

unter würden sogar die behufs der Erhaltung  
genauerer Resultate eingeführten Complicirun-  
gen im Gegentheile grössere oder geringere  
Ungenauigkeiten in den Resultaten bedingen,  
oder wenigstens solche verursachen können.

# Über Denaturirung von Spiritus.

Heft II. der Zeitschrift von diesem Jahr bringt auf S. 69 und 70 eine Äusserung des Herrn Prof. Erdmann über Denaturirung von Spiritus und Salz. Zu der Denaturirung des Spiritus erlauben wir uns einige Erläuterungen und Berichtigungen zu geben.

Das Verfahren, mit Holzgeist allein eine Denaturirung des Spiritus vorzunehmen, ist bereits ein sehr altes. Anfang 1880 wurde es im Deutschen Reiche eingeführt. Am ersten October 1887 kamen dann die amtlichen Vorschriften zur Denaturirung mit dem allgemeinen Denaturirungsmittel, bestehend aus 4 Theilen Holzgeist und 1 Theil Pyridinbasen. Schon lange vorher war das Verfahren, mit Holzgeist allein zu denaturiren, durch A. W. Hofmann, welcher damals noch in London war, in England eingeführt, wo es auch heute noch unverändert besteht. —

Zur factischen Berichtigung muss dann Folgendes bemerkt werden. Auf 100 l absol. Alkohol kommen 2,5 l allgem. Denaturierungsmittel. Angenommen: 100 l absol. Alkohol kosten 24 Mark, 2,5 l allgem. Den.-M. (100 l zu 85 M.) 2,13 Mark.

Das allgemeine Denaturierungsmittel hat nun aber für die Anwendung mindestens denselben realen Werth, wie der Spiritus, weswegen der Betrag von  $2,5 \times 0,25 \text{ M.} = 0,60 \text{ M.}$  von 2,13 M. abzusetzen ist, verbleiben 1,53 M., welcher Betrag etwa 6 Proc. des Werthes entspricht und nicht 10 bis 15 Proc.. Man bedenke ferner, dass der

Spirituspreis schon häufig um viel mehr wie 10 bis 15 Proc. geschwankt hat, ohne dass deshalb der Verbrauch zurückgegangen wäre. Hauptsache ist, dass bei der Denaturirung des Spiritus von einem guten Secunda-Spirt ausgegangen wird. Es pflegen sonst stets die schlechten Eigenschaften des minderwerthigen Spiritus dem Denaturierungsmittel in die Schuhe geschoben zu werden.

Ein fernerer Irrthum ist dahin zu berichtigen: Die Denaturirung erfolgt nicht mit „rohem Allylalkohol“, sondern mit einem acetonreichen Holzgeist, der etwa 1 Proc. Allylalkohol enthält, und Pyridinbasen, wie schon oben bemerkt.

Bei der Anwendung von gutem Spiritus und bei richtiger Verwendung kann der Brennspritus keine unangenehmen Eigenschaften äussern. Es ist daher nicht einzusehen, weshalb daran die ganze Zukunft des „Spiritusglühlichtes“ scheitern soll.

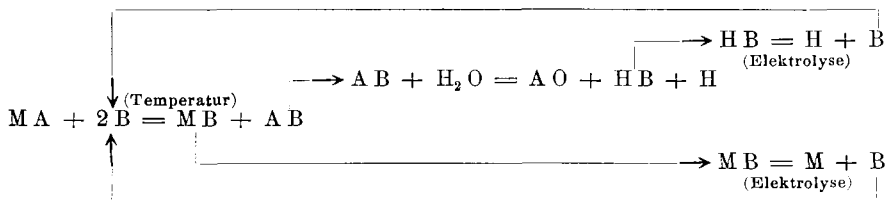
Es erscheint jedenfalls ganz unzulässig, Spiritus nur durch Färbung zu denaturiren, da dieselbe zu leicht zu beseitigen ist und auch in vielen Fällen kein Hinderniss für den directen Genuss bieten würde.

Hannover, 13. Febr. 1897.

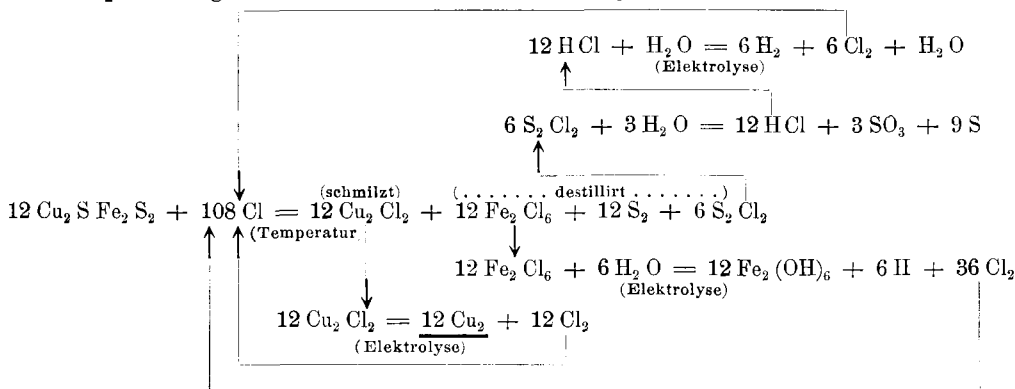
Hartmann &amp; Hauer.

## Elektrochemie.

Verfahren zur Metallgewinnung. A. Sinding-Larsen (D.R.P. No. 91 002) hat gefunden, dass, wenn z. B. Chlor unter Ausschluss der Luft über erhitzten Kupferkies ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ) geleitet wird, man durch Regelung der Temperatur die Bildung von reinem Kupferchlorid in der Retorte erreichen kann, während Eisenchlorid zusammen mit Schwefelverbindungen und sublimierendem Schwefel entweichen. Bei der Elektrolyse



Für Kupferkies gestaltet sich das Schema wie folgt:



von Kupferchlorid wird Chlor frei, und wenn das abdestillirende Eisenchlorid und die übrigen Chlorverbindungen in eine Vorlage geleitet werden, kann aus den so erhaltenen Flüssigkeiten das Chlor wieder gewonnen werden, derart, dass ein vollständiges Kreisverfahren durchgeführt wird. Der Verlauf des Verfahrens lässt sich durch vorstehendes allgemeines Schema veranschaulichen, in welchem M ein Metall, A ein Element der Sauerstoffgruppe oder Silicium, B ein Halogen bedeutet.

Wenn Rohstoffe behandelt werden, welche mehrere Metalle enthalten, werden die aus der Retorte austretenden gas- und dampfförmigen Chloride durch eine Reihe Vorlagen mit abnehmenden Temperaturen geleitet, sodass die verschiedenen Chloride, Chlorüre und Schwefel auch von besonderen Vorlagen dieser Reihe aufgenommen werden. Die Vorlagen können zweckmässig elektrisch erwärmt werden und mit automatischer Temperaturregelung und Entleerungsvorrichtung versehen werden.

### Hüttenwesen.

Aluminiumlegirung. Nach C. Berg (D.R.P. No. 90723) wird durch Zusatz von Kupfer, Eisen und Chrom eine Legirung des Aluminiums erzielt, welche die bekannten Aluminiumlegirungen namentlich an Härte, Festigkeit und Schmiedbarkeit übertrifft. Die Herstellung geschieht am zweckmässigsten so, dass man zunächst das Kupfer mit dem Aluminium zusammenschmilzt und dieser Aluminium-Kupferlegirung dann Ferro-Chrom von solcher Zusammensetzung und in solcher Menge zusetzt, als zur Erzielung des gewünschten Härte- und Festigkeitsgrades benöthigt ist. Verwendet man ein bereits hinreichend eisenhaltiges Aluminium, so wird der aus solchem Aluminium und Kupfer hergestellten Schmelze nur Chrom zugesetzt, bez. ein Ferro-Chrom von entsprechend geringerem Eisengehalt.

Zur Herstellung von Legirungen des Eisens mit Chrom, Wolfram, Molybdän u. dgl. wird nach The Electro-Metallurgical Comp. (D.R.P. No. 90746) der geschmolzenen Masse von Eisen oder Stahl eine genügende Menge Aluminium zugesetzt, wodurch fast vollständige Sauerstoffentziehung eintritt. Bei dieser Behandlungsweise ist es wichtig, die Masse nicht vollständig vom Sauerstoff zu befreien, da sonst freies Aluminium in dieselbe übergehen könnte, was die Entstehung einer aluminiumhaltigen Legirung bedingen würde. Hierauf

wird der geschmolzenen Masse, deren Sauerstoffgehalt durch das zugesetzte Aluminium fast vollständig entfernt worden ist, eine Menge Chrom zugesetzt, welche nach der gewünschten Legirung berechnet ist. Es wird ein weiterer kleiner Zuschlag des nämlichen Metalles zugesetzt, welcher dazu bestimmt ist, die geringe, noch vorhandene Oxydmenge zu entfernen.

Es wird eine sehr leicht flüssige Legirung erhalten, welche kein Aluminium enthält. Ein grösserer Verlust an Chrom kann hierbei nicht eintreten.

Was von dem Chrom gesagt wurde, bezieht sich selbstverständlich auch auf die verwandten Metalle, wie Wolfram, Molybdän u. s. w.

Entschwefelung von Flusseisen. F. Schotte (D.R.P. No. 90879) will schwefel- und phosphorhaltiges Roheisen zuvörderst in gewohnter Weise in der basisch gefütterten Birne von Kohlenstoff und Phosphor befreien und dann erst dem noch schwefelhaltigen Flusseisen den Schwefelgehalt entziehen. Dieses Verfahren benutzt das durch die Patente 74819 und 80340 bekannt gewordene Verfahren der Kohlenkalkziegelbildung, bildet aber dieses nur zur Kohlun verwendbare Verfahren zur Entschwefelung aus. Ferromangan, am besten hochmanganhaltiges, lässt sich leicht pulverisiren. Dieses Pulver wird mit Koks- oder Kohlenpulver innig gemischt. Das Gemisch wird wieder mit trockenem Pulver von Kalkhydrat innig gemischt. Das so erhaltene Gemisch wird mit nur so viel Wasser angerührt, um es gerade plastisch zu machen; dann wird es durch starke Pressung in Form von Ziegeln oder Kuchen gebracht; diese werden so stark getrocknet, als nur möglich ist, ohne dass der Zusammenhang verloren geht. Auf diese Ziegel, welche in die Giesspfanne oder in die Gussform gelegt werden, wird das entkohlte und entphosphorte Flusseisen gegossen, oder die wieder gemahlenen Ziegel werden als Pulver dem Flusseisenstromen zugeführt.

In der hohen Temperatur wird unter dem reducirenden Einfluss der Kohle das Doppelsulfid von Calcium und Mangan gebildet; gleichzeitig wirkt der überschüssige Kohlenstoff als Kohlunsmittel, das überschüssige Mangan als Desoxydationsmittel. Das gebildete Doppelsulfid steigt an die Oberfläche des Eisenbades und kann abgezogen oder abgegossen werden. Gleichzeitig mit der chemischen Wirkung findet durch den aus dem Kalkhydrate entweichenden Wasserdampf ein vollständiges Durchrühren

statt, wodurch nicht nur die vollkommene Entschwefelung begünstigt, sondern auch ein ganz homogenes Product erzielt wird.

Zum Aufschliessen von Bleiöfenschlacken, welche Zink, Mangan, Kupfer, Nickel o. dgl. enthalten, wird nach F. Dehn (D.R.P. No. 90 750) die zu verarbeitende Schlacke zunächst fein zermahlen und dann mit verdünnter heisser Salzsäure behandelt. Hierbei löst sich nur der kleinere Theil der zu gewinnenden Begleitmetalle, während der andere Theil unaufgeschlossen bleibt. Gleichzeitig wird bei dieser ersten Behandlung mit Säure Eisen aus kieselsauren Eisenverbindungen, vorzugsweise aus Ferrosilicaten herrührend, in Lösung gebracht und dadurch die Schlacke für den nun folgenden zweiten Process, welcher in einer Röstung des Gutes besteht, vorbereitet. Zur Ausführung der letzteren Operation wird der von der ersten Behandlung mit Salzsäure her verbleibende Rückstand zunächst von der Lösung getrennt und gut ausgewaschen, alsdann wird derselbe in einen Flammofen gebracht und in üblicher Weise abgeröstet. Nachdem dies geschehen, wird das Gut einer nochmaligen Behandlung mit Säure unterworfen, wodurch nunmehr infolge der vorbereitenden Wirkung der beiden vorhergegangenen Operationen auch die letzten Reste der werthvollen Begleitmetalle in Lösung gebracht werden. Für diesen letzteren Aufschluss kann sowohl Salzsäure wie auch Schwefelsäure verwendet werden. Die Lösung erfolgt leicht, selbst bei Anwendung ganz verdünnter Säuren und bei gewöhnlicher Temperatur, sie wird jedoch durch Anwendung höherer Wärmegrade noch wesentlich beschleunigt.

**Carbid des geglühten Stahls.** Versuche von F. Mylius, F. Förster und G. Schöne (Ber. deutsch. 1896, 2991) haben Folgendes ergeben:

1. Geglühter Schmelzstahl und geglühter Schmiedestahl enthalten neben metallischem Eisen das gleiche Eisencarbid; dasselbe bildet weissglänzende, bisweilen millimeterlange Nadeln und Blättchen; eine amorphe Modification, wie sie Arnold und Read gefunden haben, konnte nicht beobachtet werden.

2. Der ganze Kohlenstoffgehalt des Stahls kann in der Form eines bestimmten Carbids vorhanden sein.

3. Die Eisencarbidrückstände sind in verdünnten Säuren langsam löslich.

4. Die Ausbeute an „Eisencarbid“ richtet sich nach der Art und der Concentration der bei der Extraction verwendeten Säure; am grössten ist die Ausbeute bei Essigsäure, am geringsten bei

Salzsäure. Mit Stahl von 1,3 Proc. Kohlenstoff wurden z. B. folgende Werthe erhalten:

Säure	Ausbeute des Stahls an Carbid	Kohlenstoff- gehalt des Carbids
	Proc.	Proc.
4fach Normal-Salzsäure	5	6,42
2fach - -	8	6,50
1/2fach - -	15	6,49
4fach Normal-Schwefelsäure	12	6,71
1/2fach - -	17	6,64
Normal-Essigsäure	19 bis 20	6,30

5. Das Carbid des geglühten Stahls ist eine definite chemische Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{Fe}_3\text{C}$ , welche in der Stahlschmelze als solche vorhanden ist und während der Isolirung keine Veränderung erfährt.

6. Die chemische Individualität des Carbids wird bewiesen durch die fractionirte Lösung der Substanz, welche die Zusammensetzung derselben nicht ändert.

7. Das Carbid  $\text{Fe}_3\text{C}$  ist in warmer Salzsäure vollständig unter Gasentwicklung löslich; kohlige Rückstände rühren von Verunreinigungen her.

8. Die mit Salzsäure entwickelten Gase bestehen grösstentheils aus Wasserstoff; eine Analyse ergab z. B.

Wasserstoff	92,3 Proc.
Kohlenwasserstoffe	6,3 -
Stickstoff	1,4 -

Der dampfförmige Kohlenwasserstoff bestand aus Gliedern der Reihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  und hatte die ungefähre Dichte des Pentans.

9. Der im Eisencarbid enthaltene Kohlenstoff geht bei der Umsetzung mit Säure grösstentheils in flüssige Kohlenwasserstoffe über, welche noch der Untersuchung bedürfen; die Entstehung fester Stoffe hat eine nebensächliche Bedeutung und geschieht vielleicht unter Mitwirkung von Sauerstoff.

10. Von Wasser wird Eisencarbid bei Zimmertemperatur kaum merklich angegriffen; bei  $140^\circ$  entstehen brennbare Gase; der Angriff wird mit zunehmender Temperatur immer stärker, indem das Eisen in schwarze Oxyde und der Kohlenstoff in flüchtige Producte übergeht. Bei Rothglühhitze bestehen die gebildeten Gase aus Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure, enthalten aber kein Grubengas.

11. Trocknes Eisencarbid wird durch die Luft nicht merklich verändert; unter besonderen noch festzustellenden Umständen ist das Carbid aber pyrophorisch und verglüht zu rothem Eisenoxyd.

12. Feuchtes Eisencarbid wird durch freien Sauerstoff und andere Oxydationsmittel leicht oxydirt unter Bildung von Eisenoxydhydrat und braunen amorphen Substanzen, welche von Kohle wesentlich verschieden sind und wegen ihres Wasserstoff- und Sauerstoffgehaltes der organischen Chemie angehören. Sie entsprechen den schon früher von Bourgeois und Schützenberger, von Zabudsky, von Donath u. A. aus dem Eisen mit Kupferlösung oder Silberchlorid isolirten, unter der Bezeichnung Kohlehydrat beschriebenen Stoffen. Alle diese Substanzen, deren Einheitlichkeit noch frag-

lich ist, sind vermuthlich verwandt mit den Kohlenniederschlägen, welche man nach Coehn's Beobachtungen auf elektrolytischem Wege an Platinkathoden zur Abscheidung bringen kann.

13. Das Eisencarbid ist nicht unzersetzt schmelzbar und zerfällt bei starker Glühhitze in Kohle und kohlenstoffhaltiges Eisen. Das letztere enthielt bei einem Versuche 4,6 Proc. Kohlenstoff. Die hier auftretende Reaction bedarf noch eingehender Beobachtung.

### Unorganische Stoffe.

Zur Gewinnung von Thoriumhydrat wird nach B. Kosmann (D.R.P. No. 90652) zu der durch Auslaugen des mit Schwefelsäure aufgeschlossenen Monazitsandes erhaltenen Rohlauge, welche Sulfat- und Phosphatverbindungen enthält, Ammoniak bis zum Entstehen eines bleibenden Niederschlages zugesetzt. Man säuert die Lösung wieder mit Chlorwasserstoffsäure an bis zum theilweisen Verschwinden des Niederschlages und setzt Schwefelwasserstoff als Wasser oder in Gasform hinzu. Nach 24stündigem Stehen hat sich die grösste Menge von Didymsalzen krystallisirt abgeschieden nebst einem aus Thonerde- und Eisenphosphat und Schwefelzinn bestehenden Schlamm. Zu der von diesem Niederschlage abgeheberten Lauge setzt man in angemessener Menge Wasserstoffsuperoxydlösung sowie eine saure Lösung von Ammoniumcitrat und dann Ammoniak, bis ein bleibender Niederschlag entsteht. Er besteht aus Thonerdephosphat und Thonerdehydrat, frei von Didym- und Cersalzen; er bildet einen flockigen bis käsigen Absatz, der sich gut filtriren und auswaschen lässt und in kalter Salpetersäure sich löst. Man trennt die Phosphate vom Thoriumhydrat entweder mit Oxalsäure, die Thoroxalat ausfällt, oder mit Ammoniak und Essigsäure, wodurch beim Kochen in schwach saurer Lösung die Phosphate gefällt werden und Thoriumoxyd in Lösung geführt wird. Das Thoriumoxalat wird durch Glühen in Oxyd verwandelt und letzteres in Salpetersäure gelöst. Aus dieser Lösung wird, da sie noch Antheile der Ceritsalze enthält, unter Zuhülfenahme von Wasserstoffsuperoxyd und saurem Ammoniumcitrat mittels Ammoniak Thoriumhydrat gefällt, welches nunmehr chemisch rein ist und in Thoriumnitrat verwandelt wird, das durch Abdampfen als krystallisirtes Salz erhalten wird.

Sprengstoffe aus Trinitrocresolammonium und Ammoniumnitrat, Velterine genannt. Nach L. Roux (D.R.P. No. 90851) wird Trinitrocresolammonium er-

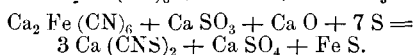
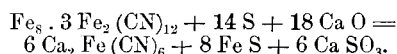
halten, wenn man Cresol so nitriert, dass man Trinitrocresol erhält. Bei der gewerblichen Ausführung erhält man in Wirklichkeit ein Gemisch von Trinitrocresol mit einer schwachen Beimischung von nitrirtem Phenol oder Pikrinsäure (2 bis 3 Proc.) und von Dinitrocresol (ungefähr 10 Proc.), welche nachher mit Ammoniak gesättigt werden. Das Ammoniumcresylat ist selbst kein Explosionsstoff, aber das Gemisch mit verschiedenen Nitraten oder mit Kaliumchlorat, mit reinem oder gelatinirtem Nitroglycerin bildet eine Reihe von Sprengstoffen.

Das Velterine A oder Nummer I wird aus dem Ammoniumcresylat und Ammoniumnitrat mit einer schwachen Beimischung von Kaliumchlorat hergestellt. Um die grösste Explosivkraft zu erzielen, wird vorzugsweise das Verhältniss von 22 Proc. Cresylat auf 78 Proc. Nitrat gewählt. Wenn man aber die Temperatur der Explosionsgase erniedrigen will, um für Minen die zu schlagenden Wetterneigen, geeignete Explosivstoffe zu erzielen, deren Entzündung keine 1800° übersteigende Temperatur ergibt, muss man das Verhältniss des Cresylats auf 4,5 Proc. vermindern und das des Nitrats auf 95,5 Proc. erhöhen. Zu diesem Gemisch werden 5 Proc. Kaliumchlorat, in Wasser gelöst, zugegeben, indem man die Bestandtheile zerkleinert und ohne Gefahr in einem Mahlgange vereinigt, wobei sie immer feucht gehalten werden. Dies ist auch zugleich das einzige Mittel, um das Chlorat gleichmässig in der ganzen Masse zu vertheilen. Dies ist eine absolute Bedingung für die Erzielung der Gefährlosigkeit in Anwesenheit dieses Salzes. Wenn die Stoffe in geeigneter Weise gemischt sind, wird die Masse getrocknet und in undurchlässige Kartuschen gefüllt, in denen sie so fest eingelegt wird, dass sie ungefähr eine Dichtigkeit von 1,2 besitzt. Hierdurch wird ein Explosionsstoff erhalten, der dieselbe Kraft wie Dynamit No. 1 besitzt und dabei ein Sicherheitsexplosionsstoff ist.

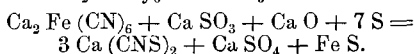
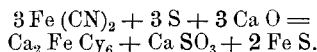
Zur Herstellung von Velterin-Dynamit wird dem Gemisch aus Ammoniumcresylat und Nitrat, aber ohne Chlorat, eine schwache Beimischung von Nitroglycerin (ungefähr 10 Proc.) gegeben, die mittels 1 Proc. löslicher nitrirter Baumwolle gelatinirt ist. Dann wird es in einen Zustand genügender Flüssigkeit mittels einer kleinen Menge Aceton oder eines anderen Lösungsmittels übergeführt, um in die Masse eingeführt und in ihr gleichmässig vertheilt werden zu können. Nachdem das Aceton sich verflüchtigt hat, wird die Mischung in den undurchlässigen Kartuschen bis zu einer

mittleren Dichtigkeit von 1,45 gepresst. Auf das Frieren des Nitroglycerins braucht man keine Rücksicht zu nehmen, da die umgebende, 90 Proc. betragende Masse bei jeder Temperatur detonirt. Auch hier muss man in jedem Falle besonders starke Zündsätze anwenden, die 1 g oder besser 1,5 g von knallsaurem Salz enthalten.

Herstellung von Rhodanverbindungen aus gebrauchter Gasreinigungsmasse. V. Hölbling (M. Wien 1896, 245) versuchte das Verfahren von Marasse (D.R.P. No. 28137), nach welchem Gasreinigungsmasse mit Kalk und Wasser auf 100° erhitzt wird. Die Umsetzung von Berlinerblau erfolgt nach folgenden Reactionen:



Die zu fernerer Versuchen angewendete, bereits mit Wasser ausgelaugte Gasreinigungsmasse enthielt 5 Proc. FeCy<sub>2</sub> und 30 Proc. Schwefel. Es war anzunehmen, dass die beim Kochen derselben unter Druck bei Gegenwart von Kalk stattfindenden Reactionen etwa nach folgenden Gleichungen verlaufen würden, was sich dann auch bestätigte:

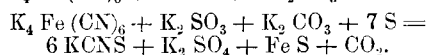
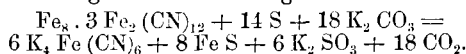


Aus den Gleichungen ergibt sich, dass das Verhältniss zwischen dem in Reaction tretenden Blau und dem Schwefel 3 FeCy<sub>2</sub>: 10 S ist. Demnach werden auf 5 g des in 100 g der obengenannten Gasreinigungsmasse enthaltenen Blaus 4,9 g oder rund 5 g Schwefel zur Rhodanbildung nöthig sein, und, unter Berücksichtigung eines 8proc. Überschusses an Schwefel, 5,4 g. Da aber die Gasreinigungsmasse 30 Proc. Schwefel enthält, werden von letzterem 24,6 Proc. bei der Rhodanbildung nicht nutzbar gemacht. Es schien vorthellhaft, der Gasreinigungsmasse die dem überschüssigen Schwefel entsprechende Menge Blau zuzuführen, und erwies sich hierfür ein Zusatz von sog. Hellblau als zweckmässig, welches ein mit Gyps untermischtes Berlinerblau darstellt und bei der Verarbeitung der Gasreinigungsmasse auf gelbes Blutlaugensalz und Berlinerblau in grösseren Mengen als ziemlich geringwerthiges Nebenproduct gewonnen wird. Das verwendete Hellblau enthielt 20,8 Proc. Blau, das übrige waren Gyps und Wasser. Auf 200 g

Gasreinigungsmasse von der erwähnten Zusammensetzung wurden, den 24,6 Proc. ungenutzten Schwefels entsprechend, unter Berücksichtigung des nöthigen 8proc. Schwefelüberschusses 221 g Hellblau (enthaltend 45,9 g reines Blau) angewendet. Nach sechsstündigem Köchen unter einem Druck von 3 Atm. wurde in der Lauge das Rhodan bestimmt und, auf Rhodancalcium gerechnet, 77,1 g des letzteren gefunden, während die theoretische Ausbeute 80,7 g betragen würde.

Eine Erhöhung des Druckes über 3 Atm. gestattete keine Abkürzung der Kochdauer, bei Verringerung desselben musste aber die Kochdauer bedeutend erhöht werden, wobei trotzdem noch sehr häufig unvollständige Umsetzungen erzielt wurden.

Einige qualitative Vorversuche, die mit reinem Berlinerblau, Schwefel und Potasche angestellt wurden, ergaben, dass bei sechsstündigem Kochen unter einem Druck von 3 Atm. eine Umsetzung stattfand, dass aber noch ganz bedeutende Mengen unveränderten Blaus im Rückstande blieben. Es wurden in der Lösung nachgewiesen: Ferrocyankalium, Rhodankalium, Schwefelkalium, schwefligsaures und schwefelsaures Kali, entsprechend folgenden Gleichungen:



Es wurden wieder 200 g Berlinerblau (mit 35 Proc. reinem Blau), ferner 84,0 g Schwefel (entsprechend 15 Proc. Überschuss über die theoretische Menge von 73 g) und 161,7 g Potasche (entsprechend 20 Proc. Überschuss über die theoretische Menge von 134,8 g) angewendet. Dieses Gemisch wurde zunächst 6 Stunden unter 3 Atm. Druck gekocht, dann auf ein bestimmtes Volumen gebracht, gut durchgeschüttelt und analysirt. Es fanden sich noch 44,6 g = 63,7 Proc. des ursprünglich angewendeten Blaus unzersetzt vor. Darauf wurde neuerlich Druck gegeben und die Mischung wieder 6 Stunden unter Druck gekocht. Eine Probe zeigte, dass nur mehr 23,3 g = 33,28 Proc. unzersetzt Blau vorhanden waren. Bei einer abermaligen Kochperiode von 6 Stunden verringerte sich diese Blaumenge nur um 0,8 g und blieb schliesslich bei beliebig langer Kochdauer nahezu constant auf 22,5 g = 32 Proc. Der Versuch wurde mehrmals mit dem gleichen Resultate wiederholt, d. h. es blieben immer 28 bis 36 Proc. Blau unzersetzt.

Eine Steigerung des Druckes auf 4 Atm. hatte auch keinen Erfolg, abgesehen davon, dass dabei die Gefahr einer Zersetzung be-

reits gebildeter Rhodanverbindungen nahe lag, so dass bei einem Überschuss von 15 Proc. Schwefel und 20 Proc. Potasche über die theoretisch erforderliche Menge eine quantitative Umwandlung von Berlinerblau in Rhodankalium nicht erfolgt. Die erhaltenen Resultate haben somit die Erwartungen nicht in ihrem vollen Umfange erfüllt, doch ist dasselbe in Fabriken, welche Gasreinigungsmasse auf Ferrocyanverbindungen verarbeiten, anwendbar, da das im Rückstande verbleibende unzersetzte Blau wieder anderweitig verwerthet werden kann, während die Lösung eingedampft und daraus zunächst das schwefelsaure Kali gewonnen wird, welches bei einer Concentration von 30° Bé. fast vollständig ausfällt und durch Aussoggen entfernt werden kann. Das Rhodankalium krystallisirt erst bei einer Concentration von 40° Bé. und braucht nur einmal umkrystallisirt zu werden, um weisses Verkaufsproduct zu liefern.

### Organische Verbindungen.

Steinkohlentheerbasen. F.A. Ahrens (Ber. deutsch. 1896, 2997) schied ein neues Lutidin,  $C_7H_9N$ , Siedp. 163,5 bis 164,5° und ein neues Collidin,  $C_7H_9N$ , Siedp. 165 bis 168°, beide als auf Wasser schwimmende Öle ab.

Opal in der Tonne von Wasmuth u. Cp. besteht aus 94,98 Proc. Wasser, 3,1 Proc. Essigäther, 1,48 Proc. pflanzlicher Trockensubstanz und unwesentlichen Mengen Essigsäure, Bleizucker und Aschenbestandtheilen (M. Textil 1896, 582). Das Gutachten der Grossherzogl. Badischen chem.-techn. Prüfungs- und Versuchsanstalt stellte fest, dass als Pflanzensubstanz ein Extract der Seifenrinde „Cortex Quillaja“ verwendet war, der Essigäther aber lediglich zum Parfümiren dient und schliesst folgendermaassen:

„Nach dem Vorstehenden muss „Opal in der Tonne“ bei seinem geringen Gehalte an eigentlich wirksamer Substanz gegenüber der grossartigen Reclame als ein sehr geringes und nichts weniger als allgemein anwendbares Fleckenreinigungsmittel bezeichnet werden. Praktische Proben haben uns denn auch die zu erwartende geringe und in den meisten Fällen versagende Wirksamkeit bestätigt.

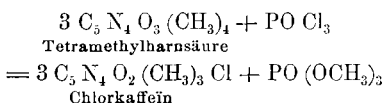
Was den Werth dieses Mittels betrifft, so kann derselbe nur nach seinem Gehalt an Seifenrinde und an Essigäther bemessen werden. Hiernach würde der 150 cc betragende Inhalt eines Glaskännchens, welches für 30 Pfg. verkauft wird, einen Materialwerth von 1½ Pfg. repräsentiren.“

Zur Verarbeitung weinsäurehaltiger Rohstoffe wird nach Schmitz und

Toenges (D.R.P. No. 90413) die Rohlauge mit unterchlorigsauren Salzen behandelt. Den mit Wasser aufgekochten Rohstoffen wird durch Behandlung mit kohlen-sauren oder doppeltkohlen-sauren Alkalien in geringem Überschuss der Weinsäuregehalt in Gestalt einer weinsäuren Alkalilauge entzogen. Diese Rohlauge wird in geeigneter Weise durch Filtration vom Rückstand getrennt. Sie ist meist dunkel gefärbt und wird zunächst gebleicht, indem man sie mit der alkalischen Lösung eines unterchlorigsauren Salzes (z. B. einer durch Zersetzen von Chlorkalk mit kohlen-saurem Natron erhaltenen alkalischen Lösung von unterchlorigsaurem Natrium) bis zur völligen Entfärbung behandelt. Aus der gebleichten, hellen Lauge, die je nach dem zum Ausziehen angewendeten Alkali sämmtliche im Ausgangsmaterial enthalten gewesene Weinsäure als Natron- oder Kalisalz oder auch als Gemisch dieser beiden Salze enthält, wird nun durch einen geringen Chlorkalk-überschuss sämmtliche Weinsäure als reines weisses Kalksalz niedergeschlagen. Zur Erzeugung von Bitartrat wird das so gewonnene reine Kalksalz zunächst mit der stöchiometrisch erforderlichen Menge Potasche unter Abscheidung von kohlen-saurem Kalk in reines neutrales, weinsäures Kalium umgesetzt. Die filtrirte Lösung wird, nachdem man sie erforderlichenfalls eingedampft hat, mit der berechneten Menge einer geeigneten organischen oder anorganischen Säure zersetzt, z. B. mit Essigsäure oder Schwefelsäure. Hierbei scheidet sich Bitartrat als weisser, krystallinischer, kalk- und metallfreier Niederschlag aus, der nach Aussüssung und Trocknung in gemahlenem Zustande als kalk- und metallfreies Cremor tartari in den Handel gebracht wird. Die Reinheit dieses Cremor tartari ist ziemlich 99 bis 100 Proc.

Herstellung von Weinsäure wird von V. Hölbling (M. Wien 1896, 167) ausführlich beschrieben (vgl. Fischer's J. 1896, 488).

Herstellung von Kaffein. Nach Em. Fischer (D.R.P. No. 90158) lassen sich, ebenso wie die im Alloxankern dialkylierten Harnsäuren auch die Tetraalkyl-derivate der Harnsäure durch die Chloride des Phosphors in alkylierte Halogenxanthine verwandeln, wobei ein Alkyl abgespalten wird. So entsteht aus der Tetramethylharnsäure durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid Chlorkaffein. Unter der Voraussetzung, dass das Methyl zur Bildung von Phosphorsäureäther verwendet wird, lässt sich der Vorgang durch folgende Gleichung darstellen:



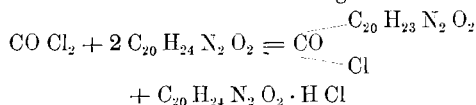
Da die Verwandlung der Harnsäure in ihr Tetramethylderivat bekannt ist (Ber. deutsch. 17, 1784), so lässt sich jetzt auch das Chlorkaffein bez. Kaffein aus der Harnsäure selbst gewinnen.

Dasselbe Verfahren kann zur Darstellung anderer trialkylierter Xanthine benutzt werden. Trockene Tetramethylharnsäure wird mit der fünffachen Menge Phosphoroxychlorid im geschlossenen Gefäss 10 Stunden auf 160 bis 165° erhitzt, wobei eine klare, schwach braungefärbte Flüssigkeit entsteht, welche beim Erkalten Krystalle abscheidet. Beim Verdampfen bleibt ein wenig gefärbter Rückstand, welcher bei der Behandlung mit Wasser sich in ein krystallinisches Pulver verwandelt. Aus der wässrigen Mutterlauge kann die unveränderte Tetramethylharnsäure durch Verdampfen, Neutralisiren mit Basen und Auslaugen mit Chloroform wiedergewonnen werden. Der in kaltem Wasser unlösliche Theil ist ein Gemenge von Chlorkaffein mit einem chlorreicheren Product, welches beim wiederholten Krystallisiren aus heissem Alkohol in der Mutterlauge bleibt. Noch leichter lässt sich das Chlorkaffein auf folgendem Wege reinigen. Das Rohproduct wird mit der fünffachen Menge rauchender Salzsäure 3 Stunden lang auf 130° erhitzt, dann die salzsaure Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand mit kalter verdünnter Natronlauge ausgezogen. Hierbei bleibt das Chlorkaffein zurück, während die durch die vorangehende Operation in Säuren verwandelten Verunreinigungen von dem Alkali gelöst werden. Einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol genügt jetzt, um das Chlorkaffein völlig zu reinigen. Zur Bildung des Chlorkaffeins aus der Tetramethylharnsäure ist die erwähnte Temperatur nicht unbedingt erforderlich. Diese Bildung tritt schon bei 145 bis 150° ein, vollzieht sich aber entsprechend langsamer.

An Stelle des Phosphoroxychlorids lässt sich auch Phosphortrichlorid verwenden, aber die Reaction verläuft dann weniger glatt.

Chlorkohlensäureäther des Chinins. Den Vereinigten Chininfabriken Zimmer & Cp. (D.R.P. No. 90848) ist es gelungen, ein Derivat des Chinins herzustellen, welches vollkommen frei von bitterem Geschmack ist und doch dabei im Magen rasch genug gelöst wird, um eine prompte Resorption gesichert erscheinen zu lassen. Es ist

dies das durch Einwirkung von Phosgengas auf Chinin nach der Gleichung:



entstehende Präparat, welches als Derivat der hypothetischen Chlorkohlensäure, bei welchem der Chininrest an Stelle der Hydroxylgruppe getreten ist, aufgefasst und als Chlorcarbonylchinin bezeichnet werden kann.

6,5 k wasserfreies Chinin werden allmählich in 30 k 12proc. Benzol-Phosgenlösung eingetragen, welche durch Abkühlung mit kaltem Wasser oder Eis auf niedriger Temperatur erhalten wird; das Reaktionsgemisch verwandelt sich hierbei in eine gelbliche breiartige Masse. Wenn alles eingetragen und die Reaction beendet ist, überlässt man das Gemisch eine Zeit lang sich selbst und entfernt sodann das nicht in Reaction getretene Phosgengas durch Absaugen, Abdunsten, oder auch durch Destillation oder auf sonst passende Weise.

Es wird dann der Krystallbrei abgesaugt, mit Benzol gewaschen, getrocknet und darauf mit Wasser digerirt, um das gebildete salzsaure Chinin zu entfernen. Der in Wasser schwer lösliche Rückstand wird aus starkem Alkohol oder einem anderen passenden Lösungsmittel umkrystallisirt.

Condensationsproduct aus Morphin und Formaldehyd der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 90207). In dem Pat. 89963 wurde beschrieben, dass Codein wie die aromatischen Basen in saurer Lösung mit Formaldehyd reagirt, es werden aber wahrscheinlich 2 Mol. des Codeins mit 1 Mol. Formaldehyd unter Austritt von Wasser zusammentreten. Es hat sich nun gezeigt, dass Morphin in dem gleichen Sinne mit Formaldehyd reagirt; man erhält durch dessen Condensation mit Formaldehyd das Phenol, das dem Dicodeylmethan entspricht.

Zur Darstellung der neuen Verbindung, die wie das Dicodeylmethan medicinischen Zwecken dient, werden z. B. 3 Th. Morphin mit 0,2 Th. 40 proc. Formaldehyd in mehrfachem Volumen Wasser und gleicher Menge Salzsäure gelöst und kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung scheidet auf Zusatz von Soda die Condensationsbase in Form von Flocken aus, die abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen werden.

Zur Darstellung eines Dimethylderivats aus 4-Amido-1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon methyliren dieselben

Farbwerke (D.R.P. No. 90959) diese Verbindung.

Zur Darstellung von Protocatechualdehyd-m-äthyläther setzt man nach Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering (D.R.P. No. 90395) Brenzcatechinmonoäthyläther der Einwirkung von Alkali und Chloroform aus.

Verfahren zur Darstellung von Benzoyl- $\gamma$ -oxypiperidin- und n-Alkylbenzoyl- $\gamma$ -oxypiperidincarbonsäureestern derselben Chem. Fabrik (D.R.P. No. 90245) besteht darin, dass man die  $\gamma$ -Oxypiperidincarbonsäuren aus Triacetamin und dessen analogen Derivaten des  $\gamma$ -Piperidons, wie aus Benzaldiacetonamin und Vinylodiacetonamin, esterificirt und in den Estern das Hydroxylwasserstoffatom durch den Benzoylrest und eventuell ausserdem noch das Imidwasserstoffatom durch ein Alkoholradical ersetzt.

Zur Herstellung von Naphtoresorcin erhitzt man nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D.R.P. No. 90096) die Gelbsäure des Pat. 79054 oder die daraus durch Erhitzen mit verdünnten Säuren auf etwa 210° zunächst entstehende Monosulfosäure oder die Salze dieser Säuren mit wasserhaltigen Säuren auf Temperaturen über 210°.

1 Th. Gelbsäure wird mit 5 Th. 5proc. Schwefelsäure 6 Stunden in einem im Ölbad sitzenden Druckkessel auf 235° (Temperatur im Ölbad) erhitzt. Es wird so viel heisses Wasser zugesetzt, dass nur noch eine geringe Menge schwarzes Harz ungelöst bleibt, die Lösung kalt filtrirt und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wird abdestillirt, wobei das Naphtoresorcin als fast farbloses Öl zurückbleibt, das langsam strahlig krystallinisch erstarrt.

Gelbsäure wird mit 5 Th. 5proc. Schwefelsäure nur auf etwa 210° 4 Stunden lang erhitzt, die Reaktionsmasse mit Kalk neutralisirt, die Lösung vom Gyps abgesaugt und mit Sodalösung zur Ausfällung des Calciums versetzt. Nach der Filtration wird durch Eindampfen der erhaltenen Lösung das Natriumsalz der Monosulfosäure erhalten. Dieselbe wird durch Erhitzen mit 5proc. Schwefelsäure auf etwa 235° in das Naphtoresorcin übergeführt.

Zur Herstellung einer Sulfosäure des Naphtoresorcins wird nach Angabe derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 90878) 1 Th. Gelbsäure bez. ein saures Salz dieser Säure in einem im Ölbad sitzenden Druck-

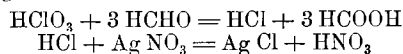
kessel mit 5 Th. 5proc. Schwefelsäure 4 Stunden lang auf 210° (Temperatur im Öl) erhitzt. Alsdann wird gekalkt, vom Gyps abfiltrirt, das im Filtrate enthaltene Kalksalz der Monosulfosäure durch Soda in das Natriumsalz übergeführt und dessen Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure zum Syrup eingedampft. Nach längerer Zeit ist die ganze Masse steif geworden von auskrystallisirten feinen Nadeln, die auf einem Filter gesammelt werden. Sie stellen das saure Natriumsalz der Naphtoresorcinmonosulfosäure dar.

An Stelle der verdünnten Schwefelsäure können in obigem Beispiel auch andere verdünnte Mineralsäuren verwendet werden. Die neue Säure und ihre Salze sind äusserst leicht löslich in Wasser, die neutralen Salze mit gelber Farbe und intensiver grüner Fluorescenz.

Dammarharz hatte nach A. Glimmann (Arch. Pharm. 234, 585) folgende Zusammensetzung:

Dammarolsäure (C <sub>56</sub> H <sub>80</sub> O <sub>8</sub> )	23,0 Proc.
Wasser	2,5
Asche	3,5
Unreinigkeiten	8,0
$\alpha$ -Dammar-Resen, alkohollöslich	40,0
$\beta$ -Dammar-Resen, alkoholunlöslich, löslich in Chloroform	22,5
Verlust (äther. Öl, Bitterstoff)	0,5

Zur Bestimmung von Formaldehyd wurden nach B. Grützner (Arch. Pharm. 234, 635) 5 cc einer Formaldehydlösung, enthaltend 0,14607 g Trioxymethylen, mit annähernd 1 g Kaliumchlorat, einigen Grammen Salpetersäure und 50 cc einer  $\frac{1}{10}$  N.-Silberlösung in verschlossener Flasche durch Einsenken in ein Wasserbad allmählich erwärmt und unter zeitweiligem Durchschütteln  $\frac{1}{2}$  Stunde der Einwirkung der Wärme überlassen. Nach dieser Zeit ist die Reaction in der Regel beendet. Man kann die vollständige Umsetzung leicht daran erkennen, dass die nach dem Durchschütteln über dem abgeschiedenen Chlorsilber befindliche klare Flüssigkeit bei weiterem Erwärmen sich nicht trübt. Nach dem Erkalten titrirt man in demselben Gefäss den Überschuss der Silberlösung unter Anwendung von einigen Grammen concentrirter Eisenalaunlösung als Indicator mit  $\frac{1}{10}$  N.-Rhodanammunlösung zurück. Unter Zugrundelegung der Gleichungen



entspricht 1 cc der  $\frac{1}{10}$  N. Silberlösung dem 10000. Theil von 3 Mol. Formaldehyd, gleich 0,009 g HCHO. Die gefundene Menge



Formaldehyd ergibt sich durch Multiplication der verbrauchten cc Silberlösung mit 0,009.

### Fettindustrie, Leder u. dgl.

Nachweis von Harz und Harzöl in Fetten, Firnissen und Lacken. F. Ulzer (M. Wien 1896, 92) prüfte das Verfahren von Storch (Fischer's J. 1888, 1138) und Morawski (M. Wien 1888, 78), nach welchem die Harzsäurelösung in Essigsäureanhydrid mit Schwefelsäure von 1,53 spec. Gew. versetzt wird. Reine Leinölfirnisse, gleichgiltig, ob dieselben durch Kochen von Leinöl mit Bleiglätte, Mennige, Manganhyperoxyd oder Manganborat erhalten worden sind, geben, wenn sie direct in sehr geringer Menge in Essigsäureanhydrid gelöst und mit Schwefelsäure versetzt werden, dunkelbraunrothe Färbungen. Ein Ausschütteln des Firnisses mit Essigsäureanhydrid analog der Morawski'schen Behandlung der fetten Öle gelingt nicht, weil sich einerseits Leinölfirnis sehr reichlich in Essigsäureanhydrid löst, andererseits sich leicht Emulsionen bilden. In diesem Falle verfährt man zweckmässiger in der Weise, dass man den Leinölfirnis mit absolutem Alkohol ausschüttelt, einige Stunden stehen lässt, die alkoholische Lösung verdampft, einen Theil des Rückstandes in Essigsäureanhydrid löst und mit Schwefelsäure versetzt. Dabei tritt zwar auch eine rothe Färbung auf, aber grössere Mengen von zugesetztem Harzöl oder Colophonium werden dennoch bekannt.

Versuche über das Verhalten der verschiedenen Harze gegenüber Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure ergeben, dass verhältnissmässig nur wenige Harze durch diese Reaction erkennbar sind, und dass beispielsweise alle geprüften Copale nur mehr oder weniger intensive Braunfärbungen, welche mit der Harzreaction nicht zu verwechseln sind, geben, wenn sie in Essigsäureanhydrid gelöst und mit Schwefelsäure versetzt werden. Ganz ähnlich verhält sich auch Bernstein, und Sandarak, Dammarharz, Mastix und Schellack geben desgleichen nicht die Harzreaction. Sehr schön gelingt dieselbe bei Colophonium, Elemiharz und Terpentin. Es gelang auf diese Art ganz leicht, verhältnissmässig geringe Zusätze von einem geringerwerthigen Harze, wie z. B. Colophonium in Copallacken, Bernsteinlacken u. dgl. nachzuweisen, und wird aus diesem Grunde die Storch-Morawski'sche Reaction auch bei der Untersuchung von Lacken oft werthvolle Anhaltspunkte geben.

Erstarrungsvermögen von Mineralölen. Nach D. Holde (M. Vers. 1896, 113) erlitt ein russisches Maschinenöl schon durch Erwärmen auf 50° durchgreifende Änderung seines Erstarrungsvermögens. Auch unter den dünnflüssigen hellen Mineralspindelölen zeichnen sich einige durch leicht veränderliche Gefriergrenze aus. — Derselbe (das. S. 229) prüfte die Verharzungsfähigkeit von Mineralölen.

Knochenmarkfette untersuchte J. Zink (F. Lebensm. 3, 441).

	Rindermarkfett	Pferdemarkfett
Jodzahl des Fettes	39,2 bis 50,9	77,6 bis 80,6
- der Fettsäuren	41,4 44,1	71,8 72,2
Verseifungszahl d. Fettes	196 198	199 200
Acetylzahl	16,7	34,6 36,8

### Neue Bücher.

L. Beck: Die Geschichte des Eisens in technischer und kulturgeschichtlicher Beziehung. (Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn.)

Die vorliegende 5. Lieferung der 3. Abtheilung ist gut, wie die früheren.

H. Keller: Über den Urstoff und seine Energie. (Leipzig, B. G. Teubner.)

Der vorliegende 1. Theil bringt eine physikalisch-chemische Untersuchung über die theoretische Bedeutung der Gesetze von Dulong-Petit und Kopp auf Grundlage einer kinetischen Theorie des festen Aggregatzustandes.

W. Ostwald: Lehrbuch der allgemeinen Chemie. (Leipzig, W. Engelmann.) 2. Aufl., Bd. 2, Th. 2: Verwandtschaftslehre. 1. Lieferung. Pr. 5 M.

Sobald die weiteren Lieferungen vorliegen, soll auf dieses sehr empfehlenswerthe Werk zurückgekommen werden.

The Connecticut Agricultural Experiment Station. (New Haven 1896.)

Der vorliegende Jahresbericht für 1895 enthält eine Anzahl werthvoller Mittheilungen über Düngemittel und deren Verwendung, Proteinverbindungen des Malzes u. dgl.

G. Schulz: Tabellarische Übersicht der im Handel befindlichen künstlichen organischen Farbstoffe. 3. Aufl. (Berlin, R. Gärtners Verlag).

Diese neue, wesentlich vermehrte und völlig umgearbeitete Auflage der mit Recht allgemein geschätzten Tabellen wird jedem sehr willkommen sein, der sich mit Farbstoffchemie beschäftigt. Von jedem Farbstoff sind die Handelsnamen, wissenschaftliche Bezeichnung, Constitution, Literatur, Eigenschaften und Anwendung angegeben. Es ist das beste Buch, welches auf diesem Gebiete vorhanden ist, verdient daher die allgemeinste Beachtung.