Phenol + diaz. Sulfanilsäure], Amidonaphtholsulfosäure G,
	+	{ [Phenol + diaz. Sulfanilsäure], Amidonaphtholdisulfosäure (Patent No. 53 023),
Tolidin	+	{ [Phenol + diaz. Sulfanilsäure], Amidonaphtholdisulfosäure G,
	+	{ [Phenol + diaz. Sulfanilsäure], Amidonaphtholsulfosäure (Patent No. 53 023),
Benzidin	+	{ [Phenol + diaz. Naphtionsäure], Amidonaphtholsulfosäure G,
	+	{ [Phenol + diaz. Naphtionsäure], Amidonaphtholdisulfosäure (Patent No. 53 023),
Tolidin	+	{ [Phenol + diaz. Naphtionsäure], Amidonaphtholsäure G.

Braungelbe Akridinfarbstoffe erhalten dieselben Farbwerke (D.R.P. No. 89 660) aus Diamidobenzophenon und m-Diaminen.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung braungelber Farbstoffe, darin bestehend, dass man unter Benutzung des durch Patent No. 82 989 geschützten Verfahrens Diamidobenzophenon oder dessen Diacetylverbindung mit m-Phenyldiamin oder m-Toluyldiamin auf höhere Temperatur erhitzt.

Farbstoffe der Pyroningruppe. Nach J. Biehringer (J. prakt. 54, 217) haben die Pyronine der Triphenylmethanreihe mit den Phtaleinen der Phenole und alkylirte Amidophenole den sauerstoffhaltigen Pyroning gemein. Der grüne Farbstoff des Bitter-

mandelölgrüns geht durch Schliessung des Pyroniringes in Roth über und zeigt nur eine starke gelbe Fluorescenz.

Verhalten der Chinonimidfarbstoffe gegen nascirendes Brom. Nach W. Vaubel (J. prakt. 54, 289) nimmt Phenosafranin 4 Atom Brom auf, Indazin 1 Atom, aber langsam, Rosindulin 1 Atom glatt, desgl. Rosindon und Methylenblau. — Derselbe (das. S. 292) bespricht die Configuration der Chinonimidfarbstoffe.

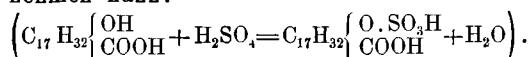
### Faserstoffe, Färberei.

Der Einfluss des Alizarinöls auf die Schattirungen der Lackfarben. Von Prof. A. Lidow. Folgende Untersuchung hat den Zweck, den Einfluss auf die Farbenabstufung zu erörtern, welchen eine Veränderung in der chemischen Zusammensetzung eines Beizmittels, wie Alizarinöl, ausübt.

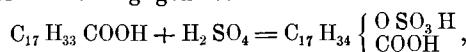
Wie bekannt, wird das Alizarinöl hauptsächlich aus Ricinusöl oder aus Oleinsäure hergestellt. Die ganze Operation besteht in wiederholter Bearbeitung des Fettes mit 20 bis 30 proc. Schwefelsäure, Waschung der sulfurirten Masse mit Wasser und Neutralisation derselben mit Ammoniak oder mit Natronlösung. Die Zusammensetzung des

Alizarinöls ist trotz der zahlreichen Untersuchungen noch bis jetzt nicht festgestellt, es unterliegt aber keinem Zweifel, dass die qualitative und quantitative Zusammensetzung sich wesentlich im Zusammenhang mit der Herstellungsweise wie mit den Eigenschaften des ursprünglichen Materials ändern. Gegenwärtig kann als sicher nachgewiesen angenommen werden, dass das aus Ricinusöl hergestellte Alizarinöl sich wesentlich von denjenigen Alizarinölen unterscheidet, welche aus anderen Fetten verfertigt werden. Dieser Unterschied ist hauptsächlich dadurch bedingt, dass die Ricinusoleinsäure, welche in Verbindung mit Glycerin den Hauptbestand-

theil des Ricinusöls darstellt, eine Oxysäure ist; es entsteht deshalb unter Wirkung von Schwefelsäure auf Ricinusöl in der Kälte eine esterähnliche Verbindung zweier Säuren, welche, analog der Ricinuseinsäure selbst, eine ungesättigte Verbindung darstellt und zur Sättigung noch zwei Haloidatome aufnehmen kann:



Unter Wirkung von Schwefelsäure auf Oleinsäure oder auf die Öle, deren Bestandtheil sie bildet, tritt, infolge der Abwesenheit einer Alkylgruppe, eine unmittelbare Vereinigung mit der Schwefelsäure ein, und es entsteht Oxystearinschwefelsäure, eine gesättigte Verbindung zweier Säuren, folgender Gleichung gemäss:



welche Säure natürlich, infolge des gesättigten Zustandes, keine Haloide aufzunehmen vermag.

Die darauf folgende Waschung der sulfurirten Masse mit Wasser zerspaltet die auf solche Weise mit Schwefelsäure erhaltene Verbindung und gibt den Anstoss zur Bildung einer grösseren Anzahl von Oxysäuren. Nach der Trennung des sauren abgesetzten Wassers bekommt man saure Alizarinöle, welche ein Gemisch gesättigter und ungesättigter Verbindungen, vorzugsweise sauren Charakters, darstellen. Der höhere oder niedere Grad der Ungesättigtheit dieses sauren Öls kann leicht nach dem altbekannten Verfahren von Hübl bestimmt werden.

Da die ungesättigten Verbindungen sich leicht mit Haloiden, sowie mit der Nitro-Nitrosogruppe vereinigen, so erscheint die Aufgabe von Interesse, Alizarinöle durch Sättigung der freien Affinität herzustellen und den Einfluss zu untersuchen, welchen solche wesentliche Änderung in der Zusammensetzung des Beizmittels auf die Farbenabstufungen ausübt.

Zwecks dieser Untersuchung wurde absichtlich Alizarinöl aus Ricinusöl hergestellt. 1 k guten Ricinusöls, mit einem kleinen Gehalt an Eiweissstoffen, wurde in der Kälte beim beständigen Mischen und Kühlen mit Eis mit 300 g Schwefelsäure von 65,5° B. zwei Stunden lang bearbeitet, wobei die Schwefelsäure in einem sehr dünnen Strahl zufloss. Die sulfurite Masse wurde 16 Stunden ruhig stehen gelassen, bis sie in Wasser in eine klare Flüssigkeit sich auflöste, und dann mit einem gleichen Gewicht Wasser gewaschen. Nach einem zehnstündigen Absetzen wurde die saure Flüssigkeit abge lassen, und die Masse wurde nochmals mit

einer 12 proc. Kochsalzlösung gewaschen, worauf man das Öl wiederum 2 Tage stehen liess.

Das auf solche Weise abgesetzte Öl enthielt 18,7 Proc. Wasser und löste sich leicht in Wasser auf, wobei die klare Flüssigkeit sich schnell zu trüben anfing, welche Trübung beim Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak wiederum verschwand. Die Jodzahl, welche den Grad der Ungesättigtheit dieses Öls zeigt, wurde als 45,7 berechnet. Bestimmte Gewichte auf solche Weise hergestellten sauren Alizarinöls wurden dann mit Jod, Chlor und der Nitro-Nitrosogruppe gesättigt.

Zum Sättigen mit Chlor wurden 100 g saures Öl in einen mit einer schenklichen gläsernen Gasableitungsröhre versehenen Kolben gebracht; durch diese Röhre leitete man einen langsamem Strahl Chlorgas durch, welches im Kipp'schen Apparat durch die Wirkung von Salzsäure auf Chlorkalkplatten gewonnen wurde. Das sich entwickelnde Gas wurde mit Wasser gewaschen und durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet. Beim Durchleiten des Gases wurde das Öl immer dicker, sodass zuletzt die Chlorblasen nicht durchgehen konnten; dann wurde die Masse in einem Kolben mit geschliffenem Ppropfen gebracht. Nach einer Woche bekam man einen geringen Wasserabsatz, welcher freie Salzsäure enthielt. Der Sättigungsgrad dieses chlorirten Öls wurde, wie oben, nach dem Hübl'schen Verfahren bestimmt und als 20,5 gleich gefunden. Da die Jodzahl, welche den Grad der Ungesättigtheit des ursprünglichen Öls charakterisiert, 45,6, und nach der Sättigung mit Chlor nur 20,5 betrug, so stellt die Differenz der zwei Zahlen  $45,6 - 20,5 = 25,1$  eine Jodzahl dar, welche dem Quantum des gebundenen Chlors äquivalent ist. Das Molekulargewicht von Jod beträgt 254, das von Chlor 71, und nach der Proportion:  $X : 25,1 = 71 : 254$  wird das Quantum des gebundenen Chlors in Prozent berechnet:

$$X = \frac{71 \cdot 25,1}{254} = 7 \text{ Proc.}$$

Zum Sättigen derselben Menge (100 g) sauren Alizarinöls mit Jod muss man infolge seiner schweren Flüchtigkeit, zu einem anderen Sättigungsverfahren Zuflucht nehmen. Zu diesem Zwecke wird das erwähnte Gewicht sauren Öls in einen Scheidetrichter mit 200 cc concentrirter, fast gesättigter Jodlösung in einer 10 proc. Jodkaliumlösung geschüttelt. Das Schütteln dauerte 2 Tage, und von Zeit zu Zeit wurde eine Probe von dem oben schwimmenden schwarzen Öle herausgeholt und seine Jodzahl bestimmt.

Genau denselben Sättigungsgrad wie mit Chlor zu erreichen, gelang jedoch nicht, aber jedenfalls wurde eine ziemliche Annäherung erreicht. Nach 2 Tagen wurde die Jodzahl des jodirten Öls 18,2 gefunden; folglich zeigt die Differenz der Jodzahlen  $45,6 - 18,2 = 27,4$  das Quantum des gebundenen Jods in Proc. dar. Da das Molekulargewicht des Jods 254 gleich ist, das des Chlors 71, so ergibt das Jodäquivalent von 27,4 Proc. folgende Proportion:  $X : 27,4 = 71 : 254$ , wonach  $X = \frac{27,4 \cdot 71}{254} = 7,6$  Proc.

Zum Sättigen des Öls mit der Nitro-Nitrosogruppe wurde dasselbe Gewicht sauren Öls in einen Kolben gebracht und ein Gasstrahl durch Zersetzung von Bleinitrat durchgeleitet. Im Gegensatz zur Wirkung von Chlor wurde das Öl beim Absorbiren der Stickoxyde immer flüssiger und färbte sich röthlich. Die Sättigung mit Oxyden geschah mit wiederholter Unterbrechung, und der Gasstrom wurde erst dann abgebrochen, als die Jodzahl des nitrirten Öls 18,2 gefunden wurde. Die Differenz der Jodzahlen des Öls vor der Absorption und nach derselben ist  $45,6 - 18,2 = 27,4$ , was beim Gewicht der Nitro-Nitrosogruppe = 76 folgende Proportion ergibt:

$$X : 27,4 = 76 : 254; X = \frac{76 \cdot 27,4}{254} = 8,2 \text{ Proc.}$$

Auf Chlor berechnet, beträgt der Sättigungsgrad ebenso wie bei der Jodirung 7,6.

Die Sättigungsgrade dieser drei Verbindungen sind somit annähernd gleich, was übrigens auch aus den Jodzahlen 20,5, 18,2 und 18,3 zu ersehen ist.

Um den Einfluss zu untersuchen, welchen die Änderung der Zusammensetzung des Alizarinöls auf die Farbenabstufung übt, bereitete man 10 proc. Lösungen dieser Öle in Wasser, welche mit Ammoniak bis zur vollständigen Klärung neutralisiert wurden. Bei der Neutralisierung der Lösung des jodirten Öls setzte sich am Boden des Gefäßes ein geringer schwarzer Niederschlag, wahrscheinlich Jodstickstoff, ab. Bestimmte Flächen weissen Baumwollgewebes ( $\frac{1}{4} \text{ m}$  breit und 1 m lang) wurden in auf solche Weise hergestellten Lösungen bei  $40^{\circ} 1/2$  Stunde lang eingeweicht, dann zwischen den Walzen einer Salzmashine ausgedreht und zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, sodann in einem Trockenraum bei 45 bis  $50^{\circ}$  getrocknet.

Ein Theil des auf solche Weise hergestellten eingefetteten Gewebes wurde bedruckt, der Rest wurde in einer mit Soda neutralisierten Alaunlösung von  $14^{\circ} \text{ B.}$  eingeweicht, wiederum getrocknet, sodann mit in Wasser suspendirter Kreide bei  $40^{\circ}$  behandelt,

sorgfältig gewogen und in noch feuchtem Zustande mit Alizarin, Eosin und löslichem Anilinblau gefärbt.

Nach der Färbung wurde das Gewebe mit Wasser gewaschen, dann mit Seife und einer Bleisalzlösung unter einem Drucke von  $\frac{1}{2} \text{ Atm.}$  bearbeitet, endlich wiederum mit Wasser gewaschen. Die Färbung mit Eosin und Anilinblau geschah in verdünnten Lösungen des Farbstoffes, wobei man die Pigmentlösung allmählich hinzufügte. Nach der Färbung wurden die Muster nur mit Wasser gewaschen.

Das jodirte Öl färbt das Gewebe dunkel. Dies hängt von der beigemengten Stärke ab, welche mit der Menge freiem Jod die bekannte Jodstärkefarbe gibt. Nach der Behandlung mit Kreide wird, wahrscheinlich unter dem Einfluss von Thonerdehydrat, die Jodstärkeverbindung zersetzt. Ausserdem ist auch der Unterschied in der Zusammensetzung des Öles auf dem Gewebe zu merken, und das mit nitrirtem Öl getränktes Gewebe hat eine gelbliche Schattirung. Chlor hat dieselbe Wirkung wie Jod, obwohl in viel schwächerem Grade. Bei der Bearbeitung mit Seife und Bleisalzlösungen haben alle Muster stark gelitten, die mit jodirtem Öl behandelten am wenigsten. Bei der Eosinfärbung ergab das nitrierte Öl die beste Schattirung.

Solche Änderungen der Farbenabstufung im Zusammenhang mit der Zusammensetzung des Öles, können als Nachweis dienen, dass das Alizarinöl beim Färben eine chemische Rolle spielt, d. h. es tritt mit den Farbstoffen und Oxyden in eine chemische Verbindung ein, indem es Lackfarben bildet. Wäre die Rolle des Öls eine rein physikalische, d. h. hätte es nur oberflächlich die Verbindung der Pigmente mit den Oxyden umhüllt und auf dem Gewebe denselben Effect hervorgerufen, wie bei den Ölfarben in der Malerei beobachtet wird, dann könnte kaum eine Änderung in der chemischen Zusammensetzung eine so wesentliche scharfe Änderung in der Farbenabstufung hervorrufen. (Aus dem Russischen von E. Davidson.)

### Neue Bücher.

R. Wischin: *Vademecum des Mineralöl-Chemikers* (Braunschweig, Fr. Vie weg und Sohn). Pr. geb. 5 M.

Verf. stellt eine grosse Anzahl von Tabellen und Untersuchungsverfahren zusammen, welche im Laboratorium der Mineralölfabriken von Nutzen sein können. Die Angaben sind nicht immer glücklich gewählt, z. B. S. 45 wird als Brennwerth für Steinkohle 7050 w, für magere Steinkohle