

und das Uran nach dem Veraschen in Porzellan als  $U_3O_8$  gewogen.

Den in der Legierung befindlichen Kohlenstoffgehalt ermittelt man wiederum durch Verbrennen im Sauerstoffstrom und Wägen der gebildeten  $CO_2$ .

Der Si-Gehalt wird bestimmt durch Lösen in Königswasser und mehrmaligem Eindampfen mit HCl wie normal. Aluminium, welches noch als Verunreinigung der Legierung öfters vorkommt, ermittelt man durch Schmelzen der gepulverten Legierung mit Natriumsuperoxyd. Man säuert das Filtrat des wässrigen Auszuges mit Salzsäure an und fällt Aluminium und Kieselsäure durch Ammoniak und trennt diese beiden mit Flußsäure oder durch Bisulfatschmelze. [A. 261a.]

## Die Analyse des Ferrozirkons.

Von Dr. W. TRAUTMANN, Fürth i. B.

(Eingeg. 14.12. 1910.)

Es handelt sich hier um Legierungen, die für die Stahlindustrie Verwendung finden und wegen des spez. Gew. unter 20% Zr enthalten müssen.

Das Aufschließen der Legierung gelingt auf zwei Wegen.

1. Man oxydiert das feinst gepulverte Metall durch Rösten im Platintiegel und schmilzt darauf mit Soda und wenig Salpeter. Das Rösten geht hier zum Gegensatz von Zirkonmetall spelend leicht vor sich. Die erkaltete Schmelze löst man aus dem Tiegel auf dem Wasserbade, eine sich dabei ausscheidende weiße Zirkonkaliumverbindung bringt man leicht durch einige Tropfen Salzsäure in Lösung. Man dampft nun, um die  $SiO_2$  abzuscheiden, mehrere Male wie üblich mit Salzsäure zur Trockne.

Die Kieselsäure wird nach dem Filtern, Veraschen, Glühen und Wägen auf ihre Reinheit geprüft, indem sie mit Kalium bisulfat geschmolzen wird und die Schmelze mit Wasser und wenig Salzsäure aufgenommen wird. Das Filtrat von der so gereinigten  $SiO_2$  enthält nach den Erfahrungen des Vf. 1,2—2,9% des vorhandenen Zirkons.

Die nun vereinigten Filtrate sind für die Abscheidung des Zirkons vorbereitet.

Mehrere gute Wege führen hier zum Ziel, doch sei hier nur die bereits beschriebene Abscheidung in ziemlich neutraler Lösung durch  $Na_2S_2O_3$  erwähnt. Man neutralisiert zu diesem Zweck anähernd, fügt genügend  $Na_2S_2O_3$  hinzu, und nach der Entfärbung erhitzt man zum Kochen, wodurch Schwefel und Zirkon niederfallen. Da hier im Verhältnis zum Zirkon ungeheure Mengen Eisen zu bewältigen sind, muß man den nach dem Abfiltrieren geblühten Niederschlag noch einmal mit Bisulfat schmelzen und wie oben fällen, um das mitgerissene Eisen zu eliminieren. War Aluminium in der Legierung, so befindet es sich jetzt beim Zirkonoxyd und muß von diesem noch getrennt werden. Man schmilzt zu diesem Zwecke die eben gewogenen Oxyde  $ZrO_2 + Al_2O_3$  mit Natriumsuperoxyd, löst die Schmelze in heißem Wasser, filtriert, säuert mit HCl an und fällt die Tonerde durch Ammoniak und bringt sie vom Gesamtgewicht in Abzug.

2. Die zweite Methode zum Aufschließen der

Legierung beruht auf der Löslichkeit des metallischen Zirkons in Flußsäure, doch erleichtert auch hier namentlich bei höherem Kohlegehalt ein vorhergehendes Rösten die Ausführung.

0,4—0,6 g werden im Platintiegel geröstet, nach dem Erkalten mit reiner Flußsäure oder Ammoniumfluorid und Wasser und Schwefelsäure im bedeckten Tiegel erwärmt, bis Lösung eingetreten ist. Man verjagt wie üblich die überschüssige HF bis zum Auftreten von  $H_2SO_4$ -Nebeln, läßt erkalten und bringt Tiegel mit Lösung in ein Becherglas mit Wasser. Nach kurzem Erwärmen, nötigenfalls unter Hinzufügung einiger Tropfen Salzsäure ist die vollkommene Lösung eingetreten und kann der Zirkongehalt nach irgend einer Methode bestimmt werden. Beide Aufschlußmethoden gaben Resultate, die nur +0,1% Abweichungen hatten.

Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes der Legierung gelingt durch Verbrennung im reinen Sauerstoffstrom, ein Hinzufügen von Bleisuperoxyd ist unnötig, da beide Methoden gleiche Werte lieferten, die nur um Hundertstel Prozente variierten.

## Über das Verhalten der Cellulosenitrate zu Dimethylanilin.

Von JOHANN WALTER, Genf.

(Eingeg. 8.12. 1910.)

Nachstehend will ich einige Beobachtungen über den im Titel genannten Gegenstand mitteilen, möglicherweise lassen sich brauchbare Anwendungen daraus ableiten. Wird Schießbaumwolle mit Dimethylanilin getränkt, so ist zunächst keine Veränderung bemerkbar, nach und nach folgende:

24 Stunden	grünliche Färbung,
48 „	einige Stellen bläulich,
60 „	stärker blauviolett,
84 „	stark blau,
132 „	blauviolett,
156 „	violett.

Die Muster lagen auf Porzellanschalen im Keller bei 13—14°. Gewöhnliche, doch gereinigte Baumwolle mit Dimethylanilin am gleichen Ort aufgestellt blieb weiß. Die Schießbaumwolle hatte ich nur etwa ein Jahr vorher nach einer Vorschrift für Hexanitrat (ich glaube aus dem „Muspratt“) hergestellt, ein Teil davon war 5 Tage in fließendem Wasser gewaschen, ein anderer noch anderthalb Stunden mit Wasser gekocht und beide unter Wasser aufbewahrt worden. Die Trocknung vor der Benutzung erfolgte bei 13—14°. Beide Qualitäten hatte ich gleichzeitig der Dimethylanilin-Einwirkung unterworfen, die nicht gekochte schien in der Färbung etwas voraus zu eilen. Doch kann solches von der Tränkung abhängen, denn ein anderes Muster, das stärker mit Dimethylanilin befeuchtet worden, blieb in der Farbstoffbildung zurück, erst nach dem Verdunsten des Dimethylanilins und damit verbundener besserer Einwirkung des Luftsauerstoffes schritt dieselbe rascher voran. Bei 30—40° treten die Färbungen schneller, doch in der gleichen Reihenfolge auf. Stark violett gefärbte

Musterriechen nach Methylphenylnitrosamin, ebenso der gelbe Fleck, welcher beim Verbrennen auf Papier zurückbleibt. Die Verbrennung verläuft weniger momentan als bei dem ungefärbten Ausgangsprodukt. Der violette Farbstoff läßt sich weder mit Alkohol, noch verd. kochender Essig- oder Salzsäure „abziehen“. Am diffusen Licht liegen gelassen, geht die violette Färbung nach und nach in eine violettschwarze bis braunschwarze über.

Für einige weitere Versuche benutzte ich dünne, ungefärbte, durchsichtige Celluloidblätter, welche schon über 20 Jahre alt sind, also jedenfalls keine Campherersatzprodukte enthalten. Wird ein solches Blättchen mit Dimethylanilin oder dessen Lösung in Alkohol oder Benzol bestrichen, so treten einander folgend die nämlichen Färbungen auf, wie ich sie eben für die Schießbaumwolle angab. Ebenso, wenn man einen Celluloidstreifen in eine Flasche hängt, auf deren Boden sich einige Tropfen Dimethylanilin befinden. Bei 16—18° ist eine solche Probe in einem 90 mm hohen Fläschchen schon in ca. 24 Stunden bis hinauf violett gefärbt in der Aufsicht, rot in der Durchsicht. Bei langem Verbleiben in den Dimethylanilindämpfen zeigt sich Kupferglanz, das Muster wird undurchsichtig, oben an der Einklemmungsstelle durch den Kork bleibt ein grüner Rand, welcher den gefärbten Teil von dem ungefärbt geblieben äußeren trennt. Meine Celluloidblätter zeigen an und für sich in der Durchsicht eine Art Zellenstruktur, nach einer Anzahl Stunden in den Dimethylanilindämpfen oder noch besser nach dem Bestreichen mit einer Dimethylanilinlösung, tritt diese besonders deutlich hervor, die Punktierung schreitet in der Färbung langsamer voran als deren Umrandungen, später verschwindet der Unterschied. Die violette Färbung der Celluloidblätter geht im Sonnenlicht bald in eine schwarze über, die sich auch bei langer Beleuchtung nicht weiter ändert.

Zu was könnte sich das erwähnte Verhalten der Cellulosenitrate etwa gebrauchen lassen? Vielleicht, um Celluloidwaren durch bloßes „Räuchern“ mit Dimethylanilindämpfen in Kästen bzw. Kammer zu färben, oder um die Vollständigkeit der Denitrierung künstlicher (Kollodium-) Seide zu erkennen, oder Cellulosenitrate in Lacken, Überzügen u. dgl. nachzuweisen. Es wäre auch denkbar, daß es bei der Herstellung von Glühlampenfäden vorteilhaft sein könnte, der eigentlichen Denitrierung eine teilweise mit Dimethylanilin oder einer etwa noch geeigneteren Substanz vorangehen zu lassen. Der gebildete eingelagerte Farbstoff — es brauchte sich auch nicht gerade ein Farbstoff zu bilden — vermehrte bei der nachfolgenden Verkohlung den von der Cellulose herstammenden Kohlenstoff. Kollegen kommen vielleicht noch andere Benutzungen in den Sinn, an welche ich nicht gerade denke.

Da mit Dimethylanilin die beschriebene Reaktion auftrat, versuchte ich natürlich auch noch andere Substanzen in genannter Richtung, doch mit keiner, welche ich probierte, erhielt ich eine so rasche oder eine brauchbarere Färbung, weder beim Bestreichen noch in deren Dämpfen. In kleinen Fläschchen mit ganz wenig von den betreffenden Substanzen auf deren Böden und mittelst Korken eingeklemmten

Celluloidstreifen in den Hälsen erhielt ich folgende Resultate:

**A n i l i n :** der Streifen wird erst gelb, nach fünf Tagen braun, in der Durchsicht bräunlich-orange. **o- und p-T o l u i d i n** bewirken ähnliche, doch langsamere Färbung als Anilin; nach einem Monat ist die durch o-Toluidin hervorgebrachte viel heller, die durch p-Toluidin dunkler als jene des Anilins nach 5 Tagen. **P h e n y l h y d r a z i n** färbt wie p-Toluidin. Das Muster in **D i ä t h y l - a n i l i n d ä m p f e n** war in zehn Tagen bloß sehr schwach grünlich, nach 3½ Monaten schwarz, undurchsichtig mit gelbgrünem Rand oben geworden, ohne Kupferglanz. Das nämliche Aussehen besaß nach 3½ Monaten die Probe mit **D i n e t h y l - o - t o l u i d i n**, nur ist der obere Rand violett, und zunächst hatte sich ein sehr rotstichiger Ton in der Durchsicht bemerkbar gemacht. **D i p h e n y l - a m i n** 3½ Monate: sehr schwache Gelbfärbung, gegen den unteren Rand hin grünstichig. **M e t h y l d i p h e n y l a m i n** 3½ Monate: nach oben sich abschwächende, doch keine starke Blaufärbung. **α - N a p h t h y l a m i n** 3½ Monate: unten dunkelbraun, nach oben verlaufend. **β - N a p h t h y l - a m i n** innerhalb der nämlichen Zeit: schwach bräunlich; ebenso aber noch schwächer beim **P h e n o l**, Pyrogallol, p-Kresol, **α-Naphthol** und **Dimethyl-α-naphthylamin**, während Guajacol eine kräftige Braunfärbung hervorgerufen. Keine Veränderung war eingetreten mit **Benzylidiphenylamin** und **Salicylsäuremethylester**. Die meisten dieser Substanzen besaßen „technische“ Reinheit. Der Aufstellungsort war diesen Sommer über der Dachboden gewesen, wo die Temperatur zeitweise bis 38° stieg und direktes Sonnenlicht nicht auf die Fläschchen fiel<sup>1)</sup>.

Celluloid und gewöhnliche Baumwolle, mit einer benzolischen **Tetramethyldiaminodiphenylmethan**-lösung benetzt, färbten sich in 8 Tagen bei 13—14° und 8 Tage bei 20—22° nicht.

Proben der beiden oben genannten Schießbaumwollqualitäten mit der gleichen Lösung getränkten, wurden nach 1—2 Minuten sehr schwach grün, während 8 Tagen bei 13—14° nicht anders, dann bei 20—22° während 8 Tagen etwas stärker bläulichgrün. Hierauf im Reagensrohr im kochenden Wasserbade nach 5 Minuten grün, nach 30 Min. stark grün, nach 3 Stunden dunkel bräunlichgrün; ein weiterer Umschlag war nicht bemerkbar.

Dem Dimethylanilin und **Tetramethyldiaminodiphenylmethan** wird gewöhnlich nachgesagt, sie färben sich leicht beim Aufbewahren violett bzw. blau. Das ist nur in der Luft der Laboratorien und Präparatenschränke der Fall, oder bei nicht reinen Produkten oder vielleicht noch an den Korken der

<sup>1)</sup> Seit Niederschrift dieses habe ich noch einige derartige Proben während 12 Tagen bei 23—28° stehen lassen. Die Celluloidblättchen zeigen folgende Färbungen. **Dimethyl-p-Toluidin:** unten stark braun, nach oben verlaufend. **Diäthylanilin:** unten ein wenig gelb. **Mono-äthylanilin:** bis hinauf schwach bräunlich. **Anthranilsäuremethylester:** unten orange, nach oben gelblich verlaufend. Keine Färbung bewirkten bis jetzt: **Dimethyl-o-Toluidin**, **Diäthylanilin**, **Diäthyl-p-Toluidin** und **Phenylglycinäthylester**.

Dimethylanilinflaschen, nicht an den Glasstöpeln. Ich habe eine Dimethylanilinflasche über 10 Jahre auf einem offenen Gestell neben anderen Präparaten stehen, doch nicht im Laboratorium, der Glasstöpel zeigte kein Färbung. Ebensowenig

färbten sich 12—20 Jahre alte Tetramethyldiaminodiphenylmethanproben; ein größeres Stück, das sicher über 12 Jahre alt ist, ist bloß in Papier eingewickelt, es zeigt keine Spur Färbung, bloß das Papier einzelne violette Flecke. [A. 253.]

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Jahresberichte der Industrie und des Handels.

**Canada.** Das Kaiserl. Konsulat in Montreal hat nach der amtlichen Statistik die Zahlen der letzten fünf Jahre über Deutschlands Einfuhr nach Canada zusammengestellt. Diesem Bericht entnehmen wir folgende Wertangaben in Millionen Dollars:

	Jahr, endigend am 31.3.				
	1906	1907	1908	1909	1910
(8 Monate)					
Anilinfarben . . . . .	0,1	0,09	0,1	0,1	0,2
Porzellanwaren . . . . .	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1
Glaswaren . . . . .	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1
Eisen- u. Stahlwaren. . . . .	1,0	0,8	1,4	0,9	1,3
Maschinen . . . . .	0,1	0,09	0,2	0,09	0,2
Papier u. Papierwaren	0,08	0,06	0,1	0,07	0,08
Zucker . . . . .	—	—	—	0,04	0,6

—l. [R. 1358.]

**Vereinigte Staaten von Amerika.** Im Kalenderjahr 1909 (1908) waren in den Vereinigten Staaten von Amerika 253 (251) Holzstotoffmühlen im Betriebe; es wurden 4 002 000 (3 347 000) Cords (zu 3,6 cbm) Holz verarbeitet. Seit 1907 macht sich eine deutliche Abnahme im Verbrauche der zur Holzstotffgewinnung am besten geeigneten Holzart, des Fichtenholzes, bemerkbar; ihr Anteil betrug 1907 noch 68,1%, 1908: 64,5%, 1909 nur 60,5%. Auch die Verarbeitung von Hemlocktanne nahm ab, während die früher weniger gebrauchten Arten, nämlich Balsamholz, Weißfichte und verschiedene Harthölzer wie Birke, Buche, Ahorn, Gum (Tupelobaum) und Linde, in steigendem Maße verwendet wurden. Die Abnahme im Verbrauche der Fichte wurde durch die ständige Preissteigerung für dieses Holz mitveranlaßt. Die Gesamterzeugung von lufttrocknem Holzstotff belief sich auf 2 491 406 (2 118 947) Tonnen zu 907 kg. Der Wert der zu Holzstotff verarbeiteten Mengen Holz war 34 477 000 (28 048 000) Dollar. (Nach Bradstreet's.)

—l. [K. 1310.]

**Chile.** Nach einem Rundschreiben (Nr. 52) des Vorsitzenden des Vereins zur Wahrung der Interessen der Salpeterindustrie (Asociacion Salitrera de Propaganda) belief sich im Salpeterjahr 1909/10 (1./7. 1909 bis 30./6. 1910) die Erzeugung auf 51 756 951 span. Ztr. (zu 46 kg), d. h. 12 287 426 sp. Ztr. mehr als 1908/09, davon entfallen 40,19% auf englische, 33,24% auf chilenische, 16,19% auf deutsche Firmen. Die Ausfuhr stieg auf 50 622 972 sp. Ztr., d. h. 10 409 740 Zentner mehr als i. V., davon gingen direkt nach Deutschland 13 801 523, nach Großbritannien oder dem europäischen Kontinent für Order 15 646 738 sp. Ztr. Die Ablieferung zum Verbrauch stellte sich auf 51 798 158 sp. Ztr. (10 088 949 mehr

als 1908/09), davon in Deutschland 17 321 990, Frankreich 7 047 430, Belgien 6 280 840, den Niederlanden 2 982 870, England und Schottland 2 758 270, Vereinigte Staaten von Amerika 11 876 783 sp. Ztr. (Aus einem Berichte des Kaiserl. Generalkonsulates in Valparaiso.) —l. [K. 1276.]

**Philippinen.** Über den Außenhandel der Philippinen im Fiskaljahr 1909/10 (bis 30./6.), insbesondere mit Deutschland, entnehmen wir einem Berichte des Kaiserl. Konsuls in Manila folgende Angaben. Der Wert der Gesamteinfuhr betrug 37 061 925 (1908/09: 27 794 482) Doll., der der Gesamtausfuhr 39 886 852 (31 044 458) Doll. An der Steigerung der Einfuhr gegen das Vorjahr waren u. a. beteiligt: Zement mit 90, Stahl 90, Petroleum 90, wissenschaftliche Apparate 75, Farben 60, Tinte 50%. Der Anteil Deutschlands betrug an der Einfuhr 1 974 838 (1 731 073) Doll., an der Ausfuhr 896 748 (491 986). Von eingeführten deutschen Erzeugnissen seien folgende — Werte in Doll. — genannt: Aluminium und Aluminiumwaren 1603 (465), Messing und Messingwaren 51 514 (40 083), Schuhwäsche 2284 (953), Kerzen 228 (187), Celluloid und Celluloidwaren 20 412 (15 417), Zement 28 869 (27 085), Ton und Tonwaren 665 (511), Kupfer und Kupferwaren 8875 (5498), Chemikalien 88 392 (85 585), Porzellanwaren 9672 (5663), Düngemittel 408 (89), Glas und Glaswaren 86 123 (68 508), Gummi und Harz 3320 (1249), raffinierter Zucker 163 (134), Leim 3732 (3707), Sprengstoffe 951 (3201), Tinte 4078 (2304), wissenschaftliche und elektrische Instrumente 8390 (6910), Eisen und Stahl 1424 (—), Stahl in Barren 4526 (14 170), Eisen und Stahl in Stangen 9177 (8600), Gußeisen 15 415 (15 052), Gold- und Silberwaren 10 490 (6210), Blei und Bleiwaren 4460 (4364), Kalk 92 (34), Malz 46 643 (43 692), Faßbier 1611 (5323), Flaschenbier 10 062 (12 090), Streichhölzer 102 (376), Metalle und Metallwaren 33 412 (24 586), tierische Öle 3681 (1521), Brennöl 210 (4), Schmieröl 207 (645), mineralische Öle 1641 (1002), Leinöl 26 (119), alle anderen Pflanzenöle 11 079 (6680), Farben 28 624 (27 524), Papier und Papierwaren 83 455 (60 252), Paraffin und Wachs 589 (549), Parfümerien 11 324 (5312), kondensierte Milch 3719 (262), Gummiwaren 11 893 (7743), Salz 51 (29), Seife 5988 (2988), destillierte Getränke 481 (1887), raffinierter Zucker 865 (916), Lack 1110 (1219), Weine 2669 (2536), Zink und Zinkwaren 6460 (5295). — Von Ausfuhrwaren nach Deutschland seien folgende Werte genannt: Kupfer und Kupferwaren 25 (—), Kopra 702 027 (306 280), Gummi und Harz 3167 (1907), Ylang-Ylangöl 2700 (1140). —l. [K. 1317.]