

### Elektrochemie.

Für elektrolytische Bestimmung des Bleis empfiehlt A. Kreichgauer (Ber. deutsch. G. 1893 S. 315) ein Salpetersäuregemisch von 1 Th. Säure (1,4 sp. G.) und 7 Th. Wasser, dann zweimaliges Auswaschen des Superoxydes mit Alkohol.

Ozonisirapparat. Nach H. Tindal (D.R.P. No. 74430) erfolgt die Ozonisirung der Luft durch Entladungen zwischen Glasröhren mit eingelegten elektrischen Leitungen.

Ozonbildung. Versuche von W. A. Shenshine und M. Priest (J. Chem. Soc. 1893 S. 938) wurden bei 0° und Normaldruck in einem Ozonerzeuger vorgenommen, welche aus zwei in einander gesteckten, dünnwandigen Glasröhren bestand; zwischen diesen befand sich der durch stille Entladung zu ozonisirende Sauerstoff, während innen und aussen verdünnte Schwefelsäure vorhanden war. Bei nicht zu engem Ozonisirungsraum war die grösste zu erhaltende Ozonmenge nahezu unabhängig von dem zur Erzeugung der elektrischen Entladung angewandten Potentialunterschiede (33 bis 69 elektrostatische Einheiten). Ist die Sauerstoffschicht, durch welche die Entladungen hindurchgehen, sehr schmal, so ist die höchste erzeugte Ozonmenge um so grösser, je geringer der Potentialunterschied ist, da bei einem hohen Betrag desselben die Erwärmung sich nicht schnell genug ausgleichen kann. Von wesentlichem Einfluss ist die Grösse der letzteren auf die Schnelligkeit der Ozonbildung, deren Vollendung bei geringem Potentialunterschiede sehr lange Zeit in Anspruch nimmt; ferner ist es für die erzeugte Ozonmenge wichtig, dass die Anzahl der Entladungen in der Zeiteinheit keine zu grosse ist. Die Anzahl der Unterbrechungen des Primärstromes soll nicht über 1000 in der Minute betragen, da sonst die eintretende Erwärmung zu gross wird. Die Ozonherzeugung wird nicht durch wirklich dunkle Entladung, sondern durch Glühentladung bewirkt.

Elektrolytische Oxydation des Glycerins. Nach W. E. Stone und H. N. McCoy (Am. Chem. J. 15 S. 656) wird Glycerin in verdünnter Lösung durch einen Strom von 0,2 Amp. zu Glycerol u. dgl. oxydiert.

Elektrolyse von Alkalialsalzlösungen. S. Arrhenius (Z. phys. Ch. 11 S. 805) bestreitet, dass Wasser bei der Elektrolyse von Lösungen zuweilen primär mit zersetzt wird.

An Versuchen mit Alkalialsalzen zeigt er, dass stets einige Zeit nach Stromschluss vergeht, ehe Wasserstoff an einer Quecksilberelektrode sichtbar wird, während in Schwefelsäure die Wasserstoffentwicklung momentan beginnt. Danach ist die primäre Ausscheidung des Alkalimetalls und die Bildung von Amalgam unzweifelhaft. Die zur Elektrolyse nötige elektromotorische Kraft wird von den secundären Vorgängen beeinflusst und kann unter Umständen von diesen allein bedingt sein. Wenn dann das Resultat der secundären Prozesse in mehreren Fällen dasselbe ist (wie bei der Elektrolyse der Alkalialsalze), so wird die elektromotorische Kraft gleich gross, unabhängig von der Natur der Salze. Alle bisher bekannten Thatsachen sprechen dafür, dass das Wasser für sich allein, wie auch bei Gegenwart von Elektrolyten, nur in äusserst geringem Maasse an der Elektricitätsleitung der Zersetzung betheiligt sei.

Elektrolytisches Diaphragma von Dr. J. Wiernik (D.G.M. No. 17858 v. 2. Sept. 1893). Bei der Mehrzahl der elektrolytischen Prozesse ist die richtige Beschaffenheit des Diaphragmas von bedeutender Wichtigkeit, da einerseits von dessen mehr oder minder grossen Durchlässigkeit für den elektrischen Strom eine ökonomische Gestaltung der entsprechenden Prozesse in Bezug auf die erforderliche elektrische Energie abhängig ist, anderseits aber es den Zweck erfüllen soll, die Wiedervereinigung der Ionen gänzlich zu vermeiden, also nicht nur flüssige Körper, sondern auch etwa direct oder durch secundäre Reactionen entwickelte Gase vollkommen getrennt zu halten. Ausserdem ist es sehr erwünscht, dass das Material des Diaphragmas sowohl gegen scharfe saure, als alkalische Laugen und sonstige Reagentien widerstandsfähig sei, um Betriebsstörungen und Reparaturkosten so viel als möglich zu vermeiden.

Die bisher angewendeten osmotischen Diaphragmen, wie Pergament, Asbestplatten, Thonplatten und dergl. entsprechen indess weit nicht allen diesen berechtigten Anforderungen gleichzeitig, da sie entweder die Trennung der Zersetzungsproducte nur höchst unvollkommen bewirken, oder dem elektrischen Strome zu hohen Widerstand leisten oder schliesslich nur von sehr geringer Dauerhaftigkeit sind in Folge des Angriffes durch die Stoffe, mit denen sie nothwendiger Weise in Berührung bleiben.

Diese Übelstände lassen sich vermeiden durch Anwendung eines Asbestgewebes von entsprechendem Gefüge und entsprechender Dichte und Stärke, welches in zwei oder

mehreren Lagen aufeinandergelegt wird und welches u. U. zwischen diesen Lagen verhältnismässig dünne, durch Druck oder sonstige Mittel zum Haften gebrachte Schichten von porösen, dem elektrischen Strom geringen Leitungswiderstand bietenden Stoffen, wie Asbestfaser, Kieselguhr, Kaolin und dergl. einzeln oder gemischt enthält.

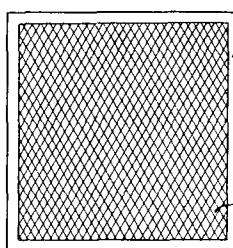


Fig. 96.

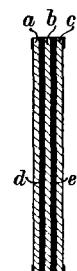


Fig. 97

Fig. 96 zeigt eine Ansicht, Fig. 97 einen Querschnitt des Diaphragmas. Das als Beispiel gewählte Diaphragma besteht aus drei Asbest-Gewebelagen *a*, *b* und *c*, zwischen denen Asbestfasern in dünner Schicht bei *d* und *e* untergebracht sind. *f* bezeichnet eine rings um den Rand des Diaphragmas laufende Einfassung, die aus Gewebe oder anderem Material gebildet sein kann. Diese Einfassung ist jedoch nicht durchaus nöthig.

Die auf diese Weise hergestellten einfachen oder gefüllten Asbestgewebeplatten sind von sehr geringer Dicke erhältlich, daher porös und leicht durchlässig für den elektrischen Strom, anderseits aber derart genügend steif und fest, dass sie in praktischer Grösse ohne Zuhilfenahme von isolirenden Haltevorrichtungen gut verwendbar sind. Schliesslich sind diese Gewebeplatten sowohl für Flüssigkeit als für Gase vollkommen undurchlässig und unangreifbar und daher von grosser Dauerhaftigkeit.

Elektrischer Schmelztiegel von A. F. W. Kreinsen (D.R.P. No. 73 582) bezweckt ein sicheres Schmelzen von Metall und Erzielung eines blasenfreien Gusses.

Um zu verhindern, dass Theile des Tiegels sich loslösen und in die geschmolzene Metallmasse übergehen, wodurch Veranlassung zu Undichtigkeiten im Guss gegeben wird, ist der Graphit- oder Kohlentiegel *k* (primärer Tiegel), Fig. 98, mit einem aus nicht leitendem Material, als Scharmotte u. s. w., hergestellten zweiten Tiegel *q* (secundärer Tiegel) ausgesetzt. Da ein solcher Tiegel sich aber gegen den primären Tiegel *k* ungleich ausdehnt, so befindet sich zwischen den beiden Tiegeln *k* und *q* eine Isosirhülle *t*, welche aus Asbest, Glimmer u. s. w. be-

steht und eine ungleiche Ausdehnung der beiden Tiegel zulässt.

Da es nicht möglich ist, den secundären Tiegel *q* in den primären *k* einfach hineinzuschieben, andererseits es aber erwünscht ist, dass der eine oder andere schadhaft gewordene Tiegel ausgewechselt werden kann, so lässt sich dieses in der Weise bewerkstelligen, dass man den äusseren Tiegel *k* aus zwei der Länge nach aufgeschnittenen Tiegelhälften herstellt und diese um den secundären Tiegel legt. Das Zusammenhalten der beiden Tiegelhälften geschieht durch die Kegelstumpfe an den beiden Enden. Zur Herstellung eines dauernd guten Contactes zwischen der Polklemme *b* und dem Tiegel wird die obere Polklemme mit einer Feder

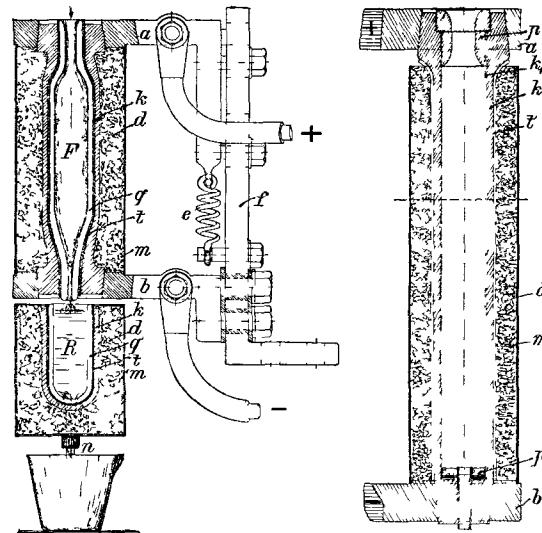


Fig. 98

*e* versehen, welche die beiden Enden des Tiegels gut in die Polklemmen hineindrückt. Um den Tiegel wird Wärmeschutzmasse *d*, welche durch einen Blechzylinder *m* zusammengehalten wird, angeordnet, wodurch ein Ausstrahlen der Hitze nach aussen vermieden wird.

Bei Herstellung kleiner Schmelzapparate ersetzt man den secundären Scharmotte tiegel durch eine Glimmer- oder Asbesthülse *k* (Fig. 99), welche eine sehr hohe Temperatur aushalten können. Zum Schutze beim Einbringen des Materials sind Mundstücke *p* an den beiden Enden dieser Glimmertiegel vorgesehen, welche direct von dem primären Tiegel *k* umgeben sind. Die Isolirmasse *t* dient bei dieser Ausführung zur Umhüllung des Tiegels *k* und hindert diesen so an Wärmeausstrahlung und Wärmeabgabe.

Um derartige Schmelzapparate für grössere

zu schmelzende Mengen Metall einzurichten, müssen mehrere Tiegel angeordnet werden. Dieselben können entweder parallel oder hinter einander geschaltet werden, wie Fig. 100 und 101 zeigen. Zur Aufnahme und Er-

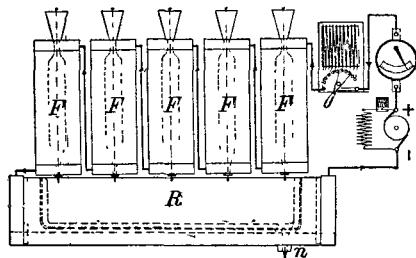


Fig. 100.

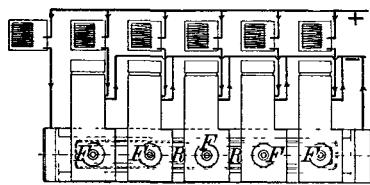


Fig. 101.

zielung einer gleichmässigen Güte der geschmolzenen Metallmasse befindet sich unter den Tiegeln ein gemeinsamer Sammelbehälter *R*, welcher ebenso von dem elektrischen Strom erhitzt werden kann. Der Sammelbehälter *R* ist geneigt liegend angeordnet und an seiner tiefsten Stelle mit einer Ausflussöffnung *n* versehen.

Zur Elektrolyse von Lösungen will E. Straub (D.R.P. No. 73 662) dieselben im Bade selbst durch die Elektroden erwärmen und abkühlen.

Bei dem einfachsten Apparat, Fig. 102, werden die Rückseiten der Elektroden zum Temperieren benutzt. Zwei Elektrodenplatten *E* werden auf einen ringsherum geschlossenen oder oben offenen Rahmen *G* aus Isolirmasse in geeigneter Weise dicht aufgepresst. Der gebildete Innenraum wird mit dem Elektrolyten gefüllt und dieser der Elektrolyse unterworfen, während das ganze Gefäss z. B. in kochendes oder kaltes Wasser eingetaucht wird, wodurch man eine energische Erhitzung oder Abkühlung der Elektroden bez. des Elektrolyten herbeiführt. Fig. 102 *a* und 102 *a*<sub>1</sub> zeigen den Apparat von der Seite und von oben, während Fig. 102 *c* eine Vorderansicht desselben gibt. Zur Füllung des Apparates mit dem Elektrolyten ist derselbe mit Öffnungen *i* und *i*<sub>1</sub> versehen. Ist der Rahmen oben geschlossen, so wird dort eine Öffnung *f* angebracht, um die sich etwa bildenden Gase entweichen zu lassen. Natürlich kann ein solcher Apparat auch

mit einem Diaphragma *D* versehen werden, wie dies in Fig. 102 *b* u. 102 *b*<sub>1</sub> dargestellt ist.

Bei der hohlen Elektrode, Fig. 103, sind *i* und *i*<sub>1</sub> die Zu- und Abflussöffnungen für das Temperirmittel. Die Elektrode wird hergestellt, indem man sie aus einem Stück giesst, oder indem man, wenn es sich um eine nicht metallische Elektrode handelt, einen ringsherum geschlossenen Rahmen aus dem betreffenden Material herstellt und darauf zwei Platten desselben Materials fest aufpreßt oder kittet. Um derartige hohle Elektroden zur temperirten Elektrolyse zu benutzen, hat man die mit irgend einer Stromquelle in Verbindung gebrachten Elek-

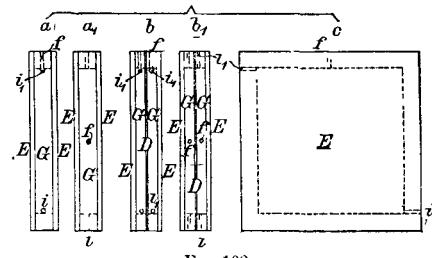


Fig. 102.

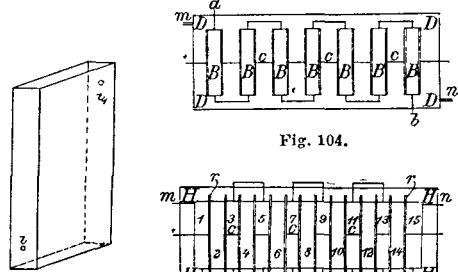


Fig. 104.

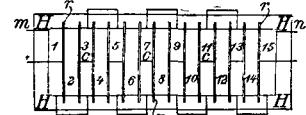


Fig. 105.



Fig. 106.

troden in den Elektrolyten einzutauchen, während das Temperirmittel durch dieselben kreist.

In dem Deckel *D* (Fig. 104) eines guss-eisernen Kastens sind Löcher angebracht, in welche die Bäder *B* gehängt werden. Bei *a* tritt der Elektrolyt durch die Wandung des Kastens in das erste Bad und so abwechselnd unten und oben von einem Bad in's andere und bei *b* wieder aus dem Kasten heraus. Bei *c* sind die Bäder verbunden. Während die Elektrolyse vor sich geht, wird durch den Kasten z. B. Dampf oder eine Kältemischung geschickt, die bei *m* in den Kasten ein- und bei *n* austreten. Ein aus Isolirmaterial bestehender Trog *H* (Fig. 105)

ist innen zu beiden Seiten und am Boden mit Rillen  $r$  versehen, in die Elektrodenplatten dicht eingelassen sind, so dass der Kasten in eine Reihe von einander getrennten Abtheilungen zerfällt. Die Abtheilungen 1, 3, 5, 7 u. s. w. stehen mit einander in Verbindung und werden vom Temperirmittel durchströmt, während durch die Abtheilungen 2, 4, 6, 8 u. s. w., die wie bei Fig. 105 mit einander verbunden sind, der Elektrolyt fliesst. Bei  $c$  sind die Elektroden mit einander in Contact gebracht. In Fig. 106 ist je eine Elektrodenplatte zwischen einem Isolationsrahmen und einem Rahmen aus leitendem Material geklemmt, so dass je zwei benachbarte Elektroden mit einander in Contact gebracht sind, wobei der Rahmen aus leitendem Material mit den Elektroden den Raum zum Temperiren bildet. 1, 3, 5, 7 u. s. w. sind die Temperirräume, durch welche das Temperirmittel geschickt wird, während in den Bädern 2, 4, 6, 8 u. s. w. die Elektrolyse vor sich geht. Das Ganze wird nach der bekannten Art der Filterpressen zusammengepresst und abgedichtet. Sämtliche Temperirräume stehen mit einander in Verbindung, so dass das Temperirmittel z. B. bei  $m$  ein- und bei  $n$  austritt.

Der elektrische Ofen für ununterbrochenen Betrieb von F. Chaplet (D.R.P. No. 74 537) besteht aus zwei Theilen. Die untere Seite des Theiles  $B$  (Fig. 107 und 108)

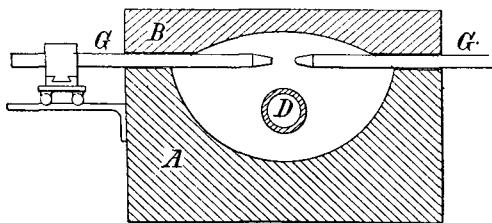


Fig. 107.

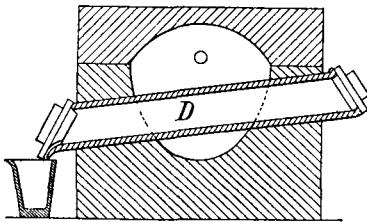


Fig. 108.

ist nach Art einer hohlen Decke ausgehölt und wirkt wie ein Hohlspiegel. Der untere Theil  $A$  ist ebenfalls ausgehölt, aber tiefer. Bewegliche Kohlenelektroden  $C$ , welche von kleinen Wagen getragen werden, und zwischen denen ein mehr oder weniger starker elektrischer Lichtbogen überspringen soll, dringen bis in die Mitte des Ofeninnern. Sie können

leicht einander genähert oder von einander entfernt werden, so dass man nach Belieben die Stärke und die Wärme erzeugende Kraft des Lichtbogens vermehren oder vermindern kann.

Durch das Innere des Ofens läuft parallel oder senkrecht zu den Elektroden oder selbst schräg zu ihnen ein Rohr oder röhrenartiger Kanal  $D$  von beliebiger Gestalt aus feuerbeständigem Material, wozu am besten Kohle benutzt wird. Das Innere des Rohres ist von dem Innern des Ofens getrennt, so dass die zu schmelzenden Stoffe nicht direct dem Lichtbogen und den ihn umgebenden Gasen ausgesetzt werden. Dieses Rohr ist mehr oder weniger geneigt, so dass die festen Stoffe, die durch seine obere Öffnung eingeführt werden, langsam herabgleiten, während die Theile dieser Stoffe, die geschmolzen sind, rasch herabfliessen. Mehrere Lichtbogen können sich ausserhalb eines Rohres  $D$  befinden, oder mehrere dieser Rohre  $D$  können nahe bei einem oder mehreren Lichtbogen angeordnet sein. Die obere Öffnung des Rohres  $D$  ist am besten ein wenig erweitert und hat die Gestalt eines Trichters, so dass die Einführung der zu schmelzenden Stoffe ermöglicht ist. Die Öffnung kann durch einen beweglichen Deckel verschlossen werden.

Zur Elektrolyse von Chlorblei o. dgl. empfiehlt J. F. M. Lyte (D.R.P. No. 74 530) eine glockenförmige Zersetzungszelle  $B$  (Fig. 109u.110), in der die elektrolytische Zersetzung ausschliesslich vor sich geht, und welche mit ihrem unteren Rande in das geschmolzene Blei  $L$  eintaucht. Die Zelle ist zum Theil mit Bleichlorid  $C$  gefüllt; ihr oberer Theil dient zur Aufnahme des sich bei der Zersetzung bildenden Chlors. Der durch das flüssige Chlorid  $C$  ausgeübte Druck bewirkt, dass das Bleiniveau ausserhalb der Zelle höher steht als innerhalb derselben; das Blei wird durch ein aus dem Gefäss  $A$  herausführendes Überlaufrohr  $D$  abgeleitet. Mit  $E$  sind die Kohlenanoden bezeichnet, welche durch die obere Wandung der Glocke  $B$  hindurchgeleitet sind und in das Chlorid  $C$  bis nahe zur Oberfläche des die Kathode bildenden Bleies eintauchen.  $F$  ist ein durch die Decke der Glocke hindurchgeführtes Rohr, welches zum Einleiten des Chlorids dient und in das letztere eintaucht, so dass es hermetisch geschlossen ist.  $G$  ist ein in den oberen Theil der Glocke mündendes, zur Abführung des Chlors dienendes Rohr. Das Gefäss  $A$  ist in Mauerwerk eingesetzt, so dass sein Boden durch die directe Wirkung der Feuerung  $M$  und seine Seiten-

wandungen durch die Heizgase bei  $N$  erhitzt und somit das Blei und das Chlorid in flüssigem Zustand gehalten werden.

Die Glocke  $B$  wird durch den Gefäßdeckel  $A'$  innerhalb des Gefäßes  $A$  gehalten; zu diesem Zwecke passt der obere Theil  $B'$  der Glocke genau in eine Öffnung des Deckels, welche mit kleinen verschliessbaren Öffnungen  $S$  versehen ist. Diese haben den Zweck, den Raum  $S^1$  um den oberen Theil der Glocke herum mit gepulverter Kohle, Sand oder ähnlichem Material füllen zu können;

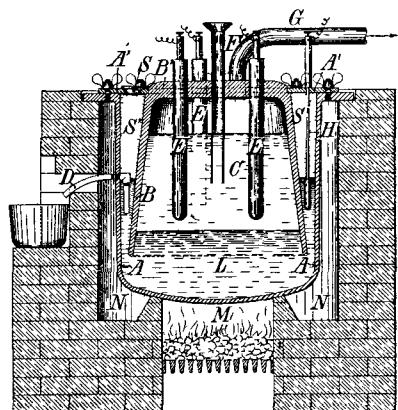


Fig. 109.

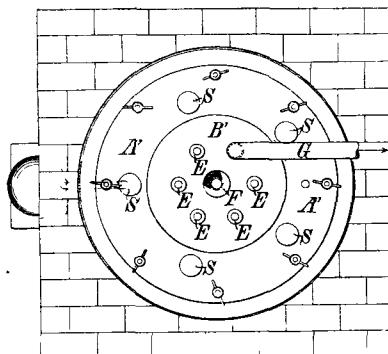


Fig. 110.

diese Materialien liegen auf der Oberfläche des Bleies ausserhalb der Glocke auf und haben den Zweck, die Oxydation des Bleies und Wärmeausstrahlung zu verhindern. Da die glockenförmige Zelle  $B$  nur den durch das obere flüssige Chlorid ausgeübten Druck auszuhalten hat, so ist keine grosse Wandstärke erforderlich, und kann sie daher aus jedem feuerbeständigen und nicht durch Chlor zerstörbaren Stoff, wie Thon oder Graphit, hergestellt sein. Zwischen dem Zellendeckel und den Anoden bez. Röhren müssen luftdichte Verbindungen hergestellt werden; diese werden vortheilhaft aus Asbest oder Asbestfäden fertiggestellt und mit Natriumsilicat o. dgl. gedichtet. Besteht die Zelle  $B$  aus Graphit oder anderem die Elektricität lei-

tenden Material, so müssen die Anoden isolirt in die Zelle eingesetzt werden. Das Gefäß  $A$  braucht keine besonderen Schutzvorrichtungen, da es dem schädlichen Einfluss des Chlors nicht ausgesetzt ist. Es kann daher aus Guss- oder Schmiedeisen hergestellt sein, wobei die elektrische Verbindung entweder durch eine verzinnte und in das als Kathode dienende schmelzende Blei ein-tauchende Eisenstange  $H$  oder durch das Gefäß  $A$  selbst hergestellt ist, welches auf seiner Innenseite verzinnt sein kann, um einen guten elektrischen Contact mit dem Blei zu erreichen. Das Überlaufrohr  $D$  ragt innerhalb des Gefäßes etwas nach abwärts, so dass es nicht durch Sand verstopft werden kann. Die Anoden  $E$  sind röhrenförmige Kohlen, welche an ihren unteren Enden geschlossen und äusserlich abgerundet sind. Sie enthalten einen Metallkern oder ein schmelzbares Metall oder Metalllegirung, deren Schmelzpunkt unter dem des zu gewinnenden Metalles liegt; in diesen Kern ragt eine Stange von den Klemmen aus derartig hinein, dass ein guter elektrischer Contact gebildet wird, ohne dass die Kohle bei dem Unterschied der Ausdehnung beim Erhitzen einer mechanischen Inanspruchnahme unterworfen ist. (Vgl. Pat. No. 73364.)

Bei der Ausführung des Verfahrens wird zunächst das Gefäß  $A$  bis zur hinreichenden Höhe mit geschmolzenem Blei gefüllt, die Glocke  $B$  eingesetzt und Bleichlorid entweder in Krystallen oder geschmolzen durch die Röhre  $F$  eingeführt, bis das äussere Bleiniveau die normale Höhe erreicht hat. Nachdem der obere Theil mit Kohle oder Sand ausgefüllt ist, wird der elektrische Strom geschlossen. In dem Maasse, wie das flüssige Blei bei  $D$  abfliesst, wird unter Vermittelung des Rohres  $F$  Bleichlorid nachgefüllt und die Höhe des Bleichlorids möglichst ständig hoch gehalten.

Vorrichtung zum Schneiden von Glasröhren oder Hohlgläsern auf elektrischem Wege von L. Havaux (D.R.P. No. 73 527).

#### Hüttenwesen.

Zur Bestimmung des Phosphors in siliciumhaltigem Stahl werden nach J. Spüller und S. Kalman (Z. anal. 1893 S. 538) 3,3 g der Probe in 50 bis 55 cc Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., anfangs in der Kälte, später unter gelindem Erwärmen und zum Schlusse unter lebhaftem Kochen gelöst. Nachdem alle nitrosen Dämpfe ausgetrieben sind, versetzt man die Lösung mit 8 cc einer 3 proc. Permanganatlösung, kocht

so lange, bis alle Rothfärbung verschwunden ist, reducirt dann den ausgeschiedenen Niederschlag von Manganhyperoxyd mit 4 cc einer 10 proc. Kaliumnitritlösung, kocht abermals, um die salpetrige Säure zu vertreiben, lässt die Lösung auf 55 bis 60° abkühlen und fällt dann den Phosphor mit 88 cc Molybdänlösung. Der gewaschene Niederschlag wird in Ammoniak gelöst, dann wird in einer Porzellanschale abgedampft und gewogen.

Silbererz-Bergbau in Markirch bespricht Jasper (Z. Bergh. 1894 S. 68); der Bergbau wurde schon im 7. Jahrhundert begonnen.

Das mikroskopische Gefüge von Flusseisen in gegossenen Blöcken beschreibt eingehend Martens (Mitth. techn. V. 1893 S. 273).

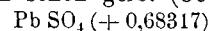
Einfluss der Wärme auf die Festigkeitseigenschaften von Metallen untersuchte M. Rudeloff (M. Vers. Berlin 1893 S. 292). Beim Schweißeisen und Martinstahl lassen die gleichartige Abnahme der Dehnung mit der Erwärmung bis zu 150° und die Zunahme der Bruchfestigkeit bis zu etwa 250° erkennen, dass der schädliche Einfluss des Erwärmens bis auf 250° auf die Bearbeitungsfähigkeit des Materials, welcher für Martinstahl schon durch ältere Versuche wiederholt nachgewiesen und auch aus der praktischen Verwendung dieses Materials hinlänglich bekannt ist, in gleichem Maasse auch für das Schweißeisen besteht. Über 300° zeigt Schweißeisen eine beständige Abnahme der Bruchfestigkeit bei gleichzeitig starkem Anwachsen der Bruchdehnung; beim Martinstahl nimmt die Festigkeit mit steigender Wärme über 300° zwar ebenfalls beständig ab, indessen erleidet die Dehnung abermals eine Einbusse. Hiernach dürfte der Wärmegrad, unterhalb welchem die mechanische Bearbeitung mit Rücksicht auf die wahrscheinliche Schädigung der Güteeigenschaften des Materials nicht stattfinden sollte, beim Schweißeisen bei etwa 300° erreicht sein, beim Martinstahl dagegen nicht unerheblich höher liegen.

Bei dem untersuchten Kupfer, welches nach den bei Zimmerwärme erhaltenen Versuchsergebnissen (hohe Spannungen an der Streck- und Bruchgrenze und geringe Bruchdehnung) als ein mechanisch stark bearbeitetes Material angesehen werden kann, wurde die Dehnbarkeit innerhalb der Temperaturen bis 180° (am meisten bei 100°) durch die Wärme dem kalten Zustande gegenüber eben-

falls beeinträchtigt. Somit ist also das Arbeitsvermögen des Materials auch innerhalb geringer Spannungen verringert. Diesem Umstände dürfte es zuzuschreiben sein, dass mechanisch stark bearbeitete (gehämmerte) kupferne Rohre in Dampfleitungen, wie die Erfahrung lehrt, während des Betriebes spröde werden und zur Aufrechterhaltung der Betriebssicherheit nach einer gewissen Betriebsdauer ausgeglüht werden müssen. Erhöht wird die Gefahr der Brüchigkeit noch dadurch, dass auch die Spannungen an der Streck- und Bruchgrenze sowie die Bruchdehnung mit steigender Wärme abnehmen.

Bleibestimmung. G. Kroupa (Österr. Zft. Bergh. 1894 S. 199) empfiehlt das Verfahren von H. Alexander. Dasselbe beruht auf der Ausfällung des Bleies aus heisser Bleiacetatlösung mittels molybdänsaurem Ammoniak bei Benutzung einer Tanninlösung in Wasser als Indicator. Die Probe ist eine Tupfprobe; der kleinste Überschuss des molybdänsauren Ammoniaks färbt das frisch gelöste Tannin gelb. Es wird 1 g Tannin in 300 cc Wasser aufgelöst und diese Lösung als Indicator verwendet. Die zum Titiren benutzte Molybdänflüssigkeit wird durch Auflösen von 9 g Ammoniummolybdat in 1 l Wasser erhalten, was ungefähr einer 1 proc. Lösung entspricht. Sollte die Lösung nicht klar sein, so werden einige Tropfen Ammoniak zugesetzt.

Zur Titerstellung der Lösung werden 0,3 g reines Bleisulfat in heissem Ammoniumacetat aufgelöst, dann mit Essigsäure angesäuert und auf etwa 250 cc verdünnt. So dann wird die Lösung bis zum Sieden erhitzt und das molybdänsaure Ammoniak aus einer Bürette zugelassen. Es bildet sich ein weisser Niederschlag von Bleimolybdat; zur Erkennung des Reactionsendes wird von Zeit zu Zeit ein Tropfen der Flüssigkeit mit 1 Tropfen der Indicatorlösung auf einer Porzellanplatte zusammengebracht. Ein überschüssiges Ammoniummolybdat färbt den Tannintropfen schön gelb. (300 mg



entsprechen 204,95 mg Pb.) Zur Ausführung der Probe werden je nach dem Bleiinhalt der Probe 0,5 bis 1 g abgewogen und in einer Porzellanschale mit 15 cc concentrirter Salpetersäure und 10 cc concentrirter Schwefelsäure behandelt. Der Inhalt der Schale wird eingedampft, bis sich die Dämpfe des Schwefelsäureanhydrites zeigen. Dann stellt man die Schale ab, lässt auskühlen und verdünnt mit kaltem Wasser. Der Inhalt der Schale wird fleissig mit einem Glasstabe gerührt und dann zum Auflösen der schwefel-

sauren Salze bis zum Sieden erhitzt. Die in Lösung übergegangenen Sulfate werden so abfiltrirt, dass der Rückstand fast ganz auf der Porzellanschale zurückbleibt. Dieser Rückstand wird nun zweimal mit heißer verdünnter Schwefelsäure und einmal mit kaltem Wasser auf der Schale ausgewaschen und dann mit heißer Lösung von essigsaurem Ammonium behandelt. Die so erzielte Lösung des schwefelsauren Bleioxyds wird auf dasselbe Filter gegossen, unter welches aber selbstverständlich ein reines Becherglas gestellt wurde. Dies wiederholt man so lange, als sich das Bleisulfat auflöst. Dann wäscht man den Rückstand gründlich mit heißem Wasser aus und säuert das Filtrat mit Essigsäure an. Das Filtrat wird auf etwa 250 cc verdünnt, bis zum Sieden erhitzt und titriert.

Vorkommen von Zinnober bespricht A. Schrauf (Z. pr. Geol. 1893 S. 10).

Devonische Eisen- und Manganerze in Nassau beschreibt W. Riemann (Z. pr. Geol. 1893 S. 50), W. Gümbel (das. S. 58) die Amberger Eisenerzformation.

Zinkblenderöstung besprach L. Jahne auf dem Bergmannstage zu Klagenfurt (Sonderabdr.). Der neue Röstofen der Rhenania (Fig. 111) hat 3 Arbeitssohlen oder Muffeln

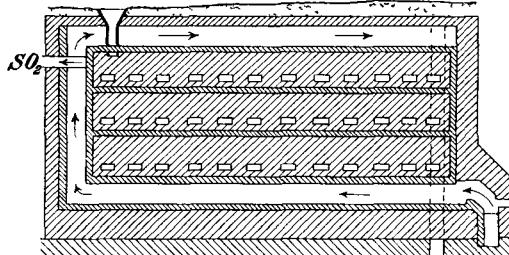


Fig. 111.

mit je 12 Arbeitsöffnungen. Die Feuerung erfolgt auf einem gewöhnlichen Rost und streichen die Feuergase zuerst unter die unterste Muffel, kehren dann über eine gemauerte Zunge in entgegengesetzter Richtung zurück und steigen durch einen Seitenkanal empor, um zwischen der 2. und 1. (d. i. obersten) Sohle durchzudringen, gelangen dann wieder aufwärts und ziehen endlich über der obersten Sohle zu dem Schornstein. Ein Schieber gestattet die Regelung des Zuges. Der Eintritt der Luft zu den Erzen erfolgt durch die Arbeitsöffnungen, welche nach Bedürfniss mittels gusseiserner Schubthüren mehr oder weniger geöffnet werden können. Der Ofen ist aussen aus gewöhnlichen Ziegeln, innen aus gefalzten, feuer-

festen Fäkonsteinen erbaut. Calorimetrische Berechnungen, die durch praktische Beobachtungen ihre Bestätigung fanden, ergaben, dass die Oxydationswärme des Zinks höher liegt als die Verbrennungswärme der Kohle. Somit kann durch die Feuerung die chemische Reaction hier nicht gefördert werden und die Heizgase haben nur die Aufgabe, eine Isolirung von der kalten Aussenluft zu bewirken. Unter solchen Umständen ist aber die Feuerung zwischen der 2. und 1. Sohle überflüssig, und man erhielt wirklich dieselben Resultate, als man diese Heizung ausliess. Die Feuergase streichen nun unter der 3. Sohle ohne Zunge fort und steigen durch den Seitenkanal gleich über die 1. Muffel empor.

Eine neuerliche Verbesserung erhielt der Blendeofen der „Rhenania“ durch eine alle 3 Muffeln senkrecht durchschneidende Wand, welche ihn somit in 2 Theile scheidet. Die Feuerung bleibt dabei in der früheren Ausführung, also nur eine für beide Theile des Ofens. Die Röstmengen erfuhr durch diese Einrichtung eine Steigerung bis 30 Proc., ohne dass der Schwefelgehalt des Röstgutes gestiegen wäre. Zum mindesten wird durch diese Änderung erheblich an Löhnen erspart. Es sei noch erwähnt, dass je zwei solcher Öfen mit den Rücken aneinander gebaut sind, wodurch eine gute Ausnutzung der Wärme bedingt wird.

Die gemahlene Blende wird auf der Decke der obersten Sohle vorgewärmt und dann unverwogen eingestürzt. Die Masse wird dann ausgebreitet und in bekannter Weise mit der sog. Streichschaufel (im Rheinland Patulle genannt) fortbewegt, und zwar in den beiden obersten Muffeln um je 2, auf der unteren Sohle um 4 Arbeitsöffnungen; hier liegt das Erz dann bedeutend dünner. Vortheilhaft ist es, um Vermischung von etwas mehr gerösteter Blende mit noch frischerer zu verhindern, kleine Lücken zwischen den einzelnen Posten zu lassen. Es dauert etwa 3 bis 4 Tage, bis ein Einsatz von oben bis nach unten gelangt; das nach dem Ziehen einer fertigen Post folgende Durchkrücken und Nachschieben der Erze währt etwa 4 Stunden.

Eine sehr sorgfältige Arbeit erfordert das „Fertigmachen“ der Post, nämlich das Austreiben der letzten Schwefeltheilchen auf der heißesten Stelle des Ofens, welches im günstigsten Falle  $1\frac{1}{2}$  Stunden, meist aber 3 bis 4 Stunden in Anspruch nimmt, bei vorkommenden Störungen aber auch 7 bis 8 Stunden dauern kann. Der geübte Arbeiter erkennt das Aufhören der Gasentwicklung mit dem Auge; um sicher zu gehen, muss

jedoch eine Probe gemacht werden. Die zerriebene Blende wird dabei in einem Kolben mit Salzsäure behandelt. Bei Gegenwart von Schwefelzink entwickelt sich Schwefelwasserstoff, der durch Bräunung eines mit Bleizucker getränkten Papiers angezeigt wird.

Die Entschwefelung der Blende gelingt mitunter bis 0,1 bis 0,2 Proc., auf keinen Fall darf 1 Proc. Schwefel rückständig bleiben, mit Ausnahme von kalkhaltigen Blenden, bei denen sich ein Theil des Schwefels zu Gyps verbindet, so dass 2 bis 3 Proc. Schwefel zurückbleiben.

Auf diese Weise werden in 24 Stunden normal 4 Einsätze mit 450 bis 600 k geröstete Blende gezogen, somit im Ganzen 1800 bis 2400 k, welche nun erst verwogen werden. 100 frische Blende geben durchschnittlich 85 Röste, dagegen 100 reines Schwefelzink 83 Zinkoxyd.

An die Öfen schliesst sich stets eine grosse Flugstaubkammer an, die, um Zughindernisse zu vermeiden, im Laufe einiger Wochen gereinigt werden muss, eine Arbeit, welche meist nicht ohne mächtiges Ausstossen von Schwefigsäure vor sich geht und daher sehr lästig ist. Der Flugstaub besteht der Hauptmenge nach aus schwefelsaurem Zink und Gyps. Am weitesten wird von den Bestandtheilen Bleioxyd (bei den fast immer bleihaltigen Blenden) fortgerissen. In Stolberg strich der Flugstaub sogar durch 10 Cylinder einer mit den Blendeöfen verbundenen Hargreaves-Anlage in die darauffolgende Salzsäurecondensation und schwamm dort auf dem Inhalte der Thonvorlagen. Die Untersuchung dieser Theile ergab Bleioxyd; Zink war nur in Spuren vorhanden. Mehrfach angestellte Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass dieser Flugstaub nicht von schon staubförmig eingetragener Blende stammt, sondern von körnigen Erzen, welche erst im Ofen zerspringen und dann durch die Gase fortgetragen werden. Bei quecksilberhaltigen Blenden wird dieses Metall mit den Gasen fortgerissen und lagert sich dann an kühleren Stellen der Anlage ab. Aus dem Schlamme der Schwefelsäurekammern, wo solche mit Blendeöfen verbunden sind, kann dann Quecksilber durch einfache Destillation gewonnen werden. Es wurden in einer Betriebsabteilung von 8 Blendeöfen für je 100 k geröstete Blende vom Januar bis März 1891 durchschnittlich 26,3 k gute Steinkohle, vom April bis Juni 25,1 k verbraucht.

**Verzieren von Aluminium.** Das Verfahren von W. Grüne sen. (D.R.P. No. 73 583) gründet sich auf die Eigenschaft

des Aluminiums, sich in der Hitze äusserst fest mit Kohle zu verbinden. Um Kohle in bequemer Weise auf das zu verzierende Aluminium aufzubringen, werden Kohlenwasserstoffe, Fette, Öle oder Harze in flüchtigen Lösungsmitteln (Alkohol, Benzin) gelöst, auf dasselbe aufgetragen und dann das Aluminium bis zur dunklen Rothglut erhitzt. Hierbei entsteht eine fest mit dem Aluminium verbundene Kohlenschicht, die je nach ihrer Dicke hell oder dunkel gefärbt ist. Auch können den genannten Stoffen in der Hitze zersetzbare Metallsalze beigegeben werden.

Zur Herstellung von Metallspiegeln wird nach J. Jacobson (D.R.P. No. 73 825) statt Schellack Gyps als Unterlage für die spiegelnde Metallschicht genommen. Diese Unterlage wird nach dem Hartwerden zur Ausfüllung der Poren derselben mit einer Füllmasse (Schellacklösung, Paraffin u. s. w.) behandelt, infolge dessen sich die Unterlage mitsamt der Metallschicht leichter von der Form abheben lässt.

### Apparate.

Apparat zum Absorbiren, Kühlen oder Erwärmern von Gasen durch Flüssigkeit von F. Windhausen (D.R.P. No. 74 330) ist gekennzeichnet durch in einem Gefässen rotirende, spiralförmig aufgewickelte Blechrollen, durch deren unteren Theil die absorbirende, kühlende oder erwärmende Flüssigkeit hindurchströmt, während durch den aus ihr hervorragenden Theil der Blechspiralen das Gas in entgegengesetzter Richtung strömt.

Rührapparat von R. Katzenstein (D.R.P. No. 74 344) besteht aus einem Rührgestänge mit aufsitzendem Flügelrad, welches

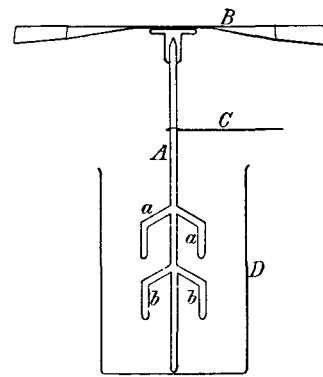


Fig. 112.

durch einen Halter *C* in seiner Lage gehalten wird (Fig. 112). Die Rührachse *A* steht auf dem Boden des Gefässes *D*; *a* und

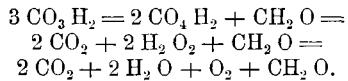
*b* sind die Rührflügel, welche beliebig gestaltet sein können und zweckmässig um 90° gegen einander verstellt sind. *B* ist das Flügelrad, welches nach Art gewöhnlicher Windräder construirt ist, so dass dem aufsteigenden Luftstrom möglichst grosse Angriffsflächen geboten werden; wird das Gefäss *D* von unten durch irgend eine Heizquelle erwärmt, so steigt die warme Luft bez. die heissen Verbrennungsgase aussen um das Gefäss herum nach oben, treffen die einzelnen Windflügel des Flügelrades und versetzen dasselbe in Umdrehung. Gelangt die Flüssigkeit zum Sieden, so verstärken die aufsteigenden Wasserdämpfe die Drehung.

### Unorganische Stoffe.

Wasserstoffsuperoxyd ist nach E. Schöne (Ber. deutsch. G. 1893 S. 3011) thatsächlich in der atmosphärischen Luft und den atmosphärischen Niederschlägen erhalten; er beschreibt den Nachweis desselben (Z. anal. 1894 S. 137).

J. v. Nagy Ilosva (Ber. deutsch. G. 1894 S. 920) bestreitet dieses; er hält die oxydirenden Stoffe in der Luft für Stickstoffsuperoxyd. Wenn Wasserstoffsuperoxyd, zum Nitrite verglichen, nicht im Überschusse ist, kann man es im Regenwasser auch nicht nachweisen.

Wasserstoffsuperoxyd der Atmosphäre stammt nach A. Bach (Ber. deutsch. G. 1894 S. 341) von der Reduction bez. Hyperoxydation der Kohlensäure unter dem Einfluss der Sonnenstrahlung und der nachträglichen Zersetzung der gebildeten Überkohlensäure her:



Atomgewicht des Baryums ist nach Untersuchungen von Th. W. Richards (Z. anorg. 1894 S. 89) 137,44, wenn Sauerstoff = 16,00 und 136,41, wenn Sauerstoff = 15,88.

Düngmittelprüfung. Den Verhandlungen der 6. Hauptversammlung des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen (Landw. Vers. 43 S. 321) seien folgende Angaben entnommen.

Vergleichende Phosphorsäurebestimmungen ergaben, dass das Citratverfahren eine bessere Übereinstimmung unter den verschiedenen Analytikern ergab als das Molybdänverfahren; die Untersuchungen sollen fortgesetzt werden.

Bez. Thomasmehl wird der Beschluss gefasst, dass in Zukunft eine Compensation irgend welcher Art zwischen Feinmehl und Phosphorsäure nicht stattfinden darf, vielmehr die Entschädigung bei Mindergehalt getrennt nach dem früheren Modus — Phosphorsäure nach dem fakturirten Preise, Feinmehl mit 2,50 M. für das Procent und 10 000 k — regulirt werden soll.

Über Chilisalpeter berichtet A. Stutzer. Es wird beschlossen: Der Stickstoff im Chilisalpeter wird nach direkter Methode bestimmt. Bei einem garantirten Gehalte von 15½ Proc. Stickstoff im Chilisalpeter soll bis zum 1. Juli d. J. eine Latituden von 0,25 Proc. Stickstoff gewährt werden.

Bleiweisskammer. J. Hermann (D.R.P. No. 74 719) beschreibt eine kleine Änderung an den Latten der Kammer (vgl. d. Z. 1893, 464).

Schwefelgewinnung. Zum Niederschlagen der bei der unvollkommenen Verbrennung von Schwefelwasserstoff erzeugten Schwefeldämpfe führt M. M. Rotten (D.R.P. No. 74 525) Wasserdampf ein. Die heissen Gase gelangen durch das Rohr *D* (Fig. 113)

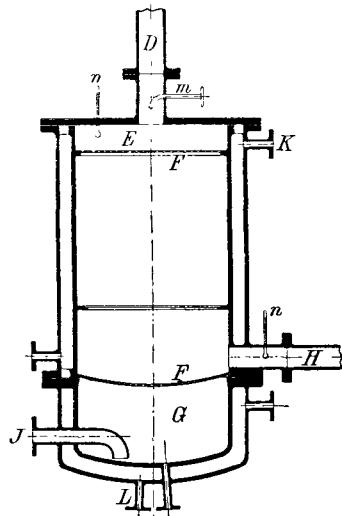


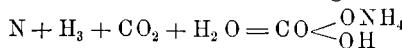
Fig. 113.

aus dem Verbrennungsapparat nach dem Raum *E*, in welchen durch das Rohr *m* Wasser oder Dampf eingeblasen wird. Sie streichen durch eine zwischen den Siebböden *F* liegende Schicht von Steinstücken und verlassen, nachdem sie ihren Schwefel abgegeben haben, den Apparat bei *H*. Der geschmolzene Schwefel sammelt sich in dem Raum *G* an und wird von Zeit zu Zeit bei *J* entfernt. Der Apparat ist mit einem Dampfmantel umgeben. Der Dampfeintritt

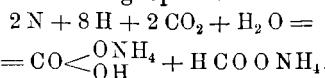
befindet sich bei *K*, der Austritt bei *L*; zwei Thermometer *n* ermöglichen es, die Temperatur des Apparats zu controliren.

Die den Apparat bei *H* verlassenden, vollkommen entschwefelten Gase, welche eine Minimaltemperatur von etwa 120° haben müssen, lässt man zweckmässig noch in eine grosse Kammer treten, in welcher sie sich weiter abkühlen können, um den in ihnen enthaltenen Dampf zu Wasser zu verdichten, und lässt sie aus dieser Kammer, nachdem sie eventuell noch in einem Reiniger von Schwefelwasserstoff und Schwefligsäure befreit worden sind, in die Luft entweichen. Will man einen Kamin vermeiden, so kann man, um dennoch einen kräftigen Zug in dem ganzen Apparat zu erzeugen, bei *D* den Dampf einblasen oder auch bei *H* mittels eines Dampfinjectors saugen.

Zur synthetischen Darstellung von Ammoniak empfiehlt P. R. de Lambilly (D.R.P. No. 74 275) die Bildung von Bicarbonat oder Formiat, da hierbei Wärme erzeugt wird. Nach der Gleichung



bezw.  $N + H_3 + CO + H_2 O = HCOONH_4$  treten 1 Vol. Stickstoff, 3 Vol. Wasserstoff, 2 Vol. Kohlendioxyd bez. Kohlenoxyd und 1 Mol. Wasser zu Ammoniumbicarbonat bez. Ammoniumformiat zusammen. Beide Salze zugleich kann man erhalten, wenn man nach folgender Gleichung operirt:



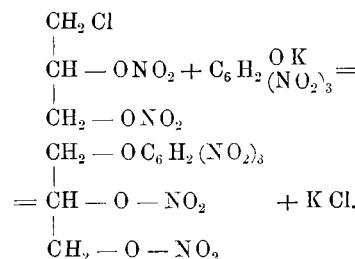
Unter dem Einfluss poröser Körper, wie Bimsstein, Holzkohle, Knochenkohle, namentlich wenn sie platinirt sind, besonders aber unter dem Einfluss von Platinschwamm und Platinschwarz erfolgt die Bildung des Ammoniumbicarbonats und Ammoniumformiats wie die des Ammoniumhydrats schon bei gewöhnlicher Temperatur. Am reichlichsten aber erfolgt die Bildung bei Temperaturen, welche dem Schmelz- und dem Zersetzungspunkt dieser Salze nahe liegen, also bei 40 bis 60° für das Bicarbonat und bei 80 bis 130° für das Formiat.

Die Herstellung der Gase (N, H, CO<sub>2</sub> und CO) kann nach Belieben vorgenommen werden; das zweckmässigste Verfahren dürfte sein, dass man Luft und Wasserdampf abwechselnd über Koks leitet, der in einem Gaserzeugungssofen zum Weissglühen erhitzt ist, und je nach dem Salz, das man zu erhalten wünscht, aus dem Gasgemisch entweder das Kohlendioxyd oder das Kohlenoxyd entfernt.

Die Vereinigung der Gase wird in Röhren mit porösen Körpern vollzogen, welche auf diejenige Temperatur erhitzt sind, welche die beste Ausbeute liefert. Bei ihrem Wiedereintritt in die Röhren müssen die Gase mit Wasserdampf gesättigt werden, und zwar entweder mit Hülfe eines Dampfstrahles oder indem sie durch Wasser von genügend hoher Temperatur geleitet werden.

Zur Darstellung gelatinirter Nitrocellulose wird nach A. Voswinkel (D.R.P. No. 74 070) 1 k Baumwolle in 25 bis 30 k einer Lösung aus gleichen Theilen Zinkchlorid, Essigsäure und rauchender Salpetersäure eingetragen. Sodann stellt man das Gemisch 3 bis 4 Tage bei einer Temperatur von 10 bis 15° bei Seite. Nach dieser Zeit ist das Ganze zu einer gelatinösen Masse erstarrt. Diese wird durch Kneten und Waschen mit Wasser so lange gereinigt, bis das abtropfende Wasser nicht mehr sauer reagirt. Dann wird das Product getrocknet bez. nass weiter verarbeitet. Pollen der Lycopodiaceen werden in gleicher Weise behandelt.

Trinitrophenoldinitroglycerin. Nach A. Voswinkel (D.R.P. No. 74 253) ist in den Dinitroäthern des  $\alpha$ -Chlor- oder Bromhydrins, welche durch Schlag nicht explodiren, das Chlor- oder Bromatom sehr reactionsfähig. Lässt man z. B. gleiche Moleküle  $\alpha$ -Chlor- oder Bromhydrindinitroäther und pikrinsaures Kalium, am besten in alkoholischer Lösung, aufeinander wirken, so findet unter Austritt von Chlorkalium eine Condensation zu  $\alpha$ -Trinitrophenoldinitroglycerin statt gemäss der Gleichung:



In gleicher Weise reagiren die Mono-, Di- und Trinitroderivate des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthols. Die erhaltenen Verbindungen sind durch grosse Explosionsfähigkeit ausgezeichnet und sollen dieserhalb Verwendung finden. An Stelle der Kaliumverbindungen lassen sich mit gleichem Erfolge beliebige andere Salze der erwähnten Nitrophenole verwerthen.

20 k Chlorhydrindinitroäther werden in 60 k Alkohol gelöst und hierzu 27 k pikrinsaures Kalium gegeben. Das Ganze wird

so lange auf 70 bis 80° erhitzt, wie eine Abscheidung von Chlorkalium erfolgt. Von letzterem wird dann abfiltrirt und der  $\alpha$ -Trinitrophenoldinitroäther des Glycerins durch Auskristallisiren gewonnen. Zur Gewinnung der analog constituirten Nitroverbindungen des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtols müssen die molekularen Verhältnisse entsprechend geändert werden.

### Organische Verbindungen.

Das Verhalten der Oxyme cyclischer Ketone und die Überführung von Terpenabkömmlingen in aliphatische Verbindungen von gleicher Anzahl der Kohlenstoffatome untersuchte eingehend O. Wallach (Lieb. Ann. 278 S. 302). Es ist festgestellt, dass in den ätherischen Ölen neben cyclischen, der Terpengruppe zuzählenden Verbindungen auch aliphatische von gleichem Kohlenstoffgehalt sich finden, welche z. Th. die Träger der werthvollen Eigenschaften jener Öle sind (wie z. B. Geraniol, Linalool, Citral, Citronellal u. s. w.). Wie man zu dem wohl auch praktisch wichtigen Ziele gelangen kann, die cyclischen Verbindungen in jene werthvolleren aliphatischen zurückzuverwandeln, dazu weist das in der Abhandlung Mitgetheilte einen gangbaren Weg.

**Antiphtisin.** Nach E. Klebs (D.R.P. No. 73988) wird die Tuberkelculturflüssigkeit ohne zuvoriges Erhitzen nach Zusatz von 0,5 Proc. Kresol durch Filtriren von den Bacillen befreit, die Flüssigkeit dann mit überschüssigem Natriumwismuthjodid versetzt, aus dem Filtrat von dem gebildeten Niederschlag zunächst durch Zusatz von Natronlauge der Überschuss des Wismuths entfernt und aus der sich ergebenden Flüssigkeit das Antiphtisin durch Zusatz von Alkohol ausgefällt.

**Perubalsam.** Nach H. Trog (Arch. Pharm. 232 S. 81) besteht der flüssige Theil des Perubalsams, das Cinnamein, zum grössten Theil aus Benzoësäure-Benzylester und nur zum allerkleinsten Theil aus Zimmtsäure-Benzylester. Styracin und freier Benzylalkohol konnten nicht nachgewiesen werden, ebenso wenig Zimmtsäure-Phenylpropylester. Nachgewiesen aber wurden freie Zimmtsäure und Vanillin, dagegen nicht freie Benzoësäure. Das Harz ist ein Ester; durch Verseifung wird derselbe in Zimmtsäure neben wenig Benzoësäure und in einen gerbstoffartigen Harzalkohol, das Peruresinotannol, gespalten von der Formel  $C_{18}H_{20}O_5$ .

Sorbinöl, das flüchtige Öl der Vogelbeeren, untersuchte O. Doebner (Ber. deutsch. G. 1894 S. 344).

Galbanumharz untersuchte A. Conrady (Arch. Pharm. 232 S. 98).

Canadin nennt E. Schmidt (Arch. Pharm. 232 S. 136) ein drittes Alkaloid des Rhizoms von Hydrastis canadensis.

Codein untersuchte W. Göhlich (Arch. Pharm. 232 S. 154).

Constitution des Cotoins untersuchten G. Ciamician und P. Silber (Ber. deutsch. G. 1894 S. 409 u. 841). Cotorinde enthält einen neuen Bestandtheil,  $C_6H_5 \cdot C_5H_3O_2$ .

**Rosenöl.** Nach J. Bertram und E. Gildemeister (J. pr. Ch. 49 S. 185) enthielt der flüssige Theil des türkischen Rosenöls 90 Proc. Geraniol. Geraniol aus Rosenöl, Palmarosaöl, Geraniumöl, Citronellöl und Linalool sind gleich. Die als Rhodinol, Roseol und Licarhodol beschriebenen Stoffe sind unreines Geraniol. Zu untersuchen ist noch der in sehr geringen Mengen vorkommende honigartig riechende Stoff, der im Verein mit dem Geraniol den eigenthümlichen Rosengeruch hervorbringt.

**Darstellung neuer Riechstoffe aus Citral.** Nach Haarmann & Reimer (D.R.P. No. 75 120) können bei dem Verfahren des Pat. 73 089 als Citral nicht nur die im Citronenöl, Lemongrasöl u. s. f. natürlich vorkommenden Citrale, sondern auch die künstlichen Citrale, welche durch Oxydation, der in vielen ätherischen Ölen sich vorfindenden Alkohole von der Formel  $C_{10}H_{18}O$ , z. B. von Geraniol, Rhodinol, Linalool, Aurantiol, Lavendol, Likareol u. s. f. erhalten werden, verwendet werden. Ferner kann man ebenso wie das natürliche Citral auch die mit gelindem Condensationsmittel behandelten Citrale, welche nach den im Pat. 75 062 gegebenen Erläuterungen ein Isomeres des Citrals enthalten müssen, verwenden. Es wurde weiter festgestellt, dass man bei dem im Pat. 73 089 beschriebenen Verfahren 1. das Aceton durch die Homologen desselben und 2. das Citral durch den um 2 At. Wasserstoff reicher Aldehyd, das Citronellon, ohne wesentliche Änderung der für die industrielle Verwendung in Frage kommenden Eigenschaften der Endprodukte des vorliegenden Prozesses, ersetzen kann.

Gleiche Gewichtsttheile von Citral und Äthylmethylketon werden z. B. mit verdünnter Natronlauge mehrere Tage geschüttelt. Das in Äther aufgenommene Reactionsproduct

wird durch Erhitzen auf dem Wasserbad vom Äther befreit und durch Destillation im Dampfstrom von unangegriffenem Citral, unverändert gebliebenem Äthylmethylketon und flüchtigen Condensationsproducten des letzteren getrennt. Das im Destillirgefäß zurückbleibende Öl wird im luftverdünnten Raum übergesiedet; das gebildete Methylpseudojonon geht unter 21,5 mm Druck bei 160 bis 175° über. Dasselbe hat einen eigenartigen, aber nicht starken Geruch und wird durch Digeriren mit verdünnten Säuren, z. B. 3 proc. Schwefelsäure bei etwa 102° in das Methyljonon übergeführt, welches bei einem Druck von 24 mm bei 155 bis 160° siedet. Der Geruch des Methyljonons erinnert an den des Jonons.

Gleiche Gewichtstheile von Citronellon und Aceton werden mit verdünnter Alkalilauge mehrere Tage lang geschüttelt. Das Reactionsproduct wird mit Äther extrahirt und der Ätherrückstand der Destillation einem kräftigen Dampfstrom unterworfen. Das übergegangene Öl wird gesammelt. Durch wiederholte fractionirte Destillation im luftverdünnten Raum wird eine unter 21 mm Druck bei 153 bis 156° siedende Fraction erhalten. Diese stellt das Condensationsproduct von Citronellon mit Aceton dar, welches Erfinderin als Dihydropseudojonon bezeichnet. Bei dem Digeriren mit verdünnter Schwefelsäure (3 Proc.) bei mindestens 100° geht das Dihydropseudojonon unter Bildung beträchtlicher Mengen von Nebenproducten in das unter einem Druck von 23,5 mm gegen 136° siedende Dihydrojonon über, das ebenfalls einen frischen Blumengeruch besitzt. Die alkylirten Jonone und das hydrierte Jonon sollen, ebenso wie das Jonon selbst, als Riechstoffe in der Parfümerie und als Würze von Genussmitteln verwendet werden.

Zur Darstellung von chlorwasserstoff- bez. bromwasserstoff-schwefelsaurem Chinin soll man nach J. B. F. Rigaud (D.R.P. No. 74 821) auf schwefelsaures Chinin oder auf Chinin bei Gegenwart von Schwefelsäure Chlor- oder Bromwasserstoffsäure in flüssiger oder gasförmiger Form einwirken lassen, im ersten Fall die Lösung bis zur Trockne eindampfen, im letzteren Fall das gewonnene Product mittels Luft und darauf im luftleeren Raum in Gegenwart von Kali von überschüssiger Brom- bez. Chlorwasserstoffsäure befreien.

Coniin. Das Drehungsvermögen von d-Coniin ist nach A. Ladenburg (Ber. deutsch. G. 1894 S. 858)  $\alpha_D = 15,6^\circ$ .

Verbindungen der Chinaalkaloide mit Äthyljodid beschreiben Z. H. Skraup und F. K. v. Norwall (Monat. Chem. 1894 S. 37).

Die hydrolytischen Spaltungen des Chinens und Cinchens untersuchte W. Königs (Ber. deutsch. G. 1894 S. 900).

Aconitin. M. Freund und P. Beck (Ber. deutsch. G. 1894 S. 720) stellen für krystallisiertes Aconitin die Formel  $C_{34}H_{47}NO_{11}$  auf, für das Goldsalz:  $C_{34}H_{47}NO_{11} \cdot HAuCl_4$ .

Salol erhält die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D.R.P. No. 73 452) durch Erhitzen von Polysalicylid und Phenol.

Die Darstellung aromatischer Sulfosäuren geschieht nach Angaben derselben Actiengesellschaft (D.R.P. No. 74 639) bei Gegenwart von Thierkohle (vgl. d. Z. 1893, 715). 10 k Naphtylamin werden in 50 bis 60 k gewöhnlicher Schwefelsäure gelöst; man fügt dem Gemenge 2 k gut ausgeglühter und gepulverter Thierkohle zu und lässt nun etwa 36 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Sulfurirung ist nach Ablauf dieser Zeit beendet. Die entstehende Naphtylaminsulfosäure wird durch Überführen in das Kalksalz, Natronsalz u. s. w. in bekannter Weise aus der Rohschmelze rein dargestellt. In ähnlicher Weise lassen sich auch andere aromatische Verbindungen, Amine, Kohlenwasserstoffe u. s. w., in Sulfosäuren überführen.

Zur Herstellung von Gallussulfosäure werden von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cö. (D.R.P. No. 74 602) 10 k krystallwasserfreie, bei 120° getrocknete Gallussäure allmählich in 50 k rauchende Schwefelsäure von 25 Proc. Anhydridgehalt eingerührt, so dass die Temperatur nicht über 50° steigt, oder 10 k Gallussäure werden mit 18,75 k monohydratischer Schwefelsäure gemischt und dann durch allmählichen Zusatz von 31,25 k rauchender Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt sulfonirt. In beiden Fällen hält man das Reactionsgemisch noch etwa 1 Stunde lang bei 50°. Das erhaltene Gemisch wird in 50 l Eiswasser eingetragen und zur Krystallisation einen Tag stehen gelassen. Die so entstandenen Gallussulfosäuren, und zwar vorwiegend die Monosulfosäure, scheiden sich hierbei in fast reinem Zustande, nur blass rosa gefärbt, in undeutlich krystallisierten Krusten ab.

Zur Darstellung des gallussulfosäuren Wismuths werden 32 k frisch gefälltes

Wismuthhydrat von der Formel  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  in eine  $30^\circ$  warme Lösung von 23 k Gallussulfosäure in 10 hl Wasser eingerührt. Das Gemisch wird einige Zeit bei  $50^\circ$  digerirt, zuletzt einmal aufgekocht. Man filtrirt und wäscht das entstandene gallussulfosäure Wismuth. Dasselbe stellt nach dem Trocknen ein gelbes, anscheinend amorphes Pulver dar. Gallussulfosäure ist ein bedeutend stärkeres Antisepticum als Gallussäure; während erstere in 0,5 proc. Lösung im Stande ist, sämmtliche Bakterien abzutöten, gelingt dies der Gallussäure selbst in 1 proc. Lösung noch nicht vollständig.

### Farbstoffe.

Dialkyl-p-amido-m-oxydiphenylamin der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D.R.P. No. 74 196).

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Dialkyl-p-amido-m-oxydiphenylamin, darin bestehend, dass Resorcin mit p-Amidodimethylanilin bei  $200$  bis  $220^\circ$  verschmolzen wird.

Amidonaphtolsulfosäure nach Badische Anilin- und Sodaefabrik (D.R.P. No. 73 276 a, an Stelle der für ungültig erklärt Patentschr. 73 276).

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung einer  $\alpha_1$ -Amido- $\alpha_3$ -naphtol- $\beta_4$ -sulfosäure, darin bestehend, dass die aus Acetyl- $\alpha_1$ -naphtylamin- $\alpha_3$ -sulfosäure durch weitere Sulfonirung und darauf folgende Verseifung darstellbare  $\alpha_1$ -Naphtylamin- $\alpha_3\beta_4$ -disulfosäure mit Ätzalkalien bei Temperaturen von etwa  $160$  bis  $180^\circ$  verschmolzen wird.

Nilblau derselben Fabrik (D.R.P. No. 74 391).

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Nilblau, darin bestehend, dass man Diäthyl-m-amidophenol mit  $\alpha$ -Naphtochinondichlorimid anstatt mit Chinondichlorimid nach dem Patent No. 68557 unter Zugabe eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, wie Holzgeist, Alkohol, Essigsäure, Wasser, in der Wärme condensirt.

Blaue Farbstoffe sauren Charakters erhält dieselbe Fabrik (D.R.P. No. 74 519) aus Nitrosodialkyl-m-amidophenol.

*Patentansprüche:* 1. In dem durch Anspruch 1. des Patentes No. 71 147 geschützten Verfahren die Anwendung der  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ - und  $\alpha_1$ - $\alpha_3$ -Naphtylaminsulfosäure.

2. In dem durch die Ansprüche 1. und 2. des Patentes No. 71 147 und durch vorstehenden Anspruch 1. geschützten Verfahren der Ersatz des Nitrosodiäthyl-m-amidophenols durch Nitrosodimethyl-m-amidophenol.

Sulfosäuren des Acetnaphtylen-diamins von L. Casella & C. (D.R.P. No. 74 177).

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren des  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Acetnaphtylen-diamins, darin bestehend, dass die Acetylverbindung der  $\alpha_1\beta_3$ - und  $\alpha_1\beta_4$ -Naphtylaminsulfosäure in Lösung von concentrirter Schwefelsäure nitrit, die gebildeten Nitroacetamidosulfosäuren in Form ihrer Natron- oder Kalisalze abgeschieden und mit Reduktionsmitteln, wie Eisen und Essigsäure behandelt werden.

Diazofarbstoffe erhalten dieselben (D.R.P. No. 74 593) aus Amidonaphtholdisulfosäure H.

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Diazofarbstoffen aus  $\alpha_1$ - $\alpha_4$ -Amidonaphthol- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure (Amidonaphtholdisulfosäure H), darin bestehend, dass entweder

- 2 Äq. dieser Säure mit 1 Äq. der Tetrazoverbindungen eines der folgenden Paradiamine: Benzidin, Tolidin, Methylbenzidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther, Diamidostilben, p-Phenylendiamin in alkalischer Lösung, oder
- 1 Äq. der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Methylbenzidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther alkalisch mit 1 Äq. Amidonaphtholdisulfosäure H und 1 Äq. der folgenden Körper verbunden werden:  $\alpha$ -Naphtol,  $\beta$ -Naphtol,  $\alpha$ -Naphtol- $\alpha$ -sulfosäure,  $\beta$ -Naphtol- $\alpha$ -disulfosäure,  $\beta$ -Naphtol- $\beta$ -disulfosäure,  $\beta_1\beta_4$ -Dioxynaphtalin,  $\alpha$ -Naphtylamin- $\alpha$ -sulfosäure,  $\beta_1$ -Naphtylamin- $\beta_3$ -sulfosäure,  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure F, m Phenylendiamin, Phenol, Salicylsäure,  $\gamma$  Amidonaphtholsulfosäure (sauer oder alkalisch).

Disazofarbstoffe der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & C. (D.R.P. No. 74 059).

*Patentanspruch:* Neuerung in dem Verfahren des Patentes No. 69 265 zur Darstellung neuer, Baumwolle direct färbender, secundärer Diazofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der dort als mittlere Componenten benutzten Produkte ( $\alpha$ -Naphtylamin bez. Clève's  $\alpha$ -Naphtylamin- $\beta$ -monosulfosäuren) hier die beiden aus  $\beta$  Naphtol- $\beta$ -monosulfosäure  $\beta_1\beta_3$  bez.  $\beta_1\beta_4$  durch aufeinanderfolgendes Äthylen, Nitrieren und Reduieren entstehenden  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphtoläther- $\beta$ -monosulfosäuren verwendet, indem man  $\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphtalin- $\alpha$ -monosulfosäure S (aus Naphtoldisulfosäure S des Patentes No. 40 571 durch Verschmelzen mit Alkalien),  $\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphtalin- $\alpha$ -disulfosäure S (aus der beim Weitersulfiren von  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäure S entstehenden  $\alpha$ -Naphtoltrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien) bez.  $\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphtalin- $\beta$ -disulfosäure (aus der im Patent No. 56 058 beschriebenen  $\alpha$ -Naphtoltrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien) mit den Diazoverbindungen derjenigen Amidoazoprodukte combinirt, welche bei der Einwirkung der zwei genannten  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphtoläther- $\beta$ -monosulfosäuren auf die Diazoverbindungen der folgenden schwefelhaltigen Componenten entstehen: Dehydrothio-p-toluidin (Ber. 22, S. 1064), Dehydrothio-m-xylidin (Ber. 22, S. 583), Primulinbase (Ber. 22, S. 1067), Dehydro-

thio-p-toluidinsulfosäure (Ber. 22, S. 971), Dehydrothio-m-xylidinsulfosäure (Ber. 22, S. 585) bez. Primulin (Sulfosäuren des beim Behandeln von p-Toluidin mit Schwefel entstehenden Gemenges von Dehydrothio-p-toluidin und Primulin).

#### Fernereres Zusatzpat. 74 060.

*Patentanspruch:* Neuerung in dem Verfahren des Patentes No. 69 265 zur Darstellung neuer, Baumwolle direct färbender secundärer Disazofarbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle der dort als mittlere Componenten benutzten Producte ( $\alpha$ -Naphthylamin bez. Clève's  $\alpha$ -Naphthylamin- $\beta$ -monosulfosäuren) hier die nachstehenden Amido-naphthole:

$\alpha_1 \alpha_3$ -Amidonaphtol (Patent No. 49 448),

$\alpha_1 \alpha_4$ -Amidonaphtol (Patent No. 55 404),

$\alpha_1$ -Amido- $\beta_3$ -naphtol (erhältlich durch Verschmelzen der  $\alpha_1$ -Naphthylamin- $\beta_3$ -monosulfosäure mit Alkalien),

$\alpha_1$ -Amido- $\beta_4$ -naphtol (Patent No. 69 458),

$\beta_1$ -Amido  $\beta_4$ -naphtol (Patent No. 47 816)

bez. die  $\alpha_1$ -Amido- $\beta_1$ -naphtoläther, wie Methyl-, Äthyl-, Amyl-, Benzyläther verwendet und demgemäß  $\alpha_1 \alpha_4$ -Dioxynaphthalin- $\alpha$ -monosulfosäure S (aus Naphtoldisulfosäure S des Patentes No. 40 571 durch Verschmelzen mit Alkalien),

$\alpha_1 \alpha_4$ -Dioxynaphthalin- $\alpha$ -disulfosäure S (aus der beim Weitersulfiren von  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäure S entstehenden  $\alpha$ -Naphtoltrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien) bez.

$\alpha_1 \alpha_4$ -Dioxynaphthalin- $\beta$ -disulfosäure (aus der in der Patentschrift No. 56 058 beschriebenen  $\alpha$ -Naphtoltrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien) mit den Diazoverbindungen derjenigen Amidoazoprodukte combiniert, welche bei der Einwirkung der genannten Amidonaphthole bez. Amidonaphtoläther auf die Diazoverbindungen der folgenden schwefelhaltigen Componenten entstehen: Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure (Ber. 22, 971), Dehydrothio-m-xylidinsulfosäure (Ber. 22, 585), bez. Primulin (Sulfosäuren des beim Behandeln von p-Toluidin mit Schwefel entstehenden Gemenges von Dehydrothio-p-toluidin und Primulin).

#### Alizarincyanine derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 74 353).

*Patentanspruch:* Neuerung in dem Verfahren des Hauptpatentes No. 62 018 und seiner Zusätze zur Darstellung von Farbstoffen aus der Klasse der Alizarincyanine bez. von Sulfosäuren derselben, darin bestehend, dass man, anstatt Braunstein oder analog wirkende Körper als Oxydationsmittel zu verwenden, hier die Oxydation durch den mit Hilfe des elektrischen Stromes aus dem betreffenden Lösungsmittel erzeugten nascirenden Sauerstoff bewerkstelligt und demgemäß Anthrachinon, Alizarin, Purpurin, Flavopurpurin, Anthrapurpurin oder Alizarinbordeaux in schwefelsaurer Lösung dem oxydirenden Einfluss des elektrischen Stromes unterwirft.

#### Nitroverbindungen der Oxyanthracinone derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 74 562.)

*Patentanspruch:* 1. Verfahren zur Darstel-

lung von  $\beta$ -Nitroverbindungen der Oxyanthracinonderivate, dadurch charakterisiert, dass man die Oxyanthracinonester der Borsäure in schwefelsaurer Lösung mit nitrierenden Agentien behandelt und die entstandenen Borsäure-Nitrooxyanthracinester in ihre Componenten spaltet.

2. Die Ausführung des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens unter Verwendung der Borsäureester des Alizarins, Flavopurpurins, Anthrapurpurins oder Alizarinbordeaux.

#### Nitroverbindungen der Oxyanthracinonfarbstoffe derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 74 598).

*Patentanspruch:* 1. Verfahren zur Darstellung von  $\alpha$ -Nitroverbindungen der Oxyanthracinonderivate, dadurch charakterisiert, dass man die Oxyanthracinonester der Arsensäure in schwefelsaurer Lösung mit nitrierenden Agentien behandelt und die entstandenen Arsensäure-Nitrooxyanthracinester in ihre Componenten spaltet.

2. Die Ausführung des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens unter Benutzung der Arsensäureester des Alizarins, Flavopurpurins, Anthrapurpurins oder Alizarinbordeaux.

#### Benzylirte Azofarbstoffe derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 74 699).

*Patentanspruch:* 1. Verfahren zur Darstellung von Wolle in saurem Bade färbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man Amidoazofarbstoffe der allgemeine Formel



(worin mit  $\text{R}^1$  die Reste von gekuppelten Dioxynaphthalinsulfosäuren bezeichnet sind) mit Benzylchlorid bez. analogen Benzylverbindungen bei Gegenwart von Alkalien behandelt.

2. Die besonderen Ausführungsformen des nach Anspruch 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man 1 Molekül derjenigen Amidoazofarbstoffe, welche aus Monoacetyl-p-phenyldiamin bez. p-Nitranilin durch Diazotieren, Kuppeln mit  $\alpha_1 \alpha_4$ -Dioxynaphthalin- $\alpha_3$ -monosulfosäure,  $\alpha_1 \alpha_4$ -Dioxynaphthalin- $\alpha_2 \beta_1$ -disulfosäure oder  $\alpha_1 \alpha_4$ -Dioxynaphthalin- $\beta_2 \beta_3$ -disulfosäure und durch darauf folgendes Abspalten der Acetylgruppe bez. Reduzieren der Nitrogruppe erhalten werden können, mit 1 Molekül Benzylchlorid oder analogen Benzylierungsmitteln in Gegenwart von  $\frac{1}{2}$  Molekül Alkalicarbonat bez. 1 Molekül Alkalihydroxyd behandelt.

#### Dinitrodioxydiphenylmethan der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 73 946).

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Dinitrodioxydiphenylmethan und Dinitrodiäthoxydiphenylmethan, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Hauptpatentes (72 490) o-Nitrophenol und o-Nitrophenetol durch p-Nitrophenol und p-Nitrophenetol ersetzt.

#### Fernereres Zusatzpat. 73 951.

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Dinitrodioxydiphenylmethan und von Dinitro-

diäthoxydiphenylmethan, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Hauptpatentes o-Nitrophenol durch m-Nitrophenol und o-Nitrophenetol durch m-Nitrophenetol ersetzt.

**Farbstoffe der Malachitgrünreihe derselben Farbwerke (D.R.P. No. 74 014).**

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung echter Säurefarbstoffe, darin bestehend, dass man

1. nach Anspruch 1 a) des Patentes No. 46 384 m-Amidodibenzylidiamidotriphenylmethan, m-Amidodibenzylidiamodi-o-tolylphenylmethan, m-Amidotetrabenzylidiamidotriphenylmethan in wässriger saurer Lösung mit Nitrit behandelt und die entstandene Diazoverbindung durch Kochen mit Wasser in die entsprechende m-Oxyleukobase verwandelt, oder dass man nach Anspruch 1 b) des Patentes No. 46 384 die nämlichen Oxyleukobasen bez. deren Sulfosäuren darstellt durch Condensation von m-Oxybenzaldehyd mit Monobenzylanilin, Monobenzyl-o-toluidin, Dibenzylanilin

- bez. den Sulfosäuren dieser Basen;
2. diese m-Oxyleukobasen oder deren Sulfosäuren nach dem unter Anspruch 3. des Patentes No. 46 384 genannten Verfahren mit Schwefelsäure oder rauchender Schwefelsäure auf die Leukosulfosäuren echter Säurefarbstoffe verarbeitet, und
  3. dass man diese Leukosulfosäuren unter Anwendung des durch Anspruch 4. des Patentes No. 46 384 geschützten Verfahrens oxydirt.

**Sulfosäure des  $\alpha$ -Nitroalizarins derselben Farbwerke (D.R.P. No. 74 212).**

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung einer Sulfosäure des  $\alpha$ -Nitroalizarins, darin bestehend, dass an Stelle des im Hauptpatent (66 811) genannten Benzoylalizarins die aus der Anthrachinon- $\alpha$ -disulfosäure erhältliche benzoylierte Alizarinmonosulfosäure in Salpeterschwefelsäure in der Kälte nitriert und das so entstandene benzoylierte Nitroderivat mit Alkalien verseift wird.

**Nitroalizarin derselben Farbwerke (D.R.P. No. 74 431).**

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung des  $\alpha$ -Nitroalizarins, darin bestehend, dass man in rauchender Schwefelsäure gelöstes Alizarinin der Kälte mit der molecularen Menge Salpetersäure behandelt.

**Naphthsulfosäure derselben Farbwerke (D.R.P. No. 74 644).**

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung der Naphthsulfosäure S, beschrieben in der Patentschrift No. 40 571, darin bestehend, dass man die freie Naphthylaminsulfosäure S, beschrieben in der Patentschrift No. 40 571, mit Wasser im Autoclaven auf hohe Temperaturen erhitzt.

**Basische blaue Farbstoffe von A. Leonhardt & Co. (D.R.P. No. 74 690).**

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung blauer basischer Farbstoffe, deren Chlorhydrate bez. Chlorzinkdoppelsalze in Wasser leicht löslich sind, darin bestehend, dass man Salze von Nitrosodimethyl-m-amidophenol oder Nitrosodäthyl-m-amidophenol mit m-Diaminen der Benzolreihe bei Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels condensirt und zur Entfernung von verunreinigten Nebenprodukten entweder das Reactionsproduct systematisch in Wasser löst und wieder ausfällt, oder aus dessen wässriger neutraler oder schwach angesäuerter Lösung die schwächer basischen Be standtheile durch fractionirten Zusatz von Natriumacetat, Soda und dergleichen abscheidet und aus dem Filtrat den blauen Farbstoff ausfällt.

**Amidophenol- und Amidokresolsulfosäure von K. Oehler (D.R.P. No. 74 111).**

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung einer Amidophenolsulfosäure und Amidokresolsulfosäure, in welchen die Amido- zur Hydroxylgruppe die m-Stellung einnimmt, unter Benutzung des durch Patent No. 44 792 geschützten Verfahrens durch Erhitzen von sulfurirter Metanilsäure oder p-Toluidindisulfosäure mit Alkalien.

**Naphtholdisulfosäuren von K. Oehler (D.R.P. No. 74 744).**

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Darstellung von  $\alpha$ -Naphtholdisulfosäuren durch Erhitzen von  $\alpha$ -Chlornaphthalindisulfosäuren mit wässrigen Lösungen von Alkalien auf 200° bis 210°.

2. Als besondere Ausführungsformen des unter 1. beschriebenen Verfahrens:

- a) die Darstellung einer  $\alpha$ -Naphtholdisulfosäure, darin bestehend, dass man diejenige  $\alpha$ -Chlornaphthalindisulfosäure, welche entweder durch Sulfurirung von  $\alpha$ -Chlornaphthalin unter 60° oder durch Sulfurirung von  $\alpha_1\alpha_2$ -Chlornaphthalinsulfosäure bei Wasserbadtemperatur entsteht, nach der unter Anspruch 1. gekennzeichneten Art und Weise mit Alkalien erhitzt;
- b) die Darstellung einer nicht einheitlichen  $\alpha$ -Naphtholdisulfosäure, darin bestehend, dass man das Gemisch von  $\alpha$ -Chlornaphthalindisulfosäuren, welches beim Sulfuriren von  $\alpha$ -Chlornaphthalin bei 180 bis 190 gebildet wird, nach der im 1. Anspruch angegebenen Weise mit Alkalien erhitzt.

**Diamidodibenzimidazol von A. Gal linek (D.R.P. No. 74 058).**

**Patentanspruch:** Das Verfahren zur Darstellung von mm-Diamido- $\alpha\alpha$ -dibenzimidazol und seinen Homologen, darin bestehend, dass das Tetranitrooxanilid und seine Homologen der Reduction unterworfen werden.

**Darstellung von Basen mittels Formaldehyd von Durand, Huguenin & Co. (D.R.P. No. 74 386).**

**Patentanspruch:** Darstellung von unsymmetrischen neuen Basen nach dem Verfahren des

Patentes No. 66 737, darin bestehend, dass man an Stelle des dort angegebenen Tolidins und basischen salzsäuren Tolidins basisch salzaures m- oder p-Phenylendiamin und Tolidin bez. Dianisidin auf eine Formaldehydlösung einwirken lässt.

Ferneres Zusatzpatent 74 642.

*Patentanspruch:* Darstellung von unsymmetrischen neuen Basen nach dem Verfahren des Patentes No. 66 737, darin bestehend, dass man an Stelle des dort angegebenen Tolidins und basischen salzsäuren Tolidins salzaures o-Amido-phenol und Tolidin bez. Dianisidin auf eine Formaldehydlösung einwirken lässt.

Azofarbstoffe erhalten dieselben (D.R.P. No. 74 629) mittels Dioxydiphenylmethan.

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen, welche Dioxydiphenylmethan als Componente enthalten, durch Combination von 1 Mol. Dioxydiphenylmethan in Abänderung des durch Patent No. 40 954 geschützten Verfahrens mit den aus folgenden Körnern entstehenden Zwischenproducten:

1 Mol. Tetrazodiphenyl + 1 Mol. Sulfanilsäure;  
1 Mol. Tetrazodiphenyl + 1 Mol. Naphtionsäure;  
1 Mol. Tetrazoditolyl + 1 Mol. Naphtionsäure;  
1 Mol. Tetrazodiphenoläther (aus Dianisidin) +  
1 Mol. Sulfanilsäure;  
1 Mol. Tetrazodiphenoläther (aus Dianisidin) +  
1 Mol. Naphtionsäure.

Färbekugeln von J. E. Stroschein (D.R.P. No. 74 179).

Chlorophyll. E. Schunck und L. Marchlewski (Lieb. Ann. 278 S. 329) untersuchten aus frischem Gras hergestelltes Phylloxanthin und Phyllocyanin.

Alkylirte stickstoffhaltige Alizarinfarbstoffe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. (D.R.P. No. 75 076).

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung von alkylierten stickstoffhaltigen Alizarinfarbstoffen, darin bestehend, dass man die  $\alpha$ -Amido-verbindungen der Oxyanthrachinonfarbstoffe mit Alkylierungsmitteln erhitzt.

2. Die Ausführung des durch Anspruch 1. geschützten Verfahrens unter Verwendung von  $\alpha$ -Amidoalizarin,  $\alpha$ -Amidoflavopurpurin oder  $\alpha$ -Amidoanthrapurpurin einerseits und von Methyl- oder Äthylhalüren andererseits.

Naphylaminidisulfosäure derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 75 084).

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von  $\alpha_1$ -Naphylamin- $\beta_3$   $\alpha_4$ -disulfo-säure, darin bestehend, dass man Acetyl- $\alpha_1$ -naphylamin- $\alpha_4$ -mono-sulfosäure mit sulfonirenden Agentien behandelt, die entstandenen Acetylaminodipthalindisulfosäuren entacetylirt und die neue Säure von der gleichzeitig gebildeten  $\alpha_1$ -Naphylamin- $\alpha_2$   $\alpha_4$ -disulfo-säure trennt.

Amidodioxynaphthalinsulfosäure derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 75 097) zeigt folgende Reactionen:

	Fluorescenz der alkalischen Lösungen	Chlorkalk		Eisenchlorid		Diazo- verbindung
		1 Tropfen	Überschuss	1 Tropfen	Überschuss	
$\alpha_1$ $\alpha_4$ -Amido- naphtol- $\beta_2$ $\beta_3$ - disulfosäure	rothviolett	rothbraun (auch beim Erwärmen)	rothbraun, nach längerem Stehen farblos	rothbraun	rothbraun, bleibt klar	gelb, krystal- lisirt in feinen goldgelben Nadeln
$\alpha$ -Amidodi- oxynaphthalin- monosulfosäure	grünstichig blau	gelbbraun (auch beim Erwärmen)	gelbbraun, später farblos unter Abscheidung von weissen Flocken	gelbbraun, später nahezu entfärbt	rothbraun, trübt sich, wird schmutzig- braun und scheidet braun- schwarze Flocken ab	braun, leicht löslich, aber fällbar durch Kochsalz
$\beta$ -Amidodi- oxynaphthalin- monosulfosäure des Patentes No. 53 023	blauviolett	dunkelbraun	dunkelbraun	dunkelbraun	allmälig unter Trübung hellbräunlich	ponceaurot.

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung von Färbekugeln, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff mit einer Klebmasse zu einem Teige geführt, dieser zu Kugeln geformt und um diese Kugeln der zugehörige Beizstoff durch Rollen in einer Trommel mit Hülse der Klebmasse herumgelegt wird, wobei auch der Beizstoff als Kern und der Farbstoff als Hülle angeordnet, zwischen beiden auch eine Isolierschicht angebracht werden kann.

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung einer  $\alpha$ -Amidodioxynaphthalinmonosulfosäure bez. deren Salzen, darin bestehend, dass man  $\alpha_1$ -Naphylamin- $\beta_2$   $\beta_3$   $\alpha_4$ -trisulfosäure oder  $\alpha_1$   $\alpha_4$ -Amidonaphtol- $\beta_2$   $\beta_3$ -disulfosäure oder die Salze dieser Säuren mit Alkali oder mit Alkalilaugen, die nicht unter 25 bis 30 Proc. festes Alkali enthalten, mit oder ohne Anwendung von Druck auf Temperaturen über 200° erhitzt.

Triphenylmethanfarbstoffe. A. Rosenstiehl (J. pr. Ch. 49 S. 317) beansprucht, zuerst (1880) ausgesprochen zu haben, dass Rosanilinfarbstoffe Ester amidierte Alkohole sind.

Aurin. Nach J. Herzig und Th. v. Smoluchowski (Monat. Chem. 1894 S. 73) leitet sich das Acetylaurin nicht vom Aurin ( $C_{19}H_{14}O_3$ ), sondern von einer Verbindung  $C_{19}H_{16}O_4$  ab, liefert aber trotzdem bei der Verseifung Aurin. Bei der Reduction liefert Acetylaurin Triacetylleukaurin. Es enthält demnach 3 Acetylgruppen. Dieselben haben dieselbe Stellung wie im Triacetylleukaurin. Eine freie Hydroxylgruppe ist im Acetylaurin nach den gewöhnlichen Methoden nicht nachweisbar.

Brasilin und Hämotoxylin. Nach J. Herzog (Mon. Chem. 1894 S. 139) hat man es dabei mit dem Xanthon oder Fluoran ähnlichen gebildeten Verbindungen zu thun.

## Fettindustrie, Leder u. dgl.

Dichte bestimzung der weichen Fette. Z. Zawalkiewicz (Monat. Chem. 1894 S. 132) beschreibt ein Pyknometer mit seitlichem Rohransatz, damit beim Füllen die Luftblasen entweichen können.

Zum Entfetten von Knochen empfiehlt R. Arens (D.R.P. No. 74 432) Tetra-chlorkohlenstoff.

Nachdem das Extraktionsgefäß  $A$  (Fig. 114) durch das obere Mannloch  $O$  mit Knochen beschickt worden, so dass diese fast an den oberen Siebboden  $m$  heranreichen, welch letzterer ein Schwimmen der Knochen auf dem Lösungsmittel verhindert, schliesst man die Mannlöcher  $O$  und  $O'$  und lässt aus dem Behälter  $R$  Chlorkohlenstoff so lange zufließen, bis die Knochen damit bedeckt sind und das Lösungsmittel bis an den oberen Siebboden heranreicht, was durch Schaugläser leicht zu beobachten ist. Sodann wird der Hahn  $a^2$  des Zuführrohres für das Lösungsmittel geschlossen und in den Kübler  $B$  durch Stutzen  $S$  so lange Kühlwasser eingelassen, bis dasselbe das obere Mannloch  $b$  beinahe erreicht; während dieser Zeit bleibt das Ventil  $u^1$  des Übersteigrohres  $u$  geschlossen. Der Mannlochdeckel von  $b$  bleibt geöffnet. Das in  $A$  befindliche Lösungsmittel wird mittels der unter dem unteren Siebboden  $m^1$  angeordneten Dampfschlange  $B^1$  auf seinen Siedepunkt erhitzt und das Fett der Knochen in Lösung ge-

bracht. Die sich beim Kochen entwickelnden Chlorkohlenstoffdämpfe treten in das Wasser des Kühlausatzes, werden condensirt und fallen, weil specifisch schwerer, in das Extractionsgefäß *A* zurück, um von dort diesen Weg von neuem durchzumachen.

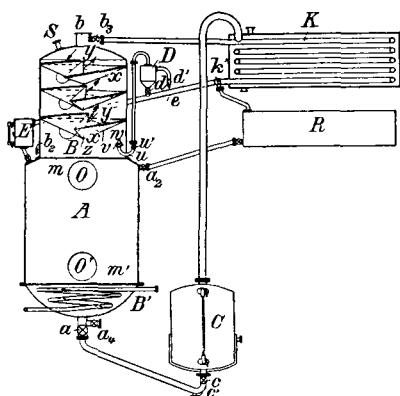


Fig. 114

Beim Beginn des Kochens treten Luft und Ammoniak aus den Knochen aus, indem sie Chlorkohlenstoff mit sich emporreissen. Die zur Trennung dieser Blasen in dem Kühlaufsatze *B* vorgesehenen Scheidewände *x* laufen spiralförmig von unten nach oben, sind nach der Achse des Kühlers geneigt und durch feine Siebe *y* unter sich verbunden. Der Chlorkohlenstoff wird unter Einwirkung des Kühlwassers niedergeschlagen und rollt auf der schiefen Ebene unter Mit-hilfe des von *S* herabrieselnden und gleichsam einen Strudel bildenden Wassers herab, bis er den tiefsten Punkt *z* von *x* erreicht hat, worauf er in das Extractionsgefäß *A* zurückfällt. Das aufsteigende Ammoniak wird im Kühlwasser gelöst und durch das Übersteigrohr *u* zur weiteren Verwendung abgeführt. Das Übersteigrohr hat nahe seiner Mündung in den Kühlaufsatze bei *v* einen Siebeinsatz und an der Mündung eine Überdachung *w* erhalten, um den zurückfliessenden Chlorkohlenstoff seitlich abzulenken. Dennoch etwa mitgerissener Chlorkohlenstoff wird in einem zu diesem Zwecke an dem anderen Ende des Übersteigrohres *u* angeordneten Scheidetrichter *D* abgesondert, fällt hier zu Boden und gelangt durch Stutzen *d*, Leitung *e* in ein Circulationsgefäß *E* und von dort zurück in das Extractionsgefäß während das Kühlwasser aus dem Scheidetrichter bei *d'* abfließt.

Ist nach mehrstündiger Einwirkung des Chlorkohlenstoffes die Hauptmenge des Fettes gelöst, so lässt man die Fettlösung nach Öffnung des Hahnes  $\alpha$  in das Destillationsgefäß  $C$  ab, füllt das Extraktionsgefäß nach

Schliessung von  $a$  und Öffnung von  $a^2$  bis zur ursprünglichen Höhe mit Lösungsmittel aus dem Behälter  $R$  und destillirt von der Fettlösung in  $C$  das Lösungsmittel ab, welch letzteres, in dem Kühler  $K$  gekühlt, durch  $e$  und  $E$  in das Extractionsgefäß zurückfliest. Das Circulationsgefäß  $E$ , welches einerseits mit dem Kühler und andererseits mit dem Extractionsgefäß verbunden ist, dient dazu, den Gang der Operation zu beobachten, indem die von dem Fett abdestillirte Flüssigkeit vom Kühler nach  $E$  und von dort nach dem Extractionsgefäß fliest. Für diese Beobachtung ist an dem Circulationsgefäß ein Wasserstandsglas angeordnet, so dass man an den Schwankungen in der Höhe der in diesem Gefäß stehenden Flüssigkeit den Gang der Operation beurtheilen kann.

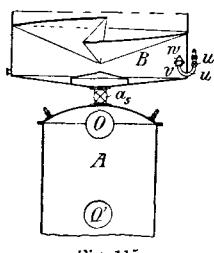


Fig. 115.

Sobald eine aus dem Verbindungsrohr zwischen Extractionsgefäß und Destillationsgefäß bei  $c^1$  entnommene Probe kein Fett mehr zeigt, ist die Extraction beendet, und es wird zur Abtreibung des Lösungsmittels aus  $A$  geschritten. Dies geschieht durch Einlassen von directem Dampf durch Stutzen  $a^4$  in  $A$ , indem man zuvor die Hähne  $a$  und  $c$  schliesst, den Dreiweghahn  $k^1$  nach  $R$  umstellt, das Kühlwasser durch den Stutzen  $b^2$  ablässt und den Mannlochdeckel  $b$  schliesst, sowie den Hahn  $b^3$  für die Leitung zum Kühler  $K$  öffnet. Hierdurch strömt das Lösungsmittel nach dem Kühler  $K$  über, wird hier gekühlt, nach dem Behälter  $R$  geleitet und von neuem benutzt, während im Destillationsgefäß  $C$  das Fett vom letzten Lösungsmittel befreit und abgelassen wird. — In Fig. 115 ist der Kühlaufsatz  $B$  des Extractionsgefäßes insofern abgeändert, als derselbe unten abgeflacht und seitlich gedehnt ist und mit dem Extractionsgefäß  $A$  durch ein Abschlussventil  $a^5$  verbunden ist.

### Neue Bücher.

A. Bujard und E. Baier: Hilfsbuch für Nahrungsmittelchemiker. (Berlin, Julius Springer.) Pr. 8 M.

Das Hilfsbuch ist besonders in Beziehung auf das Examen für Nahrungsmittelchemiker be-

arbeitet, enthält demnach ausser der Beschreibung der chemischen und bakteriologischen Untersuchungsverfahren zahlreiche Tabellen, sowie die einschlägigen Gesetze und Verordnungen, so dass es jedem Nahrungsmittelchemiker von wesentlichem Nutzen sein wird.

Ferd. Fischer: Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie mit besonderer Berücksichtigung der Gewerbestatistik für das Jahr 1893. 1280 S. mit 200 Abbild. (Leipzig, O. Wigand).

Der vorliegende 14. Band des nunmehr Fischer'schen Jahresberichtes (früher Wagner'schen) enthält wieder eine Übersicht über etwa 3000 Einzelarbeiten auf dem Gebiete der chemischen Technologie. Beachtenswerth ist auch diesmal das frühzeitige Erscheinen dieses vollständigsten aller technol. Jahresberichte.

Ch. Göttig: Untersuchungen über die Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen und Stahl. (Berlin, L. Simion.)

Zweiter Abdruck der bereits d. Z. 1893, 724, lobend erwähnten Arbeit.

A. Harpf: Beiträge zur Kenntniss der chemischen Vorgänge beim Sulfitverfahren. (Leipzig, G. Fock.) Pr. 0,5 M.

Eine Zusammenstellung früherer Arbeiten (vgl. Fischer's J. 1891, 1149; 1892, 1019).

M. Maercker: Handbuch der Spiritusfabrikation. 6. Aufl. (Berlin, Paul Parey).

Die vorliegende 6. Auflage dieses ausgezeichneten Handbuches entspricht durchaus dem heutigen Standpunkte der Spiritusindustrie. Gegen die letzte Auflage sind besonders die Abschnitte über Malzbereitung, Hefeführung und Gährung völlig neu bearbeitet; doch zeigen auch die übrigen Abschnitte so wesentliche Ergänzungen und Verbesserungen, dass tatsächlich das ganze Werk umgearbeitet ist. Es sei bestens empfohlen.

E. Merck: Bericht über das Jahr 1893.

Der Bericht der bekannten Darmstädter Fabrik enthält beachtenswerthe Angaben über organische Präparate.

Metallgesellschaft Frankfurt a. M.: Statistische Zusammenstellungen über Blei, Kupfer, Zink und Zinn in den Jahren 1890 bis 1892.

Sehr beachtenswerth.

A. Mitscherlich: Erinnerung an E. Mitscherlich. (Berlin, S. Mittler & Sohn.)

W. Ostwald: Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre. (Leipzig, Veit & Cö.)

Schon die vorliegende erste Lieferung zeigt, dass der rühmlichst bekannte Verfasser hier ein eigenartiges, sehr lehrreiches Geschichtswerk bringt, welches die allgemeinste Beachtung verdient. Das Werk ist um so bedeutungsvoller, als es gleichzeitig den Lehrinhalt der Elektrochemie