

heizen will, was doch nur unter gewissen Voraussetzungen angeht und andere Übelstände hat. Legt sich der Kohlenstaub auf die Heizflächen, so wird er entgast und verunreinigt die Luft durch Kohlenoxyd und empyreumatische Stoffe, d. h. Theerbestandtheile (S. 214 d. Z.). Der Asche- und Kohlenstaub, welcher durch Ofenheizung in die Schulzimmer gebracht wird, ist oft geradezu erschreckend.

Bezüglich der Reinlichkeit der Zimmerluft sind daher Sammelheizungen den Zimmeröfen zweifellos vorzuziehen.

[Fortsetzung folgt.]

### Brennstoffe, Feuerungen.

Koksofen. Nach F. Ströhmer (D.R.P. No. 46595) sind die drei oberen Kanäle *e d f* (Fig. 102 bis 105) durch Öffnungen mit einander verbunden und an ihrer Sohle mit

so zwei nebeneinander liegende Öfen mit einander und mit Kanal *c* verbinden kann. In derselben Weise sind die unter der Sohle der Öfen gelegenen Kanäle *g h* mit einander zu verbinden. Die aus den Füllröhren abgehenden Röhren *n* können durch die Schlussplatten *z* geschlossen werden. Bei gehobener Schlussplatte gehen die durch die Röhren *n* abgehenden Gase durch die Röhren *p* in das Sammelrohr *q*, von wo die Gase über die ganze Ofenreihe hinweg in die Abtheilung zur Gewinnung von Theer und Ammoniak gehen. Die Abführung der Gase kann sowohl aus der oberen Hälfte der ersten Ofenkammer, als auch unter deren Rosten weg durch einen besonderen Kanal *u* geschehen, welcher an der einen Seite des Ofens weg nach der letzten Kammer des ganzen Systems führt und dort sowohl oben wie unten die Gase dieser Kammer zuführen kann.

Die von Theer und Ammoniak befreiten Gase gehen in die an der Seite der Ofenreihe entlang führende Hauptgasleitung *v*,

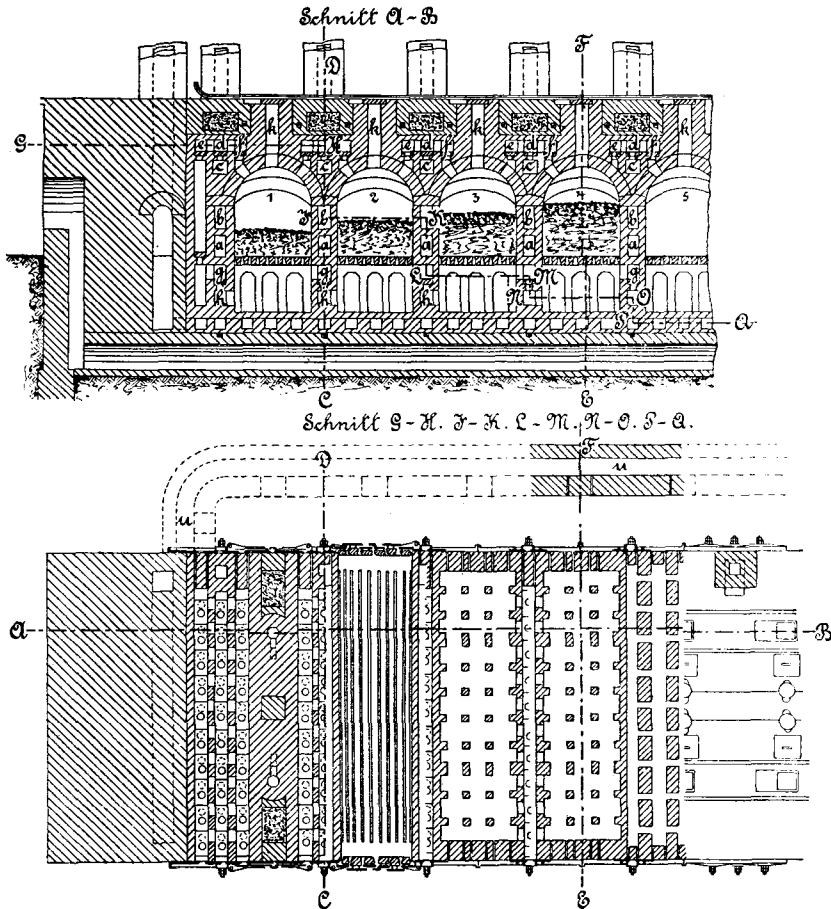


Fig. 102 u. 103.

Öffnungen versehen, auf denen mit Löchern versehene Scharmotteplatten liegen, so dass man dieselben öffnen oder verschliessen, und

von wo die einzelnen Zuführungsrohre *w* abzweigen, welche das Gas in die Feuerungskanäle *a*, gemischt mit Luft, einführen.

Die Verbrennungsproducte der Kanäle  $abc$  nehmen ihren Weg entweder in die Essen oder aus dem Kanal  $c$  bei geschlossenem

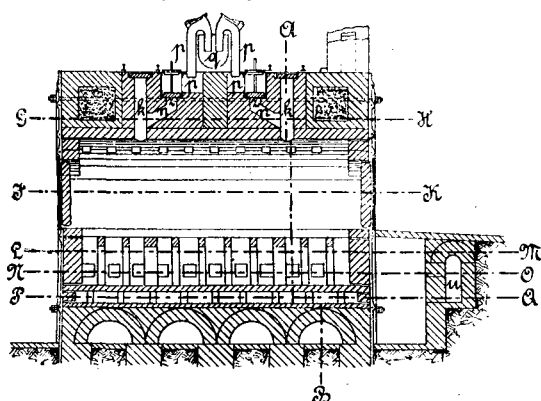
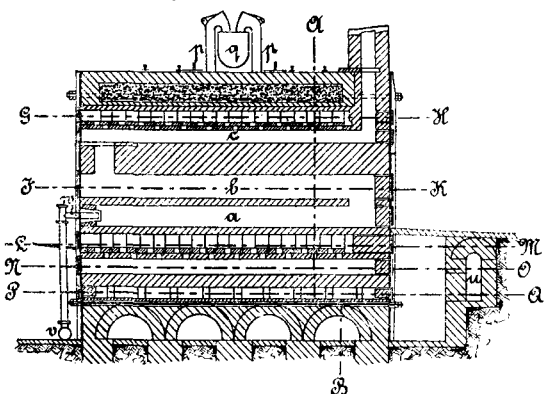


Fig. 104 u. 105.

Essenschieber in den Kanal  $d$ , wodurch es ermöglicht wird, die Verbrennungsproducte, ohne dass sie sich wesentlich abgekühlt

durch die Verbrennung von Wasserstoffen und Kohlenwasserstoffen gebildeten heissen Gase auf dem Wege durch die heissen Kohlen- und Koksschichten Ammoniak bilden sollen, während sich die Kohle der Kohlenwasserstoffe in den Poren und Öffnungen des Koks als Kohle oder Graphit ablagern soll.

Gasheizung und Brennwerth des Leuchtgases. Loth. Meyer (Ber. deutsch. G. 1889 S. 883) lässt eine Reihe kleiner Gasflammen unter einem aus zwei nur 2 cm von einander abstehenden Blechen hergestellten Mantel brennen und erzielt dadurch eine gute Ausnutzung des Brennwerthes. Der Theil des Ofens, in welchem sich das Verbrennungswasser niederschlägt, rostet leicht (vgl. Jahresb. 1883 S. 1285).

Um den Brennwerth eines Gasgemisches zu bestimmen, theilt Meyer den Brennwerth des Moleculargewichtes der Gase durch 22,3. (Bekannt; vgl. Jahresb. 1882 S. 1143; 1887 S. 158.)

Zum Reinigen von Leuchtgas empfiehlt M. H. Roustan (D.R.P. No. 46 135) Calciumoxychlorid, welches durch Mischen von 65 kg zu Pulver gelöschtem Kalk, 40 l Wasser, 80 l 30gradige Chlorcalciumlauge und 1 cbm Koksstaub erhalten wird. Statt Chlorcalciumlauge kann auch chlormagnesiumhaltige Salinenmutterlauge verwendet werden. 1 cbm Masse soll durchschnittlich 2000 cbm Leuchtgas reinigen können. Die gebrauchte Masse ist nach dem Glühen und Anfeuchten wieder brauchbar. Die beim Glühen entweichenden Ammoniakdämpfe treten bei A (Fig. 106) in den Kühlapparat ein, durchlaufen diesen

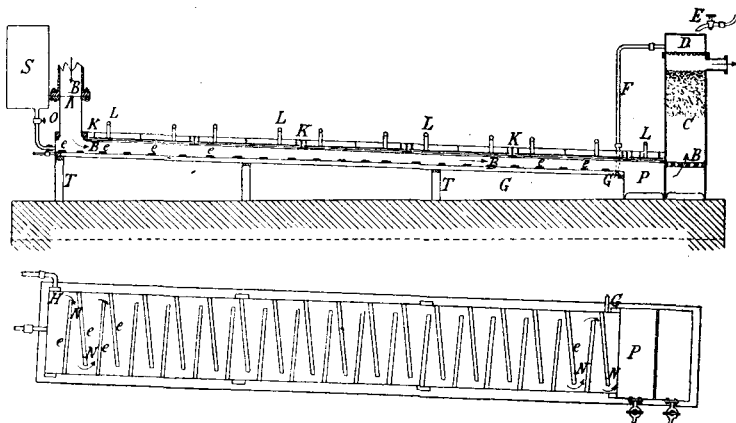


Fig. 106.

haben, durch die sich in den Kammern befindlichen heißen Kohlen- bez. Koksschichten zu leiten, wobei sich die Kohlensäure zu Kohlenoxydgas umbildet, während die sich

in Richtung der Pfeile *B* und gelangen in den Raum *C*, welcher mit Kies gefüllt ist, und in welchen durch Siebboden fortwährend kaltes Wasser tröpfelt. Durch den Hahn *E*

wird der Ausfluss des Wassers geregelt; nur ein kleiner Theil desselben gelangt in die Kiessäule *C*, das meiste fliesst durch das Rohr *F* in den Raum *G* zwischen der Sohle und dem Doppelboden des durch Stützen *T* getragenen Kühlapparates, durchfliesst diesen in ganzer Länge und tritt am anderen Ende durch das Rohr *H* aus. Hier darf seine Temperatur nicht höher als  $40^{\circ}$  sein. Die Oberfläche des Apparates besteht aus Deckgläsern, welche bei *K* verkittet sind, und ist mit durch Stöpsel *L* verschlossenen Öffnungen behufs Reinigung des Apparates versehen. Dünne Stäbe *e*, welche sowohl nach der Breite, als auch nach der Höhe geneigt angeordnet sind, zwingen die aus den Dämpfen gebildete Flüssigkeit, sich im Sinne des Pfeiles *N* zickzackweise fortzubewegen, wodurch die Lösung der Dämpfe begünstigt wird. Die Flüssigkeit kommt schliesslich in den Raum *P*, aus welchem sie von Zeit zu Zeit durch den Hahn *Q* abgelassen wird. Der Hahn *R* dient zum zeitweisen Ablassen des Ammoniakwassers, welches sich im Raum *C* gebildet hat. Hat letzteres nicht die gewünschte Stärke erreicht, so kann man dasselbe entweder mit dem Ammoniakwasser des Behälters *P* vereinigen oder in den Behälter *S* leiten, um es von hier aus nochmals den Kühlapparat durchlaufen zu lassen.

Specifisches Gewicht von Paraffin bei verschiedenen Temperaturen. Von J. J. Redwood (J. Soc. 1889 S. 162) wurden die specifischen Gewichte verschiedener raffinirter Paraffinsorten nebenstehender Tabelle im geschmolzenen Zustande bestimmt durch Wägen von je 1 l der geschmolzenen Probe, welche während der Füllung der Messflasche und auch noch einige Zeit nachher auf der angegebenen Temperatur erhalten wurde. Zur Bestimmung der specifischen Gewichte des festen Paraffins wurden Mischungen aus Wasser und Alkohol hergestellt, bis ein Probestück darin schwebte. Die Dichtigkeiten der Mischungen wurden dann mittels Pyknometer festgestellt.

Die Zahlen zeigen, dass die Schwankungen der specifischen Gewichte nicht ganz regelmässig sind. Die bei  $42,2^{\circ}$ ,  $49,1^{\circ}$  und  $50,5^{\circ}$  schmelzenden Sorten erreichen zwischen  $57^{\circ}$  und  $60^{\circ}$ , die bei  $45,5^{\circ}$  und  $50,1^{\circ}$  schmelzenden zwischen  $51,7^{\circ}$  und  $54,5^{\circ}$  bez.  $62,8^{\circ}$  und  $65,5^{\circ}$  ihren grössten Ausdehnungscoefficienten.

Eine auffallende Erscheinung kann man ferner an den bei  $50,1^{\circ}$  und  $50,5^{\circ}$  schmelzenden Sorten beobachten. Obgleich im festen Zustande das specifische Gewicht mit

Temperatur ° C.	Spec. Gew. des geschmolzenen Paraffins, Schmelzpunkte der verschiedenen Sorten						
	42,2°	45,5°	49,1°	50,1°	50,5°	53,5°	56,2°
71,1	770,69	771,93	773,91	770,79	770,23	775,73	777,23
68,3	771,19	773,30	775,31	771,49	771,63	776,53	778,53
65,5	773,09	774,73	776,57	773,19	772,83	778,03	780,03
62,8	775,09	776,20	777,77	775,19	774,63	779,73	781,53
60,0	776,79	777,63	778,47	776,89	776,33	781,33	783,33
57,2	778,99	779,53	781,47	778,69	778,43	783,03	—
54,5	780,49	781,13	782,67	780,29	779,73	—	—
51,7	781,99	783,43	784,41	—	—	—	—
48,9	783,59	784,73	—	—	—	—	—
46,1	785,29	—	—	—	—	—	—

Specifisches Gewicht des festen Paraffins.

Temperatur ° C.	Schmelzpunkte					
	41,1°	44°	49,1°	50,1°	52°	55°
15,5	875,25	882,30	898,95	901,05	903,50	908,65

zunehmendem Schmelzpunkte wächst, sind diese beiden Paraffine im geschmolzenen Zustande leichter, als solche von weit niedrigerem Schmelzpunkte. Als diese Thatsache zuerst beobachtet wurde, wurden sofort vergleichende Untersuchungen mit anderen Proben desselben Schmelzpunktes vorgenommen, welche jedoch das Resultat nur bestätigten. B.

### Hüttenwesen.

Die maassanalytische Bestimmung des Nickels von Th. Moore (Chem. N. 59 S. 160) beruht auf der Bildung von Nickel-Kalium-Doppelcyanür in alkalischer Lösung. Da die Endreaction, das Verschwinden der blauen Färbung, in Folge der Bildung eines gelblichen Farbtones undeutlich zu erkennen war, so wurde als Indicator Kupferferrocyanid benutzt. Auf Zusatz von Cyankalium tritt dann nicht eher eine Farbänderung der Kupferverbindung ein, bis alles Nickel zu Doppelcyanür gebunden ist. Der kleinste Überschuss an Cyankalium zersetzt die Kupferverbindung und es tritt ein deutlicher Farbumschlag ein.

Enthält die Lösung viel freies Ammoniak, wie z. B. das Filtrat bei der Eisen- und Nickeltrennung, so muss ein Theil desselben durch Salzsäure neutralisirt werden. Ist die Lösung sauer, so muss dieselbe mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction versetzt werden. Nun lässt man aus einer Bürette unter beständigem Rühren eine 2,25 proc. Cyankaliumlösung zufließen, bis die blaue Farbe einem gelblichen Tone gewichen ist. Jetzt wird eine abgemessene Menge Kupferferrocyanid (2,5 g Kupfersulfat im Liter Wasser, gefällt mit Ferrocyankalium) zugesetzt, genug jedenfalls, um der Lösung

eine deutliche Färbung zu ertheilen und man fährt fort, vorsichtig Cyankaliumlösung zufließen zu lassen, bis ein Tropfen einen deutlichen Farbumschlag hervorruft. Die zur Entfärbung des Kupfersalzes erforderliche Menge Cyankalium ist so gering, dass dieselbe in den meisten Fällen vernachlässigt werden darf. Es lässt sich jedoch, wenn wünschenswerth, leicht feststellen, wie viel Cyankalium erforderlich ist, 100 cc der Kupferlösung zu entfärben, und kann dementsprechend eine Richtigestellung des Resultates vorgenommen werden. Die Cyankaliumlösung wird auf eine Nickellösung von bekanntem Gehalt eingestellt. *B.*

Zum Schmelzen von Tiegelgussstahl aus Granalien von reinem Flusseisen empfiehlt C. Caspar (D.R.P. No. 47211) den Zusatz von Kienruss und Magnesia. Auf jedes Gramm Kohlenstoff, welches man, der gewünschten Stahlqualität entsprechend, den Granalien zuführen will, sind 1,5 g Kienruss zu rechnen und auf jedes Kilogramm Granalien der Tiegelbeschickung sind zu nehmen 6 g weisse leichte Magnesia, 8 g vom besten rohen, trocknen Tiegelthon, 4 g Bruchglas, 4 g Braunstein, alles fein gepulvert.

Man wolle beispielsweise einen Tiegelstahl mit 1 Proc. Kohlenstoff erzeugen und wiege für jeden Tiegel 4 kg Gussstahlabfälle ähnlicher Beschaffenheit wie der gewünschte und 20 kg Granalien ein, so sind nur letztere in Berechnung zu ziehen. Diese besitzen ursprünglich z. B. durchschnittlich 0,14 Proc. Kohlenstoff, so müssen ihnen noch 0,86 Proc. = 172 g Kohlenstoff zugeführt werden, welche wieder  $172 \times 1,5 \text{ g} = 258 \text{ g}$  Kienruss entsprechen; ferner müssen genommen werden:

$$\begin{aligned} 6 \times 20 &= 120 \text{ g weisse leichte Magnesia,} \\ 8 \times 20 &= 160 \text{ g Thonpulver,} \\ 4 \times 20 &= 80 \text{ g Glaspulver,} \\ 4 \times 20 &= 80 \text{ g Braunsteinpulver,} \\ &= 440 \text{ g Flusspulver.} \end{aligned}$$

Diese, sowie die 258 g Kienruss werden nun mit den 20 g Granalien in einem passenden Mischgefäss innig gemenzt und dann in den Schmelztiegel eingefüllt, auf dessen Boden sich bereits die 4 kg Gussstahlabfälle befinden, worauf man oben noch eine dünne Lage Glaspulver streut, um den Tiegelinhalt ganz von der äusseren Luft abzuschliessen.

Kobalt- und Nickelbestimmung. A. Carnot (C. r. 108 S. 610) macht darauf aufmerksam, dass die durch Chlor oder Hypochlorite und Kaliumhydrat in Kobaltlösungen hervorgebrachten tief braunen Niederschläge im Mittel eine Zusammensetzung

von  $\text{Co}_{10}\text{O}_{16}$  haben, bei Verwendung von Brom und Jod aber  $\text{Co}_{10}\text{O}_{16,25}$ . Carnot hält dieselben für Verbindungen von Bioxyd mit Sesquioxyd:  $2\text{CoO}_2$ ,  $4\text{Co}_2\text{O}_3$  bez.  $2\text{CoO}_2$ ,  $3\text{Co}_2\text{O}_3$ .

Die unter den gleichen Bedingungen in Nickellösungen erzeugten Fällungen haben stets die Zusammensetzung  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ .

Wird die Fällung in der kochenden Kobaltlösung vorgenommen, so entsteht immer Kobaltsesquioxyd  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . Bei der maassanalytischen Bestimmung des Kobalts ist es daher falsch, für 1 Äq. Sauerstoff 2 Äq. Kobalt in Rechnung zu ziehen, sondern bei der Anwendung von Hypochlorit 1,67, bei Brom aber nur 1,60 Äq. *—e.*

Die Bestimmung des Goldes durch Abtreiben in der Kapelle und Behandeln des erhaltenen Kornes mit Salpetersäure gestattet eine Genauigkeit bis auf 0,03 Proc. P. Charpentier (C. r. 108 S. 612) suchte nun zu bestimmen, in welcher Weise die Ergebnisse beeinflusst werden, falls die Bedingungen der Bestimmung in der einen oder andern Weise abgeändert werden. Das Probegold war rein, das Silber enthielt 0,24 Proc. Kupfer. Zu jedem Versuche wurde 0,5 g Gold verwandt.

Eine übermässige Hitze in der Muffel bedingt einen Verlust von 0,015 bis 0,035, im Mittel von 0,024 Proc., während eine zu geringe Temperatur das Ergebniss um 0,05 bis 0,08, Mittelwerth 0,06 Proc. zu hoch ausfallen lässt. 17 g Blei — die grösste Menge bei den Goldproben — bewirkten einen Verlust von 0 bis 0,03, im Mittel 0,02 Proc., während die geringste Bleimenge, 0,5 g, die Ergebnisse um 0,04 bis 0,08, Mittelwerth 0,06 Proc. zu hoch ausfallen liess.

Bei 5 g Silber zerfiel die Probe zu Pulver, die Zunahme betrug 0,06 bis 0,15, als Mittelwerth ergibt sich 0,1 Proc. Die Normalsilbermenge beträgt 1,5 g; wurde nur 0,5 g verbraucht, so kann die Zunahme dem Gewichte des Goldes gleichkommen.

Das Ausglühen des Kornes muss mit Vorsicht geschehen. Ist dabei die Temperatur höher als  $1200^\circ$ , so beträgt der Goldverlust bis zu 0,1, im Mittel 0,03 Proc. Unterlässt man das Ausplatten, so kann ein Verlust bis zu 0,07 und eine Zunahme bis zu 0,1 Proc. eintreten. Bei zu starker Ausplattung ist der Angriff der Salpetersäure schwierig und ungleich; in solchen Fällen beträgt die Zunahme von 0 bis 0,1, im Mittel 0,06 Proc. Wird das zweite Ausglühen nach dem Strecken vernachlässigt, so sind die Körnchen glänzend, anstatt matt;

die Zunahme wechselt von 0,12 bis 0,37 und beträgt im Mittel 0,25 Proc. Vor dem Behandeln mit Salpetersäure soll die Probe vorsichtig mit den Fingern zerdrückt werden; geschieht dies nicht, so fällt das Ergebniss zu hoch aus, die Zunahme beträgt 0 bis 0,1, im Mittel 0,01 Proc. Die Behandlung mit der Säure geschieht in der Wärme zuerst mit solcher von 22°, dann 32°. Wendet man nur Säure von 22° an, so erhält man 0,1 bis 0,2, im Mittel 0,13 Proc., bei 32° 0 bis 0,05, im Mittel 0,02 Proc. zuviel.

—e.

### Apparate.

Auslaugevorrichtung. F. A. Flückiger (Arch. Pharm. 227 S. 162) empfiehlt die Ätherdämpfe durch das Pulver hindurchzutreiben, im Kühler zu verdichten, dann durch rasche Abkühlung des Kolbens, in welchem der Äther erhitzt wurde, diesen wieder mit grosser Kraft durch das Pulver hindurchzuzwingen. Zu diesem Zweck wird an das Rohr *A* (Fig. 107) ein Rohr *BF* angeblasen, welches verschlossen wird, wenn der Äther zurückgepresst werden soll. Die obere Hälfte des Rohres ist bei *C* mit einem Boden versehen, welcher in den Trichter *D* ausläuft; man kann also das Rohr bei *C* leicht mit Filtrirpapier, Baumwolle oder Glasperlen genügend schliessen. Beim Sieden des Äthers dringen die Dämpfe aus *E* durch *D* und *C* in

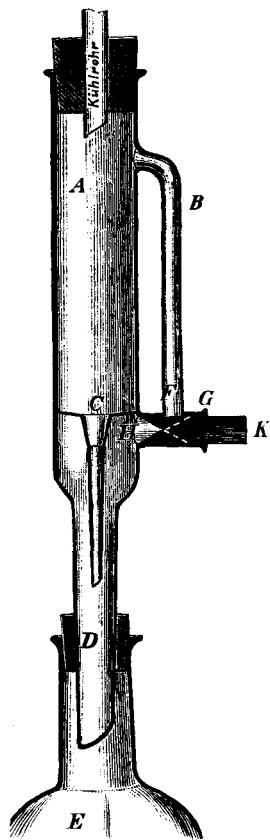


Fig. 107.

das Pulver; ebenso, wenn *G* mit einem Korkstöpsel *K* nur so weit geschlossen ist, dass das Seitenrohr *FB* offen bleibt. Will man die mit Hilfe des Kühlers verdichtete Flüssigkeit zurücktreiben, so steckt man den Korkstöpsel tiefer, beinahe bis *G* hinein, so dass das Seitenrohr bei *F* abgeschlossen ist. Schneidet man den Korkstöpsel *K* an dem innern Ende schief, so erreicht man den Schluss einfach durch Drehen des Stöpsels.

### Unorganische Stoffe.

Bleikammerprocess. Angeregt durch einen Vortrag über moderne Theorien der Schwefelsäurebildung von S. Hamburger (J. Ch. Ind. 1889 S. 164) kam der Streit zwischen Raschig und G. Lunge (Z. 1888 S. 200) über dieses Thema vor der Liverpool Section der Society of Chemical Industry zur Besprechung. Das Resultat war eine gründliche Aburtheilung Raschig's, welche in den Worten Hamburger's gipfelte: „Raschig's Behauptungen beweisen, dass er unfähig ist, die Resultate von Versuchen richtig auszulegen. Er zieht stets falsche Schlussfolgerungen oder bringt Versuche als Belege, welche mit den Vorgängen in der Bleikammer in keinerlei Verbindung stehen.“

B.

Chlorsaures Kalium. Hammill, Wyld und Auer, welche ein Verfahren zur Verbesserung der Ausbeute an rohem Kaliumchlorat ausgearbeitet und patentirt erhalten haben, veröffentlichen die Resultate ihrer in fabrikmässigem Maassstabe ausgeführten Versuche (J. Ch. Ind. 1889 S. 168).

Im besten Falle werden nach dem jetzigen Verfahren, die stark chlorcalciumhaltigen Laugen 10 bis 14 Tage zur Krystallisation hinzustellen, 76 bis 77 Proc. des darin enthaltenen Chlorats gewonnen, während das übrige als solches verloren ist. Die Erfinder wenden künstliche Abkühlung mittels Kältemaschinen an. Die Krystallisirgefässe erhalten einfache Rohrsysteme zur Kreisung der Kühlflüssigkeit, so dass das Arbeiten zum Ausbringen der Krystalle nicht erschwert wird. In den ersten 3 bis 4 Tagen kühlen sich die Laugen in der Regel von selbst auf die gewöhnliche Temperatur von 15° ab. Erst dann wird mit künstlicher Wärmeentziehung begonnen. Bei Versuchen mit einer durchaus nicht vortheilhaft arbeitenden Maschine waren höchstens weitere 3 Tage erforderlich, um die Temperatur auf —12° zu erniedrigen. Während man bisher in 14 Tagen bei günstigen Temperaturverhältnissen eine Reduction des Chloratgehalts der Laugen auf 27 bis 30 g im Liter erreichte, enthielten die nach diesem Verfahren behandelten Laugen durchschnittlich nur noch 13,54 g  $\text{KClO}_3$  im Liter, entsprechend einer Erhöhung der Ausbeute von 76 auf 87,12 Proc. Mit einer besseren Einrichtung, wie dieselbe jetzt bestellt ist, hoffen die Erfinder die Abkühlung auf —23° zu treiben und damit die Gesamtausbeute auf 90,5 Proc. zu erhöhen. Um die gleichzeitige Krystallisation von Chlorcalcium zu verhüten, dürfen

die zur Kühlung kommenden Laugen eine gewisse Concentration nicht überschreiten. Versuche haben ergeben, dass bei einer Dichtigkeit der Mutterlaugen von

1,410, Ca Cl <sub>2</sub> anfängt zu krystallisiren bei +	2,2°
1,400, - - - - -	1,1°
1,390, - - - - -	4,4°
1,380, - - - - -	7,2°
1,375, - - - - -	11,6°
1,370, - - - - -	13,3°
1,360, - - - - -	23,3°
1,350, - noch nicht krystallisirt	25°

Die Kosten der Mehrausbeute, welche für Fabriken von bisher 10 t Wochenproduction 1,428 t beträgt, setzen sich nach Hammil wie folgt zusammen:

Zinsen und Entwerthung für 1200 l	
Ammoniak (10 Proc. jährl.) . . .	48,00 M.
Verlust an Ammoniak (10 Proc.) . .	4,00 -
Brennstoff 6,3 t (die Woche) zu 5 M.	
die Tonne (?) . . . . .	31,50 -
Schmieröl und dgl. . . . .	1,50 -
Besondere Löhne sind nicht erforderlich	— -
Das zum Kühlen nöthige Wasser, stündlich 3 cbm, kann noch zu anderen Zwecken verwandt werden . . .	— -
1428 k Chlorat kosten . . . . .	85,00 M.
100 - - - also fast . . . . .	6,00 -

nach englischen Kohlenpreisen.

Es ist nicht unerwähnt zu lassen, dass bei den ausgeführten Versuchen die jedenfalls nicht geringe Wärmeaufnahmefähigkeit der von den Krystallen abfließenden, ungefähr —12° kalten Mutterlaugen (etwa 96 cbm die Woche bei obiger Production) durchaus nicht ausgenutzt wurde.

Die erforderliche Abkühlung betreffend, werden noch folgende Angaben gemacht:

Die tägliche Leistungsfähigkeit der Kältemaschinen sollte bei einer bisherigen Production von

10 t Chlorat	6 t Eis
8 t -	5 t -
5 t -	4 t -

betragen. Die Ausbeute an Chlorat wird dadurch um  $\frac{1}{7}$  der bisherigen Production erhöht.

B.

### Farbstoffe.

Blaue Farbstoffe, welche Baumwolle unmittelbar färben. Ersetzt man nach Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin (D.R.P. No. 47 136) in den Patenten No. 38 802 und 40 247 bei der Herstellung von blauen Farbstoffen die daselbst erwähnten Naphtolsulfosäuren durch die neue Naphtoldisulfosäure des Patentes No. 45 776 (S. 49 d. Z.), so entstehen blaue Farbstoffe, welche sich vor den Farbstoffen aus den bisher angewendeten Naphtolsulfosäuren theils durch reinere Töne, theils durch

gleichmässigeres und stärkeres Angehen an die Pflanzenfasern auszeichnen.

Es werden z. B. 24,4 k Dianisidin mit 58 k Salzsäure in 10 hl Wasser gelöst und durch Einlaufenlassen einer Lösung von 14 k Natriumnitrit in 50 k Wasser in salzsaures Tetrazodianisol übergeführt. Die so erhaltene Lösung lässt man alsdann in eine Auflösung von 35 k trockenem Natronsalz der neuen Naphtoldisulfosäure und 41 k essigsaurem Natrium in 10 hl Wasser einlaufen, wobei sich das erhaltene Zwischenproduct aus 1 Mol. Tetrazodianisol und 1 Mol. Naphtoldisulfosäure bildet. Dasselbe wird sodann in eine alkalische Lösung von 35 k des trockenen Natronsalzes der neuen Naphtoldisulfosäure eingetragen. Nach mehrstündigem Stehen wird das erhaltene Reactionsproduct zum Kochen erhitzt, dann der entstandene Farbstoff mit Kochsalz ausgefällt, abgepresst und getrocknet. Er färbt Baumwolle direct im Glaubersalzbade blauviolett.

Ersetzt man in dem obigen Beispiel, ohne die anderen Verhältnisse zu ändern, die bei der Kuppelung mit dem Zwischenproduct angewendeten 35 k des neuen naphtoldisulfosauren Natrons durch dieselbe Menge des trockenen Natronsalzes bez. eines anderen Salzes einer der bekannten Naphtoldisulfosäuren, 15 k Naphtol oder 25 k naphtolmonosulfosaures Natron, so erhält man ebenfalls blaue Farbstoffe, welche Baumwolle direct färben.

Die aus Dianisidin und der neuen  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäure erhaltenen Farbstoffe zeigen bei weitem grünere Tönung als alle bisher in den Handel gebrachten substantiven Baumwollfarbstoffe.

*Patent-Anspruch:* Verfahren zur Darstellung von blauen substantiven Farbstoffen aus der neuen  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäure des Patentes No. 45 776, darin bestehend, dass man diese neue Säure in den Patenten No. 38 802 und 40 247 an die Stelle der dort genannten Naphtolsulfosäuren setzt.

Zur Herstellung von Thioparatoluidin werden nach Dahl & Co. in Barmen (D.R.P. No. 47 102) 200 k p-Toluidin mit 119 k Stangenschwefel zusammengeschmolzen, 24 Stunden lang auf 190° und nachher noch während etwa 12 Stunden auf 250° erhitzt, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht. Anwendung von mehr Schwefel und Einhaltung höherer Temperatur haben keinen Zweck, da der Schwefel dann nicht verbraucht wird und bei der folgenden Sulfurirung hinderlich ist. Auch das nach diesem Verfahren erhaltene Thio-p-toluidin ist keine einheitliche Verbindung. Sie besteht aus einem in heissem Alkohol ziemlich leicht

und einem schwer löslichen Theil. Kocht man das ganz fein gepulverte und gesiebte rohe Thio-p-toluidin einige Stunden mit starkem Alkohol am Rückflusskühler, so gehen etwa 30 Proc. desselben in Lösung. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren gelingt die Trennung der beiden Stoffe nicht. Der vom löslichen Theil abgetrennte Rückstand besitzt eine hellgelbe Farbe, löst sich in concentrirter Salzsäure unter Orangefärbung derselben, wird durch Wasser wieder in hellgelben Flocken ausgeschieden, schmilzt bei etwa 236° und ist ohne Weiteres zur Sulfurirung geeignet.

Zur Überführung in die Sulfosäure trägt man 50 k der Base langsam unter starkem Umrühren und Abkühlung in 200 k 30 proc. rauchende Schwefelsäure ein, erwärmt dann auf 80° und hält so lange auf dieser Temperatur, bis sich eine ausgewaschene Probe der in Wasser unlöslichen Sulfosäure mit Soda auflöst. Hierauf wird filtrirt, vollständig ausgewaschen und die zurückbleibende, hellgelb aussehende Thio-p-toluidinsulfosäure durch Soda in das Natronsalz übergeführt.

Die mittels der so gewonnenen Sulfosäure durch Diazotiren und Kuppeln mit Naphtolen u. s. w. auf der Faser hervorzubringenden Farben sind viel schöner und kräftiger als die mit der Sulfosäure des Roh-Thio-p-toluidins des erloschenen Pat. No. 35 790 erhältlichen. Der Grund dafür liegt darin, dass durch Extraction mit Alkohol ausser etwas Verunreinigungen ein Stoff ausgezogen wird, dessen Sulfosäure zwar auch auf der Faser fixirt wird, aber bei Kuppelung mit Naphtolen nur schwache Farben liefert.

*Patent-Ansprüche:* 1. Verfahren zur Abscheidung eines in Alkohol schwer löslichen Thio-p-toluidins durch Auskochen des durch Schmelzen von 2 Theilen p-Toluidin mit 1,2 Theilen Schwefel bei 190 bis 250° entstehenden Thio-p-toluidins mit starkem Alkohol.

2. Verfahren zur Darstellung einer Sulfosäure des in Alkohol schwer löslichen, nach Patent-Anspruch 1 erhältlichen Thio-p-toluidins durch Einwirkung von 20 bis 30 procentiger rauchender Schwefelsäure bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur.

*Darstellung eines rothen Farbstoffes.* Nach L. Casella & Cp. in Frankfurt a. M. (D.R.P. No. 46 711) geht die  $\beta$ -Naphtol- $\delta$ -disulfosäure (D.R.P. No. 44 079; Z. 1888 S. 428) in der früher (D.R.P. No. 43 740) beschriebenen Weise in die entsprechende  $\beta$ -Naphtylamin-disulfosäure über, welche mit Tetrazodiphenyl einen rothen licht- und säurebeständigen Farbstoff liefert. Dagegen gibt das Tetrazodiphenyl mit 2 Äq. Naphtionsäure einen rothen Farbstoff (Congo),

welcher äusserst empfindlich gegen Licht und Säure ist, mit  $\beta$ -Naphtylamin- $\alpha$ -monosulfosäure ein gelbes, mit  $\beta$ -Naphtylamin- $\beta$ -monosulfosäure ein unlösliches, mit  $\beta$ -Naphtylamin- $\gamma$ -monosulfosäure ein schwer lösliches, orangegelbes Product. Die  $\beta$ -Naphtylamin-monosulfosäure F des Patentes No. 43 740 liefert mit Tetrazodiphenyl einen rothen Farbstoff, der aber schon durch die Kohlensäure der Luft braun gefärbt wird und daher technisch werthlos ist. Die  $\beta$ -Naphtylamin-disulfosäure R ergibt ein rothes Product von sehr geringem Färbvermögen, die  $\beta$ -Naphtylamin- $\gamma$ -disulfosäure (Patent No. 35 019) eine gelbe unbeständige Verbindung.

Zur Herstellung des rothen Farbstoffes werden 100 k  $\beta$ -naphtol- $\delta$ -disulfosaures Natron mit 100 k 25 proc. Ammoniak 12 Stunden auf etwa 200° erhitzt. Das Reactionsproduct wird angesäuert, die ausgeschiedene Sulfosäure abfiltrirt und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. In heissem Wasser löst sie sich leicht, in kaltem schwerer. 36 k des Natronsalzes der so erhaltenen Säure werden in Wasser gelöst, zu dieser neutral gehaltenen Lösung wird eine Lösung von 14 k Tetrazodiphenylsulfat hinzugegeben. Man hält die Temperatur einige Zeit auf 30°, kocht dann auf und fällt aus der alkalisch gemachten Lösung den Farbstoff mit Kochsalz aus.

*Patent-Anspruch:* Verfahren zur Darstellung eines rothen Farbstoffes, darin bestehend, dass nach dem Patentanspruch 3 des Patentes No. 28 753 1 Äq. Tetrazodiphenyl mit 2 Äq. Naphtylamin-disulfosäure combinirt wird, indem die nach diesem Anspruch verwendbaren Sulfosäuren durch diejenige Naphtylamin- $\delta$ -Sulfosäure ersetzt werden, welche aus der  $\beta$ -Naphtol- $\delta$ -disulfosäure entsteht, wenn diese nach dem Verfahren des Patentes No. 43 740 mit Ammoniak behandelt wird.

*Darstellung von blauen bis grünen Schwefelsäureabkömmlingen des Alizarinblaus.* Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen (D.R.P. No. 47 252) findet, dass das Alizarinrön des Patentes 46 654 mit rauchender Schwefelsäure von 8 bis 10 Proc. Anhydridgehalt 4 bis 5 Stunden auf 130° erhitzt in eine Sulfosäure übergeht, welche in Wasser leicht löslich ist. Es werden z. B. 10 k trocknes Alizarinrön langsam, unter stetigem Rühren, in 200 k rauchende Schwefelsäure von 8 bis 10 Proc. freiem Anhydrid eingetragen und dann 4 bis 5 Stunden oder so lange auf 130 bis 135° erhitzt, bis eine Probe wasserlöslich geworden ist. Die Schmelze wird dann in Wasser gegossen, filtrirt und das Filtrat mit Kochsalz ausgesalzen.

Man kann auch vom Alizarinblau aus-

gehend, den Farbstoff ohne vorherige Abscheidung des Alizarin grüns, die Alizarin grünsulfosäure, durch schliessliches Erhitzen mit niedrigprocentiger rauchender Schwefelsäure in der vorstehend beschriebenen Weise erhalten.

Die Alizarin grünsulfosäure bildet kleine metallglänzende Nadeln, die sich in Wasser mit schön blaugrüner Farbe auflösen, welche durch Mineralsäure roth, durch Alkalicarbonat blau wird. Ihre Löslichkeit in Wasser ist grösser als die des Alizarin blaugrüns. Während die Lösung des letzteren in Schwefelsäuremonohydrat violett ist, zeigt die der Alizarin grünsulfosäure eine schmutzig braune Farbe; rauchende Schwefelsäure von 23 Proc. freiem Anhydrid erzeugt mit Alizarin blaugrün eine blaugüne, mit Alizarin grünsulfosäure eine grasgrüne Lösung.

Auf chromgebeizter Wolle färbt die Alizarin grünsulfosäure ähnliche Töne wie das Alizarin grün. Durch Behandeln mit schwefligsauren Alkalien entstehen aus der Alizarin grünsulfosäure leicht lösliche, wie die des Alizarin blaues verwendbare Sulfidverbindungen.

Alizarin indigblau erhält man, wenn man bei der Herstellung von Alizarin grün die Temperatur bis auf 210° steigert. Besser werden 10 k Alizarin grün in 200 k Schwefelsäure von 66° B. eingetragen und so lange auf 200 bis 210° erhitzt, bis die Schmelze eine reinblaue Farbe angenommen hat, was in der Regel nach 5 Stunden erreicht wird. Die Schmelze wird darauf in Wasser eingetragen und der Niederschlag abfiltrirt. Das so erhaltene Alizarin indigblau bildet ein violettes metallglänzendes Pulver und ist, im Gegensatz zum Alizarin grün, in kochendem Wasser ganz unlöslich.

Alkalicarbonat und ätzende Alkalien erzeugen blaue, im Überschuss des Alkalihydrates völlig unlösliche Alkaliverbindungen. Während das Alizarin grün sich in Schwefelsäure von 66° B. mit rother und in kaltem Monohydrat mit schmutzig violetter Farbe auflöst, bildet das Alizarin indigblau mit beiden Lösungsmitteln prachtvoll indigblaue Lösungen. Alizarin indigblau färbt chromgebeizte Wolle in indigoähnlichen Tönen.

Alizarin indigblau wird auch gebildet, wenn man 1 Th. Alizarin grünsulfosäure mit 20 Th. Schwefelsäure von 66° B. 4 bis 5 Stunden auf 200 bis 210° erhitzt. Mit schwefligsauren Alkalien bildet Alizarin indigblau ebenfalls leicht in Wasser lösliche Sulfidverbindungen, die vorthellhaft zum Färben und Drucken gebraucht werden können.

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Alizarin grünsulfosäure, darin bestehend,

dass das nach dem Verfahren des Hauptpatentes (Patent-Anspruch 6) dargestellte Alizarin grün entweder im fertig gebildeten Zustande oder ohne vorhergängige Abscheidung aus seiner durch successive Behandlung von Alizarin blau mit Schwefelsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure bez. durch Erhitzen von Alizarin blaugrün mit concentrirter Schwefelsäure entstandenen schwefelsauren Lösung mit niedrigprocentiger rauchender Schwefelsäure (vorzugsweise mit einer solchen von 8 bis 10 Proc. Anhydridgehalt) bis zum Löslichwerden in Wasser auf ungefähr 130° erhitzt wird.

2. Verfahren zur Darstellung von Alizarin indigblau, darin bestehend, dass das wie oben (Patent-Anspruch 1) dargestellte Alizarin grün mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Eintritt einer rein indigblauen Farbe auf 200 bis 210° erhitzt wird.

3. Verfahren zur Darstellung von Alizarin indigblau, darin bestehend, dass in dem Verfahren des vorstehenden Patent-Anspruches 2 das darin genannte Alizarin grün durch die im vorstehenden Patent-Anspruch 1 genannte Alizarin grünsulfosäure ersetzt wird.

4. Verfahren zur Überführung von Alizarin grünsulfosäure (Patent-Anspruch 1) bez. von Alizarin indigblau (Patent-Anspruch 2) in wasserlösliche Sulfidverbindungen, darin bestehend, dass die genannten Derivate des Alizarin blaues an Stelle des letzteren nach dem durch Patent No. 17695 geschützten Verfahren mit den Bisulfiten von Kali, Natron oder Ammoniak behandelt werden.

## Gährungsgewerbe.

Die Verwendung von geschwefeltem Hopfen ist nach Schwackhöfer (Z. Bierbr. 1889 S. 331) nicht zu beanstanden, da hierdurch der von der medicinischen Facultät in Wien (Jahresb. 1888 S. 995) als zulässig bezeichnete Grenzwert von 8 mg im Liter Bier nicht erreicht wird. (Vgl. S. 236 d. Z.)

Farbmalz. Von einem richtig bereiteten, echten Farbmalz hat man zu verlangen, dass dasselbe vor allem die möglichst hohe Färbekraft besitzt, ohne den geringsten Nebengeschmack dem wässrigen Auszuge zu verleihen. Es sei von gleichmässig dunkelbrauner Färbung und der Mehlkörper zeige keine verkohlten, lockeren Theile. Die Extractausbeute kommt hierbei weniger in Betracht, da mit der Zunahme der Färbekraft des Malzes aus Gersten von gleicher Beschaffenheit die Extractausbeute abnimmt. (Jahresb. d. k. bayer. landwirthsch. Centralschule Weihenstephan für 1888/89.)

Das Wenden des Malzes auf der Darre, welches etwa 25 cm aufgetragen wird, ist nach Holzner (Z. ges. Brauwes.



1889 S. 125) besonders in der ersten Zeit des Trocknens unentbehrlich.

**Bieruntersuchung.** W. Thörner bestimmte von den in der Stadt Osnabrück ausgeschänkten Bieren spec. Gewicht, Alkohol, Extract und Asche. Salicylsäure enthielt nur ein Dortmunder Bier, Schwefelsäure verschiedene Münchener Biere. (Jahresb. d. naturw. Ver. Osnabrück 1889.)

Die Berechnung der Weinanalysen in g auf 100 cc ist nach J. König (Z. anal. 1889 S. 202) verwerflich; nur Gewichtsprocente gestatten eine brauchbare Vergleichung.

### Nahrungs- und Genussmittel.

E. Bourquelot (C. r. 108 S. 568) untersuchte den Zucker verschiedener Pilze der Familien Lactarius. Tadellose Proben wurden nach dem Trocknen an der Luft, dann bei 50 bis 60°, mit kochendem 80° Alkohol ausgezogen. Aus der bis zum Syrup eingeeengten Lösung wurden Krystalle erhalten, welche nach dem Waschen und Umkrystallisiren aus Mannit bestanden. Trehalose war nicht vorhanden.

Der Mannitgehalt wechselte bei den verschiedenen Arten und Jahrgängen von 1,9 bis 15,0 Proc. der trocknen Pilze.

Anderseits wurden 7 k L. piperatus gleich nach der Ernte, im frischen Zustande, mit kochendem Wasser ausgezogen, die Lösung bis zum Syrup eingedampft und mit 80° kochendem Alkohol erschöpft. Nach dem Krystallisiren und Trocknen erhielt man 40 g, welche in 3½ Th. 75° Alkohol umkrystallisirt 30 g Krystalle ergaben, deren Schmelzpunkt bei 100° liegt und deren Drehkraft für  $\alpha_D = +183^\circ$ , nach dem Trocknen zwischen 125 und 130° aber  $+198,07^\circ$  beträgt. Ammoniakalische Kupferlösung wird nicht reducirt, Vergärung durch Hefe findet nicht statt. Die Krystalle waren demnach Trehalose.

2,65 k Boletus aurantiacus ergaben in frischem Zustande verarbeitet 19 g von Mannit freie Trehalose; nach dem Trocknen jedoch 8 g Mannit und keine Trehalose.

Bourquelot glaubt, dass das Verschwinden der Trehalose und die Bildung von Mannit eine Folge des Reifens ist, welcher Process bei dem Trocknen der Probe seinen Fortgang nimmt.

—e.

**Lecithingehalt der Pflanzensamen.** E. Schulze und E. Steiger (Z. physiol. Ch. 13 S. 365) laugen zur Bestimmung des

Lecithingehaltes die gepulverten Pflanzensamen mit Äther, dann mit absolutem Alkohol aus, verdunsten die Auszüge und bestimmen den Phosphorgehalt als Magnesiumpyrophosphat. Auf Trockensubstanz bezogen, erhielten sie:

Gelbe Lupine I ( <i>Lupinus luteus</i> )	1,55	Proc. Lecithin
II	1,59	-
Sojabohne ( <i>Soja hispida</i> )	1,64	-
Wicke ( <i>Vicia sativa</i> )	1,22	-
Bohne ( <i>Faba vulgaris</i> )	0,81	-
Weizen ( <i>Triticum vulgare</i> )	0,65	-
Roggen ( <i>Secale cereale</i> )	0,57	-
Gerste ( <i>Hordeum distichon</i> )	0,74	-
Lein ( <i>Linum usitatissimum</i> )	0,88	-

**Milchverhältnisse der Stadt Osnabrück.** W. Thörner schliesst aus zahlreichen Milchuntersuchungen, dass man berechtigt ist, eine Milch, welche geringere Werthe als:

Spec. Gewicht der ganzen	ent- rahmten	Rahm Vol. Proc.	Butter- fett Proc.	Trocken- substanz Proc.	Asche Proc.	Säure- gehalt
Milch						
1,0290	1,0320	6,0	2,6	11,3	0,6	13°

ergibt, als normale Marktmilch zu beanstanden, als minderwerthig zu bezeichnen und darauf zu dringen, dass dieselbe entweder vom Verkauf ganz ferngehalten, oder doch zu einem entsprechend geringeren Preise verkauft wird. Zur Feststellung des Säuregehalts wurden 10 cc Milch in einem bei 40 cc mit Marke versehenen kleinen Medicinglase mit einigen Tropfen Phenolphthalein versetzt, bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und mit  $\frac{1}{10}$  Normalalkali titirt. Die Anzahl der so verbrauchten  $\frac{1}{10}$  cc Alkali wurden als Säuregrade aufgeführt. (Sonderabdr. a. d. Jahresb. d. naturw. Ver. Osnabrück 1889.)

Zur Prüfung von Brot auf Alaun empfiehlt Schumacher-Kopp (Chemzg. 1889 S. 433) dasselbe mit einem frisch bereiteten wässrigen Auszuge von Limaholz oder einer 1proc. alkoholischen Alizarinlösung zu befeuchten; alauhaltige Proben werden roth.

**Shoya.** Japanesische Shoya enthält nach J. Tahara und M. Kitao (Rev. fals. 1889 S. 159) in 100 cc

Trockenrückstand	29,24 bis 36,71
Stickstoff	0,86 1,33
Glycose	1,28 3,80
Dextrin	0,69 1,30
Säure (als Essigs. ber.)	0,30 0,72
Asche	14,88 19,45

Der Stickstoff vertheilt sich in folgender Weise:

Stickstoff als Proteine . . . . .	0,55
Desgl. Ammoniak und Amine . . . . .	0,17
Desgl. riechende Stoffe . . . . .	0,46
	<u>1,18</u>

Pilze. K. Fritsch (Arch. Pharm. 227 S. 193) untersuchte die Asche von *Boletus edulis*, *Polysaccum pisocarpium* und *Cantharellus cibarius*. Der Farbstoff von *Polysaccum* scheint ein Anthrachinonabkömmling zu sein; das Fett desselben enthält Cholesterin. *Cantharellus* enthält Weinsäure, Äpfelsäure, Oxalsäure und geringe Mengen Essigsäure und Buttersäure. Alle drei Pilze enthalten Lecithin.

### Fettindustrie, Leder u. dgl.

Bei der Untersuchung von Fetten und von Ölen verwenden J. Muter und L. de Koningh (Anal. 1889 S. 61) die Fig. 108 abgebildete Ölbürette, welche vor dem früher von Muter angegebenen Apparate Vorzüge haben soll. Der untere Theil der Bürette ist ausgezogen und durch einen Quetschhahn verschlossen, während der obere kugelförmig aufgeblasen und mit einem eingeschlossenen Stopfen verschlossen ist. Die Theilung geht bis 250 cc und endigt dicht vor der Kugel. Ist die Temperatur des Versuchsraumes höher als 15,5° (60° F.), so muss der Apparat mit einem Mantel umgeben und durch Wasser gekühlt werden.

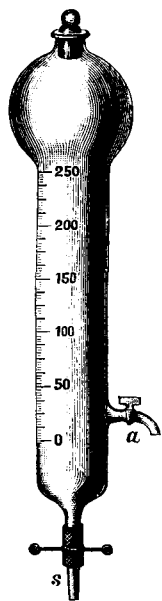


Fig. 108.

Zur Ausführung des Versuches werden zunächst etwa 3 g der Probe mit 50 cc Alkohol und einem Stücke Kaliumhydrat im Wasserbade verseift. Zu der Lösung fügt man 1 Tropfen Phenolphthalein, Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction, dann alkoholische Kalilauge, bis die Mischung eben roth erscheint. Sind die Flüssigkeiten so dunkel gefärbt, dass dieser Punkt nicht mit Genauigkeit ermittelt werden kann, so muss Phenolphthaleinpapier verwandt werden. In einem Becherglase von 500 cc Inhalt bringt man dann 200 cc Wasser und 30 cc 10 proc. Bleiacetatlösung zum Kochen und lässt die neutralisirte Lösung allmählich unter beständigem Rühren einfließen. Man kühlt schnell,

zieht die klare Flüssigkeit über dem Niederschlage ab und wäscht diesen durch Abgiessen mit heissem Wasser vollständig aus. Die Bleiseife bringt man in eine mit einem Stopfen versehene Flasche, gibt 80 cc wiederholt destillirten Äther hinzu und spült die Reste des Niederschlages aus dem Becherglase mit der gleichen Flüssigkeit nach, so dass das Volumen in der Flasche 120 cc beträgt, verschliesst diese und lässt sie unter Schütteln 12 Stunden lang stehen, welche Zeit genügt, das ölsäure Blei zur Lösung zu bringen. Dann filtrirt man die Lösung in die Ölbürette und wäscht den Rückstand auf dem Filter (stearinsäures Blei u. dgl.) so lange mit Äther, bis kein Blei mehr in der Waschflüssigkeit nachzuweisen ist, wozu etwa 100 cc genügen. Der Trichter ist während des Filtrirens und Waschens mit einer Glasplatte zu verschliessen. Man entfernt den Trichter, füllt den Apparat mit verdünnter Salzsäure (1:4) bis zur oberen Marke (250 cc), wozu etwa 40 cc erforderlich sind, schliesst den Stopfen und schüttelt, bis die Zersetzung vollendet ist, was daran zu erkennen ist, dass sich der Äther aufklärt. Man überlässt den Apparat der Ruhe, zieht die wässrige Schicht mit Hilfe des Quetschhahnverschlusses *s* ab, füllt die Bürette wiederum mit Wasser bis zu der oberen Marke und wiederholt die Behandlung in der beschriebenen Weise, bis sämtliche Säure entfernt ist. Man bringt nun, wenn nöthig durch Wasserzusatz, den unteren Meniskus der Äthersäule auf 0 und stellt — durch Ätherzusatz — ein bequemes Volumen derselben her, z. B. 200 ccm. Nach genügendem Mischen werden z. B. 50 cc aus dem Hahnrohr *a* in eine Erlenmeyer'sche Flasche abgezogen und der grösste Theil des Äthers abdestillirt. Es ist zu beachten, dass nicht aller Äther entfernt wird, da eine Berührung der Fettsäuren mit der Luft vermieden werden soll. Man setzt 50 cc Alkohol zu dem Rückstande, 1 Tropfen Phenolphthalein und titirt mit  $\frac{1}{10}$  Normal-sodalösung, von der 1 cc 0,0282 Ölsäure entspricht.

Zur Bestimmung der Jodzähl lässt man so viel der Ätherlösung, welche z. B. 0,5 g Säure enthält, in eine Flasche von wenigstens 350 cc Inhalt fliessen, setzt den Stopfen auf, welcher 2 Glasröhren trägt, von denen die eine bis zum Boden des Gefässes reicht, während die zweite nur kurz ist, stellt die Flasche in ein Wasserbad von 50° und leitet einen starken Strom von Kohlensäure durch, bis der Äther vollständig verflüchtigt ist. Die Kohlensäure soll aus Marmor und Salzsäure entwickelt, durch Natriumbicar-

bonatlösung gewaschen und durch Überleiten über geschmolzenes Chlorcalcium getrocknet werden. Man fügt 50 cc des Hübl'schen Reagens hinzu, verschliesst und überlässt die Mischung 12 Stunden im Dunkeln sich selbst. Nach Zusatz von 35 cc 10proc. Jodkaliumlösung verdünnt man mit Wasser bis zu 250 cc, versetzt mit 15 cc Chloroform, schüttelt und titirt mit  $\frac{1}{10}$  normaler Natriumthiosulfatlösung. Neben diesem Versuche ist die gleiche Menge des Hübl'schen Reagens in der gleichen Weise behandelt und titirt. Die hierzu verbrauchten cc der Titerflüssigkeit werden von der Hauptmenge in Abzug gebracht und der Rest, für 100 g berechnet, ergibt die Jodaufnahmekraft der flüssigen Säuren des betreffenden Fettes.

-e.

Palmitinsäure, welche von J. C. A. Wilson (Chem. N. 59 S. 159) untersucht wurde, zeigte folgende widersprechende Reactionen: Sie absorbirte 25 Proc. Jod, entsprechend 28 Proc. Ölsäure. Das durchschnittliche Verbindungsgewicht betrug 265, Schmelzpunkt  $48^{\circ}$ . Nach dem auf der Löslichkeit des Bleisalz in Äther beruhenden Verfahren geprüft, ergab sich ein Gehalt von 2 Proc. Ölsäure. Wilson verweist auf die Beobachtung von Benedikt, welcher nach dem Jod-Verfahren 14 Proc., nach dem Bleisalz-Verfahren keine Ölsäure fand. Ferner fanden Wilson und Satzoff (J. pr. Chem. 37 S. 269), dass Oxystearinsäure bei der Destillation in Isoölsäure (Schmelzpunkt  $43^{\circ}$ ) übergeht.

B.

Harzartige Bestandtheile des Kautschuks. Nach H. L. Terry (J. Chem. Ind. 1889 S. 173) entstehen durch atmosphärische Oxydation im Kautschuk bez. Rohgummi verschiedene harzähnliche Stoffe. Der eine, von Spiller untersuchte (J. Soc. [2] 3 S. 44), enthält 27 Proc. Sauerstoff, ist nach Burghardt (J. Chem. Ind. 1883 S. 189) eine Säure, löslich in Alkohol, Äther und Benzin, und bildet mit Alkalien in Wasser lösliche Seifen. Burghardt wies ausserdem noch ein anderes Oxydationsproduct von harzähnlicher Beschaffenheit nach, welches unlöslich in Alkohol, Äther und Benzin und nicht verseifbar ist. Die bis jetzt ermittelten Resultate beschränken sich lediglich auf Menge, Schmelzpunkt und allgemeine physikalische Eigenschaften der Harze in verschiedenen Gummiarten und sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Eine jede Gummisorte enthält ihre eigenthümlichen harzartigen Stoffe, deren genauere Kenntniss wieder auf die Gummisorte, wel-

Name des Gummi	Proc. Harz	Schmelzpunkt	Bemerkungen
Para . . . . .	1,2	50	Dunkelbraun, weich, klebrig.
Ceara . . . . .	1,3	2	Gelb, weich, klebrig.
Columbian . . . . .	2,5		Braun, trocken.
Mozambique . . . . .	3,018		Gelb, klebrig.
Rio Janeiro . . . . .	5,864		Gelb bis weiss, hart, pulverig.
Madagascar . . . . .	6,1		
Sierra Leone . . . . .	7,4		Braun, enth. eine klebr. Subst.
Borneo . . . . .	7,928		Hellbraun, weich.
Anam . . . . .	15,312		Gelb, klebrig.
Mangabeira . . . . .	14	82	Wie Schellack, hart.
Afrikanische	10,548		Braun, bröcklig.
Bälle (1)	18,538		Dunkelbraun, Schmelzpunkt schwankend.
do. (2)	22,820		do.
Afrikanische			
Flocken	41,220		do.

cher sie entstammen, schliessen lassen dürfte.

Terry hat seine Untersuchungen vorläufig auf die Harze von Para-, afrikanischem Ball- und Rio Janeiro-Gummi beschränkt. Alle untersuchten natürlichen Harze sind löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzin und Schwefelkohlenstoff. Guter Rohgummi enthält kein in diesen Mitteln unlösliches Harz. Para-Harz ist ein Gemisch aus einem weichen Harze mit Holztheerphenolen. Dasselbe ist für Para-Gummi sehr charakteristisch.

Afrikanisches Ball-Harz entwickelt nach Hlasiwetz und Barth (Lieb. Ann. 139 S. 225) bei der Behandlung mit schmelzendem Ätzkali einen Phenoläther und einen aromatischen Geruch. Es ist unlöslich in Alkalicarbonaten. Rauchende Salpetersäure zersetzt dasselbe in andere Harze und schliesslich in Oxalsäure. Auch in Petroleumäther ist es löslich.

Rio-Harz entwickelt bei der Behandlung mit schmelzendem Ätzkali einen schwach aromatischen Geruch, aber keine Phenole. Gegen Alkalien und Salpetersäure verhält es sich wie das vorhergehende Harz; es ist jedoch nur wenig in Petroleumäther löslich. — Feste Bromverbindungen konnten aus den natürlichen Harzen nicht erhalten werden, doch gab oxydierter Kautschuk einen in Äther unlöslichen Stoff, welcher noch nicht analysirt ist.

Folgende Tabelle gibt die Kali- und Brom-Absorption der natürlichen Harze:

Harz	KHO	Br
(Spiller's) Harz A . . . . .	20,08	129
Para- . . . . .	18,50	46
Afrikanisches Ball- . . . . .	6,27	80
Rio- . . . . .	6,04	26

Ausser diesen in guten Gummisorten vorkommenden Harzen enthalten mehr oder

weniger verdorbene (oxydirte) Gummis die schon anfangs erwähnten sogenannten unlöslichen Harze (B). Trotzdem hat Terry auch in dem alkoholischen Auszuge Stoffe nachgewiesen, deren Eigenschaften den von Burghardt beschriebenen Harzen (B) entsprechen. Sie wurden durch Benzin von den Spiller'schen Harzen (A) getrennt.

Der alkoholische Auszug des Rohgummis wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Eine kleine Menge davon (0,2 g) wird in einem Proberöhrchen abgewogen und mit Benzin gekocht. Harz B schmilzt und klebt an dem Glase an, während die Lösung des Harzes A abgegossen werden kann. Nach Vertreibung des anhängenden Benzins wird das Röhrchen wieder gewogen.

Die Benzin-Lösung wird zur Trockne verdampft, mit Potaschelösung verseift, durch ein gewogenes Filter gegeben, getrocknet und gewogen. Das Gewicht ergibt das natürliche Harz (?). Harz A, abzüglich des Schwefelgehalts, wird am besten aus der Differenz berechnet, indem der Schwefel, nach der Oxydation mittels rauchender Salpetersäure, als  $Ba SO_4$  bestimmt wird.

B.

### Dünger, Abfall.

Zur raschen Bestimmung der unlöslichen Phosphate wird nach V. Edwards (Chem. N. 59 S. 159) aus 5 g der Probe wie gewöhnlich die lösliche Phosphorsäure mit Wasser ausgezogen und bestimmt. Der Rückstand mit Filter wird dann in verdünnter Salzsäure mit 4 Salpetersäure in einem Becherglase auf dem Wasserbade gelöst. Nach halbstündiger Einwirkung des Säuregemisches sind alle Phosphate in Lösung. Man filtrirt nun, setzt 20 cc einer Lösung von 5 g  $Ca_3 P_2 O_8$  in Salpetersäure (zum Liter verdünnt) hinzu und bringt die Flüssigkeit auf 250 cc. Davon werden 50 cc mit Salmiakgeist bis zur alkalischen Reaction versetzt, darauf mit Essigsäure wieder angesäuert und mit Uranlösung titirt, indem man die Flüssigkeit beim ersten Zusatz von Uran zum Sieden erhitzt. Nach Abzug des zugesetzten Phosphats von dem durch Titration ermittelten hat man die Menge der unlöslichen Phosphate.

Dieses Verfahren soll ganz besonders gute Dienste bei Gegenwart grösserer Mengen Gyps leisten. Selbstverständlich muss Eisen und Thonerde hierbei berücksichtigt werden. Der Gehalt an diesen Stoffen wechselt nur wenig, und rechnet Verfasser in der Regel 0,5 Proc. Phosphat in Verbindung mit Eisen und Thonerde hinzu.

B.

### Verschiedenes.

Das Studium der Naturgeschichte. Einer Vorlesung von Karl Vogt in Genf (Naturw. Wochenschr. 1889 No. 19) seien folgende Sätze entnommen:

Dem Programme unserer Universität gemäss sollen wir uns in dem gegenwärtigen Wintersemester mit Zoologie beschäftigen. Bevor ich aber in den Gegenstand selbst eintrete, werden Sie mir erlauben, Ihnen einige Bemerkungen allgemeineren Inhalts zu unterbreiten, die sich auf das Studium der gesammten Naturwissenschaften beziehen. Ich sage ausdrücklich: „Wir werden uns mit Zoologie beschäftigen“, weil ich Ihre thätige Mitwirkung in Anspruch nehme, indem ich Sie auffordere, nicht nur den Vortragenden zu hören, sondern auch diejenigen Gegenstände, welche ich Ihnen vorlegen werde, zu betrachten, genauer zu untersuchen und dasjenige, was Sie aus eigener Anschauung gewonnen haben, mit demjenigen zu vergleichen, was ich Ihnen etwa darüber gesagt haben kann. Vielleicht geht dieses Verlangen einigermaßen über die Anforderungen hinaus, die man bis jetzt an Sie gestellt hat. Aber es ist in der Natur der exacten Wissenschaften begründet. Die meisten unter Ihnen sind Anfänger in den Universitätsstudien und haben kaum die Maturitätsprüfungen hinter sich. Wenn Sie aber über das eben Gesagte nachdenken, so werden Sie finden, dass das Verlangen, welches ich an Sie stelle, eine fast vollständige Umgestaltung Ihrer bisher gewohnten Methode der Aneignung von Kenntnissen in sich schliesst. Sie haben in den Gymnasien zum grossen Theile Sprachen, d. h. Worte und Sätze studirt, jetzt sollen Sie Dinge und Gegenstände studiren. Sie werden nicht nur einen grossen Theil der oft mit schweren Mühen errungenen Kenntnisse, wenn auch gerade nicht über Bord werfen, so doch in den Schatten stellen müssen: Sie werden auch andere Mittel und Wege aufsuchen, mit einem Worte, die Methode ändern müssen, um Ihre Aufgabe zu bewältigen. Man spricht jetzt viel und mit vollem Rechte von der Umgestaltung der Lernmethoden, und ich gestehe gern zu, dass sich in dieser Beziehung vieles gebessert hat. Aber es bedarf noch vieler Anstrengungen, um das Ziel zu erreichen, welches uns der Fortschritt der Naturwissenschaften in neuerer Zeit gesteckt hat. Und doch sind die Beschwerden älter, als man gewöhnlich glaubt. Sie haben wenig gefruchtet; noch immer überwuchert das Studium der alten Sprachen den Bildungskreis derjenigen, die sich zur Universität vorbereiten. Der Bäcker muss den Teig selbst kneten; nur selbstthätige Arbeit kann die oberflächlichen Anschauungen zu klarem Bewusstsein bringen. Arbeiten Sie in den Laboratorien! in einem Laboratorium, welches es auch sei, um sich die Methoden anzueignen, durch welche man den That-sachen nachspürt, sie auf ihre Echtheit prüft und die Quellen der Fehler zu entdecken sucht, welche der Beobachtung anhaften können. Diesen Gewinn werden Sie eben so gut in einem chemischen oder physikalischen wie in einem zoologischen, anatomischen oder botanischen Laboratorium einheimsen. Wo es sich aber, wie in den letztgenannten Labo-

ratorien, hauptsächlich um Formgestaltungen, um morphologische Dinge handelt, da rathe ich Ihnen, unablässig den Zeichenstift zur Hand zu haben. Nicht um schöne künstlerische Zeichnungen zu entwerfen — um so besser, wer solches kann — sondern um sehen zu lernen. Ja, meine Herren, ich scheue mich nicht, zu behaupten, dass die meisten unter Ihnen nicht zu sehen verstehen, oder vielmehr nicht so zu sehen wissen, wie es die beschreibenden Naturwissenschaften verlangen. Das Zeichnen, das genaue Zeichnen, das eine Wiedergabe aller Einzelheiten eines Gegenstandes in sich schliesst, zwingt Sie, alle diese Details genau zu beobachten, ihre Gestalt und Structur sich einzuprägen. Sie alle haben als Kinder Maikäfer fliegen lassen, aber es ist Ihnen höchst wahrscheinlich nur ein allgemeiner Eindruck von dem Thiere geblieben, das zu Ihrem Ergötzen gedient hat; wenn Sie sich aber einmal der Mühe unterzogen haben werden, einen Maikäfer richtig und genau zu zeichnen, so wird Ihnen das Bild für immer fest eingepägt sein. Und da die meisten von Ihnen — ich mache mir darüber keine Illusion — doch nur deshalb diese meine Vorlesung, wie die meiner Collegen, besuchen, um im Examen bestehen zu können, dem Sie sich zu Ihrem weiteren Fortkommen unterziehen müssen, so lassen Sie sich sagen, dass eine solche Arbeit Ihnen mehr Vor Schub leisten wird, als das Auswendiglernen eines ganzen Heftes. Jedes Gedächtniss verlangt sinnliche Eindrücke als Anhaltspunkte — an den Maikäfer, der klar im Bilde vor Ihren Augen steht, wird sich ungewollt alles anreihen, was man Sie überhaupt im Examen über Insekten fragen kann, und der Examiner wird durch Ihre Antworten sehen, dass Sie nicht nur gelernt, sondern auch begriffen haben. In diesem Sinne wünsche ich, dass Sie Ihre Studien in der Naturgeschichte auffassen und durchführen mögen.

Zur Prüfungs- und Titelfrage für Chemiker. Bei der jetzt so vielfach besprochenen Frage betreffs Prüfung, Vorbildung und Titel der Chemiker ist es auch wohl angebracht, festzustellen, in welchem Verhältnisse zu dem etwa später geprüften Regierungskemiker die älteren Fachgenossen stehen werden, welche ohne staatliche Prüfung und zum Theil auch ohne den Grad von Vorbildung, welcher künftig als Norm festgesetzt wird, schon seit längerer Zeit mit entschiedenem Rechte den Titel „Chemiker“ führen.

Viele unserer Fachgenossen haben im Laufe ihrer Studienzeit in der Auswahl ihrer Vorlesungen und praktischen Übungen eine selbst gezogene Grenze nicht überschritten, oder sich mit dem

Studium verwandter Fächer nicht so eingehend beschäftigt, als es für eine etwa allgemeine staatliche Prüfung notwendig gewesen wäre. Andere wieder haben das Studium der Chemie ergriffen, ohne im Besitze eines Maturitätszeugnisses zu sein, weil eben ein solches nicht absolute Bedingung war und auf diese Weise ein oder zwei Jahre Zeit erspart wurden; ausserdem liessen manche Universitäten auch solche Studirende unter Berücksichtigung der persönlichen Fähigkeiten zum Doctorexamen zu. Ein dritter Theil wieder hat, trotzdem alle Bedingungen zu einem abzulegenden Doctor- oder Diplomexamen gegeben waren, auf ein solches verzichtet, sei es aus Mangel an Zeit und Geld oder anderen Gründen, hauptsächlich aber deshalb, weil keine hierauf bezüglichen Vorschriften existirten und es lediglich Sache des Einzelnen war, sich auf Grund der erworbenen Kenntnisse und Fähigkeiten in der Praxis den Titel „Chemiker“ zu erwerben.

Einsender ist sich nun wohl bewusst, dass eben alle diese Übelstände, wie ungenügende Vorbildung für die Hochschule oder ungenügende Ausbildung auf derselben durch Einführung eines Examens möglichst beseitigt werden sollen, und erkennt die Nothwendigkeit solcher Bestrebungen vollständig an; nur soll hervorgehoben werden, dass ein grosser Theil der Chemiker, welche jetzt mit Recht auf diesen Titel Anspruch machen können, nicht alle die Eigenschaften in sich vereinen, welche vom künftigen Regierungskemiker bei Ablegung des Examens verlangt werden: dieselben hätten aber alle diese Bedingungen gewiss auch erfüllen können, wenn man seinerzeit danach verlangt hätte.

Es wird in Folge dessen später, sobald die ersten Regierungskemiker in die Praxis eintreten, für manchen älteren Fachgenossen, der sich durch seine Thätigkeit in der Technik den Ruf — wenn auch nur im engsten Kreise — eines tüchtigen Chemikers erworben hat, schwer werden sich von nun an als Chemiker zweiten Grades betrachten zu müssen, und deshalb sollte bei Inkrafttreten der neuen Prüfungsordnung auch den älteren Chemikern Gelegenheit gegeben werden, mit dem neuen staatlichen Titel auch die Rechte desselben zu erwerben, indem älteren Chemikern, welche sich noch den neuen Titel erwerben wollen, ein Examen unter gemilderten Bedingungen zugestanden würde.

Jedenfalls dürfte es Sache der Gesellschaft für angewandte Chemie sein, ältere verdiente Fachgenossen bei Inkrafttreten der neuen Prüfungsordnung vor einem Hinabdrängen in einen zweiten Rang zu schützen und in den Sitzungen (der Bezirksvereine d. Red.) Gelegenheit zu diesbezüglichen Vorschlägen zu geben.

F. . . . .

## Angelegenheiten der Deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie.

Als Mitglieder werden vorgeschlagen:

**Karl Bormann**, Vorstand des chemischen Laboratoriums der Werke von Gebr. Stumm in Neunkirchen (durch Dr. Reusch).

**Dr. Oskar Brenken**, Chemisches Laboratorium Köln, Hildeboldplatz 26 (durch C. Zörnig).

**Dr. Julius Buss**, Chemiker, Freiberg i. Sachsen, Hornstr. 25 (durch Dr. C. Bottler).

**Der Vorstand.**  
**v. Marx.**