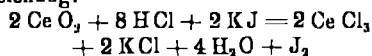


sich zunächst mit der von Bunsen (Lieb. Ann. 105, 49) angegebenen, vom Verfasser etwas modifizierten Methode. Das zu den Versuchen nöthige Cerdioxyd wurde aus rohem Cerchlorid erhalten, welches in concentrirter Lösung durch gasförmige Salzsäure von Eisen befreit, dann wiederholt unter Zusatz von überschüssiger Kalilauge mit Chlor behandelt wurde, bis der Niederschlag im Spectroskop die Didymbanden nicht mehr zeigte. Hierauf wurde das Cer als Oxalat gefällt und das letztere durch Glühen in Dioxid verwandelt.

Abgewogene Mengen des Dioxids wurden in Stöpselflaschen mit 1 g Jodkalium, einigen Tropfen Wasser und, nach der Verdrängung der Luft, mit 10 ccm reiner concentrirter Salzsäure versetzt. Die verschlossene Flasche wird dann 1 Stunde lang in Dampf erhitzt, wobei das Dioxid vollständig gelöst wird. Die ausgeschiedene Jodmenge wird mit Thiosulfat titirt und die Resultate werden nach der Gleichung:



berechnet. Durch besondere Versuche wurde ermittelt, wieviel Jod unter gleichen Bedingungen ohne Zusatz von Cerdioxyd freigemacht wird. — Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde das in Destillationskolben vom Cerdioxyd abgeschiedene Jod abdestillirt und in Jodkaliumlösung aufgefangen. Beim Titriren des ausgeschiedenen Jods mit arseniger Säure wurden Fehler von ca. 2 Proc. beobachtet. Versuche, geglühtes Cerdioxyd durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure und überschüssiger arseniger Säure zu titriren, blieben resultatlos, da das Dioxid nicht vollständig gelöst wurde.

Schliesslich hat Verfasser die Stolba'sche Methode nachgeprüft, bei der im Ceroxalat, ebenso wie im Calciumoxalat, durch Titriren der mit Schwefelsäure erwärmten Verbindung mit Permanganat der Oxalsäuregehalt bestimmt wird. Es wurden sowohl durch directe wie indirecte Bestimmungen gute Resultate erhalten. *Kl.*

#### R. R. Haberland. Die quantitative Bestimmung der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Ameisensäure in den Acetaten des Handels. (Z. anal. Chem. 38, 217.)

Verf. beschreibt folgendes Verfahren: Nach Zusatz von Phosphorsäure werden die obigen vier Säuren nach der von Fresenius (Z. anal. Chem. 5, 315 und 14, 172) angegebenen Methode mit den Wasserdämpfen überdestillirt. Das Destillat dampft man nach Zusatz von Bleioxyd zur Trockene. Den Abdampfrückstand löst man in kaltem Wasser und erhitzt zum Kochen. Es scheidet sich in kochendem

Wasser unlösliches basisch propionsaures Blei ab. Man filtrirt, wäscht mit kochendem Wasser aus und versetzt das Filtrat zur Abscheidung des Bleis mit Schwefelsäure. Die vom Bleisulfat abfiltrirte Lösung wird unter Zusatz von Zinkoxyd zur Trockene verdampft und der Trockenrückstand mit absolutem Alkohol behandelt. Man filtrirt von dem in Alkohol unlöslichen ameisensauren Zink und Zinksulfat ab und dampft das Filtrat zur Trockene. Die in dem Trockenrückstand vorhandene Essigsäure und Buttersäure setzt man durch Destillation mit Phosphorsäure in Freiheit. Das Destillat wird mit kohlensaurem Silber neutralisirt und die Trennung der Essigsäure und Buttersäure auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Silbersalze bewirkt. Man kann auch die beiden Säuren in die Amylätter überführen und letztere durch fractionirte Destillation trennen.

Das abgeschiedene basisch propionsaure Blei führt man in das Silbersalz über, aus dessen Gewicht sich die Menge der Propionsäure ergibt. In dem Gemenge von Zinkformiat und Zinksulfat macht man die organischen Säuren auch mittels Phosphorsäure frei und bestimmt im Destillate die Ameisensäure durch Titration mit Normalalkali.

Ein roher essigsaurer Kalk des Handels mit 59,43 Proc. Gesamttacidität enthält in Procenten der Gesamtsäure ausgedrückt: 2,37 Proc. Propionsäure, 0,40 Proc. Buttersäure, 0,18 Proc. Ameisensäure.

Erwähnt sei hier die vom Verf. mitgetheilte und im „Verein für chemische Industrie“ in Mom bach angewandte Methode zur Bestimmung der Essigsäure in essigsaurem Kalk. 10 g des fein geriebenen essigsauren Kalks übergiesst man in einem weithalsigen Kolben von etwa 300 ccm Inhalt mit 50 ccm destillirtem Wasser und 11 ccm Salzsäure von 1,124 specifischem Gewichte. Man destillirt, indem man bei vorgelegtem Kühler unter Anwendung eines Drahtnetzes den Kolbeninhalt mit kleiner Flamme erhitzt, so lange, bis der Rückstand eine syrupdicke Consistenz angenommen hat und sich beim Erkalten mit einem Häutchen überzieht. Hierauf werden 50—60 ccm destillirtes Wasser hinzugegeben und alsdann destillirt man bis zur Trockene. Das Destillat wird auf 250 ccm gebracht. In 50 ccm bestimmt man durch Titration mit Normalauge und unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator die Gesamttacidität. In 25 ccm wird nach Zusatz von 15 ccm reiner Salpetersäure nach Volhard mit Silbernitrat und Rhodanammonium der Gehalt an Salzsäure bestimmt. Eine einfache Rechnung ergibt aus beiden Titrirungen den Gehalt an Essigsäure in dem angewandten essigsauren Kalk. *-br-*

## Patentbericht.

Muffelofen zum Destilliren von Zink, Cadmium u. dgl. (No. 107 247. Vom 16. April 1899 ab. Carl Francisci in Schweidnitz in Schl.)

Der Ofen kennzeichnet sich wesentlich durch eine ringförmige, schachtartig angelegte Muffel, die von allen Seiten von den Feuergasen umspült und schnell beschickt bez. entleert werden kann. Dies

wird dadurch erreicht, dass die Feuergase zuerst an der Innenwandung der ringförmigen, schachtartigen Muffel hinaufsteigen und, an der Aussenfläche derselben Muffel hinabstreichend, durch einen ringförmigen Kanal abziehen und so der Muffel von allen Seiten Hitze mittheilen, wodurch die Destillation gefördert wird. Das Beschicken

der Muffel erfolgt durch vier für jede Muffel beispielsweise vorgesehene Füllöffnungen. Die Rückstände werden durch grosse Öffnungen am Boden der ringförmigen Muffel entfernt, was sehr schnell geschieht, da durch natürlichen Fall bei Öffnung der Verschlüsse diese Rückstände sich selbstthätig entleeren. Die Construction der Muffel gestattet die Verwendung basischer Magnesitziegel, wodurch die Leistungsfähigkeit des Ofens erhöht wird. Die schädlichen Gase werden durch über den Füllöffnungen angeordnete Sammeltrichter und entsprechende Rohrleitung ins Freie abgeleitet; ebenso gelangen auch die Gase der Rückstände bei

sind. Die Raumverhältnisse gestatten dabei ein bequemes Nachhelfen mit den Krücken, im Übrigen fallen die Rückstände selbstthätig in einen untergestellten Wagen o. o. dgl. Die zur Verbrennung der Feuergase erforderliche Luft wird in Kanälen *p*, welche durch die anliegenden Kanäle der abgehenden Verbrennungsgase stark erwärmt werden, dem Feuerschacht *c* zugeführt.

**Patentanspruch:** Muffelofen zum Destilliren von Zink, Cadmium u. dgl., gekennzeichnet durch eine ringförmige Gestaltung der Muffel, die von den Feuergasen auf ihrer Innen- und Aussenfläche bespült wird.

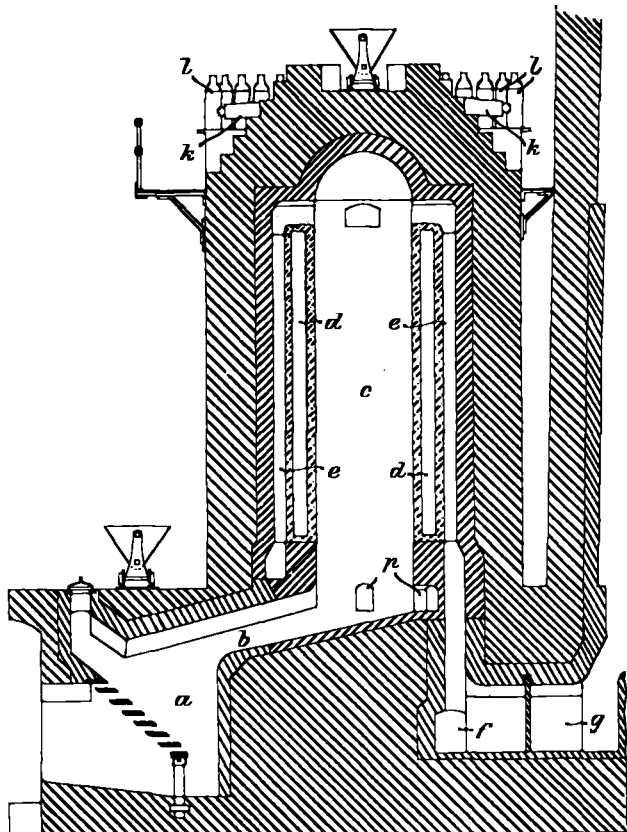


Fig. 1.

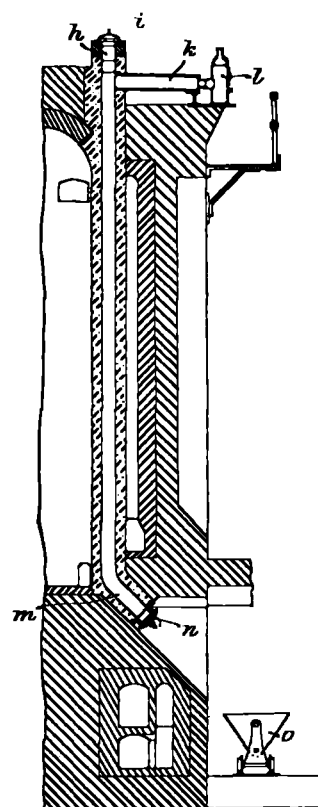


Fig. 2.

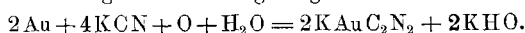
der Entleerung des Ofens unter der Ofensohle durch aufsteigende Abzugsrohre ins Freie.

a (Fig. 1) ist der Feuerraum, von welchem die Feuergase durch den Kanal *b* im Schacht *c* aufsteigen und dort die Innenwandung der Muffel *d* umspülen, um in den Schacht *e* hinaufzusteigen und dort die Aussenwandung der Muffel zu umspülen, wonach sie durch den Kanal *f* in den Kamin *g* abziehen. Durch die Füllöffnungen *h* (Fig. 2) wird das Füllmaterial in die Muffel *d* gebracht. Dieselben sind während der Destillationsperiode mittels der Klappen *i* dicht verschlossen. Die Zinkdämpfe steigen in der Muffel nach oben und condensiren sich in den Vorlagen *k* und den Behältern *l*. Die Entleerung der Muffel von den Destillationsrückständen geschieht durch die Abzugsöffnungen *m*, welche gleichfalls während der Destillationsperiode mittels Klappen *n* dicht verschlossen

**Fällung von Edelmetallen, insbesondere von Gold, aus Cyanidlösungen.** (No. 108 323. Vom 24. December 1898 ab. Frederick William Martino und Frederic Stubbs in Sheffield.)

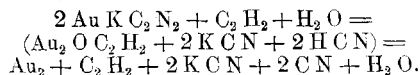
Diese Erfindung hat den Vortheil, dass die Verwendung von Zink fortfällt. Das Wesentliche ist, Acetylen oder Calciumcarbid anzuwenden, um die Ausscheidung zu bewirken. Acetylen wird durch eine Cyanidlösung geleitet, in der das Edelmetall, beispielsweise Gold, enthalten ist, oder Calciumcarbid kann der Flüssigkeit zugeführt werden, wodurch Acetylen entwickelt wird; in jedem Falle wird das Gold ausgeschieden. Wenn Acetylen durch die Cyanidlösung geleitet wird, kann man seine Wirkung dadurch erhöhen, dass man gleichzeitig atmosphärische Luft durch die Flüssigkeit leitet.

Man nimmt an, dass der wohl bekannte Cyanid-process für die Scheidung von Gold aus seinen Erzen durch folgende Gleichung dargestellt werden kann:



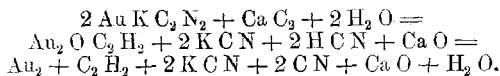
Für die vorliegende Erfindung sind dann folgende Reactionen wahrscheinlich:

I. Wenn Acetylen durch eine Cyanidlösung, in der Gold enthalten ist, geleitet wird: a) wenn die Lösung alkalisch ist:



In diesem Falle ist die Abscheidung des Goldes eine langsame; b) wenn die Lösung sauer ist: Die Gleichung ist dieselbe, wie unter a) angegeben, aber die Fällung des metallischen Goldes geht viel schneller vor sich, als es in alkalischer Lösung der Fall ist.

II. Wenn Calciumcarbid einer Cyanidlösung zugesetzt wird, welche Gold enthält:



**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Fällung von Edelmetallen, insbesondere von Gold, aus Cyanidlösungen, dadurch gekennzeichnet, dass Acetylen durch die Lösung geleitet oder in derselben aus Calciumcarbid entwickelt wird. 2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die gleichzeitige Anwendung von Acetylen und atmosphärischer Luft.

**Herstellung von leicht löslichem Alkalisilicat.** (No. 108 400. Vom 24. März 1898 ab. Henkel & Co. in Düsseldorf.)

Das vorliegende Verfahren bezweckt die Herstellung eines festen concentrirten, jedoch leicht löslichen Alkalisilicates. Dieser Zweck wird im Wesentlichen dadurch erreicht, dass man eine concentrirte, wässrige Wasserglaslösung mit festem Wasserglas mischt und längere Zeit einer hohen Temperatur aussetzt. Dadurch wird nicht allein die Silicatlösung in den festen Aggregatzustand übergeführt, ohne dass das Silicat hierdurch seine leichte Löslichkeit einbüsst, sondern zugleich das vorher in kaltem Wasser unlösliche, feste Silicat durch Umsetzung mit den Theilchen der concentrirten Lösung in die wasserlösliche Form umgewandelt. Das Verfahren ermöglicht eine bedeutende Transporterleichterung und Fracht- und Zollersparniss, da dasselbe aufgeschlossenes, leicht lösliches Silicat in concentrirter Form und in festem Zustande zu erzeugen gestattet. Dasselbe soll besonders zur Herstellung von Silicatdünger in trockenem, streubarem Zustande Verwendung finden.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von leicht löslichem festem Alkalisilicat, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung einer concentrirten wässrigen Lösung des Silicates mit festem Silicat längere Zeit hindurch einer höheren Temperatur ausgesetzt wird.

**Darstellung von Oxyphenoxacetsäuren.** (No. 108 241. Vom 2. October 1896 ab. Dr. Leonhard Lederer in Sulzbach, Oberpfalz.)

Phenoxacetsäure und ihre Homologen werden durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure oder durch Schmelzen mit Alkalien unter Abspaltung des Glykolrestes —  $\text{CH}_2 \cdot \text{CO OH}$  in Phenole übergeführt. Ebenso verhalten sich auch die analogen Phenoxacetsäuren. Anders verläuft jedoch die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäure auf alkoxylirte Phenoxacetsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erhitzen auf  $100^\circ$ . In diesem Falle bleibt der Glykolrest —  $\text{CH}_2 \cdot \text{CO OH}$  auffallenderweise intact, während die sonst viel beständigere Alkylgruppe glatt abgespalten wird. Es entstehen dabei Oxyphenoxacetsäuren, welche eine vortreffliche therapeutische Wirkung besitzen.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Oxyphenoxacetsäuren, darin bestehend, dass Alkoxyphenoxacetsäuren mit Halogenwasserstoffsäuren bei Temperaturen bis  $100^\circ$  erhitzt werden.

**Darstellung eines grünen Farbstoffes der Naphtalinreihe.** (No. 108 414. Vom 17. September 1898 ab. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

In dem Patent 106 029<sup>1)</sup> ist ein blauer, in Wasser leicht löslicher Farbstoff beschrieben, welcher durch Sulfiren der nach dem Verfahren des Patentes 101 371<sup>2)</sup> dargestellten Leukoverbindung entsteht. Es hat sich nun gezeigt, dass dieser Farbstoff sich bei höherer Temperatur mit aromatischen Aminen, besonders mit Anilin allein oder in Mischung mit deren Salzen unter Bildung grüner Farbstoffe condensirt, welche in Wasser unlöslich sind und durch Sulfiren grüne wasserlösliche Farbstoffe liefern. Zur Darstellung derselben verfährt man am besten wie folgt:

a) Darstellung der unlöslichen grünen Farbstoffe. 10 kg Farbstoff des Patentes 106 029 werden mit 100 kg Anilin und 40 kg salzsaurem Anilin eine Stunde gekocht. Die Farbe der Schmelze, die zuerst blau war, geht in grün über. Man giesst nun in 2000 l Wasser, setzt 500 kg Salzsäure zu und filtrirt. Der erhaltene Farbstoff krystallisirt aus Eisessig in prachtvollen, langen, metallglänzenden Nadeln.

b) Darstellung der Sulfosäuren. Der gemäss a) dargestellte Farbstoff wird behufs Überführung in seine Sulfosäure z. B. wie folgt behandelt: 10 kg Farbstoff werden in 200 kg Schwefelsäure  $66^\circ \text{Bé}$ . eingelassen und die Schmelze 24 Stunden bei  $30$  bis  $40^\circ$  gerührt. Man giesst nun in 1000 l Wasser und fällt mit Kochsalz aus. Der Farbstoff färbt ungebeizte Wolle in saurem Bade echt grün an.

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Darstellung eines grünen Farbstoffes der Naphtalinreihe, darin bestehend, dass man den gemäss dem Verfahren des Patentes 106 029 dargestellten, leicht in Wasser löslichen blauen Farbstoff mit Anilin allein oder in Mischung mit dessen Salzen erhitzt. 2. Überführung der nach Anspruch 1 geschützten Verbindung in die Sulfosäure durch Behandlung mit sulfirenden Agentien.

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1899, 1067.

<sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1899, 41.

**Darstellung von Diamidoanthrarufin- bez. Diamidochrysazindisulfosäure.** (No. 108 362. Zusatz zu No. 96 364<sup>1)</sup>. Vom 18. Februar 1897. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

Nach den bisherigen Erfahrungen entstehen durch Einwirkung von Schwefelsesquioxid auf aromatische Nitrokörper als erste fassbare Reaktionsproducte Amidophenole. Eine einfache Reduction der Nitrogruppe ist bisher noch nicht beobachtet worden. Behandelt man hingegen Dinitroanthrarufindisulfosäure mit Schwefelsesquioxid, so entsteht nicht, wie man nach diesen Erfahrungen erwarten könnte, Diamidoanthrachrysondisulfosäure, sondern,

indem die Nitrogruppen einfach zu Amidogruppen reducirt werden, Diamidoanthrarufindisulfosäure. Die Reaction verläuft sehr glatt und in technisch vortheilhafter Weise. Genau wie die Dinitroanthrarufindisulfosäure verhält sich das entsprechende Chrysazinderivat.

*Patent-Anspruch:* Neuerung in dem durch Patent 96 364 geschützten Verfahren zur Darstellung von Diamidoanthrarufin- bez. Diamidochrysazindisulfosäure, darin bestehend, dass man die Reduction der entsprechenden Nitrosulfosäuren durch Schwefelsesquioxid bez. Lösungen von Schwefel in rauchender Schwefelsäure bewirkt.

## Wirthschaftlich-gewerblicher Theil.

### Der Einfluss des ausländischen Capitals auf Bergbau und Hüttenwesen in Russland.

R. Seit einer Reihe von Jahren betreibt, wie die „St. Petersburger Zeitung“ soeben mit Nachdruck hervorhebt, eine bestimmte Gruppe von Blättern die Agitation gegen das ausländische Capital mit einer Erbitterung, die dem objectiven Beobachter unserer wirthschaftlichen Verhältnisse ein Lächeln ablockt und auch ein Gefühl des Bedauerns aufsteigen lässt. Ein Lächeln ablockt deshalb, weil die publicistischen Sturmbocke, mit denen das ausländische Capital berannt wird, wirkungslos an den stahlharten Intentionen der Finanzleitung abprallen. Ein gewisses Gefühl des Bedauerns wird in uns rege werden gegenüber dem offenkundigen Unverstande in wirthschaftlichen Dingen, mit dem man gegen seine eigene bessere Überzeugung sich und Anderen einreden will, dass Russland trotz seines Mangels an Unternehmungslust ohne Hülfe ausländischer Unternehmer auf einen wirthschaftlichen Aufschwung rechnen kann.

In der Invasion des ausländischen Capitals wurde gewissermaassen eine Ruthe Gottes gesehen und diese zum Axiom erhobene Behauptung in tausend Variationen gepredigt, bis die Masse sich dem Evangelium von der wirthschaftlichen Selbstständigkeit Russlands kritiklos hingab. Wie schon Eingangs angedeutet, fallen die Intentionen unserer Finanzleitung durchaus nicht mit dergleichen chauvinistischer Richtung zusammen. Im Gegentheil, sie ist tief von der Überzeugung durchdrungen, dass ausländisches Capital und ausländische Unternehmungslust eine bedeutsame Rolle in der wirthschaftlichen Entwicklung Russlands spielen, und daher lässt unsere Finanzleitung es sich angelegen sein, die Verdächtigungen zu zerstreuen, welche gegen das ausländische Capital erhoben werden.

Im Auftrage des Finanzministeriums hat B. F. Brandt eine Untersuchung über das ausländische Capital und über seinen Einfluss auf die russische Industrie angestellt, deren Ergebnisse er in dem in diesem Jahre erschienenen zweiten

Bande seines Werkes niedergelegt hat. Dieser hoch interessante, auf Grund officieller Ausweise und durch Autopsie gewonnener Daten zusammengestellte Band behandelt die metallurgische und die Steinkohlenindustrie, deren Schwerpunkt im Süden des Reiches liegt.

Der Süden mit seinen Mineralschätzen lenkte schon die Aufmerksamkeit Peters des Grossen auf sich, der dort Bohrungen vornehmen liess und Fabriken gründete, die jedoch nicht lange existirten.

Das erste Eisenwerk im Süden, das einigen Erfolg hatte, war das von Dreau Hughes in Jusowke. Nach vielen in Russland vergeblich gemachten Versuchen wurde in Paris eine Gesellschaft constituirt, welche die Ausbeutung der Erzlager in die Hand nahm. Die Gründung des französischen Unternehmens war der Beginn einer neuen Epoche im Süden. Seit 1885 constituirten sich rasch eine Reihe von französischen und belgischen Gesellschaften, die alle in grossem Stil angelegt sind.

Augenblicklich arbeiten im Süden 17 grosse Gusseisenwerke, von denen nur 4 russischen Unternehmern gehören. Ferner sind dort einige 20 Fabriken für Eisenbearbeitung im Betriebe, die sammt und sonders von Ausländern gegründet oder angekauft sind. Dank dem Zustrom des ausländischen Capitals ist die Gusseisenindustrie Russlands von 30 bis 32 Mill. Pud im Jahre 1888 auf 133 Mill. Pud im Jahre 1898 gestiegen, wobei die Gusseisenproduction im Ural sich nur auf 20 Mill. Pud erhöht hat.

Nach den Berechnungen Brandt's haben 45 etablirte ausländische metallurgische und Grubenwerke nicht weniger als 200 Mill. Rubel nach Russland gebracht, die zum grössten Theil hier geblieben sind, da sie in Grund und Boden und in Bauten festgelegt sind. Dieses Anlagecapital vergrössert sich von Jahr zu Jahr, denn die Gründungsthätigkeit schreitet im Süden fort und hat auch schon den Ural ins Auge gefasst.

Die ausländischen Unternehmungen brachten jedoch nicht allein ein colossales Capital nach Russland, sondern etwas, was noch viel wichtiger ist — sie brachten Unternehmungslust und die Fähigkeit, ein Risiko zu übernehmen. Die aus-

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1898, 265.