

zugleich den schädlichen Einfluss des Chlorids zu paralysiren, und es kann aus denselben Gründen auch dem von H. By a<sup>28)</sup> gemachten Vorschlage, die Titration des mit Zinnchlorür reducirten Eisensalzes, nach dem Wegschaffen des Überschusses an Reductionsmittel mit Quecksilberchlorid, mit Kalumbichromat auszuführen, übrigens auch darum nicht das Wort geredet werden, weil in das Verfahren dann überdies noch die Mängel der Tüpfelanalyse eingeführt werden.

Es bleiben dann für die Vornahme der Reduction von Eisenoxydlösungen, die zuerst angewandte Einwirkung von Zink, allein oder im Contact mit Platin, dann jene mit schwefliger Säure bez. mit Sulfiten, ferner jene mit Schwefelwasserstoff und endlich jene mit metallischem Kupfer. Was die Reduction mit schwefliger Säure anbelangt, für welche P. T. Austen und G. B. Huff<sup>29)</sup> und später auch T. W. Hogg<sup>30)</sup> die Verwendung von Natriumsulfit in saurer Lösung und R. W. Atkinson<sup>31)</sup> die Anwendung von Ammoniumdisulfit bei Neutralisation mit Ammoniak und nachträglichem Ansäuern empfohlen haben und die speciell auch Hamburger bei Bestimmung sehr kleiner Mengen als verlässlich geschildert hat, so besteht kein Zweifel, dass dieselbe nur bei Anwendung sehr grossen Überschusses an Reductionsmittel zu einer vollständigen Reduction des Eisenoxydsalzes führt. Dann hat man aber Mühe, den Überschuss der schwefligen Säure vollkommen aus der Lösung zu entfernen und damit die Fehler zu vermeiden, welche bei Gegenwart eines Überschusses von schwefliger Säure eintreten. Jakoby hat darum das Verfahren, zumal bei Bestimmung kleiner Eisenmengen, als nicht empfehlenswerth bezeichnet. Wenn auch, wie Huppert<sup>32)</sup> nachgewiesen hat, bei Einhaltung gewisser Maassnahmen, wie starkes Einengen der Lösung und Kochen in Gefässen mit Glasverschluss, sich die von Jakoby hervorgehobenen Fehler beseitigen lassen, so erscheint dieses Reductionsverfahren doch kaum einwandfrei, weil bei Anwendung der von Huppert vorgeschlagenen Vorsichtsmaassregeln die Möglichkeit einer theilweisen Oxydation des gebildeten Eisenoxydsalzes nicht ausgeschlossen ist.

Besseres lässt sich von der von H. L. Wells und W. L. Mitschell<sup>33)</sup> vorgeschlagenen Reduction mit Schwefelwasserstoff sagen. Diese leidet allerdings unter dem

Mangel der Unannehmlichkeit des Operirens mit Schwefelwasserstoff, sowie unter dem Übelstande, dass die Gegenwart von ausgeschiedenem, fein vertheiltem Schwefel wegen der bestehenden Trübung der Flüssigkeit das Erkennen der ersten Spuren von Rothfärbung der Lösung erschwert. Allein hier kommt die Unsicherheit der vollständigen Entfernung des Überschusses von Schwefelwasserstoff weniger in Betracht, da man nach längerem Kochen nur nöthig hat zu prüfen, ob die entweichenden Dämpfe nicht mehr auf Bleipapier reagiren. Rascher gelingt die Ausreibung des Überschusses an Schwefelwasserstoff allerdings, wenn man durch die Flüssigkeit während des Siedens Kohlensäuregas hindurchleitet, wodurch das Verfahren natürlich nicht vereinfacht wird. In Folge der bestehenden Trübung der Flüssigkeit fallen die Resultate bei Anwendung dieses Reductionsmittels freilich immer etwas höher aus und man hat, wenn man mit verdünnter Chamäleonlösung ( $\frac{1}{100}$  normal), wie dies bei Bestimmung sehr kleiner Eisenmengen nöthig ist, einen merklichen Überschuss anzuwenden, um den Eintritt der Rothfärbung deutlich zu erkennen. Die Gegenwart des fein vertheilten Schwefels scheint keinen störenden Einfluss auszuüben.

*[Schluss folgt.]*

### Neueres über Laboratoriums-Vacuum-Trockenapparate.

Von Gustav Christ & Co.

Vacuumapparate, namentlich Vacuumtrockenapparate, finden immer mehr Eingang in chemische Laboratorien zum Eindampfen und Trocknen von Substanzen, welche höhere Temperaturen nicht ertragen, von solchen, welche ihre Feuchtigkeit sehr schwer abgeben bez. beim gewöhnlichen Luftdruck niemals vollständig trocken werden, und ferner von solchen, welche gleichzeitig vor Luftinfektion geschützt sein müssen, z. B. bei bacteriologischen Arbeiten. Die bisher übliche Form war ausschliesslich die cylindrische, deren Vorzug in der Widerstandsfähigkeit gegen Druck besteht. Indessen hat sich diese Form nicht für alle Fälle als brauchbar erwiesen, namentlich da auch das Unterbringen von Schalen, Tiegeln und anderen Gefässen darin unbequem war und durch besondere Einsatzstücke ermöglicht werden musste. Dazu kam der Übelstand, dass die Wärmeübertragung von dem geheizten Mantel auf die Präparate fast ausschliesslich durch Strahlung erfolgen musste, weil die Übertragung durch den stark verdünnten Luft- und Dampfinhalt ganz gering ist; dies fällt besonders ins Gewicht bei den im allgemeinen angewandten niedrigen Temperaturen (Wasserbadheizung). Dieser Missstand ist gehoben durch eine neue Construction der Apparate mit flachem Boden (Fig. 1), welche auch den Vor-

<sup>28)</sup> Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 1888, 144.

<sup>29)</sup> Chem. News 46, 287.

<sup>30)</sup> Chem. News 59, 207.

<sup>31)</sup> Chem. News 49, 117.

<sup>32)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 17, 87.

<sup>33)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 17, 878.

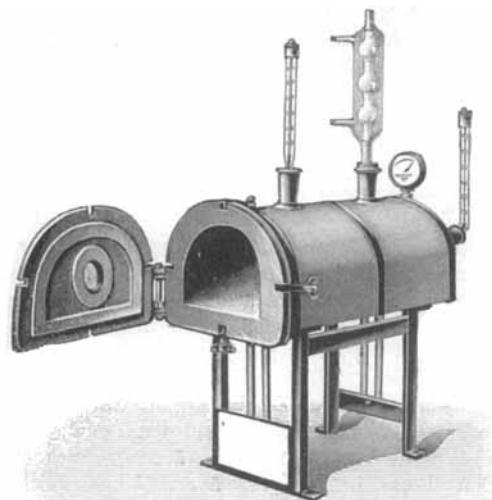


Fig. 1.

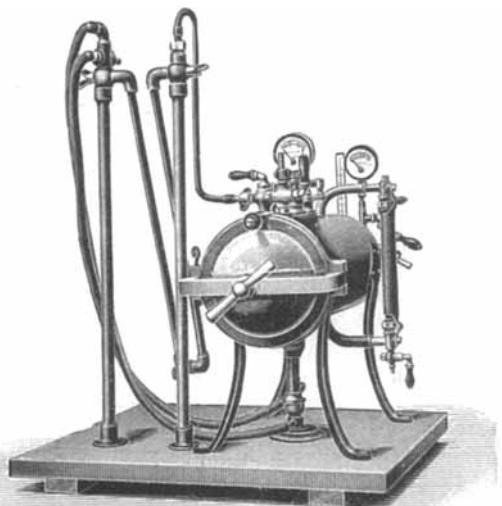


Fig. 2.

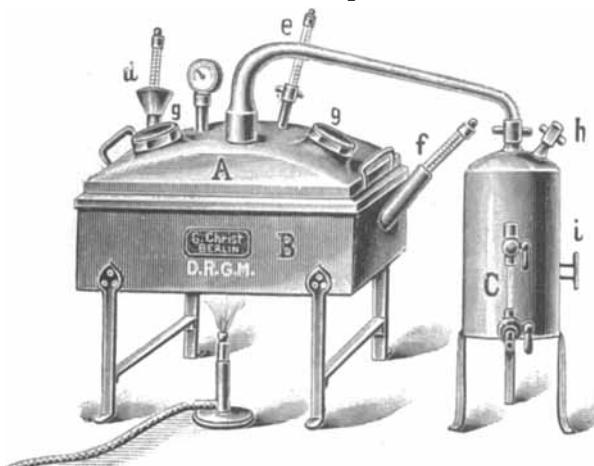


Fig. 3.

theil bietet, dass die Gefässe, eventl. auch die Präparate selbst, direct auf die Heizfläche gelegt und mit grösserer Oberfläche ausgebreitet werden

können, wobei durch die directe Wärmeübertragung die Erhitzungszeit abgekürzt wird.

Die Präparate erfahren eine viel intensivere Erwärmung, als wenn diese nur durch directe Strahlung oder durch die stark verdünnte Luft stattfindet. Der Apparat kann natürlich ebenso wie die üblichen Vacuum-Trockenapparate cylindrischer Form sowohl mit Wasser, als auch mit höher siedenden Flüssigkeiten gefüllt werden. Grössere Vacuum-Trockenapparate werden mit mehreren ebenen Heizflächen ausgeführt und sind u. A. in verschiedenen physiologischen Laboratorien im Gebrauch.

Eine weitere wesentliche Neuerung auf diesem Gebiete ist der cylindrische Vacuum-Trockenapparat mit Dampfmantel für gespannten Dampf und zur Erzielung von constanten Temperaturen über 100° C. bis zu 112° C. Diese Apparate vermeiden die Nachtheile, welche die Verwendung höher siedender Flüssigkeiten mit sich bringt und welche in Unreinlichkeit, Feuersgefahr, vorzeitiger Zerstörung des Metalls etc. bestehen. Die Dampfspannung beträgt in solchen Apparaten gewöhnlich 0,7 Atm. Statt directe Heizung anzuwenden, können sie auch an eine Dampfleitung mit entsprechendem Dampfdruck angeschlossen werden. Bei den mit Gas geheizten Apparaten kann eine constante Temperatur erzielt werden, wenn der Apparat mit einem Thermoregulator, wie er auf Fig. 2 ersichtlich ist, verbunden ist; derselbe stellt die Gaszufuhr zum Brenner ab, wenn die verlangte Temperatur erreicht ist, und giebt dieselbe wieder frei, sobald die Temperatur wieder zu sinken beginnt; an einer fortwährend brennenden Zündflamme entzündet sich das Gas immer wieder. Das Absperren der Gaszufuhr geschieht durch eine Quecksilbersäule, auf welche der Dampfdruck wirkt. Dieser Thermoregulator ist entweder nur für eine Temperatur eingerichtet, die innerhalb enger Grenzen etwas verändert werden kann, oder zum Einstellen verschiedener Temperaturen von 100—112° durch Verstellen der Neigung des U-Rohres. Eine an letzterer angebrachte Scala gibt deren Stellung für die einzelnen Temperaturen an. Der Apparat ist nach den Angaben des Herrn Professors Dr. Herzfeld, Vorstechers des Laboratoriums für die Rübenzuckerindustrie, gebaut. Die Verwendung dieser Vorrichtung, wie überhaupt des ganzen Apparates kann den verschiedenartigsten Interessen dienen, besonders wird er für solche Substanzen in Betracht kommen, welche auch bei höherer Temperatur nur sehr schwer ihre Feuchtigkeit abgeben, wie Zuckersäfte, Syrup, Melassen u. dgl.

Eine Combination von Trocken- und Eindick-vacuum - Apparat stellt die Fig. 3 dar. Dieser Apparat besitzt eine gerade Trockenfläche und Wasserbadheizung und ist mit Condensator zur Wiedergewinnung von Lösungsmitteln, wie Alkohol etc. versehen, was übrigens bei den obengenannten Apparaten auch vielfach ausgeführt wird; er bietet den sehr bemerkenswerthen Vortheil, dass Eindampfen und Trocknen in einer Operation verbunden sind, ein Herausnehmen der Präparate, ein Umfüllen in andere Gefässe etc. also vermieden wird und er deshalb ein gänzlich verlustloses und bequemes Arbeiten gestattet; er lässt sich ausser

in rechteckiger Form, wie dies die Figur veranschaulicht, auch in runder Form herstellen. Seine Verwendung ist eine sehr vielseitige, z. B. für Milch, Blutpräparate, Extracte, Collodium, leicht

explodirbare Körper und überhaupt alle diejenigen Stoffe, welche ein Eindampfen und Eintrocknen bei niedriger Temperatur und im luftverdünnten Raume erfordern.

## Patentbericht.

### Klasse 8: Bleicherei, Wäscherei, Färberei, Druckerei und Appretur.

**Bleichen von Pflanzenfaserstoffen mittels Alkalisperoxyden.** (No. 130 437. Vom 20. December 1900 ab. Albert Gagedois in Don, Nord-Frankr.)

Die Verwendung von Alkalisperoxyden zum Bleichen von Pflanzenfaserstoffen ist bisher deshalb ungeeignet gewesen, weil durch die unter Erwärmung des Bleichbades erfolgende rasche Entwicklung von Sauerstoff im Entstehungszustande die Pflanzenfasern angegriffen und, wenigstens theilweise, in oxydierte Cellulose übergeführt werden. Dieser Übelstand soll gemäss vorliegender Erfindung vermieden werden.

**Patentanspruch:** Verfahren zum Bleichen von Pflanzenfaserstoffen mittels Alkalisperoxyd, dadurch gekennzeichnet, dass das Bleichbad einen Zusatz von Seife, Stärke, Gummi oder von ähnlichen Stoffen erhält, die eine Schutzhülle für die Pflanzenfasern bilden, um diese vor einem zu raschen und kräftigen Angriff des aus dem Alkalisperoxyd freiwerdenden Sauerstoffs zu bewahren und die Entwicklung des Sauerstoffs zu verlangsamen.

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

**Directe Darstellung von festem, in Wasser schwer löslichem Zinkhydrosulfit.** (No. 130 403. Vom 13. März 1901 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

Es wurde beobachtet, dass unter bestimmten Bedingungen die Umsetzung der Sulfite mit Zinkstaub und unter Zugabe von Säuren zu einem Zinkhydrosulfit in fester Form von hohem Procentgehalt und in guter Ausbeute führt; die Bedingung für die Gewinnung eines solchen Products besteht darin, dass der  $\text{SO}_3$ -Gehalt der zu verwendenden Sulfatlösung bez. der  $\text{SO}_3$ -Gehalt der Mischung Sulfit + Wasser höher ist als 20 Proc. Berücksichtigt man diese Bedingung, so erhält man beim allmählichen Zugeben von Säure, z. B. Schwefelsäure oder Salzsäure, zu der Lösung oder Mischung von Sulfit und Zinkstaub ein Salz, das sich von der Lösung durch Filtration trennen lässt und das sich durch seine Eigenschaften als ein hochprozentiges, im trockenen Zustande äusserst beständiges Zinkhydrosulfit zu erkennen gibt; es ist in Wasser schwer löslich. Man verfährt beispielsweise folgendermassen: 45 kg Zinkstaub werden mit 385 kg Bisulfatlösung von 40° B. gut verrührt und dabei am Boden des Gefäßes 257 kg verdünnte Schwefelsäure von 12,4° B. oder 262 kg verdünnte Salzsäure (10 Proc.) zufliessen lassen. Die Temperatur und das Zufliessenlassen der Säure sind so zu leiten, dass kein Geruch nach  $\text{SO}_2$

auftrete. Nach dem Einfliessenlassen der Säure wird noch kurze Zeit gerührt, dann filtrirt. Das hellgraue Zinkhydrosulfit lässt sich von event. noch unverändertem Zinkstaub durch Aufschlemmen trennen. Bei richtig geleiteter Operation wird das Zink jedoch völlig in Hydrosulfit übergeführt. Das abfiltrirte feuchte Zinkhydrosulfit wird zweckmässig mit Alkohol, Aceton oder dergl. gewaschen und dann im Vacuum unter Erwärmen getrocknet. Die Ausbeute beträgt ungefähr 135 kg, welche einer Verwerthung von 75 bis 80 Proc. des Zinkstaubes entspricht.

**Patentanspruch:** Verfahren zur directen Darstellung von festem, in Wasser schwer löslichem Zinkhydrosulfit, darin bestehend, dass man Sulfite in Gegenwart einer solchen Menge Wasser, dass das Gemenge mehr als 20 Proc. an  $\text{SO}_3$  enthält, mit Zinkstaub unter Zugabe von Säuren behandelt.

**Verfahren zur Darstellung von as-Nitro-m-phenylenediamin.** (No. 130 438. Vom 15. September 1901 ab. Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin). Es hat sich gezeigt, dass beim Erhitzen von p-Nitranilinsulfosäure ( $\text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} : \text{NO}_2 = 1 : 3 : 4$ ) mit Ammoniak unter Druck die Sulfogruppe gegen die Amidogruppe ausgetauscht wird und ein Nitro-m-phenylenediamin entsteht, welches identisch ist mit dem durch Nitrieren des Diacet-m-phenylenediamins und nachheriges Verseifen der Acetverbindung erhaltenen Nitrophenylenediamin vom Schmelzpunkt 161°.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Nitrophenylenediamin, darin bestehend, dass man p-Nitranilinsulfosäure ( $\text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} : \text{NO}_2 = 1 : 3 : 4$ ) mit wässrigem Ammoniak unter Druck auf Temperaturen über 120° erhitzt.

**Darstellung von Anthranilsäure.** (No. 130 301. Vom 22. Januar 1901 ab. Baseler chemische Fabrik in Basel).

Es hat sich ergeben, dass das Phtalyhydroxylamin beim Kochen mit etwas mehr als einem halben Molekül Sodalösung glatt in Anthranilsäure übergeführt werden kann. Beispiel: 10 kg Phtalyhydroxylamin und 4 kg Soda werden durch Erwärmen mit 100 l Wasser gelöst und die blutrothe gefärbte Lösung wird so lange im lebhaften Sieden erhalten, bis die Kohlensäureentwicklung aufhört und die rothe Farbe in hellgelb umschlägt. Die Flüssigkeit wird dann concentrirt und die gebildete Anthranilsäure mit Salzsäure ausgefällt.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Anthranilsäure, darin bestehend, dass man Phtalyhydroxylamin mit Sodalösung kocht.

**Darstellung von Anthranilsäure.** (No. 130 302; Zusatz zum Patente 130 301 vom 22. Januar 1901. Basler Chemische Fabrik in Basel).