

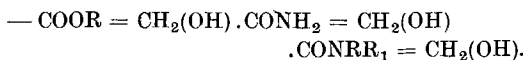
### Die Industrie organischer Präparate im Jahre 1908.

Von W. GÜSSLING.

(Eingeg. 16./3. 1909.)

I. Alkohole. Phenole und Substitutionsprodukte. Die größte Schwierigkeit bei der Reinigung von Methylalkohol bietet die Entfernung der letzten Spuren von Aceton. Während es verhältnismäßig nicht schwer ist, einen Methylalkohol mit 1% Aceton herzustellen, ist die Herabdrückung des Gehaltes bis auf 0,1% recht mühsam, da der Siedepunkt beider Substanzen nahe beieinander liegt. O. Chute<sup>1)</sup> will nun die Entfernung des Acetons dadurch bewirken, daß man das Rohprodukt mit neutralen oder alkalischen Hypochloriten behandelt, wodurch Aceton und ähnliche vorhandene Stoffe in Chloroform übergeführt werden, während der Holzgeist unverändert bleibt. Durch Hinzufügen von Wasser oder löslichen Salzen wird der Siedepunkt des Holzgeistes erhöht, so daß das bei 61° siedende Chloroform leicht und vollständig abdestilliert werden kann. Der Gedanke, die letzten Spuren von Aceton durch Zusatz von Chlorkalk zum Blaseninhalt in Chloroform zu verwandeln und dieses durch Mischen des Destillates mit Wasser abzuscheiden, ist nicht neu und bereits vor 20 Jahren in Deutschland versucht, aber als ungeeignet verlassen worden. Friedrichs<sup>2)</sup> wundert sich daher, daß in den Vereinigten Staaten auf dieses Verfahren noch ein Patent erteilt worden ist. Er empfiehlt, beim Einkauf von Methylalkohol die bekannte Isonitrilreaktion als Kriterium für die Reinheit vorzunehmen, da ein Gehalt an Chloroform bei der Verwendung des Methylalkohols zur Herstellung von Formaldehyd eine sehr unliebsame Einwirkung auf die Kontaktmasse verursacht.

Hochmolekulare primäre Alkohole gewinnen Bouveault und Blaise<sup>3)</sup> durch Umwandlung der in gewissen organischen Molekeln vorhandenen Amino- und Ätherderivaten der Carboxylgruppe in die Alkoholgruppe CH<sub>2</sub>OH, und zwar bezweckt das Verfahren die direkte Reindarstellung von Alkoholen mittels Natrium und absolutem Alkohol.



Chemisch neu ist an dem Verfahren die Tatsache, daß solche Amide und Ester sich glatt zu CH<sub>2</sub>(OH) reduzieren lassen.

Das zur Darstellung von nicht gefrierenden

<sup>1)</sup> V. St. Amer. P. 893 784; Chem.-Ztg. **32**, Rep. 433 (1908).

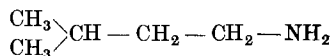
<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. **32**, 890 (1908).

<sup>3)</sup> V. St. Amer. P. 868 252; Chem.-Ztg. **32**, Rep. 16 (1908).

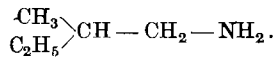
Sprengstoffen und in der Textilindustrie Verwendung findende Di- und Polyglycerin gewinnt Claessen<sup>4)</sup> durch Erhitzen von Glycerin des Handels 5–6 Stunden auf 290–295° unter gewöhnlichem Druck und unter Anwendung eines Rückflußkühlers, der das sich bildende Wasser überdestillieren, die Glycerindämpfe aber sich verdichten läßt. Ein Zusatz von Alkalien (Ätznatron, Schwefelalkali, alkalisch reagierende Seifen) beschleunigt den Prozeß, so daß die Kondensation in  $\frac{1}{10}$  der oben angegebenen Zeitdauer auszuführen ist<sup>5)</sup>. Das Verhältnis des Diglycerins zum Polyglycerin beträgt 70 : 30.

Chlorhydrin gewinnt die Deutsche Sprengstoff-A.-G. durch Einwirkung von gechlortem Schwefel auf Glycerin bei gewöhnlicher Temperatur. Bei Anwendung von unzureichenden Mengen von Schwefelchlorid entsteht fast nur Monochlorhydrin, während die Bildung von Dichlorhydrin fast ganz unterdrückt oder auf 1–2% beschränkt wird<sup>6)</sup>. Boehringer & Söhne<sup>7)</sup> stellen ein Gemenge aus Mono- und Dichlorhydrin aus gasförmiger oder wässriger Salzsäure und Glycerin her. Die Kondensation wird dadurch ermöglicht, daß man dem Glycerin geringe Mengen einer organischen Säure, wie Essigsäure, Propionsäure, zusetzt.

Die Chemischen Werke vorm. Dr. H. Byk haben sich ein Verfahren zur Darstellung von Amylamin und Amylalkohol patentieren lassen<sup>8)</sup>. Als Ausgangsmaterial dienen die Leucine oder auch Eiweißstoffe verschiedenster Art. Aus dem Leucinmisch wird durch trockene Destillation im Vakuum ein im wesentlichen aus einem Gemenge der Amylamine bestehendes Destillat erhalten. Das salzsaure Amylamin besteht aus mindestens zwei Isomeren, dem Isoamylamin



und dem aktiven Amylamin



Zur Umwandlung in Amylalkohol neutralisiert man das Rohamylamin und behandelt in bekannter Weise mit Nitrit und destilliert.

Eine Verbesserung in der Darstellung von Dimethylsulfat hat zu einem Patent der Soc. Anonyme des Prod. Chimiques geführt<sup>9)</sup>. Die bisherige Gewinnung der Methylschwefelsäure,

<sup>4)</sup> D. R. P. 181 754; diese Zeitschr. **21**, 3, 1194 (1908).

<sup>5)</sup> D. R. P. 198 768; diese Z. **21**, 1326 (1908).

<sup>6)</sup> D. R. P. 201 230; diese Z. **21**, 2382 (1908).

<sup>7)</sup> D. R. P. 197 308, 197 309; diese Z. **21**, 1328, 1329 (1908).

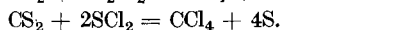
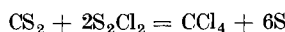
<sup>8)</sup> D. R. P. 193 166; diese Z. **21**, 1090 (1908).

<sup>9)</sup> D. R. P. 193 830; diese Z. **21**, 1089 (1908).

aus der durch Destillation das Dimethylsulfat entsteht, durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure oder Schwefelsäureanhydrid auf Methylalkohol, ist mit Explosionsgefahr verbunden. Nach dem neuen Verfahren werden diese Schwierigkeiten durch vorheriges Mischen der Chlorsulfonsäure oder des Schwefelsäureanhydrids mit Tetrachlorkohlenstoff beseitigt. Dieses Gemenge bringt man mit Methylalkohol zur Einwirkung.

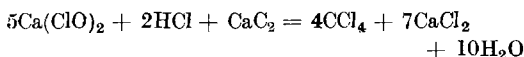
Pyrogallol stellt die A.-G. für Anilinfabrikation aus der 2, 6-Dichlorphenyl-4-sulfonsäure durch Erhitzen mit konz. Natronlauge her. Es entsteht dabei zunächst pyrogallolsulfonsaures Natrium, welches, mit Schwefelsäure auf 200° erhitzt, in Pyrogallol übergeht.

Für die Gewinnung der Chlorprodukte des Methans, Acetylen und Äthylens sind mehrere neue Verfahren vorgeschlagen. Das Interesse an diesen Verbindungen ist ein sehr reges, da sie einerseits als Extraktionsmittel eine große Zukunft haben, andererseits eine Ausnutzung des Überschusses an elektrolytischem Chlor gestatten. Zur Darstellung von Tetrachlorkohlenstoff leitet Mac K la f le<sup>10)</sup> Methan oder methanhaltiges Leuchtgas und Chlor in mit Koks gefüllte Kammern ein, wo sich die Gase vermischen und von dort in eine Reaktionskammer, wo durch Temperaturen von etwa 400° die Reaktion zwischen Methan und Chlor zustande kommt. Das Reaktionsprodukt wird darauf durch einen Kühlraum (Temperatur unter 76°) geleitet, wo der Tetrachlorkohlenstoff sich verflüssigt und abgeleitet werden kann. C h. A c k e r<sup>11)</sup> geht vom Schwefelkohlenstoff aus, der mit Schwefelchlorür und Schwefelchlorid, dessen Herstellung kontinuierlich erfolgt, in Reaktion gebracht wird.



Der hierbei abgeschiedene Schwefel wird nach dem Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs wieder für die Herstellung des Chlorschwefels in einem besonders konstruierten Apparat verwendet. H. S. B l a c k m o r e<sup>12)</sup> mischt Chlorkalk mit Calciumcarbid und leitet über diese Mischung Salzsäure.

Die Reaktion soll nach der Gleichung



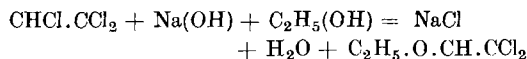
verlaufen, und zwar ohne äußere Wärmezufuhr. An Stelle des Calciumcarbid können auch gas- oder dampfförmige Kohlenwasserstoffe angewandt werden, welche mit der Salzsäure gemischt, über den Chlorkalk geleitet werden. Als Reinigungsmethode hat sich A c k e r<sup>13)</sup> folgenden Weg patentieren lassen. Man bringt das mit Natronlösung vorgereinigte Kohlenstofftetrachlorid mit einer wässrigen Lösung von Calciumhypochlorid zusammen, die etwa 6% wirksames Chlor enthält und rührt bei einer Tem-

peratur von 35°, bis eine Probe des Tetrachlorids die gewünschte Reinheit zeigt.

Die übrigen oben angeführten Chlorverbindungen, die als Extraktionsmittel in Frage kommen, sind Chlorderivate des Äthans und Äthylens, für welche Acetylen und Chlor die Ausgangsmaterialien bilden. Die Muttersubstanz dieser Verbindungen ist das Acetylentetrachlorid. Da die direkte Vereinigung von Acetylen und Chlor wegen der heftigen Einwirkung nicht technisch durchführbar ist, so gehen fast alle Verfahren darauf hinaus, die Reaktionsfähigkeit des Chlors zu mäßigen. Dieses Ziel erreicht die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron<sup>14)</sup> dadurch, daß das Chlor und das Acetylen vor ihrem Kontakt mit festen, aber indifferenten Stoffen vermischt, bzw. verdünnt werden, z. B. mit Kieselgur. Die Umwandlung des Gasgemisches in Acetylentetrachlorid kann durch natürliches oder künstliches Licht, welches chemisch wirksame Strahlen enthält, bewirkt werden. T o m p k i n s<sup>15)</sup> wendet das Chlor in Form von Antimonpentachlorid an, welches jedoch erhebliche Mengen von Antimontrichlorid enthalten muß, da die Absorption des Acetylen dann ruhig vor sich geht, wodurch die Explosionsgefahr beseitigt wird. Man soll annähernd theoretische Ausbeute erhalten, wenn man die Menge des zur Anwendung gelangenden Acetylen derartig bemißt, daß die Flüssigkeit am Ende der Aufnahme des Acetylen die Zusammensetzung  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_2 + \text{SbCl}_5 + x\text{SbCl}_3$  besitzt. Bei der Destillation reagieren die beiden Stoffe im Sinne der Gleichung:



L i d h o l m<sup>16)</sup> erzielt die Vereinigung der mit einem indifferenten Verdünnungsmittel vermischten Gase Chlor und Acetylen durch Belichten mit Radium- oder Röntgenstrahlen. Für jede konstante Lichtquelle kann man eine Mischung von Acetylen und Chlor mit einem gegen Chlor und Acetylen indifferenten Gas, z. B. Kohlensäure, herausfinden, die nicht explodiert. Ein einfaches Verfahren zur Herstellung von Dichloräthylen aus symmetrischem Tetrachloräthylen haben A s k e n a s y und M u g d a n<sup>17)</sup> aufgefunden. Die Abspaltung des Chlors wird durch Zink, Eisen, Aluminium oder Legierungen dieser Metalle in Gegenwart von Wasser bewirkt. Die Reaktion ist so lebhaft, daß die entwickelte Wärme genügt, um das Dichloräthylen überzudestillieren. Dichloräthoxyäthylen stellt I m b e r t<sup>18)</sup> aus Trichloräthylen, und alkoholischer Natronlauge bei Gegenwart von Kalk her.



II. Aldehyde, Ketone. Eine Abhandlung, betitelt: „Die Apparatur zur technischen Darstellung von Formaldehyd“, veröffentlichte Krü-

<sup>10)</sup> V. St. Amer. P. 880 900; Chem.-Ztg. **32**, Rep. 208 (1908).

<sup>11)</sup> V. St. Amer. P. 891 896; Chem.-Ztg. **32**, Rep. 412 (1908).

<sup>12)</sup> V. St. Amer. P. 899 573; Chem.-Ztg. **32**, Rep. 433 (1908).

<sup>13)</sup> V. St. Amer. P. 875 232; Chem.-Ztg. **32**, Rep. 71 (1908).

<sup>14)</sup> Franz. Pat. 378 713, Engl. Pat. 13 411; Chem.-Ztg. **32**, Rep. 178 (1908).

<sup>15)</sup> D. R. P. 196 324; diese Z. **21**, 1092 (1908).

<sup>16)</sup> D. R. P. 201 705; diese Z. **21**, 2234 (1908).

<sup>17)</sup> Engl. Pat. 19 576; Chem.-Ztg. **32**, Rep. 32 (1908).

<sup>18)</sup> V. St. Amer. P. 894 148; Chem.-Ztg. **32**, Rep. 433 (1908).

ger<sup>19)</sup>. v. Unruh<sup>20)</sup> will die Oxydation von Methan zu Methylalkohol, Formaldehyd und Ameisensäure, die unter dem Einfluß von Kupfer oder Asbest als Kontaktsubstanzen erst bei 600° vor sich geht, bei Verwendung von gemahlener Rinde als Katalysator schon bei 30–50° bewirken. Man leitet nach den Angaben der Patentschrift Methan oder Naturgas, welches reich ist an Methan, gemischt mit einem mehrfachen Überschuß an Sauerstoff oder Luft bei einer Temperatur von 45° langsam durch ein mit Eichenrinde angefülltes Gefäß. Es bilden sich dann vorzugsweise Formaldehyd, geringe Mengen Methylalkohol und Ameisensäure, die man durch Absorption und Destillation trennt. Das Verfahren von Goldschmidt<sup>21)</sup> zur Gewinnung von Formaldehyd besteht darin, daß man ameisensaures Zinn für sich erhitzt oder statt dessen Ameisensäuredämpfe über ein mäßig erhitztes Oxyd oder Hydroxyd des Zinns leitet. Die Zersetzung tritt schon bei 180° ein. Bei starker Abkühlung der flüchtigen Produkte wird gleichzeitig Ameisensäuremethylester kondensiert. Thioformaldehyd erzeugt man nach dem neuen Verfahren von Vanino<sup>22)</sup> glatt durch Verwendung von konz. Natriumthiosulfatlösung und konz. Salzsäure, an Stelle der bisher benutzten verd. Lösungen. Zu dem Zwecke wird das Thiosulfat in seinem Krystallwasser geschmolzen, mit 40%iger Formaldehydlösung vermischt und in konz. Salzsäure eingetragen. Formaldehydpräparate, die bis zu 80% Formaldehyd enthalten, in beständiger und nicht leicht polymerisierbarer Form, stellt Blackmore<sup>23)</sup> durch Erhitzen von Formaldehyd oder seiner Polymeren mit Methylestern von Säuren und Oxyssäuren, hauptsächlich der aromatischen Reihe, in geschlossenen Gefäßen unter Druck her. Die Gewinnung von Kondensationsprodukten aus Phenol und Formaldehyd geht nach Sarason<sup>24)</sup> glatt vor sich, wenn man in dem Phenol zunächst Harzsäuren oder Harze auflöst. Backland<sup>25)</sup> verwendet zu demselben Zweck wasserlösliche, aber wasserentziehende Salze, ferner basische Verbindungen, wie Ammoniak oder Anilin.

Spurge<sup>26)</sup> ist ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden aus aromatischen Verbindungen mit der Seitenkette  $C_6H_5$  durch Oxydation mit Ozon patentiert worden. Das Wesentliche des Verfahrens beruht auf der Oxydation in einer wässrigen Bisulfatlösung, wodurch der gebildete Aldehyd — es handelt sich in erster Linie um die Oxydation von Isoeugenol zu Vanillin — der weiteren Reaktion entzogen wird. Versuche, aromatische Oxyaldehyde durch Reduktion der Phenolcarbonsäuren zu gewinnen, führten bisher immer zu schlechten Ausbeuten. Weil<sup>27)</sup> hat nun beobachtet, daß ein

Zusatz von Borsäure derart wirkt, daß die Darstellung des Salicylaldehyds und analoger Verbindungen aus den Phenolcarbonsäuren technisch ermöglicht wird. Man reduziert mit Natriumamalgam oder durch Elektrolyse einer wässrigen Salzlösung mit einer Quecksilberkathode. Ein Zusatz von Neutralsalzen, z. B. Kochsalz, erhöht noch die Ausbeute. Dreyfuß<sup>28)</sup> kommt zu aromatischen Oxyaldehyden und Polyoxyaldehyden und teilweise alkylierten Polyoxyaldehyden durch Spaltung der entsprechenden Alkyläther mit wasserfeiem, sublimiertem Aluminiumchlorid. Es gelingt so, Aldehydphenoläther zu verseifen, ohne daß die Aldehydgruppe angegriffen wird.

Aceton gewinnt die Société Pagès, Camus & Co.<sup>29)</sup> durch Überleiten von Essigsäuredämpfen über ein erhitztes Acetat, und zwar wird als Essigsäure rohe Holzessigsäure benutzt. Es wird also die Darstellung von essigsaurem Kalk erspart, der bisher zur Darstellung von nicht einmal reinem Aceton benutzt wurde. Ferner soll das Verfahren noch den Vorteil haben, daß man keine reine Essigsäure herzustellen braucht, sondern gleich die rohe Holzessigsäure verwendet, die außerdem noch bessere Ausbeuten gibt. Die Holzessigsäure muß vor ihrem Eintritt in den Zersetzungsapparat überhitzt werden. Ein Reinigungsverfahren für Aceton ist Arnoult & Juma<sup>30)</sup> patentiert worden. Dasselbe beruht auf der Oxydation der den starken und unangenehmen Geruch bedingenden Verunreinigungen, die sich trotz sorgfältiger Destillation nicht entfernen lassen. Man führt die Oxydation in Gegenwart von Salzen aus, welche die Oxydationsprodukte neutralisieren, z. B. Carbonaten, Boraten, Phosphaten.

III. Säuren. Die synthetischen Methoden zur Darstellung von Formiaten fußen fast sämtlich auf der Vereinigung des Kohlenoxyds mit Alkalihydroxyden oder Erdalkalihydroxyden unter Druck. Man kann nun die Bildung der Formiate dadurch begünstigen, daß man die Bildungswärme des Hydroxyls aus Oxyd und Wasser zu Hilfe nimmt und mit einem genügenden Überschuß in Kohlenoxyd arbeitet. Nach dem Verfahren der Usines des Moulins, Soc. anonyme,<sup>31)</sup> führt man die Reaktion praktisch so durch, daß man Calciumoxyd in einem Kessel auf 100° erhitzt und durch eine am Boden des Kessels befindliche Zuleitung ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserdampf einströmen läßt. Der Kalk wird dabei quantitativ in Formiat umgewandelt. Die Farbwärke vorm. Meister Lucius & Brüning<sup>32)</sup> lassen das Kohlenoxyd von einem Gemenge, bestehend aus calcinierter Soda und Calciumhydroxyd, absorbieren. Es bedarf hierbei nur geringer Mengen Wasserdampfes, wie solche stets in technisch trockenen Materialien vorhanden sind, um die Reaktion einzuleiten. Diese ist dadurch bedingt, daß eine gleichzeitige Einwirkung des Koh-

<sup>19)</sup> Apparatenkunde 3, 449.

<sup>20)</sup> V. St. Amer. Pat. 891 753; Chem.-Ztg. 32, Rep. 413 (1908).

<sup>21)</sup> D. R. P. 183 856; diese Z. 21, 215 (1908).

<sup>22)</sup> D. R. P. 199 757; diese Z. 21, 1807 (1908).

<sup>23)</sup> V. St. Amer. P. 889 171; Chem.-Ztg. 32, Rep. 388 (1908).

<sup>24)</sup> D. R. P. 193 136; diese Z. 21, 1096 (1908).

<sup>25)</sup> Franz. Pat. 386 627; Chem.-Ztg. 32, 472 (1908).

<sup>26)</sup> D. R. P. 192 565; diese Z. 21, 1100 (1908).

<sup>27)</sup> D. R. P. 196 239; diese Z. 21, 1096 (1908).

<sup>28)</sup> D. R. P. 193 958; diese Z. 21, 1096 (1908).

<sup>29)</sup> D. R. P. 198 852; diese Z. 21, 1568 (1908).

<sup>30)</sup> Franz. Pat.; 386 181; Chem.-Ztg. 32, Rep. 360 (1908).

<sup>31)</sup> Franz. Pat. 382 001; Chem.-Ztg. 32, Rep. 112 (1908).

lenoxyds und des Kalkhydrats im Sinne der Gleichung



stattfindet. Ellis und Elroy<sup>32)</sup> verwenden an Stelle von Alkalien die alkalischen Erden, und zwar in Form gefällter Carbonate. Benutzt man Calciumcarbonat, so kann man an der Luft gelöscht, gebrannten Kalk verwenden. Das Carbonat wird in einem Druckkessel in Wasser suspendiert und Kohlenoxyd unter einem Druck von mehreren Atmosphären eingeblasen, bei einer Temperatur von 275°. Das Kohlenoxyd wird in einem Generator erzeugt, die mit eingeführte Kohlensäure und den Stickstoff läßt man von Zeit zu Zeit durch ein Ventil entweichen und führt sie von neuem durch den Generator. Von Zeit zu Zeit läßt man das Carbonat sich zu Boden setzen und zieht einen Teil der klaren, das Formiat enthaltenden Lösung ab und ersetzt ihn durch Wasser.

Nach dem englischen Patent<sup>34)</sup> der United Alkali Company wird das Kohlenoxyd mittels Basen zur Absorption gebracht, denen eine möglichst reine Titanverbindung zugesetzt ist. Wird hierbei die Temperatur bei etwa 150° gehalten, so findet die Absorption außerordentlich rasch statt, und das Endergebnis ist praktisch reines Formiat in Mischung mit der Titanverbindung, welche auf einem der bekannten Wege wieder gewonnen wird. Interessant ist das Verfahren der Chemischen Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer<sup>35)</sup> Der Zweck des Verfahrens ist, das beim Schmelzen von Sulfonsäuren verwendete teure Ätznatron, welches bisher durch Neutralisieren mittels Mineralsäuren in minderwertige Produkte übergeführt wird, in wertvollere Salze zu verwandeln. Bei der Naphthol- und Alizarinschmelze hat man schon den Versuch gemacht, das Natrium in Carbonat oder in Bisulfit überzuführen. Die genannte Firma hat nun gefunden, daß man zur Zersetzung derartiger Schmelzen auch das Kohlenoxyd benutzen kann, und zwar bei der Bildungstemperatur der Formiate über 150°, mit dem besonderen Vorteil, dabei die wertvollen ameisen-sauren Salze zu erhalten. Bei der Zerlegung von Phenol- und Naphtholschmelzen z. B. leitet man das Kohlenoxyd bei 170° und 13 bis 14 Atm. Druck in die in Wasser gelöste Alkalischmelze, wobei die in Freiheit gesetzten Phenole und Naphthole mit den Wasserdämpfen abdestillieren. Das erforderliche Kohlenoxyd wird von Generatorgasen geliefert, die sorgfältig von Sauerstoff freizuhalten sind.

Um die Formiate zu zersetzen und sofort konz. Ameisensäure zu gewinnen, löst die Nitritfabrik-A.-G.<sup>36)</sup> das Formiat zuerst in konz. Ameisensäure und zersetzt die Lösung mit konz. Schwefelsäure. Man spart sich durch dieses Verfahren eine wiederholte Destillation. An Stelle der Ameisensäure läßt sich zur Auflösung der Formiate

auch Essigsäure verwenden, namentlich in den Fällen, wo geringe Mengen Essigsäure im Destillat nicht schädlich sind<sup>37)</sup>. Zur Zersetzung können statt der konz. Schwefelsäure auch die sauren Sulfate benutzt werden<sup>38)</sup>. Auch dieses Verfahren soll zu einer glatten Umsetzung führen und gibt einen Weg zur vorteilhaften Verwendung von Bisulfat. Die Usines des Moulins, Soc. anonyme,<sup>39)</sup> mischen zunächst die Schwefelsäure mit der Ameisensäure und benutzen dieses Gemenge zur Zersetzung der Formiate. Dieses umgekehrte Verfahren soll vor dem oben geschilderten Verfahren den Vorteil haben, daß alle Formiate als Ausgangsmaterial dienen können, während man dort auf Natriumformiat angewiesen ist.

Die Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer A.-G.<sup>40)</sup> zersetzt die Formiate ohne Benutzung eines Lösungsmittels mit den sauren Salzen einer mehrbasischen Säure, die stärker als Ameisensäure ist, durch Erhitzen in einer Retorte. Die Ausbeute soll nahezu quantitativ sein. Ameisensäureglycerinester, hauptsächlich Diformin, stellt Kappf<sup>41)</sup> her durch Erhitzen einer Mischung von 100%iger Ameisensäure mit Glycerin auf 140°, wobei verd. Ameisensäure abdestilliert und Diformin,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2(\text{COOH})_2$ , zurückbleibt. Die Nitritfabrik A.-G.<sup>42)</sup> stellt die Formine her durch Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure unter Zusatz von wasserfreier Ameisensäure als Kondensationsmittel. Durch diesen Zusatz soll die Bildung von Akrolein, die sonst sehr leicht eintritt, vollständig vermieden werden.

Ost und Klein<sup>43)</sup> haben die Beobachtung gemacht, daß in zahlreichen im Handel befindlichen Eisessigsorten Ameisensäure vorhanden ist. Die Verff. geben verschiedene Methoden an, diese Ameisensäuremenge zu bestimmen. Pikos<sup>44)</sup> gibt nun ein neues Verfahren an, ameisen-säurefreien Eisessig zu gewinnen, und zwar ein Kontaktverfahren unter Verwendung von Rhodium als Katalysator, welches die wertvolle Eigenschaft besitzt, Ameisensäure vollkommen in Kohlensäure und Wasserstoff zu zerlegen. Dieser Prozeß wird vor der letzten Rektifikation ausgeführt. 30 g Rhodium reichen aus für einen 2000 l.-Kolonnenapparat für unbegrenzte Zeit. Ferner wird die Ameisensäure als stärkere Säure auch durch Zusatz von Alkalien zur Essigsäure vor dieser gesättigt. Verf. empfiehlt, diese Arbeitsweise mit der Kaliumpermanganatprobe zu verbinden.

Jakob<sup>45)</sup> will Essigsäure durch Oxydation von gewöhnlichem, denaturiertem Alkohol gewinnen unter Verwendung von Diaphragmen, welche aus elektrolytisch niedergeschlagenem Bleischlamm bestehen. Der Alkohol fließt aus einem hoch-

<sup>37)</sup> D. R. P. 182 691; diese Z. **21**, 216 (1908).

<sup>38)</sup> D. R. P. 182 730; diese Z. **21**, 933 (1908).

<sup>39)</sup> Franz. Pat. 382 339; Chem.-Ztg. **32**, Rep. 178 (1908).

<sup>40)</sup> D. R. P. 193 509; diese Z. **21**, 1090 (1908).

<sup>41)</sup> V. St. Amer. P. 901 298; Chem.-Ztg. **32**, Rep. 617 (1908).

<sup>42)</sup> D. R. P. 199 873; diese Z. **21**, 1806 (1908).

<sup>43)</sup> Chem.-Ztg. **32**, 815 (1908).

<sup>44)</sup> Chem.-Ztg. **32**, 906 (1908).

<sup>45)</sup> Franz. Pat. 383 595; Chem.-Ztg. **32**, Rep. 178 (1908).

<sup>32)</sup> Franz. Pat. 389 065; Chem.-Ztg. **32**, Rep. 574 (1908).

<sup>33)</sup> V. St. Amer. P. 875 055; Chem.-Ztg. **32**, Rep. 113 (1908).

<sup>34)</sup> Engl. Pat. 13 953; Chem.-Ztg. **32**, Rep. 298 (1908).

<sup>35)</sup> D. R. P. 192 881; diese Z. **21**, 1096 (1908).

<sup>36)</sup> D. R. P. 169 730; diese Z. **19**, 1780 (1906).

gestellten Gefäß in dünnem Strahl in einen angeschlossenen, mit Diaphragma und Bleischlamm versehenen Zylinder und tritt vom unteren Teile aus in die positive Kammer der elektrolytischen Zelle. Die hierbei stattfindende Oxydation führt zu verdünnter Essigsäure, welche in Berührung mit dem Natron an der negativen Elektrode der elektrolytischen Kammer Natriumacetat bildet. Zur Gewinnung von konz. Essigsäure aus verd. Lösungen derselben schlägt Braun<sup>46)</sup> vor, die dünnen Lösungen mit Extraktionsmitteln zu behandeln, die in Wasser gar nicht oder nur schwer löslich sind, dagegen Essigsäure extrahieren. Hierbei unterscheiden sich die Siedepunkte der Extraktionsmittel derart von denen der Essigsäure, daß eine Trennung durch fraktionierte Destillation leicht möglich ist. Um die Bildung von Nebenprodukten (Aceton, schweflige Säure) zu vermeiden, zersetzt Behrens<sup>47)</sup> das Calciumacetat nur mit der theoretischen Menge Schwefelsäure, die vorher mit Essigsäure verdünnt ist, bei niedriger Temperatur und vermindertem Druck.

Sulfoessigsäure gewinnt Stillich<sup>48)</sup> dadurch, daß aus dem Produkt der Einwirkung von Alkalisulfiten auf die Monochloressigsäure die schweflige Säure durch Kochen mit Mineralsäuren oder durch Oxydation entfernt wird. Die mögliche technische Verwendung der Sulfonessigsäure dürfte eine vielseitige sein; in erster Linie als Ersatz von Essig- oder Schwefelsäure in organischen Verbindungen. Ferner kann sie in Form ihrer Ester zu Kondensationsreaktionen verwendet werden.

Durch Zusammenbringen von Salpetersäureanhydrid bei niedriger Temperatur, gegebenenfalls unter Zusatz wärmebindender Mittel oder durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Salpetersäure bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd oder Schwefelsäureanhydrid entsteht nach den Angaben von Pictet<sup>49)</sup> das Acetylnitrat  $\text{CH}_3\text{COONO}_2$ , eine farblose Flüssigkeit. Das Produkt kann zum Nitrieren verwendet werden und zeigt dabei eine energischere Wirkung als Salpetersäure oder Salpeter-Schwefelsäure, offenbar, weil nach der Gleichung  $\text{CH}_3\text{COONO}_2 + \text{RH} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{R.NO}_2$  keine Abspaltung vom Wasser erfolgt. Die Nitrogruppe geht dabei vorzugsweise in die Orthostellung zu den vorhandenen Substituenten.

Während bis vor kurzer Zeit die Oxalsäure zur Gewinnung von Ameisensäure diente, versucht man nun umgekehrt, Ameisensäure in Oxalsäure umzuwandeln. Ein diesbezügliches Patent der Elektrochemischen Werke<sup>50)</sup> führt die Umwandlung durch Erhitzen der Formiate bei niedriger Temperatur (280°) durch. Praktisch kann man dieselben Apparate, welche zur Darstellung von technisch reinem Formiat mittels Ätznatron dienen, zugleich zur Fabrikation von Oxalat benutzen, wobei der entwickelte und abgesaugte Wasserstoff durch Verbrennen gleichzeitig als Wärmequelle aus-

genutzt werden kann. Nach einem ähnlichen Verfahren gewinnt Hempel<sup>51)</sup> Oxalsäure. Kautische Alkalien, alkalische Erden und ähnliche Körper, ebenso Alkali- und Erdalkalicarbonate werden unter Druck mit Kohlenoxyd bei 200–360° behandelt, wobei zunächst Formiate entstehen. Treibt man die Temperatur nun auf 420°, so erhält man Oxalate. Das Verfahren gestattet ferner, die Oxalate durch Erhitzen der Formiate unter Druck in Gegenwart oder Abwesenheit indifferenten Körper auf 200–420° herzustellen.

Das alte Problem, Oxalsäure durch Oxydation von Kohlenhydraten direkt zu gewinnen, ist der Gegenstand zweier Patente. Naumann, Moeser und Lindenbaum<sup>52)</sup> oxydieren Zucker mit Salpetersäure unter Verwendung von Vanadinverbindungen als Sauerstoffüberträger. Das Vanadinpentoxyd wird bei dem Verfahren zu Tetroxyd reduziert und dann durch die Salpetersäure wieder zu Pentoxyd oxydiert. Oxalsäure soll direkt ohne Zwischenprodukt gebildet werden. Droste<sup>53)</sup> verwendet cellulosehaltige Materialien, die bei niedriger Temperatur in soda- oder ätzalkalischer Lösung vom spez. Gew. 1,04–1,1 mit Permanganaten oder Manganaten oxydiert werden. Die Ausbeuten sollen besser sein als beim Verschmelzen.

Glykolsäure stellt die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt<sup>54)</sup> durch Reduktion von Oxalsäuren in schwefelsaurer Lösung her unter Verwendung von solchen Elektroden, die kathodische Überspannung zeigen, z. B. Bleielektroden und eines Diaphragmas. Eine intermediäre Bildung von Glyoxylsäure ist nicht nachweisbar. Das Verfahren soll eine glatte und billige Herstellung von Glykolsäure ermöglichen. Die für die Fabrikation von Thioindigot wichtige Thioglykolsäure gewinnen Kalle & Co., A.-G.<sup>55)</sup> durch Umsetzen von Chloressigsäure in alkalischer Lösung mit Natriumdisulfid oder Natriumpolysulfid und Reduktion der erhaltenen Dithioglykolsäure zu Thioglykolsäure.

Unter Verwendung von Natriumamalgam als Reduktionsmittel stellen die Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Co.<sup>56)</sup> aus Oxalsäureester die Glyoxylsäure her.

Um aus technischer verd. Milchsäure in einfacher Weise ein Präparat zu gewinnen, welches den Anforderungen des Arzneibuches genügt, wird die Destillation der Milchsäure unter Zuhilfenahme eines kräftigen Gasstromes durchgeführt. Hierbei bleiben alle Nebenprodukte im Rückstand und es wird eine konz., fast anhydridfreie Milchsäure erhalten. Das Gas kann Luft oder ein anderes indifferentes Gas sein<sup>57)</sup>.

Zur Gewinnung von Weinsäure zersetzt Dougal<sup>58)</sup> ein beliebiges Alkalitartrat mit Schwefel-

<sup>51)</sup> Franz. Pat. 389 039; Chem.-Ztg. **32**, Rep. 534 (1908).

<sup>52)</sup> D. R. P. 183 022; diese Z. **21**, 212 (1908).

<sup>53)</sup> D. R. P. 199 583; diese Z. **21**, 1806 (1908).

<sup>54)</sup> D. R. P. 194 038; diese Z. **21**, 1093 (1908).

<sup>55)</sup> D. R. P. 194 039; diese Z. **21**, 212, 1093 (1908).

<sup>56)</sup> D. R. P. 201 895; diese Z. **21**, 2382 (1908).

<sup>57)</sup> Engl. Pat. 26 415; Chem.-Ztg. **32**, Rep. 179 (1908).

<sup>58)</sup> Engl. Pat. 4613; Chem.-Ztg. **32**, Rep. 365, (1908).

<sup>46)</sup> Engl. Pat. 20 125; Chem.-Ztg. **32**, Rep. 360 (1908).

<sup>47)</sup> Franz. Pat. 386 734; Chem.-Ztg. **32**, Rep. 413 (1908).

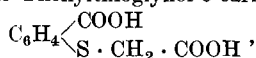
<sup>48)</sup> D. R. P. 185 183; diese Z. **21**, 217 (1908).

<sup>49)</sup> D. R. P. 200 201; diese Z. **21**, 2103 (1908).

<sup>50)</sup> Franz. Pat. 381 245; Chem.-Ztg. **32**, Rep. 32 (1908).

säure. Das entstehende Alkalisulfat wird alsdann nach Zusatz eines passenden Sulfats, z. B. Aluminiumsulfat als Alaun abgeschieden, und aus der zurückbleibenden Flüssigkeit die Weinsäure durch Krystallisation gewonnen.

Die als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Indigoerots dienende Thiosalicylsäure gewonnen Cassella & Co. durch Erhitzen von o-Halogenbenzoesäure mit Alkalisulhydraten<sup>59)</sup> oder Alkalisulfiden<sup>60)</sup> unter Zusatz von Kupferpulver. Die nach letzterem Verfahren gleichzeitig in geringer Menge mit entstehender Dithiosalicylsäure wird durch Reduktion in die Mercaptanverbindung übergeführt. Die Elberfelder Farbfabrikanten<sup>61)</sup> setzen eine Lösung von o-Diazobenzoesäure mit einer Lösung von Sulfoantimoniaten, Sulfoarseniaten oder Sulfostannaten um, wobei in quantitativer Ausbeute zunächst Dithiosalicylsäure entsteht, aus der durch Reduktion die Thiosalicylsäure gewonnen wird. Aus der Thiosalicylsäure kann man die Phenylthioglykol-o-carbonsäure



das schwefelhaltige Analogon der Phenylglycin-o-carbonsäure, auf verschiedenen Wegen gewinnen, zunächst durch einfaches Erhitzen von Thiosalicylsäure mit Chloressigsäure in alkalischer Lösung (Kalle & Co.), ferner, und dies dürfte das technisch brauchbarste Verfahren sein, durch Verkochen einer Lösung von Diazoanthranilsäure mit einer wässrigen Lösung von Thioglykolsäure (Kalle & Co.<sup>62)</sup>.) Die Isolierung der Thiosalicylsäure ist nicht notwendig. Man kann durch Verkochen einer diazotierten Anthranilsäurelösung mit einer Schwefelverbindung und nachherige Zugabe von Monochloressigsäure in einer Operation die Phenylthioglykol-o-carbonsäure gewinnen (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning<sup>63)</sup>).

Zur Gewinnung von Glycinderivaten will Imbert<sup>64)</sup> an Stelle der Chloressigsäure mit Vorteil die Dihalogenäthoxyäthylene benutzen, welche intermediär in monohalogenisierte Essigester übergehen. Zweckmäßig soll man mit einem Überschuß des Amins arbeiten, wodurch ein Gemenge des Esters und des Anilids der Phenylaminoessigsäure entsteht. Praktische Verwendung dürfte dieses Verfahren aus Mangel an technischer Konkurrenzfähigkeit wohl kaum finden.

Der Phenylglycinester wurde bisher durch einfaches Erhitzen von Chloressigester und Anilin ohne Lösungsmittel gewonnen, oder es wurden, um die frei werdende Salzsäure zu binden und an Anilin zu sparen, billigere Basen hinzugefügt. Nach den Beobachtungen des Consortiums für elektrochemische Industrie<sup>65)</sup> eignet sich als

Verdünnungsmittel auch Wasser. Wenn äquimolekulare Mengen Chloressigester und Anilin in Gegenwart eines säurebindenden Mittels in wässriger Suspension miteinander erhitzt werden, so entsteht reiner Phenylglycinester in guter Ausbeute.

Durch Erhitzen von o-Nitrotoluol mit Natronlauge (40° Bé.) auf 170° stellen Kalle & Co.<sup>66)</sup> Anthranil her. Als Nebenprodukt wird dabei o-Nitrosobenzylalkohol gewonnen, welcher von dem anthranilsauren Natrium durch Destillation mit Wasserdampf getrennt wird.

IV. Nitro- und Amidoprodukte. Auf ein Verfahren zur Gewinnung von Tetranitromethan ist Claessen<sup>67)</sup> ein Patent erteilt worden. Man verarbeitet die beim Erhitzen von aromatischen Kohlenwasserstoffen oder deren Nitroderivaten mit hochprozentiger oder schwefelsäureanhydridhaltiger Salpeterschwefelsäure entstehenden gas- und dampfförmigen Produkte in der für die Isolierung von wasserunlöslichen organischen Substanzen üblichen Weise auf Tetranitromethan. Ein Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung der aromatischen Monitrokohlenwasserstoffe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning ist Gegenstand des Patentes Nr. 201 623. Die Patentschrift gibt eine genaue Beschreibung der Apparatur.

Dieffenbach<sup>68)</sup> ist es gelungen, das Nitrosobenzol, welches bei der Reduktion von Nitrobenzol als erstes Reaktionsprodukt entsteht, aber als solches nicht gefaßt werden konnte, auf verhältnismäßig einfachem Wege zu isolieren. Wenn man Nitrobenzol unter Verwendung neutraler Elektrolyte, wie z. B. der Sulfate der Alkalien, des Magnesiums oder des Aluminiums der elektrolytischen Reduktion in Bädern ohne Diaphragma unterwirft, so läßt sich am Ende der Operation aus dem vorhandenen Gemisch von Nitro- und Nitrosobenzol das Nitrosobenzol abtreiben. Die Bildung des Nitrosobenzols scheint dabei zum großen Teil eine sekundäre zu sein, indem primär an der Anode Phenylhydroxylamin entsteht, welches an der Anode zu Nitrosobenzol oxydiert wird.

Nitrodiphenylamin gewinnt die A.-G. für Anilinfabrikation<sup>69)</sup> durch Kondensation von p-Nitrochlorbenzol mit Anilin unter Verwendung kleiner Mengen Jodkupfer oder Gemengen von Kupfer und Jod. Dieselbe Firma stellt Nitrohalogenverbindungen durch Einwirkung von Arylsulfochlorid der allgemeinen Formel R.SO<sub>2</sub>Cl auf ein Polynitrophenol in Gegenwart tertiärer Basen her<sup>70)</sup>. Merkwürdigerweise bilden sich dabei nicht, wie man erwarten sollte, Arylsulfonsäureester, sondern Halogenprodukte. Beispielsweise erhält man aus Pikrinsäure und Phenylsulfochlorid Pikrylchlorid.

Die Darstellung des o-Nitrobenzaldehyds hat Reißert<sup>71)</sup> unter Verwendung der Quecksilberverbindung des o-Nitrotoluols durchgeführt. Wird o-Nitrotoluol in Gegenwart von Alkali mit Queck-

<sup>59)</sup> D. R. P. 189 200; diese Z. **21**, 221 (1908).

<sup>60)</sup> D. R. P. 193 290; diese Z. **21**, 1101 (1908).

<sup>61)</sup> Franz. Pat. 387 303; Chem.-Ztg. **32**, Rep. 434 (1908).

<sup>62)</sup> D. R. P. 194 040, 199 619, 201 231, 201 232; diese Z. **21**, 1101, 1808, 2235 (1908).

<sup>63)</sup> V. St. Amer. P. 877 702; Chem.-Ztg. **32**, Rep. 123 (1908).

<sup>64)</sup> Franz. Pat. 379 830; Chem.-Ztg. **32**, Rep. 16 (1908).

<sup>65)</sup> D. R. P. 194 884; diese Z. **21**, 1101 (1908).

<sup>66)</sup> D. R. P. 194 811; diese Z. **21**, 1098 (1908).

<sup>67)</sup> D. R. P. 184 229; diese Z. **21**, 214 (1908).

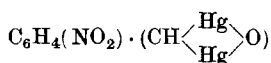
<sup>68)</sup> D. R. P. 192 519; diese Z. **21**, 1098 (1908).

<sup>69)</sup> Franz. Pat. 381 230; Chem.-Ztg. **32**, Rep. 32 (1908).

<sup>70)</sup> Franz. Pat. 385 199; Chem.-Ztg. **32**, Rep. 298 (1908).

<sup>71)</sup> D. R. P. 186 881; diese Z. **21**, 219 (1908).

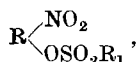
silberoxyd erhitzt, so entstehen eine Mono- und eine Diquecksilberverbindung<sup>72)</sup>. Wird die Diverbindung, welche die Zusammensetzung



besitzt, vorsichtig mit Salpetersäure oxydiert, so entsteht o-Nitrobenzaldehyd.

Phenylendiamin<sup>73)</sup> und Phenylendiaminsulfosäure<sup>74)</sup> stellt die A.-G. für Anilinfabrikation her durch Erhitzen von aromatischen Dihalogenkohlenwasserstoffen oder aromatischen Dihalogensulfosäuren mit Ammoniak, unter Benutzung von Kupfersalzen als Katalysatoren.

O-nitrierte Aminoderivate der Benzol- und Naphthalinreihe gewinnt man nach Ullmann<sup>75)</sup> durch Einwirkung von Ammoniak, primären oder sekundären Aminen auf Arylsulfonsäureoxyarylester der allgemeinen Formel



welche in dem mit R bezeichneten Rest eine oder zwei Nitrogruppen enthält. Die Reaktion verläuft dann in der Weise, daß die Oxyarylsulfogruppe unter Abspaltung einer Arylsulfonsäure durch die Aminogruppe oder den Aminrest ersetzt wird.

## Die systematische Schnellanalyse der Gebrauchswässer.

VON C. BLACHER, U. KOERBER U. J. JACOBY  
in Riga.

(Eingeg. 29./3. 1909.)

Die mühsame quantitative Analyse des Wassers, wie sie in den Versuchsstationen an den eingesandten Proben vorgenommen wird, entspricht für gewöhnlich nicht ihrem Zweck, wenn es sich um Kesselspeisewasser handelt, da es einerseits auf die umständlichen Bestimmungen der in geringer Menge vorhandenen Bestandteile, wie Kieselsäure, Tonerde, Salpetersäure u. dgl. gar nicht so sehr ankommt, und weil andererseits — und das ist der wesentlichste Einwand — das Wasser, wie es im Betriebe zur Verwendung kommt, durchaus nicht immer die Zusammensetzung der eingesandten Probe zu haben braucht. So ist z. B. das Flußwasser in Abhängigkeit von den Niederschlagsmengen ganz bedeutenden Veränderungen unterworfen. Fraglos ist es viel wichtiger, nicht so überaus genaue, sondern vielmehr schnell auszuführende Methoden zu besitzen, welche eine häufigere und schnell und leicht auszuführende Kontrolle der im ganzen Kesselbetriebe zirkulierenden Wasser gestatten. Des weiteren müßte an eine solche Methode die Forderung gestellt werden, daß sie aus den gefundenen Zahlen heraus eine gewisse Kon-

trolle über die Richtigkeit der erhaltenen Werte ermöglicht.

Einer von uns hat schon früher (Blacher, Rigasche Industrie-Zeitung 1902, 294) darauf hingewiesen, daß die Art und Weise, die Analysenresultate in „Grammim Liter“ und ähnlich auszudrücken, unübersichtliche Daten gibt, und in Vorschlag gebracht, die Untersuchungsergebnisse in deutschen Härtegradäquivalenten anzugeben. In ähnlichem Sinne haben sich auch Pfeiffer<sup>1)</sup> und Wehrenfennig (Über die Untersuchung und das Weichmachen des Kesselspeisewassers, Verlag C. W. Kreidel, Wiesbaden 1905, S. IV) ausgesprochen. Neuerdings hat Basch (Z. öff. Chem. 1908, Heft 7 und J. Gasbel. u. Wasserversorg. 1909, 146) wegen der dadurch erreichbaren Vereinfachung der Umrechnungen die französischen Härtegrade für solche Zwecke empfohlen, da das Molekulargewicht von  $\text{CaCO}_3$  100 beträgt. Akzeptiert man nun die eine oder die andere Lesart der Härtegradäquivalente, so erhält man schon ein klareres Bild. Für eine Kontrolle der Analysenresultate ist aber nur dann gleichfalls gesorgt, wenn man sämtliche Basen und Säuren in diesen Äquivalenten angibt, indem dann die Summe aller Basenäquivalente gleich sein muß der Summe aller Säureäquivalente. Freilich gilt hier eine gewisse Einschränkung, auf die wir später zu sprechen kommen werden. Die Gegenüberstellung aller Basen und Säuren ist schon aus dem Grunde geboten, weil durchaus nicht, wie man schlechtweg anzunehmen geneigt wäre, die Carbonate nur als Erdalkalisalze und die Sulfate nur in Form von Gips vorhanden sind, oder, besser gesagt, weil die Summe von Bicarbonat, bestimmt durch Titration mit Salzsäure und Methylorange, + Sulfat durchaus nicht immer der Gesamthärte äquivalent ist. Die Differenz ist meist nicht groß und beträgt nur einige Grade, nach unseren Analysen ist aber eine solche stets vorhanden. So ergeben auch die von Basch (Chem.-Ztg. 1905, 177) veröffentlichten Analysen folgende Werte für Alkalinität + Sulfat einerseits und Gesamthärte andererseits: 26,2 und 26,5; 29,6 und 32,7; 33,4 und 32,0. Carbonate der Alkalien können auch theoretisch (nach Angaben von Prof. Doss-Riga) z. B. durch Zersetzung von Orthoklas in die natürlichen Wässer gelangen, daher kann man eben ein ausreichend klares Bild nur erhalten durch Gegenüberstellung der Summen aller Basen und aller Säuren. Im Betriebe enthärtete Wässer enthalten ja sowieso fast immer Alkalisalze. Entsprechend diesen Gesichtspunkten gingen wir darauf aus, die Bestimmung der Gesamthärte, der Magnesia, der Alkalinität, der Sulfate und der Alkalien zu einer schnell und sicher auszuführenden Gesamtanalyse zu vereinigen. Die Bestimmung der Chloride bot natürlich weiter keine Schwierigkeiten.

Zuerst arbeiteten zwei von uns (Bl. und K.) an der Ausgestaltung der von Wartha<sup>1)</sup> und auch von einem von uns (Blacher, Rig. Industrie-Zeitung 1902, 297) vorgeschlagenen Methode der Fällung des Kalks und der Magnesia durch ein Gemisch von 0,1-n. Ätznatron und Soda. Dabei prüften wir auch die von einem von uns (l. c.) angegebene Ermittlung des Kalk- und Magnesia-

<sup>72)</sup> D. R. P. 182 217; diese Z. **21**, 219 (1908).

<sup>73)</sup> D. R. P. 202 170; diese Z. **21**, 2335 (1908).

<sup>74)</sup> D. R. P. 202 564, 202 565; diese Z. **21**, 2336, 2384 (1908).

<sup>75)</sup> D. R. P. 194 951; diese Z. **21**, 1100 (1908).

<sup>1)</sup> Diese Z. **15**, 193 (1902).