Zeitschrift: Schweizerische Polytechnische Zeitschrift
Band: 13 (1868)
Heft: 2

Rubrik: Chemisch-technische Mittheilungen

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 11.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Chemisch-technische Mittheilungen.

Laboratorium des schweizerischen Polytechnikums.

(Fortsetzung.)

79. Der Sitz der hygroscopischen Eigenschaft der Seide. Es ist meines Wissens die Frage noch niemals genauerer Untersuchung unterworfen worden, wie sich in Bezug auf Feuchtigkeitsaufnahme die Rohseide zur entschälten Seide verhält; ob der Seidenleim, der das Fibroin überkleidet und möglicherweise aus demselben bald nach der Fadenbildung sich gebildet hat, oder der Kern des Fadens, das Fibroin, das bekannte, mächtige Anziehungsvermögen gegen die Luftfeuchtigkeit besitze. Ich veranlasste deshalb Herrn Suida aus Tannwald in Böhmen zu einigen Versuchen, die hierüber Entscheidung bringen sollten. Die Ergebnisse sind ganz unzweideutige.

Ein Quantum roher und ein ähnliches sorgfältig entschälter Seide wurden, nachdem sie mehrere Tage nahe beisammen und unter ganz gleichen Umständen in einem kühlen Raume gelegen hatten, jedes für sich abgewogen, einem Strome getrockneter Luft ausgesetzt und unter Ausschluss der Möglichkeit der Wiederaufnahme von Feuchtigkeit wieder gewogen.

Die Rohseide nahm um 9,99 %,
die entschälte Seide » 9,24 % ab.

Nach längerem Liegen der beiden ganz trockenen Proben an feuchter Luft wurden sie wieder gewogen.

Die Rohseide zeigte eine Zunahme von 12,586 %
die entschälte » » » » 12,490 %.

Durch die Entschälung, das ist die Entfernung des Seidenleims, verliert die Seide demnach nichts an ihrer hygroscopischen Eigenschaft; es ist das Fibroin, oder vielleicht dieses und mit ihm gleichzeitig der Seidenleim, an das sich diese Eigenschaft knüpft. By.

---

80. Zinnsalzverfälschung. Die Untersuchung eines vom Fabrikanten als ganz rein bezeichneten Zinnsalzes, das einer Rothfärberei geliefert und wegen zweifelhafter Resultate mir zur Untersuchung übergeben war, erwies folgende Zusammensetzung:

Zinnchlorür	66,23 %
Schwefelsaure Magnesia	16,96 %
Wasser	16,81 %
	100,00

Das Ansehen des Salzes war ganz normal, es liess sich nicht zweierlei durch das Auge darin unterscheiden. By.

---

81. Zur quantitativen Bestimmung unverseiften, neutralen Fettes in Seifen, wird von Gottlieb*) die Unlöslichkeit der fettsauren alkalischen Erden in Aether empfohlen. Er selbst nennt das Mittel ein nur annähernde Resultate lieferndes; begreiflich weil die ölsauren Salze der alkalischen Erden in Aether keineswegs unlöslich sind, wenn das auch bei stearin- und palmitinsauren Salzen dieser Basen der Fall ist. Das Verfahren ist überdiess umständlich, da durch Fällung einer Seifenlösung mit den löslichen Salzen von Kalkerde oder Baryterde, Auswaschen und Trocknen zuerst das Präparat dargestellt werden muss, aus dem man das freie Neutralfett ausziehen soll.

Herr Perutz aus Teplitz unternahm nach meiner Anleitung einige Versuche über die Löslichkeit von gewöhnlicher Natronseife in Benzol und Petroleumnaphta. Die Löslichkeit der Natronseife in diesen flüssigen Oelen ist so gering, dass man sich dieser Mittel mit Vortheil zu dem fraglichen Zweck bedienen kann. Man hat nur Sorge zu tragen, 1) dass die Seife durch Trocknen bei 100 Grad den grössten Theil ihres Wassers verloren hat, ehe man sie in die Flüssigkeit bringt, und muss 2) sich die beiden Produkte, wie sie im Handel vorkommen, umdestilliren und vom Benzol wie von der Petroleumnaphta nur den Theil verwenden, welcher unter 85—86 % übergeht. Letzteres darum, dass beim nachfolgenden Abdampfen auf dem Wasserbad nicht etwa Bestandtheile der flüchtigen Oele zurückbleiben, die erst bei höhern Temperaturen sieden und beim Abwägen sich zu dem ausgezogenen Fette summiren.

Wie gering die Löslichkeit der Seife in diesen Flüssigkeiten ist, geht aus dem Folgenden hervor.

11,3 Grm. Marseiller Seife wurde mit Benzol, unter Vorsorge, dass das Verdampfte verdichtet immer wieder zurücklaufen musste, längere Zeit gekocht. Es blieb nach dem Filtriren und Abdampfen des Benzols 0,145 Gr. = 1,2 % zurück. Die Asche dieses zurückgebliebenen Theils betrug 0,002 Gr., was nahezu 0,015 Seife entspricht. Es war von der Seife somit 1,3 pro mille an das Lösungsmittel übergegangen, das übrige Gelöste war unverseiftes Fett.

Von einer aus Oelsäure mit Natronlauge und Aussalzen selbst dargestellten Seife wurden 8,197 Gr. mit Petroleumnaphta gekocht.

Es zeigte sich darin gelöst 0,012 Gr. = 0,15 % ohne jeden Aschengehalt.

Etwas mehr gelöst wurde in Benzol, nämlich von 7,314 Gr. Seife 0,02 Gr. = 0,27 % mit einem Aschengehalt von 0,001 Gr.

Eine ebenfalls selbstgemachte Stearinseife aus Stearinsäure und Natron, ähnlich behandelt, ergab Folgendes: 6,735 Gr. derselben gab 0,003 Gr. Gelöstes = 0,05 % ohne alle Asche. By.

---

*) Polizeilich-chemische Skizzen, 1853.

82. Notiz zur Kenntniss der Curcuma. Zweifelnd, dass der Körper, den Prof. Vogel jun.*) als reines Curcumagelb beschreibt, constante Eigenschaften und Zusammensetzung habe, übertrug ich zweien Practicanten des technisch-chemischen Laboratoriums des schweizerischen Polytechnikums, den Herrn Suida von Tannwald in Böhmen und Herrn Daube von Altona, die Untersuchung dieser Fragen. Es hat sich bei der Bearbeitung derselben immerhin Einiges ergeben, was zur Beurtheilung des bisher Bekannten beitragen kann. Ich theile desshalb die gewonnenen, wenn auch noch nach mancher Seite hin mangelhaften Ergebnisse mit.

Bei den ersten Versuchen der Reindarstellung nach einer Methode, die der von Vogel angewendeten sehr ähnlich ist, zeigten alle Präparate einen nicht entfernbaren, starken ätherischen Geruch.

Es wurde desshalb bei neuen Darstellungsversuchen reinen Materials damit begonnen, die gepulverte Wurzel durch Kochen mit Wasser in einer grossen Retorte von dem flüchtigen Körper, der ihr den bekannten Geruch ertheilt, zu befreien. Auf den Boden der Retorte wurde während der ganzen Destillationszeit ein Wasserdampfstrom geführt und die Retorte von Aussen nur mässig erwärmt, um das Festsitzen und Anbrennen des Pulvers zu verhindern. Das Destillat wurde in einer Florentiner Flasche aufgefangen. Die auf der Flüssigkeit schwimmenden Oeltropfen wurden gesammelt und in einer kleinen Retorte mit eingesenktem Thermometer umdestillirt.

Bei der Destillation bemerkt man die ersten übergehenden Tropfen schon bei 130—135° C. Grössere Mengen des flüchtigen Körpers gehen zwischen 220 und 250° C. über. Bei 250° C. kocht er; wenige Grade über 250° tritt unter starkem Aufwallen Zersetzung ein. Geht man mit der Erwärmung nicht über 230—45° C., so bleibt ein zäher, bräunlicher, terpenthinartiger Körper von scharfem Geruche zurück. Der zwischen 230 und 250° C. aufgefangene Theil des Oeles wurde einer Analyse unterworfen. Dasselbe zeigte die Zusammensetzung:

	I.	II.	Mittel.
C	79,380	79,510	79,445
H	9,918	9,768	9,893
O			10,712
			100,000

Diese Zusammensetzung entspricht sehr nahe $C_{10}H_{15}O$, welche Formel erfordert C 79,4
H 9,9
O 10,6

Die Formel $C_{10}H_{11}O$ erfordert C 80,000
H 9,033
O 10,606

Passt die erstere besser, so erscheint sie wegen der ungradzahligen Wasserstoffatome unzulässig. Die Formel $C_{10}H_{14}O$ ist die dem Carvol und Thymol zukommende. Wenn in dem vorliegenden Oele der Curcumawurzel ein etwas höherer Wasserstoffgehalt gefunden wurde, so möchte das daher rühren, dass neben dem sauerstoffhaltigen Oele ein sauerstofffreies in der Wurzel enthalten ist. Wahrscheinlich wird diese Annahme dadurch, dass das Oel einen Bestandtheil enthält, der schon bei 130° C. übergeht. Der sauerstofffreie Theil des Kümmelöls geht ebenfalls bei weit niedrigerer Temperatur über. Ein kleiner Theil des sauerstofffreien Oeles, bei dem analysirten zurückgeblieben, musste die Vermehrung des procentischen Gehaltes an Wasserstoff zur Folge haben. Zu nochmaliger Rectification reichte das Material nicht aus. Um die Annahme, das untersuchte Oel sei isomer mit dem Carvol, näher zu begründen, dürfte vielleicht sein Verhalten gegen weingeistige Lösung von Schwefelammonium angeführt werden. Das Carvol gibt nach Varentrapp mit dieser Lösung eine krystallinische Masse. Ich brachte eine kleinere, mir noch zu Gebote stehende Menge des Curcumaöles mit derselben Lösung zusammen, und erhielt bald einen ganz ähnlichen, starren, krystallinischen Körper.

Der Geruch des Curcumaöles, — analog mit Carvol, Curcumol zu nennen — ist gewürzhaft, ziemlich stark, hat eine entfernte Aehnlichkeit mit Wurmsamenöl; dagegen hat derselbe wenig gemein mit dem Geruch der Curcumawurzel.

Nach dem Pressen des Wurzelpulvers und Trocknen wurde es mit kochendem Alkohol von 90 % ausgezogen. Das Extract, nach der Filtration von Alkohol befreit, hinterliess eine braune Masse, die, mit Aether behandelt, an diesen eine orangerothe Farbsubstanz abgab. Dieser Weg zur Darstellung des Curcumagelb ist ganz der von Vogel jun. eingeschlagene. Durch Lösen des festen Rückstandes der ätherischen Lösung in Alkohol, Fällen mit Bleizucker, Auswaschen, Vertheilen des Niederschlags in Wasser, Zerlegen durch einen Strom Hydrothiongas, Filtriren, Trocknen und Ausziehen mit Aether erhielt Vogel den Körper, den er für reines Curcumin hält.

Er beschreibt ihn als in Wasser wenig, in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen leichtlöslich, zimmtbraun, und bei 40° C. schmelzend.

Bei Einhaltung des Vogel'schen Verfahrens, mit dem Unterschiede jedoch, dass partielle Fällungen zuerst mit weingeistiger Bleizucker-, zuletzt mit Bleiessig-Lösung vorgenommen wurden, ergaben sich Niederschläge, die in ihrer Färbung verschieden waren. Die ersten waren reiner gelb, die letzten mehr orangefarben. Während die letzten Fällungen einen dem Oele ähnlichen Geruch zeigten, waren die ersten geruchlos.

Die Niederschläge wurden sämmtlich mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und der auf dem Schwefelblei niedergeschlagene Farbstoff ausgezogen.

Während der Rückstand des Auszuges der ersten Bleifällung rein gelb war, waren der 4te und 5te orangefarben. Alle waren harte und spröde Körper. Der erste aber schmolz bei 97°, der zweite bei 95°, der dritte bei 89°, der vierte bei 58°, der fünfte bei 48° C.

Es wurden die drei ersten nochmals gelöst und die Lösung auf die beschriebene Art nochmals zu mehrern Bleifällungen benutzt. Diese zerlegt, lieferten nun Farbsubstanzen von ebenfalls verschiedenem Schmelzpunkt. Diejenige aus der ersten Fällung schmolz bei 100° C. Bei nochmaliger Darstellung des Farbstoffes wurde ein Körper

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 44, § 297.

aus dem ersten Bleiniederschlag erhalten, der erst bei 120° C. schmolz. Dieser Körper wurde analysirt und mit folgendem Resultate:

	I.	II.	Mittel.
C	69,095	69,04	69,07
H	6,330	6,56	6,40
O	—	—	24,53

Obschon keinerlei Garantie vorliegt, dass dieser Körper rein sei, geht doch aus der Untersuchung hervor, dass der Weg der Reindarstellung des Curcumins, den Vogel j. einschlug, unzureichend ist. Einige der aus späteren Niederschlägen abgeschiedenen Körper von niedrigerem Schmelzpunkt ergaben grösseren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt. Vogel's Curcumagelb enthält 68,6 Kohlenstoff und 7,4 Wasserstoff, stimmt also auch aus dem Grunde der Zusammensetzung nicht mit dem Obigen überein.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass man durch häufig wiederholte, partielle Fällungen zu einer Substanz gelangen könne, die constante und charakteristische Eigenschaften hat. Die Herren Daube und Suida mussten auf dies Ziel, wegen Ablaufens ihres hiesigen Aufenthaltes, verzichten.

---

83. Eine neue Farbdrogue, aus dem Westen Afrika's, dem Mündungsgebiet des Senegal kommend, wurde mir von einem Fabrikgeschäfte des Kantons St. Gallen mit der Notiz zugeschickt, es werde diese Substanz von den Bewohnern des genannten Ursprungsortes zum Blaufärben benutzt und zugleich der Wunsch ausgesprochen zu untersuchen, woraus sie bestehe, und welche Aussicht auf Anwendung sie etwa in der Färberei bei uns finden könne. Dieser Körper bestand aus Kugeln von der Grösse einer kleinen Orange, die äusserlich bräunlich- innen blaugrün und sichtbar durch Zusammenkneten zerriebener Blätter und anderer Pflanzentheile geformt worden waren. Der sehr kräftige Geruch hat auffallende Aehnlichkeit mit demjenigen des chinesischen Thee's. Vergebens suchte ich in den mir zugänglichen Handbüchern der Waarenkunde nach diesem Stoffe.

Wasser und Weingeist zogen wenig aus. Mit verdünnter Natronlauge wurde eine schmutzig grünliche Flüssigkeit erhalten, die, in offenen Schaalen an der Luft stehend, ein blaues Pulver absetzte, das sich unzweifelhaft als Indigo erwies. Zu einer einigermassen zuverlässigen Bestimmung des Gehaltes an reinem Indigotin, hätte es grösserer Menge der Drogue bedurft. By.

---

84. Braunstein von Romanèche wurde wegen eines grossen Barytgehaltes zur nähern Untersuchung dem I. Assistenten des chem.-techn. Laboratorium, Herrn Tuchschmid, übergeben.

Die Analyse ergab:

Fe_2O_3	0,38
BaO	16,49
Mn_2O_3	15,81
MnO_2	63,90
HO	0,78
In HO unlöslich	1,42
	97,78

Der durch Titriranalyse bestimmte Gehalt an wirksamem Sauerstoff wurde zu 12.49 % gefunden. Aus diesem Werthe wurde das Verhältniss von MnO_2 zu M_2O_3 in dem vorher in gewöhnlicher Weise bestimmten Gesammtgehalte an Mangan berechnet.

Der Verlust an Feuchtigkeit wurde durch Trocknen bei 110° C. bestimmt. Die nicht unbedeutende Differenz 100—97,78 muss aus unvollkommener Entwässerung, vielleicht der Gegenwart von Mn_2O_3, HO, erklärt werden.

An Wasser, auch kochendes, gibt dieser Braunstein nichts ab. Wird derselbe gepulvert und geglüht und dann mit kochendem Wasser behandelt, so zeigt dasselbe stark alkalische Reaction. Diese Beobachtung hat insofern Bedeutung, als sie einigen Aufschluss gibt über die Rolle, die das BaO in dem Mineral einnimmt. Es scheint dasselbe an MnO_2 gebunden, und mit der Zerstörung von MnO_2 frei zu werden. By.

---

85. Ueber einige neue Eigenschaften des Paraffins und die Paraffinbäder. — Veranlassung zu dieser Untersuchung gab die früher oft gehörte Klage, dass das Paraffin sich nicht an der Stelle fetten Oeles zu Oelbädern gebrauchen lasse, weil es nach kurzer Zeit gänzlich denaturire, d. h. in eine Substanz umgewandelt werde, die bräunlich, weich aber bei den zu erzielenden Temperaturen nicht mehr flüssig sei u. s. w. Ich habe zu der Arbeit, die ich zusammen mit meinem I. Assistenten, Herrn Tuchschmid, ausführte, Paraffin von Weissenfels, von dem ich überzeugt war, dass es keinerlei Zusätze enthielt, gebraucht, und wir haben uns zuerst zu der Untersuchung des erwähnten Umwandlungsproduktes und einiger mit dessen Bildung zusammenhängenden Fragen gewendet.

Das genannte Paraffin hat einen Schmelzpunkt von 53° C. Seine Elementarzusammensetzung habe ich früher gefunden, zu 85,61 % Kohlenstoff und 14,69 % Wasserstoff, wodurch die Uebereinstimmung mit den verschiedenen natürlichen und künstlichen Paraffinen festgestellt ist.

Um zuerst die angeführte Veränderung durch Hitze zu constatiren, wurden etwa 10 Gr. desselben in einem Reagenscylinder etwa 8 Tage lang auf 150° C. erhitzt. Die anfangs wasserhelle Flüssigkeit wurde allmälig braun, verminderte sich und es blieb zuletzt ein brauner, zäher, teigartiger Körper. Beim Erwärmen einer grösseren Menge Paraffin in einer flachen Schaale und Erhalten auf der angegebenen Temperatur, erfolgte die Veränderung viel schneller. Während das Paraffin erst bei einer Temperatur nahe 300° C. in's Sieden kam, war bei diesem Versuche schon unter 150° ziemlich starke Verdampfung zu bemerken, und der braune Rückstand betrug nur etwa die Hälfte des Gewichtes des angewandten Paraffins. Die braune Masse gab, zuerst mit 95 procentigem, zuletzt mit absolutem Alkohol bei Kochhitze behandelt, vieles ab, das, aus dem Alkohol durch Verdunsten wieder abgeschieden, sich als unverändertes Paraffin zeigte. Der Rest löste sich weder in Alkohol noch in Aether, sehr wenig in Benzol, wenig in kochenden, alkalischen Laugen und nicht in Säuren. Dieser Körper ist dunkelbraun, weich, kautschukartig elastisch, wird bei 100° C. gelatinös, kommt aber auch bei

stärkerer Erwärmung nicht in eigentliches Schmelzen. Die Elementaranalyse ergab:

I. von 0,3729 Gr. Substanz 0,955 Gr. CO_2 in 0,343 H_2O
II. » 0,383 » » 0,984 » » » 0,349 »

Dies beträgt:

	I.	II.	Mittel.
C =	69,99	70,09	70,040
H =	10,29	10,18	10,253
O =	19,72	19,73	19,725

Eine Formel für diese Substanz aufstellen hätte vor der Hand keinen Sinn; genug dass aus der Analyse deren Entstehung durch Sauerstoffaufnahme hervorgeht.

Dass der Luftberührung die wesentlichste Rolle bei der Bildung der braunen Substanz zukommt, wird noch durch zwei andere Versuche dargethan.

Paraffin in einer geschlossenen Glasröhre mehrere Tage hindurch auf 150—200° C. erhitzt, veränderte sich nicht. Paraffin aus einer nicht zu geräumigen Retorte umdestillirt, liess nur wenig bräunlichen Rückstand und noch viel unbedeutender fiel derselbe aus beim Umdestilliren in einem Strome Kohlensäure.

Für die Frage der Tauglichkeit des Paraffins an der Stelle des Oeles zu Bädern geht aus dem Obigen hervor, dass der Uebelstand der von allgemeiner Anwendung desselben zu diesem Zwecke abhielt, beseitigt werden kann, wenn für Luftabhaltung, also Festeinsetzen des zu erwärmenden Gefässes in das äussere Gefäss gesorgt wird.

Es ist, soweit mir bekannt, bis jetzt die specifische Wärme des Paraffins noch niemals untersucht worden. Dass sie unter den Eigenschaften, die den Substanzen, welche zu solchen Bädern dienen sollen, zukommen in vorderster Linie steht, bedarf keiner Explication. Man scheint angenommen zu haben, es reihe sich in dieser Beziehung zu den fetten Oelen. Es konnte aber auch anders sein, deshalb wurde diese Eigenschaft untersucht.

Das sogenannte Paraffin ist, wie auch durch das unten Folgende aus neuen Gesichtspunkten dargethan wird, ein Gemenge verschiedener Körper, und hat deshalb wechselnde Eigenschaften. Eine Bestimmung zu exacten, wissenschaftlichen Zwecken wäre deshalb bedeutungslos. Darum wurden bei der Bestimmung der specifischen Wärme durch die Mischungsmethode einige kleinere Cautelen und Correctionen, die auf das Resultat einigen, wenn auch nicht bedeutenden Einfluss haben können, ausser Acht gelassen; ebenso blieb unberücksichtigt das Verhalten in höher liegenden Temperaturen. Diese Bestimmung spricht daher, das sei ausdrücklich bemerkt, nur den Werth einer technischen Verwendung an.

In drei Versuchen wurde höher erwärmtes Paraffin mit Wasser, das wenigstens bis zum Schmelzpunkt des Paraffins erwärmt worden war, schnell gemischt und die Temperatur, die das Wasser dadurch annahm bestimmt.

Es ist A = das Gewicht des Wassers, in welches das Paraffin geschüttet wird.
t = Temperatur des Wassers vor der Mischung
t^1 = » » » nach » »
T = » » Paraffins.
M = Gewicht der angewandten Substanz.

Es war in:

	I.	II.	III.
M =	14,358 Gr.	11,875 Gr.	15,480 Gr.
A =	154 Gr.	153 Gr.	170 Gr.
t =	53° C.	64° C.	52° C.
T =	133° C.	166,5° C.	155,5° C.
t^1 =	60° C.	69° C.	58,5° C.

Nach der Gleichung $S = \frac{A \cdot (t' - t)}{M \cdot (T - t')}$ wurde erhalten in:

I. 0,709
II. 0,661
III. 0,679
} Mittel = 0,683.

Die specifische Wärme des Paraffins stellt sich demnach ziemlich hoch. Es muss ihm dieser Eigenschaft wegen, verbunden mit dem hohen Siedepunkt, die Tauglichkeit zur gleichmässigen Erhaltung von Temperaturen zwischen 100° und etwa 250° C., welche bei chemischen Operationen vielfach vollkommen vindicirt werden.

Die Constitutionsfrage des Paraffins ist bis jetzt von den Chemikern als eine Art Noli me tangere angesehen worden. Hinsichtlich der Elementarzusammensetzung desselben, scheint man sich ziemlich allgemein dahin geeinigt zu haben, dass sie = C_nH_{2n} sei. Wenigstens scheinen Anderson's*) Bedenken gegen diese Formel und die Meinung, es seien die Paraffine vielleicht Körper von der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} nicht Eingang gefunden zu haben.

Dass das Paraffin aus einem Gemenge polymerer Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n} bestehe, hat Filipuzzi**) dadurch wahrscheinlich zu machen gesucht, dass er Paraffin von Glasgow, das bei 55° C. schmolz, in Weingeist aufnahm und einer fractionirten Krystallisation unterwarf, wobei sich zeigte, dass die verschiedenen Portionen, die sich aus der alkoholischen Lösung ausschieden, die gleiche Zusammensetzung aber verschiedene Schmelzpunkte hatten, die von 45—58° C. auseinander lagen.

Die Erscheinung, dass das Paraffin bei den beschriebenen Versuchen schon bei etwa 150° C. zu verdampfen anfing, bestimmte mich zur Ermittlung der Frage der Eigenschaften der bei fractionirter Destillation erhaltenen, verschiednen Producte. Die Destillation wurde in einem Strome getrockneter Kohlensäure vorgenommen. Das bei 150° C. übergehende Quantum war gering; der Schmelzpunkt dieser Partie war 43° C. Bei 200° C. ging ziemlich viel über; der Schmelzpunkt war 44,5° C., während der Rückstand bei 53,5° C. schmolz. Noch mehr destillirte ab bei einer Temperatur von 250° C. Das Destillat hatte den Schmelzpunkt 45° C., der Rückstand in der Retorte schmolz bei 54° C. Die grösste Menge lässt sich bei etwa 300° C. übertreiben. Dieses Destillat hatte einen Schmelzpunkt von 53° C., der bräunliche, geringe Rückstand einen solchen von 55° C.

Das Destillat, das bei 150° C. gewonnen wurde (Schmelzpunkt 43° C.), wurde der Elementaranalyse unterworfen. 0,2168 Gr. gaben 0,289 Gr. Wasser und 0,6790 Kohlensäure.

*) Journal für pract. Chem., B. 72, S. 379.
**) Journal für pract. Chem., B. 68, S. 60.

Zusammensetzung in Procenten $\mathfrak{C} = 85{,}20$
$H = 14{,}81$

was 14,20 Atomen C und
14,81 Atomen H entspricht.

und auf die Formel $\mathfrak{C}_n H_{2n}$ ganz gut passt.

Es geht aus diesen Beobachtungen hervor, dass in dem Paraffin verschiedene Kohlenwasserstoffe ($\mathfrak{C}_n H_{2n}$) vorkommen, welchen verschiedene Siedepunkte zukommen, und dass den Produkten von höherem Siedepunkt auch der höhere Schmelzpunkt entspricht.

Wenn ich sage, in dem Paraffin kommen verschiedene Kohlenwasserstoffe vor, so soll damit nicht gerade behauptet sein, dass diese fertig gebildet sich darin finden. Es kann vielleicht ähnliches hier der Fall sein, wie es Brodie*) bei der troknen Destillation des Cerotens beobachtete, dass durch die Hitze Kohlenwasserstoffe von niedrigen Schmelz- und Siedepunkten entstehen. Ich bin aber, wenn solche Zersetzungen in höherer Temperatur bei den sogenannten Paraffinen vorkommen, eher geneigt, diese bei der Darstellung des Theers aus Braunkohle, Torf, Boghead, etc. eintretend anzunehmen, wobei höhere Hitzegrade stattfinden als bei dem Umdestilliren. Und selbst zurück in die Vorgänge im Erdinnern, durch welche Petroleum, Asphalt, Boghead u. s. w. gebildet werden, kann man sich diese Erzeugung verschiedener Kohlenwasserstoffe $\mathfrak{C}_n H_{2n}$ versetzt denken, da, wie ich früher**) zeigte, das Paraffin in einigen Gebilden dieser Art wenigstens (Boghead) präexistirt.

Die Berthelot'schen***) Untersuchungen über das Verhalten einiger gasförmiger Kohlenwasserstoffe, namentlich des Acetylens $\mathfrak{C}_2 H_2$ in der Hitze liefern neue Belege von der Wandelbarkeit der Atomengruppirungen der Kohlenwasserstoffe in höhern Temperaturen. Wie mannigfaltig und anscheinend widerspruchsvoll diese Erscheinungen sind, und wie sehr sie eingehenderen Studiums bedürfen, springt hinlänglich in die Augen, wenn man nur ein Hauptmerkmal der Berthelot'schen und Brodie'schen Untersuchungen herausgreift. Ersterer erhielt aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen durch Erhitzen flüssige und feste, aus $\mathfrak{C}_2 H_2$ z. B. $\mathfrak{C}_8 H_8$, aus Benzol einen festen Körper u. s. w. Letzterem zerfiel das feste, bei 57° C. schmelzende Ceroten in flüssige Kohlenwasserstoffe, die schon bei 75° C. anfangen zu verdampfen. Die Andeutung dieser entgegengesetzten Wirkungen verliert, wie ich denke, nichts an Interesse durch den Umstand, dass die Körper, die Brodie untersuchte, einer andern Reihe von $\mathfrak{C}H$ angehören, als die Mehrzahl der von Berthelot untersuchten.

Ich unterlasse die näher eingehende Betrachtung dieser ihrer Entwirrung harrenden Erscheinungen und beschränke mich auf eine Hindeutung technischer Art: Ob nicht bei dem Vorkommen von Paraffinen, die bei niedriger Temperatur schmelzen und darum geringern Werth haben, ein Verbesserungsmittel, in deren fractionirtem Umdestilliren gegeben ist, ob nicht vielleicht sogar deren Bildung vermieden werden kann durch zweckmässige Leitung der Temperatur beim Theermachen? By.

*) Annalen d. Chem. u. Pharm., B. 67 S. 180.
**) Diese Zeitschrift, Jahrgang 1860.
***) Compt. rendus, V. 62, p. 905 u. 947.

---

86. Entsteht aus der Gerbsäure des Sumachs Gallussäure und Pyro-Gallussäure oder nicht?

Die Aufnahme dieser Frage erschien folgender Widersprüche wegen unabweislich.

Stenhouse*) berichtet in der Publication seiner Untersuchung »über Pyrogallussäure und einige der adstringirenden Substanzen, welche sie liefern«, wie folgt:

«Es wurde eine Quantität Sumach mit heissem Wasser digerirt, filtrirt und die Flüssigkeit zur Trockene verdampft. Das erhaltene trockene Extract wurde der trockenen Destillation unterworfen.

«Die in die Vorlage übergehende Flüssigkeit gab zwar keine Krystalle von Pyrogallussäure, sie enthielt aber offenbar diese Säure, indem sie alle ihre charakteristischen Reactionen zeigte. Die Krystallisation der Pyrogallussäure war gehindert durch das brenzliche Oel und andere Unreinigkeiten, die mit übergingen. Es schien demnach nicht unwahrscheinlich, dass der Sumach Gallussäure enthalte, und dass der darin vorhandene Gerbstoff dem aus Galläpfeln ähnlich sei. Ich untersuchte nun den Sumach auf Gallussäure.

«Mehrere Pfunde Sumach wurden nun wiederholt mit Wasser gekocht und filtrirt. Der in der Flüssigkeit vorhandene Gerbstoff wurde durch eine Auflösung von Leim gefällt und abfiltrirt; seine Quantität war sehr beträchtlich. Die klare, zur Extractconsistenz verdampfte Flüssigkeit wurde mit heissem Alkohol behandelt, der grösste Theil des Alkohols abdestillirt und der Rückstand auf die Seite gestellt. Als nach mehreren Tagen nichts auskrystallisirt war, wurde die alkoholische Auflösung im Wasserbade zur Trockne verdampft und in einem verschliessbaren Gefässe mit Aether behandelt. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Aethers zeigten sich reichliche, gefärbte Krystalle, die nach dem Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren farblos wurden und ganz den Seidenglanz, sowie das Verhalten der Gallussäure zeigten. Beim Destilliren lieferten sie viel Pyrogallussäure.»

Folgen die analytischen Ergebnisse.

R. Wagner**) in Würzburg spricht sich in sehr positiver Weise und in ganz anderm Sinne über die gleiche Sache aus. Seine Worte sind:

»Es giebt im Pflanzenreiche zwei Arten von Gerbsäuren, nämlich eine pathologische und eine physiologische.

«a) Die pathologische Gerbsäure, gewöhnlich Tannin genannt, ist mit Sicherheit nur in pathologischen Gebilden der Species Quercus und Rhus nachgewiesen worden, nämlich in den in Folge des Stiches der Weibchen der Gallwespe sich bildenden Galläpfeln an den jungen Zweigen und Blattstielen von Quercus infectoria, Q. cerris, Q. austriaca, Q. ilex, ferner in den unter dem Namen der (pathologischen) Knoppern bekannten, aus dem Safte der jungen Eicheln (aber nicht der Fruchtbecher, wie man früher an-

*) Annalen d. Chem. u. Pharm., B. 45, S. 8.
**) Journ. f. pract. Chem., B. 99, S. 294.

nahm), ebenfalls durch Veranlassung einer Cynipsart sich bildenden Auswüchse, endlich in den chinesischen und japanesischen Galläpfeln, welche durch Blattläuse (Aphis) auf zwei Sumacharten, der Rhus javanica und Rh. semialata, hervorgerufen werden. Dass diese Gerbsäure in anderen Rhusarten, in der Eichenrinde, im chinesischen Thee sich finde, beruht, wie ich gefunden habe, auf einem Irrthum.

«Diese pathologische Gerbsäure ist dadurch charakterisirt, a) dass sie durch die Einwirkung verdünnter Säuren, sowie durch Gährung und Fäulniss sich spaltet und als Spaltungsprodukt Gallussäure liefert; ausserdem bildet sich bei der Spaltung durch Wasseraufnahme ein zuckerähnlicher Körper, wahrscheinlich Glykose, welcher jedoch bei der Spaltung weiter zersetzt als Alkohol und Kohlensäure, als Milchsäure, Propionsäure, Buttersäure, Humuskörper etc. etc. auftritt. Das Mengenverhältniss der Gallussäure zu dem Zucker ist noch nicht festgestellt. b) Sie ist die einzige unter den Gerbsäuren, welche Pyrogallussäure ($C_6H_6O_3$) zu liefern vermag. c) Sie fällt Leim vollständig aus der wässerigen Lösung, ist aber nicht geeignet Corium in technisch brauchbares und der Fäulniss widerstehendes Leder überzuführen.

«b) Die andere Art der Gerbsäure — sie sei physiologische Gerbsäure genannt — ist diejenige, die in den Gerbmaterialien der Rothgerber, namentlich in der Eichen-, Fichten-, Weiden-, Buchenrinde, dem Bablah, der Valonea, den Dividivischoten und dem Sumach (von Rhus typhina und Rh. coriaria) sich findet und von der pathologischen Gerbsäure dadurch sich unterscheidet, dass sie durch Gährung und durch Einwirkung verdünnter Säuren sich nicht spaltet (ein für die Gerbezwecke höchst bedeutsames Verhalten), als Zersetzungsproduct nie Gallussäure und bei der trocknen Destillation nie Pyrogallussäure, sondern stets Oxyphensäure (Brenzcatechin $C_6H_6O_2$) liefert, und endlich Corium in Leder (in technischem Sinne) überzuführen vermag.»

Ich habe Herrn Rob. Bähr aus Frankfurt a. M. zu einer neuen Untersuchung der Säuren des Sumach eingeladen und angeleitet, um zu einer Lösung der angeführten Widersprüche zu gelangen.

Die Resultate sind kurz zusammengefasst folgende:

1) Ein wässriges Extract sicilianischen Sumach's wurde mit Schwefelsäure in der Wärme behandelt, die Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt entfernt, das Filtrat concentrirt und einige Zeit sich selbst überlassen. Die Flüssigkeit war syrupartig, schmeckte süsslich und zugleich adstringirend, setzte aber nichts Krystallinisches ab. Durch Aufnehmen in Wasser, Versetzen der Lösung mit Bleizuckerlösung erfolgte ein Niederschlag, der nach dem Sammeln und Auswaschen in Wasser vertheilt, durch einen Schwefelwasserstoff-Gasstrom zersetzt wurde. Die zum Kochen erhitzte und vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingedampft bis sie ziemlich concentrirt war. Nach einigen Tagen setzte sich ein braunes Krystallconglomerat darin ab. Die Krystalle wurden in Weingeist aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht und filtrirt. Aus dem Filtrat schieden sich nach dem Eindampfen viel hellere nur blassgelbe Krystalle ab; sie zeigten alle Reactionen der Gallussäure.

Die Zusammensetzung dieses Körpers ergab.

I	II	Mittel
C = 48,23	C = 48,67	48,45
C = 3,54	C = 4,10	3,82

wenn wegen der unvollkommenen Reinheit der Krystalle die Analysen nicht mit grösserer Schärfe auf die Formel $C_7H_6O_5$ passen, so geben sie doch im Zusammenhang der Umstände vollste Gewissheit über die Identität des Körpers und der Gallussäure.

Durch Sublimation der nicht entfärbten Krystalle wurde Pyrogallussäure erhalten, wie unten näher gezeigt werden wird.

2) Weil die Ausbeute sehr gering war und es nur darauf ankam, die Bildung der Pyrogallussäure nachzuweisen, wurde eine neue Partie Sumach mit Weingeistäther ausgezogen, das Extract scharf getrocknet, mit Sand gemengt und in kleinern Portionen in einem Kohlensäurestrom der Sublimation unterworfen. Die condensirten Dämpfe bildeten lockere, weisse, spiessige und blättrige Krystalle, während an dem Retortenhalse stets eine kleine Menge bräunlichen Oels sich bildete, das beim Sammeln der Krystalle diese stellenweise ein wenig färbte. Es konnte diese unbedeutende Verunreinigung durch Fliesspapier nicht ganz entfernt werden; durch Umsublimiren würde das leicht erreichbar gewesen sein, allein dieser Weg wurde aus Besorgniss vor Verlust nicht gewählt.

Die Säure, sowohl die aus dem Extract wie die aus der Gallussäure sublimirte, verflüchtigte sich bei etwas über 200° C. (Das Brenzcatechin oder die Oxyphensäure bei 100—120° C.) Die concentrirte Lösung derselben zu Kalkmilch getröpfelt gab eine rothe, später dunkelbraune Färbung. (Brenzcatechin färbt die Kalkmilch grün.) Mit Chloralkalien wurde die grüne für das Brenzcatechin charakteristische Färbung nicht erhalten. Durch Eisenoxydulsalzlösung wurde eine schöne blaue Färbung erhalten. Eisenoxydsalzlösungen wurden schwarzblau (mit Brenzcatechin dunkelgrün); Lösung von weinsaurem Antimonoxydkali erzeugte einen deutlichen Niederschlag (Brenzcatechin liefert diesen nicht).

Die Elementaranalyse ergab:

	Gr.		Gr.		Gr.	
I) von	0,5815	Substanz	1,2355	CO_2 und	0,2897	H_2O
II) »	0,2735	»	0,581	» »	0,134	»

Es berechnet sich aus

	I	II
C =	57,93	57,91
H =	5,53	5,41
O =	36,54	36,68

Wenn die Formel $C_6H_6O_3$ verlangt C = 57,14 H = 4,76 und O = 38,0 und daher sich in obigen Analysen ein grösserer Kohlen- und Wasserstoffgehalt ergiebt, so sind diese ohne Zweifel der geringen Menge der öligen Beimischung zuzuschreiben. Da es sich nur um die Körper $C_6H_6O_3$ und $C_6H_6O_2$ (Brenzcatechin) handeln kann und die Reactionen und der Siedepunct mit der Pyrogallussäure

ganz gut stimmen, auch die Bildung der Gallussäure durch Spaltung nachgewiesen ist, fallen alle Zweifel an der Identität der sublimirten Säure mit der Pyrogallussäure dahin.

Ich bemerke hier, dass mit der generalisirenden Anschauungsweise Wagner's die Untersuchung von Hlasiwetz*) über die Gerbsäure des grünen Thees ebenfalls in Widerspruch steht. Hlasiwetz constatirt die Existenz derjenigen Gerbsäure im chinesischen Thee, welche durch Spaltung Gallussäure liefert; das wäre die s. g. pathologische, von welcher Dr. Wagner sagt, dass er gefunden habe, es sei ein Irrthum, dass sie sich im chinesischen Thee finde. By.

---

87. Ueber den Vorschlag von Just. Fuchs**) zur Bestimmung der Salpetersäure und salpetriger Säure in natürlichen Gewässern. —

Wir stellen die Mittheilung von J. Fuchs über die Ausführung seiner Methode, sammt den Erwägungen, die ihn zum Verlassen des gewöhnlichen Verfahrens bestimmten, voran; sie lautet:

«Bei Ausführung der mir von Seiten des Breslauer Gewerbevereins übertragenen Untersuchung des hiesigen Brunnenwassers hatte ich Gelegenheit, beim Behandeln des durch Eindampfen gewonnenen Gesammtrückstandes mit SO_3 wiederholt eine auffallend starke Entwicklung von untersalpetersauren Dämpfen zu beobachten, die mit den bei der Bestimmung der NO_3 durch Ueberführung in NH_3 erhaltenen meist sehr niedrigen Resultaten so wenig übereinzustimmen schienen, dass sich gegen die Anwendbarkeit der betreffenden Methode im vorliegenden Falle wenigstens gegründete Bedenken erheben mussten. Ueberdiess ergaben sowohl die nach Harcourt's, wie nach Siewert's Methode wiederholt und mit grösster Sorgfalt ausgeführten Bestimmungen meist sehr bedeutende Differenzen, während die Reduction mittelst FeCl bei der Anwesenheit meist bedeutender Mengen organischer Stoffe nicht anwendbar erschien. Da die Prüfung der betreffenden Wasser mittelst Jodkaliumstärkekleisters und SO_3 die Anwesenheit von NO_3 erkennen liess, die quantitative Bestimmung des letzteren aber mit KO, Mn_2O_7 bei Anwesenheit organischer Substanzen nicht zulässig war, so versuchte ich die Ermittlung des Gesammtgehaltes an NO_5 und NO_3 auf nachfolgend beschriebene Weise, welche sowohl sehr befriedigende Uebereinstimmung der Resultate, als auch meist bedeutend grössere Mengen dieser Säuren ergab, als bei den oben erwähnten Methoden erhalten wurden.

2 Litre KO wurden unter allmähligem Zusatz von reinem KO, Mn_2O_7 bis zur bleibenden röthlichen Färbung auf ca. 100 CC eingedampft, in einen ca. 500 CC fassenden runden, langhalsigen Kochkolben filtrirt und sammt dem Waschwasser in letzterm auf ca. 250 CC eingekocht. Um bei letzterer Operation das meist unvermeidliche Stossen zu verhindern, genügt ein kleiner Zusatz von gefälltem BaO, CO_2*) oder BaO, SO_3.

Nach dem Erkalten wurde, im Falle diess nöthig, noch übermangansaures Kali bis zur lebhaften Rothfärbung und sodann verdünnte reine SO_3 zugesetzt und bei mässiger Siedehitze langsam destillirt, während das die Destillationsproducte abführende Rohr dicht an dem Boden eines runden Kolbens ausmündet, in welchem in HO suspendirter BaO, CO_2 vorgeschlagen war. Diese Vorlage wurde durch Einstellen in kaltes HO abgekühlt und die Destillation so lange fortgesetzt, bis die Bildung dichter, weisser Nebel das Uebergehen von SO_3 erkennen liess. Vor dem Unterbrechen der Destillation muss selbstredend die Vorlage so weit zurückgezogen werden, dass die darin ausmündende Röhre das Destillat nicht mehr berührt. Letzteres (nach dem Erkalten und Absetzenlassen, welches in Folge des gebildeten BaO, SO_3 oft 6—8 Stunden dauerte) von dem unzersetzt gebliebenen BaO, CO_2 und BaO, SO_3 abfiltrirt und mit SO_3 gefällt, ergiebt die dem NO_5 und Chlorgehalt des Wassers entsprechende Menge BaO, SO_3, aus welchem sich nach Abzug der dem bereits ermittelten Chlorgehalt äquivalenten Menge desselben Salzes die gesuchte NO_5 berechnen lässt, da durch den Zusatz von KO, Mn_2O_7 ausser der Zerstörung der organischen Stoffe auch die Ueberführung der NO_3 in NO_5 bewirkt wird, so entsprach das Resultat der Gesammtmenge der beiden Säuren, wobei natürlich NO_3 als NO_5 in Rechnung kam. Da nach Wöhler beim Behandeln von NH_3 mit KO, Mn_2O_7 NO_3 gebildet wird, so könnte hiedurch die Genauigkeit der Methode beeinträchtigt werden und wurde daher, um die Grösse des Einflusses dieser Reaction festzustellen, eines der Wasser, bei welchem die qualitative Prüfung eine ziemlich starke NH_3-Reaction zeigte, in der Weise behandelt, dass das Eindampfen desselben ohne Zusatz von Chamäleon und zwar zuletzt in einem Kolben durch Kochen unter Zusatz von reiner Kalilauge bewirkt wurde. Die so von NH_3 befreite Flüssigkeit mit Chamäleon versetzt, filtrirt wie oben behandelt, ergab nur so geringe Differenzen gegen das ohne jene Vorsichtsmassregeln erhaltene Resultat, dass hieraus kein Bedenken gegen diese Methode abzuleiten sein dürfte. Um endlich Belege für die Zuverlässigkeit der beschriebenen Bestimmungsmethode zu gewinnen, wurde in einer wässrigen Lösung von reinem BaCl und reinem BaO, NO_5 der Gehalt von beiden Salzen zusammen durch Fällen einer abgemessenen Menge derselben mit SO_3 bestimmt. 100 CC der Lösung ergaben bei 3 Bestimmungen:

---

*) Ueber einige Gerbsäuren: Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 142. S. 234.

**) Fresenius Zeitschrift Chem. VI. Jahrg., 2. und 3. Heft.

*) Durch den Zusatz von gefälltem, aber nicht getrocknetem oder geglühtem BaO, CO_2 oder BaO, SO_3 wird gleichzeitig der ruhige Gang der nachfolgenden Destellationen bedingt, die ohne diesen Zusatz durch das meist unvermeidliche heftige Stossen oft unausführbar werden. Sämmtliche Destillationen bei ca. 40 Analysen wurden in einem und demselben dünnwandigen Kolben direct über der Lampe ohne jeden Unfall, Ueberspritzen oder Zurücksteigen der vorgeschlagenen Flaschen ausgeführt. Es dürfte sonach der genannte Zusatz in vielen entsprechenden Fällen zur Vermeidung des so störenden Stossens zu empfehlen sein.

1,7211 Gr. BaO, SO_3
1,7196 « « «
1,7190 « « «

Zusammen 5,1597 Gr., also Mittel 1,7199 Gr.

Nach dem Destilliren mit SO_3 in der beschriebenen Weise resultirte bei 5 Versuchen aus 100 CC:

1,7302 Gr. BaO, SO_3
1,7393 « «
1,7378 « «
1,7387 « «

Zusammen 8,6758 Gr., — Mittel 1,7352 Gr.

Differenz 0,0153 Gr. oder 1,53 % und würde, da 1 BaO, SO_3 ca. 1/3 Ct und ca. 1/2 NO_5 entspricht, die Bestimmung beider zusammen um ca. 0,65 % zu hoch ausfallen, welche Erscheinung möglicherweise darin ihre Erklärung finden dürfte, dass BaO, CO_2 in einer Lösung von BaCl und BaO und NO_5 leichter löslich ist, als in HO, worüber weitere Ermittlungen vorbehalten bleiben.

Ob nun der hier in Breslau gefundene, meist so auffallend hohe Gehalt an salpetersauren Salzen in Brunnenwassern lediglich in den allerdings abnormen örtlichen Verhältnissen zu suchen ist, oder ob hieran die betreffende Bestimmungsmethode einigen Antheil hat, wage ich nicht zu entscheiden, jedenfalls aber bestätigt sich auch hier die von Fresenius ausgesprochene Ansicht, dass die NO_5. Mengen im Brunnenwasser meist viel bedeutender sind, als man bisher annahm, und die daraus hervorgehenden Fehlerquellen beim Bestimmen der organischen Substanzen aus dem Verluste beim Glühen des Gesammtrückstandes oft sehr unterschätzt werden.«

Mein zweiter Assistent, Herr Gladisz, führte auf meine Aufforderung die nachfolgenden Versuche zur Prüfung der Fuchs'schen Methode aus.

Ein Gramm getrockneten reinen Kalisalpeters wurde in einem Liter destillirten Wassers gelöst. Davon wurden 100 CC (entsprechend 0,1 Gr. Salz) zur Untersuchung genommen und genau nach der Fuchs'schen Anweisung verfahren.

Der erhaltene BaO, SO_3 wog 0,112 Gr., das entspricht 0,052 NO_5, während erhalten werden sollte 0,053 NO_5 (98,1 %). Bei Anwendung von 300 CC der Salpeterlösung wurde erhalten 0,322 BaO, SO_3, entsprechend 0,155 NO_5, während 0,159 nach der Rechnung erhalten werden sollte (97,4 %).

Diese Ergebnisse sind ziemlich genau und insofern kann die Methode als recht brauchbar gelten. Wenn aber Fuchs ausspricht, dass die von ihm beobachteten Mengen salpetriger Dämpfe, die beim Behandeln des Eindampfungsrückstandes mit Schwefelsäure sich ergaben, mit den durch Ueberführung in NH_3 erhaltenen Mengen nicht übereinzustimmen «schienen,» so durfte man von ihm Daten zur Vergleichung beider Methoden erwarten. Da er diese zu geben unterliess, nahm Herr Gladisz 200 CC derselben Salpeterlösung, dampfte sie auf die Hälfte ein, setzte Lösung reinen Aetznatrons (das auf NO_5-Gehalt, mit negativem Resultat geprüft war) mit Zinkgranalien und blanken Eisendrehspähnen zu, leitete die beim Kochen sich bildenden Dämpfe in titrirte 1/10 Normalschwefelsäure und bestimmte das aufgefangene NH_3 durch Titriren. Es wurde erhalten 0,0331 Gr. NH_3, was 99,05 % von der nach der Rechnung zu erwartenden Menge beträgt.

Der Versuch wurde nicht wiederholt, weil eine Anzahl von mehr als 40 Brunnenwassern im Laboratorium nach der letztangegebenen Methode behandelt, bei Wiederholung der Versuche stets übereinstimmende Resultate gaben. Nur Eines muss bemerkt werden: Es ist zu empfehlen, zwischen dem Kochkolben und die die Normalsäure enthaltende Vorlegeflasche ein kleines Kölbchen mit wenig Wasser einzuschalten, diess während des Versuchs durch eine Lampe warm zu erhalten, und zuletzt alles Wasser durch Erwärmung zu verdunsten, weil es sehr leicht geschieht, dass etwas Aetznatron beim Kochen mitgerissen wird und das Resultat vergrössert.

Wenn somit beide Methoden in ihrer Genauigkeit sich gleichstehen, so möchte die der Ueberführung des NO_5 und NO_3 in NH_3 den Vorzug deshalb verdienen, weil sie viel einfacher ist. Die Fuchs'sche setzt 1) eine gesonderte Chlorbestimmung voraus, die für sehr viele Fälle gar nicht gefordert wird; 2) macht sie Ruhigstehenlassen, Sammeln des BaO, SO_3 auf dem Filter, Auswaschen, Trocknen und Wägen nöthig, während die andre Methode nur eines Titrirversuches bedarf. By.

---

88. Ueber die colorimetrische Ammoniakprobe von Chapman.*) — Das zu qualitativen Nachweisungen von Ammoniak und Ammoniumsalzen ganz unschätzbare, weil bequeme und merkwürdig scharfe Nessler'sche Reagenz ist von Chapmann zu quantitativen Ermittlungen vorgeschlagen worden. Ich liess die Zweckmässigkeit und die Genauigkeitsgränze dieser Methode durch Herrn Gladisz, zweiten Assistenten am hiesigen techn.-chem. Laboratorium prüfen. Es wurden zu diesem Ende Lösungen von schwefelsaurem Ammoniumoxyd und von Salmiak hergestellt, die im Cubikcentimeter Lösung grm. 0,0001 Ammoniak enthielten, und hievon wurden wechselnde Mengen zu 100 CC. destillirtem Wasser gesetzt. Es zeigte sich, dass noch Unterschiede von 1/5000 Grm. NH_3 allerdings unterschieden werden konnten. In so fern mag der Vorschlag in einigen Fällen von Nutzen sein. Er erscheint aber als werthlos, gerade in den Fällen, in welchen eine einfache Methode der Ammoniak- und Ammoniumsalzbestimmung sehr wünschenswerth wäre, — bei Untersuchung von Trinkwassern. Hier aber tritt störend der in der Regel vorkommende Kalkgehalt des Wassers ein. Die Trübung, welche durch das Niederfallen des Kalkes entsteht, macht die Vergleichung der Wirkungen des Nessler'schen Reagenz auf die Ammoniumverbindungen eines solchen Wassers, mit jenen die es in einer

*) Zeitschrift für Chemie. Neue Folge Bd. III. S. 670, siehe diese Zeitschrift Bd. XII S. 153.

bekannten reinen Ammoniumsalzlösung hervorbringt, ganz unmöglich. Sobald man die alkalischen Erden vorher fällen, abfiltriren und auswaschen muss, verliert die Methode begreiflich viel an Brauchbarkeit. By.

---

89. Eine in technischen Laboratorien verwendbare Bestimmungsmethode für Kali in alkalischen Lösungen wird bei der überhandnehmenden Fabrikation des Kalisalpeters aus Natronsalpeter täglich mehr Bedürfniss. Dr. C. Nöllner*) in Harburg hat für die Salpeteruntersuchung eine längst bekannte Methode**), auf der Zufliesslichkeit das Natronsalpeters beruhend, in etwas modificirter Form empfohlen. Das Verfahren ist aber weder fördernd, noch sehr genau. Plun Rett***) machte auf die Anwendung von doppelweinsaurem Natron aufmerksam. Ein Verfahren auf diesem Reagens beruhend ist bekanntlich schon von F. Mohr in seinem Handbuch der Titriranalyse mitgetheilt worden.

Es schien mir wichtig genug, die Grundlage dieser Reaction etwas genauer zu untersuchen. Die Herrn Gladisz und Balo aus Miklos, Ungarn, führten die gewünschten Versuche aus.

Das Reagens wurde gemacht aus einer bei gewöhnlicher Temperatur möglichst gesättigten Weinsäurelösung, die in zwei gleiche Theile getheilt zur Hälfte mit kohlensaurem Natron neutralisirt, dann wieder gemischt wurde.

Es wurde ferner gemacht eine Lösung von 50 Grm. reinem Kalisalpeter in 500 CC. destillirtem Wasser.

Die unten angegebenen Volumina beider Lösungen wurden gemischt, geschüttelt, etwa 24 Stunden sich überlassen, dann wurde der ausgeschiedene Weinstein auf einem Filter gesammelt, das Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand geglüht, in Salzsäure gelöst, mit Weingeist und Platinchlorid versetzt und unter den bekannten Vorsichtsmassregeln das gebildete Kaliumplatinsalz zur Bestimmung des Kalis gebraucht.

I. 10 CC. Salpeterlösung mit 20 CC. des Reagens ergab
nach Gladirz 0,024 Gr. Pt = 2,5 % des angewandten Salpeters.
nach Balo 0,023 Gr. Pt = 2,35% des angewandten Salpeters.

II. 10 CC. Salpeterlösung mit 30 CC. des Reagens ergab
nach Gladisz 0,018 Gr. Pt = 1,80% des angewandten Salpeters.
nach Balo 0,0182 Gr. Pt = 1,82% des angewandten Salpeters.

III. 10 CC. Salpeterlösung mit 50 CC. Reagenz ergab nach Gladisz 0,010 Pt = 1,1% des Salpeters.

IV. 5 CC. Salpeterlösung mit 50 CC. Reagenz ergab nach 48stündigem Stehen der Mischung von Weingeist, Chlorplatin und Chloralkalimetallisirung keinen Niederschlag.

Man sieht hieraus, dass sich die Schärfe der Reaction erhöhen lässt durch Vermehrung des doppeltweinsauren Natrons. Nicht dass es in den Mischungen mit geringerer Menge des Reagens an diesen gefehlt hätte, um allen Salpeter in Weinstein zu verwandeln. Der Grund des Verhaltens ist, dass der Weinstein in Wasser und in Natronsalpeterlösung leichter auflöslich ist, als in doppeltweinsaurem Natron. Eine bei gegebener Temperatur gesättigte Weinsteinlösung gibt, wie Herr Gladisz fand, alsbald einen Niederschlag, wenn ihr von der gesättigten Lösung des doppeltweinsauren Natron etwas zugesetzt wird.

Wenn man nach Obigem im Stande ist, das Kali so vollständig zu fällen, als es für die meisten technischen Bestimmungen nöthig erscheint, so bleibt immerhin eine Schwierigkeit, — die, in dem Weinsteinniederschlag das anhängende Natronbitartrat zu entfernen oder dessen Menge genau zu bestimmen. Welches hiezu der beste Weg sein wird, bleibt weitern Versuchen vorbehalten. By.

---

90. Ueber das angebliche Austrocknen der Luft in Räumen, die durch Centralluftheizungsapparate erwärmt werden, und über das Mass des Luftwechsels in solchen Lokalitäten. — Es kommt selten vor, dass man von sogenannten Luftheizungen sprechen hört, ohne dass man gleichzeitig den Vorwurf vernimmt, der Aufenhalt in auf diese Art gewärmten Räumen sei ungesund, weil die Luft zu trocken werde. Kann man von vorneherein diesen Tadel als in der Natur der Einrichtung nicht begründet zurückweisen und als ein Missverständniss qualifiziren, so lohnt es sich immerhin der Mühe einerseits nachzuforschen wie diese Meinung sich gebildet und verbreitet hat, und anderseits experimentell darzuthun, dass ihr eine positive Grundlage ganz fehlt. Bei der Untersuchung der Frage, welches Heizungssystem in der zu erbauenden Gebäranstalt in Zürich zu adoptiren sei, tauchten ähnliche Bedenken auf und gaben der Direction der öffentlichen Arbeiten Veranlassung, eine genaue, die immer wiederkehrenden Zweifel abschneidende Untersuchung anzuordnen, mit welcher der Unterzeichnete beauftragt wurde. Es finden sich in Zürich und in dessen Nähe mehrere ganz neue Luftheizungen nach dem System: Staib-Weibel in Genf, deren Solidität und Leistungsfähigkeit hinsichtlich des Materialverbrauchs und der gleichartigen und genüglichen Wärmevertheilung wir bei frühern Gelegenheiten für erprobt gefunden haben, und über deren Erfüllung des Nebendienstes der Ventilation, wir unten am Schluss eine Notiz bringen werden. Diese Heizungen sind im frühern Kloster Rheinau, welches zu einer Geisteskrankenbewahranstalt umgewandelt wurde, und im neuen Lesemuseum in Zürich.

Es muss voraus bemerkt werden, dass zu den Feuchtigkeitsbestimmungen die Brunner'sche (directe) Methode gewählt wurde als diejenige, die für die vorliegende Aufgabe allein hinlängliche Genauigkeit zu bieten schien. Dass bedeutende Abweichungen der berechneten Wasserdampfmengen aus den Beobachtungen am August'schen Psychrometer und der directen Bestimmungen möglich sind, ist eine bekannte Thatsache, ebenso dass diese Ab-

*) Polytechnisches Notizblatt Nr. 20 von 1867.
**) Bolley, Handbuch der chemisch-technischen Untersuchungen, 3. Aufl. S. 120.
***) Moniteur scientifique 1866, p. 236.

weichungen theils von der Variabilität der Constanten, je nachdem man in grossen oder kleinen Zimmern oder im Freien beobachtet, herrühren, theils von den Instrumenten selbst, indem die befeuchteten Thermometer verschiedener, gleichzeitig functionirender Psychrometer oft ganz verschiedenen Stand haben, ist von Regnault, Kämtz und Andern festgestellt.

Aber um die Gelegenheit zu benützen, zu Vergleichungen zwischen dem Psychrometer und den directen Bestimmungen wurde gleichzeitig das Psychrometer beobachtet. Die Uebereinstimmung der beiden Resultate war aber sehr gering.

Nach der abgekürzten August'schen Formel:

$$e = e' - 0{,}00128\ (t - t')\ b$$

worin e die gesuchte Tension des Wasserdampfes
e' die Tension des Wasserdampfes, die der Temperatur des nassen Thermometers entspricht,
t die Temperatur des trocknen Thermometers,
t' die Temperatur des feuchten Thermometers,
b der Barometerstand in MM.
0,00128 die Constante für kleinere Zimmer ist

und Umrechnung der hierdurch gefundenen Tensionen in MM., in Gewichtstheile (Grammen) nach der Guyot'schen Formel:

$$\sigma = \frac{0{,}6221 \cdot 0{,}0017 \cdot e}{1 + y\,t.}$$

worin e die Tension des Wasserdampfes der untersuchten Luft von
y = 0,003664 der Ausdehnungscoefficient für 1° C.
t = Lufttemperatur ist,

wurde σ (das Gewicht Wasserdampf in der Volumeinheit Luft) nur einmal in erträglicher Uebereinstimmung mit der directen Beobachtung gefunden, nämlich 7,07 ‰ und 7,57 ‰. Bei allen übrigen Beobachtungen ergaben sich grössere Abweichungen, so dass ich mich darauf beschränke, die zuverlässigen, directen Wägungen anzugeben.

Der Aspirator fasste bei 0° in 760 MM. 34,590 CC. feuchte Luft. Die Berechnung auf trockne Luft wurde ausgeführt nach der Formel:

$$V_o = \frac{V \cdot 273\ (B - f)}{(273 + t\ 760}$$

worin V das Volum der feuchten Luft im Aspirator,
t die Temperatur derselben,
f die Tension, dieser Temperatur entsprechend,
B der Barometerstand in Millimetern bedeutet.

Die gefundenen CC. mit 0,0012932 Gr. multiplicirt, ergaben das Gewicht in Grammen.

Es wurde beobachtet in zwei schnell nach einander vorgenommenen Versuchen I und II.

I. Luft des Saales im Museum 16,5° C.
(B = 719,5 MM, t = 14° C f = 11,908).
V_o = 31,070 CC. = 40,179 Gr. trockne Luft,
0,177 HO.
0,019 CO_2.
40,375 Gr. Luft, die analysirt wurde.

Feuchtigkeit dem Gewichte nach 4,38‰.
dem Volum nach: 7,08‰.
(1 Gr. HO bei 0° u. 760 MM. = 1243 CC. Dampf),

II. Aeussere Luft vor dem Fenster aufgefangen, Temperatur 5,5° C.
(B = 719,5 MM. t = 14° C. f = 11,908).
V_o = 31,070 CC. = 40,179 Gr. trockne Luft.
0,171 HO,
0,020 CO_2,
40,380 Gr. analysirte Luft.

Dies macht Feuchtigkeit dem Gewichte nach: 4,23‰, dem Volum nach: 6,84‰.

Es ist also im Versuch I 4,38 Gewichts- oder 7,08 Volum-Tausendel gefunden, in Versuch II 4,23 Gewichts oder 6,84 Volum-Tausendel so dass unbedingt nicht gesagt werden kann, die Zimmerluft sei trockner als die äussere.

In Rheinau wurde bei klarem Wetter und einer äussern Temperatur von 2° C. und 2°,5 C. die Luft verglichen:

III. In dem Betsaal (mit Luftheizung versehen) Temperatur = 15°,2 C.
IV. In einem Schlafzimmer (mit Luftheizung versehen) Temperatur = 14° C.
V. In einem Schlafzimmer (mit Luftheizung) Temperatur = 14°,2 C.
VI. In einem Zimmer der Beamtenwohnung (Kachelofen), Temperatur = 12°,9 C.

Die gewonnenen Werthe verhalten sich, wenn die Feuchtigkeit in VI (Zimmer mit Kachelofen) = 1 genommen wird:

In III = 1,13 (er war wenige Stunden vorher mit viel Menschen gefüllt),
» IV = 0,98
» V = 1,00.

Also auch da war kein Unterschied zu bemerken.

Das Trockenerscheinen der Luft in den Zimmern, die durch Centralluftheizungen gewärmt werden, beruht, wie wir öfter bemerkten, auf 2 ganz verschiedenen Ursachen.

1. Bleibt oft unbeachtet, dass die in das Zimmer einströmende Luft zeitweise mit einer viel höhern Temperatur ankommt, als gewöhnlich die von Zimmern mit Kachelofen ist. Die relative Feuchtigkeit ist darum gering, da die Differenz der vorhandenen Feuchtigkeit bis zu derjenigen, welche, der Temperatur entsprechend, in der Luft enthalten sein könnte, grösser ist und die Luft muss das Gefühl der Trockenheit in den Athmungswerkzeugen hervorbringen.

2. Geschieht es nicht selten, dass bei unvollkommener Regulirung der Klappen der warmen Kanäle sehr schnell sich bewegende Luftströme in die Räume geführt werden, welche Staubtheilchen aufwirbeln, die beim Einathmen der Luft einen gewissen Reiz, dem Gefühle der Trockenheit ähnlich, hervorbringen.

Beide Uebelstände können aber bei aufmerksamer Ueberwachung gänzlich beseitigt werden.

Die Leistungen der Centralluftheizungen als Ventilationsmittel sind natürlicherweise abhängig von der Construction und den Dimensionen der Kanäle für Zufuhr der frischen, warmen und Abzug der gebrauchten (gewöhnlich kalt genannten) Luft. Das was hier über solche Leistungen berichtet wird, kann darum nur für die gegebenen Einrichtungen gelten. Ich habe in Rheinau in 3 verschiedenen Abzugskanälen die Geschwindigkeiten der ausströmenden Luft mit einem Windflügel (Combes) gemessen. Für das Instrument waren durch meinen Collegen, Herrn Prof. Zeuner, die Constanten bestimmt worden, die zur Berechnung der Geschwindigkeit aus der Anzahl der Umdrehungen erforderlich sind. Die für das fragliche Instrument geltende Formel ist

$$W = 0{,}2857 + 0{,}0871 \cdot n,$$

worin n die Anzahl der Revolutionen des Flügels in der Secunde, und W die Geschwindigkeit der ausströmenden Luft in Metern bezeichnet. Die gegenüberstehende Tabelle gibt die Einzelnheiten der Messungen und der daraus berechneten Resultate an.

Man hat nach Mittheilungen, die in dem Werke von C. Degen («über den Bau der Krankenhäuser mit besonderer Berücksichtigung der Ventilation und Heizung», München, 1862) gemacht sind, z. B. in Berlin in der Charité 40—45 Cubikmeter Raum für den Kranken. Es könnten demnach oder sollten höchstens in den Räumen A der Tabelle 11, in B 10, in C 2—3 Betten untergebracht werden.

Für den einzelnen Kranken, d. h. das einzelne Bett sollen, wie ich aus der gleichen Quelle entnehme, in jeder Stunde 100 Cubikmeter*) Luft zugeführt werden. Nach dieser Forderung, deren Berechtigung nach physiologischen Erwägungen vollkommen zugegeben werden mag, die aber gewiss technisch enorm hoch gespannt ist, könnten im Raume A nur 3—4, in B 1—2, in C 2—3 Betten aufgestellt werden.

Ich fühle nicht Beruf, die Abwägung der mit einer solch rapiden Ventilation verbundenen Nachtheile gegen die davon erwarteten Vortheile vorzunehmen. Dass aber das unbehagliche Gefühl starken, unaufhörlichen Luftzuges in einer Zelle, z. B. von 45 Kubikmeter Inhalt, durch welche stündlich 100 Cubikmeter Luft hindurchlaufen, eintreten werde, scheint mir kaum zweifelhaft.

Ergibt sich aus allen 9 Versuchen der Tabelle, dass die natürliche Ventilation, die sich mit der Centralluftheizung verbinden lässt, ziemlich kräftig ist, und dass sie stark gesteigert werden kann durch Erweitern des Canals (siehe C, Bemerkungen), so wird dennoch ein Effect wie der geforderte von 100 C.M. pro Stunde in der Regel nicht anders als durch starke mechanische Hülfsmittel — sog. Pulsationsapparate — erreichbar sein. In dem Versuche C erscheinen die geforderten Leistungen erreicht. Derselbe kann zwar nicht als der Ausdruck der normalen Verhältnisse angesehen werden, weil die Klappen der andern mit dem Hauptkanal verbundenen Zimmer geschlossen waren. Immerhin beweist er, dass man zeitweise ein einzelnes Zimmer durch diess Mittel sehr stark ventiliren kann.

By.

*) Nach französischen Aerzten nach Pettenkofer nur 60 Cubikmeter.

Nummer des Versuchs	Zimmerzahl und Grösse.	Querschnitts-dimensionen der Kanäle.	Temperatur der ausströmenden Luft (C). (Aeuss. Temp. 2—3° C).	Umdrehungen des Flügels pr. Minute.	Umdrehungen des Flügels pr. Secunde.	Berechnete Geschwindigkeit der Luft (W).	Cubikinhalt der ausströmenden Luft bei der beobachteten Temp. u. 730 mm Barometerstand: in Cub^m pr. Sec.	in Cub' pr. Sec.	in Cub^m im Mittel	in Cub' im Mittel im Mittel	Gewicht der ausströmenden Luft: in Kilom. pr. Sec.	in Kilom. pr. Sec. Mittelw.	in Kilom. pr. Min. Mittelw.	Volumen der Luftred. auf 0° u. 760 mm Barometerstand: in Cub^m pr. Sec.	in Cub' pr. Sec.	in Cub^m pr. Std.	in Cub' pr. Std.	Gänzliche Lufterneuerung erfolgt in Stunden.	Bemerkungen.
1	3 Zimmer	40cm×28cm		438	7,3000	0,9218	0,10324	3,8237			0,12280							1,29 =	Die Messungen wurden bei der Ausmündung des Kanals auf dem Estrich vorgenommen.
A 2	v. zusamm.	=	12°	472	7,8666	0,9712	0,10877	4,0286	0,10627	3,9362	0,12940	0,12640	7,5840	0,00774	3,6201	351,86	13,032	1 Stunde	
3	16,834' Cub.	0,1120 □m		460	7,6666	0,9538	0,10682	3,9564			0,12510							16 Min.	
4	3 Zimmer	34cm×19cm		400	6,6666	0,8666	0,05598	2,0734			0,06568							2,18 =	Die Messungen wurden bei der Ausmündung des Kanals auf dem Estrich vorgenommen.
B 5	v. zusamm.	=	16°	420	7,0000	0,8957	0,05786	2,1430	0,05676	2,1024	0,06789	0,06660	3,9960	0,05150	1,9074	185,4	6,866	2 Stund.	
6	14,967' Cub.	0,0646 □m		405	6,7500	0,8739	0,05645	2,0909			0,06624							11 Min.	
7	1 Zimmer	27cm×24cm		684	11,4000	0,2791	0,08288	3,0698			0,09861							0,49 =	Das ziemlich dichte Gitter, das vor dem Kanal angebracht ist, wurde weggenommen und dadurch der Zug wesentlich vermehrt. Die Messungen geschahen von unten im Zimmer.
C 8	v. 3950' Cub.	=	12°	648	10,8000	0,2268	0,07919	2,9443	0,08074	2,9907	0,09458	0,00607	5,7642	0,07429	2,7514	267,44	9,905	29,4 Min.	
9	= 106m Cub.	0,0648 □m		652	10,8666	0,2326	0,07987	2,9582			0,09503								

Fabrication chemischer Producte.

Ueber die Darstellung der Stearinsäure wurde in neuester Zeit Folgendes publicirt:

Apparat zur Schwefelsäure-Fabrication, construirt von Léon Droux. Mit Abbildung auf Tab. V. — Bei der Stearinsäure-Fabrication werden jetzt drei verschiedene Methoden befolgt, nämlich:

1) die Verseifung der Fettkörper mit 13 bis 14 Proc. Kalk, bei welcher sich in Wasser unlösliche Seifen — stearinsaurer, oleinsaurer und margarinsaurer Kalk — bilden, während das freigewordene Glycerin im Wasser sich löst;

2) die Behandlung der Rohfette mit Schwefelsäure und darnach folgende Destillation. Die neutralen Pflanzen- und Thierfette werden durch concentrirte Schwefelsäure verseift; letztere verbindet sich mit dem Glycerin; dieses bleibt in verkohltem Zustande in den sauren Fetten suspendirt und macht deshalb eine zweite Operation, die Destillation, erforderlich. Die Schwefelsäure-Glycerin-Verbindung bleibt als theerige Masse im Destillirgefässe zurück, während die sauren Fette in den Condensationsapparat übergehen;

3) die Zersetzung der Fettkörper durch gleichzeitige Einwirkung von Wasser, höhere Temperatur und Druck. Dieses Verfahren wird als »Wasserverseifung« bezeichnet.

Bei Anwendung des erstgedachten Verfahrens erhält man die besten Producte; dieselben sind weiss, geruchlos, trocken anzufühlen; indessen ist die Methode, in Folge des zur Zersetzung der Kalkseife und zu ihrer Umwandlung in freie Fettsäuren und schwefelsauren Kalk erforderlichen Aufwandes an Schwefelsäure, kostspielig. — Das zweite Verfahren gibt gleichfalls weisse Producte; doch sind dieselben weicher und schmelzen bei niedriger Temperatur; überdiess entwickeln die nach dieser Methode fabricirten Kerzen beim Brennen einen empyreumatischen, nicht angenehmen Geruch. Indessen ist das Verfahren billig, da man bei Anwendung desselben eine grosse Menge Stearin erhält, wogegen freilich die gewonnene Oelsäure von geringerem Werthe ist, als das durch die Kalk-Verseifungsmethode erhaltene. — Der dritte Process vereinigt die Vortheile des ersten und zweiten Verfahrens, ohne die Nachtheile des letzteren; er ist billig, liefert ein weisses Stearin und gleichzeitig eine Oelsäure von guter Qualität; doch ist seine Anwendung mit einer Schwierigkeit verbunden, welche darin besteht, dass zur Behandlung der Fettkörper ein Gefäss erforderlich ist, welches hinlängliche Festigkeit besitzt, um einem inneren Drucke von etwa 210 Pfund pr. Quadratzoll zuverlässig widerstehen zu können.

Derartige Gefässe zur Aufnahme der unter einem so hohen Drucke zu behandelnden Fettkörper können aus Eisenblech nicht construirt werden, da dieses von den Fettsäuren sehr bald angegriffen wird; desshalb wurden sie aus Kupfer angefertigt, welches wiederum einem stärkeren Drucke nicht so gut Widerstand zu leisten vermag als Eisen, namentlich bei der hohen Temperatur, welche zum Gelingen des Processes erforderlich ist. Aus diesem Grunde muss ein zu dem in Rede stehenden Zwecke bestimmtes Gefäss aus Kupfer bedeutende Wandstärke besitzen, wodurch es einerseits vertheuert, während es andererseits in Folge dieser grösseren Wandstärke durch die unmittelbare Einwirkung des freien Feuers leichter beschädigt wird. Zur Beseitigung dieser Uebelstände hat der Ingenieur Léon Droux sich einen von ihm erfundenen Apparat patentiren lassen, welcher bereits in mehreren grossen Fabriken eingeführt wurde und von dem ein Exemplar erster Grösse in Klasse 51 der französischen Abtheilung im Industriepalaste in Paris ausgestellt war.

Dieser auf Taf. V abgebildete Apparat besteht in einem grossen cylindrischen Kupfergefässe von A, A, von 2 Fuss Durchmesser, in welches die zu verseifenden Fette durch den mit Absperrhahn a versehenen Trichter eingefüllt werden. Dieser Kupfercylinder hat $^3/_5$ Zoll Wandstärke und vermag ungefährdet einen inneren Druck von 15 Kilogramm per Quadratcentimeter oder etwa 213 Pfd. (engl.) per Quadratzoll zu ertragen; auf den grösseren Theil seiner Länge wird er von einem äusseren, aus Eisenblech angefertigten Cylinder B, B umgeben, welcher 0,63 Zoll Wandstärke hat und einem gleichen Drucke, wie der Kupfercylinder, zu widerstehen im Stande ist. Der untere Theil dieses eisernen Cylinders, welcher Wasser enthält, steht in einem Ofen, so dass er als Wasserbad für das Kupfergefäss und gleichzeitig als Dampfkessel zur Erzeugung des für die Zersetzung der Fette nöthigen Dampfes dient. Bei der Gleichheit des im Kupfer- und im Eisengefässe stattfindenden Druckes ist letzteres einer Spannung und dadurch bedingten Verletzung nicht unterworfen; dagegen ist diess bei dem obern Theile des Kupfercylinders der Fall und unserer Ansicht nach würde Herr Droux seinem Apparate eine nicht unwichtige Verbesserung hinzufügen, wenn er auch diesen oberen Theil des inneren Gefässes mit dem eisernen Mantel umgeben wollte, was leicht ausführbar wäre.

Der im Cylinder B, B erzeugte Dampf wird durch das Röhrensystem r, v, p in den inneren Cylinder geleitet und tritt durch das Ende p dieses Systemes auf dem Boden desselben ein.

Nachdem das Sieden sechs Stunden ununterbrochen angedauert hat und während dieser Zeit die Zersetzung der Fette durch das gleichzeitige Einwirken des Wassers, der Hitze und des Druckes vollständig vor sich gegangen ist, wird der Hahn r′ geschlossen, wodurch der Dampf vom Boden des Kupfergefässes abgesperrt wird und der Hahn r geöffnet, so dass Dampf auf die Oberfläche der der Behandlung unterworfenen Fettsubstanzen strömt. Beide Hähne sind durch Zahnradsegmente und Trieb in der Weise mit einander verbunden, dass der eine von ihnen sich stets schliesst, sobald der andere geöffnet ist, somit also die Communication zwischen dem Innern des Kupfercylinders und dem äusseren Gefässe oder Mantel niemals vollständig unterbrochen ist. Zur Entleerung des Kupfergefässes A braucht man nur, wenn der Hahn r′ geschlossen und r geöffnet ist, den Hahn v′ zu öffnen, worauf die Flüssigkeiten in Folge des auf ihre Oberfläche

wirkenden Dampfdruckes durch das Rohr p, v ausgetrieben werden.

Der kleinere, gleichfalls aus Eisen angefertigte Cylinder C, welcher mit dem Cylinder B in Verbindung steht, wird ebenfalls mit Wasser gefüllt erhalten und dient zur Aufnahme des Speisewassers, als Vorwärmer. Er ist mit einem Sicherheitsventile S versehen; ein zweites Sicherheitsventil S' ist an dem grösseren Cylinder B angebracht. Diese Ventile sowohl, als der Wasserstandszeiger, sind nur der Einwirkung des Dampfes unterworfen und kommen mit den Fetten gar nicht in Berührung.

(Ingeneering nach Dingler's p. Journ.)

Ueber de Milly's neue Verbesserung in der Stearinkerzen-Fabrication. — Balard berichtet an die Société d'Encouragement pour l'industrie nationale nach dem polytechnischen Journal über einen Besuch, den er in der de Milly'schen Fabrik machte. Der Eingang dieses Berichtes enthält nur Thatsachen, die wir s. Z. 1863 in dem Berichte von Stass über die Fettwaaren der Londoner Ausstellung von 1862 in der Hauptsache unsern Lesern vorgelegt haben. Das Nachfolgende ergänzt jenen Bericht. Balard sagt:

In de Milly's Fabrik, die ich kürzlich besuchte, wird der auf 120° C. erhitzte Talg bei seinem Ausfliessen aus dem Erhitzungsapparate mit 6 Proc. seines Gewichtes an concentrirter Schwefelsäure versetzt, indem beide Körper in einem gusseisernen Rührfasse möglichst innig mit einander vermischt werden. Nachdem die Reaction eingetreten ist, wird sie nach Verlauf von zwei bis drei Minuten plötzlich unterbrochen, indem man das Gemisch in eine grosse, mit kochendheissem Wasser gefüllte Kufe fliessen lässt, wo sich das unveränderte Glycerin abscheidet, während die Fettsäuren in sehr dunkel gefärbtem Zustande an die Oberfläche des Wassers treten. Die Substanz, welche die Fettsäuren färbt, ist nun aber in Wasser vollständig löslich und somit lassen sich die Fettsäuren durch zuerst kaltes, dann warmes Auspressen vollkommen weiss und zum Vergiessen zu Kerzen fertig extrahiren. Die ganze Operation beansprucht nicht mehr als eine Stunde Zeit. Es ist indessen vorzuziehen, nachdem man durch das Auspressen eine schon feste aber noch unreine Fettsäure erhalten hat, dieselbe nochmals umzuschmelzen und zu dickeren Broden zu vergiessen, welche beim letzten Auspressen auch dickere, den durch die Kalkverseifung erzielten ähnliche und zur Fabrication von Luxuskerzen geeignete Kuchen von gereinigter Säure geben. 100 Theile Talg geben nach diesem Verfahren 52 Theile Fettsäuren, welche bei 54° C. schmelzen.

Offenbar muss sich bei dieser Methode eine gewisse Menge starrer Fettsäure in dem flüssigen, gefärbten Theile concentriren und in diesem öligen Magma zurückbleiben, wie der kystallisirbare Zucker in der Melasse. Desshalb unterwirft de Milly diesen Rückstand der Destillation und gewinnt so aus demselben neben der destillirten Oelsäure 9 bis 10 Proc. starrer Fettsäuren.

Mittelst dieser Methode, welche die Vorzüge der Kalkverseifung mit denen der Destillation verbindet, kann man also mindestens vier Fünftheile des Maximalertrages an Fettsäuren erhalten, die sich zur Fabrication von Luxuskerzen eignen, und ein Fünftel, welches zu Kerzen von geringerer Qualität tauglich ist, aus den Abgängen durch Destillation gewinnen.

Neuere Studien über den Chlorkalk.

J. Kolb in Amiens berichtet (Comptes rendus, ein Auszug aus Dingler's polytechn. Journal,) Folgendes:

Die wirkliche Constitution des flüssigen Chlorkalks hat Balard ganz richtig als die folgende angegeben: $2\,CaO, Cl = CaO, ClO + CaCl$.

Denn haben wir reinen Chlorkalk, so erhalten wir durch Untersuchung seiner verdünnten Lösung vollkommen übereinstimmende Resultate mit der der concentrirten Lösung. Ist der Chlorkalk bloss eine Verbindung von Kalk und Chlor $(CaO)\,Cl$, und nimmt man anstatt einer verdünnten eine gesättigte Lösung, so muss diese Uebereinstimmung stets stattfinden. Ist dagegen der Chlorkalk ein Gemenge von unterchlorigsaurem Kalk und Chlorcalcium, so muss sich das Wasser mit jedem dieser beiden Bestandtheile für sich sättigen, und da beide einen verschiedenen Grad von Löslichkeit besitzen, so müssen die durch jede der beiden Methoden der Analyse aufgefundenen Chlormengen von einander abweichen. Diess ist auch wirklich der Fall; die gesättigte Flüssigkeit enthält einen bedeutenden Ueberschuss von Chlorcalcium.

Wenn die Zusammensetzung des flüssigen Chlorkalks durch die Formel $CaO, ClO + CaCl$ ausgedrückt werden muss, so darf man daraus nicht sogleich folgern, dass diess bezüglich des trockenen Chlorkalk gleichfalls gilt. Es ist sehr möglich, dass letzterer eine Verbindung von Kalk und Chlor ist, welche sich erst in Berührung mit Wasser spaltet. Dieser Vorgang hat in der Chemie viele seines Gleichen und wir werden später sehen, dass die so verschiedene Einwirkung der Kohlensäure auf den trockenen und auf den flüssigen Chlorkalk diese letztere Annahme zu bestätigen scheint.

Das Chlor hat, wie bereits bemerkt, auf trokenen Chlorkalk bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung; anders aber verhält es sich mit dem flüssigen Chlorkalk. Bei diesem findet nachstehende Reaction statt:

$$(CaO, ClO + CaCl) + 2\,Cl = 2\,CaCl + 2\,ClO.$$

Die frei gewordene Unterchlorigsäure bleibt in der Flüssigkeit gelöst zurück.

Durch Einwirkung der Wärme wird der trockene Chlorkalk in Chlorsäuresalz umgewandelt, entsprechend der bekannten Gleichung:

$$6\,CaO, Cl = 5\,CaCl + CaO, ClO^5.$$

Diese Reaction erfordert nicht nur Wärme zu ihrem Zustandekommen, sondern in ihrem Gefolge entwickelt sich auch Wärme und daraus wird erklärlich, wesshalb sich die Umwandlung von einem Molecül zum andern durch die ganze Masse des Chlorkalks hindurch fortpflanzt. Der trockene Chlorkalk wird bei seiner Umwandlung zu

Chlorsäuresalz teigartig; er gibt Wasser ab, wahrscheinlich entsprechend der Gleichung:

$$6\,CaO.\,HO,\,Cl = CaO,\,ClO^5 + 5\,CaCl.\,HO + HO.$$

Der flüssige Chlorkalk wird durch die Wärme weit weniger leicht zersetzt; oft kann man ihn mehrere Stunden lang kochen, ohne dass er sich verändert.

Die Belichtung durch die Sonnenstrahlen ist von nur geringer Einwirkung auf trockenen Chlorkalk; der flüssige hingegen wird in chlorigsauren Kalk umgeändert, wahrscheinlich dem Ausdrucke entsprechend:

$$2\,(CaO,\,ClO + CaCl) = CaO,\,ClO^3 + 3\,CaCl.$$

Demnach ist es möglich, dass die Belichtung beim Bleichen der Gewebe auf letztere eine ganz besondere Einwirkung ausübt.

Der allgemeinen Annahme nach wirken selbst die schwächsten Säuren so auf den Chlorkalk, dass sie Chlor daraus frei machen.

Haben wir also $2\,CO^2 + CaO,\,ClO + CaCl$, so wird nach dieser Annahme:

$$CO^2 + CaO.\,ClO = ClO + CaO,\,CO^2.$$

$$CO^2 + CaCl + ClO + CaO,\,CO^2 = 2\,CaO,\,CO^2 + 2\,Cl.$$

Mit dieser Erklärung wird die Stabilität des Chlorcalciums vollständig preisgegeben und angenommen, dass dasselbe durch ClO zersetzt wird zu CaO und Cl.

Um das Irrige dieser Hypothese zu zeigen, braucht man nur nachzuweisen, dass $CaCl$ und ClO neben einander bestehen können, ohne auf einander zu reagiren.

Einen ersten Beweis hierfür liefert das Verfahren von Williamson zur Darstellung von ClO, welches auf die nachstehende Gleichung basirt ist:

$$CaO,\,CO^2 + 2\,Cl + Aq = CO^2 + CaCl + ClO = Aq.$$

Die von mir beobachtete Reaction zwischen flüssigem Chlorkalk und Chlor liefert dafür einen zweiten Beweis:

$$CaO,\,ClO + CaCl + 2\,Cl + Aq = 2\,CaCl + 2\,ClO + Aq.$$

Die Einwirkung der Säuren auf Clorkalk habe ich eingehend studirt; ich fasse die Resultate meiner Untersuchungen in folgenden Sätzen zusammen:

1) alle Säuren verdrängen im flüssigen Chlorkalk die Unterchlorigsäure;

2) damit hört ihre Wirkung auf, wenn nicht die frei gewordene Unterchlorigsäure mit Chlorwasserstoffsäure oder einer oxydirbaren Säure in Berührung kommt;

3) trifft die frei gewordene Unterchlorigsäure mit Chlorwasserstoffsäure oder einer oxidirbaren Säure zusammen, so erfolgt Entwickelung von Chlor;

4) in keinem Falle übt die Unterchlorigsäure eine Wirkung auf das Chlorcalcium aus.

Vollständig ausgetrocknete Kohlensäure und vollkommen trockener Chlorkalk geben:

$$2\,(CaO,\,Cl) + 2\,CO^2 = 2\,CaO,\,CO^2 + 2\,Cl.$$

An freier, also mehr oder weniger feuchter Luft verhält sich aber der trockene Chlorkalk wie der flüssige Chlorkalk und entwickelt nur Unterchlorigsäure:

$$(CaO,CO^2 + CaCl) + 2CO^2 = CO^2 + CaCl + CaO,CO^2 + ClO.$$

Die oxydirbaren Salze oxydiren auf Kosten des Chorkalks, indem sie ihn zu Chlorcalcium umwandeln. Zum Beispiel:

$$CaS + 2\,(CaO,\,ClO + CaCl) = CaO,\,SO^3 + 4\,CaCl.$$

Gespinnste und Gewebe können mit Chlorkalk in Folge einer analogen Reaction ohne Beihülfe von Säure gebleicht werden. Der Chlorkalk oxydirt die harzige Substanz und wandelt sich zu Chlorcalcium um. Die Operation gelingt in geschlossenen luftfreien Gefässen vollkommen, ohne dass eine Gasentwickelung stattfindet.

In einer späteren Mittheilung werde ich die Resultate meiner Untersuchungen über die Einwirkungen des für sich oder mit Säuren angewendeten Chlorkalks auf die Gespinnste und Gewebe veröffentlichen.

Ueber die unterchlorigsauren Salze und die als Bleichmittel angewendeten Chlorüre hat ferner A. Riche eine der französischen Akademie mitgetheilte Untersuchung angestellt, deren Ergebnisse sich in Dingler's polyt. Journal übersetzt finden. Sie sind folgende:

Im Jahre 1835 hat Balard in einer ausgezeichneten Arbeit nachgewiesen, dass die durch Einwirkung des Chlors auf Kali-, Natron- und Kalklösungen dargestellten bleichenden Verbindungen die Eigenschaften der Unterchlorigsäuresalze besitzen, weshalb er sie als Verbindungen gleicher Aequivalente von Unterchlorigsäuresalz mit Chlorid derselben Basis betrachtet. Andere Chemiker sehen sie als Oxychlorüre, als Verbindungen von Wasserstoffsuperoxyd mit Alkalichloriden an etc.

Anfangs des letzten Sommers beschloss ich, vergleichende Untersuchungen über die Einwirkung der Sonnenstrahlen auf die direct dargestellten Unterchlorigsäuresalze und auf die als Bleichmittel angewendeten Chlorüre anzustellen und ich bemerke sogleich, dass ich mit beiden dieselben Resultate erhielt, dass demnach die von Balard aufgestellte Theorie auch in diesem Falle sich als richtig bewährt hat.

Die Lösungen der in Rede stehenden Verbindungen wurden in Kölbchen mit flachem Boden, von 150 Cubikcentimeter Inhalt, den Sonnenstrahlen ausgesetzt. In jeden Kolben wurden nur 130 K. C. Flüssigkeit gebracht, so dass letztere mit dem Pfropfen nicht in Berührung kam; das sich entwickelnde Gas wurde mittelst eines gekrümmten Glasrohres, welches bis in den oberen Theil einer mit Wasser gefüllten Glasglocke hinaufreichte, in letzterer aufgefangen und jeden zweiten oder dritten Tag gemessen, nachdem das vorhandene Chlor durch eine Kalilösung absorbirt worden war, so dass man nur mit dem frei gewordenen Sauerstoff zu thun hatte.

Der folgende Versuch währte vom 26. August bis zum 23. September. Die Unterchlorigsäure wurde dargestellt, indem man das Product der Einwirkung von trockenem Chlorglas auf gelbes, in einem Kältegemische stehendes Quecksilberoxyd, in kaltem Wasser sammelte. Von dieser Säure wurde eine constante Menge genommen und, in einem Kältegemische stehend, mit wandelbaren Mengen Kali von bekanntem Titre versetzt, so dass die Unterchlorigsäure in verschiedenen Graden gesättigt wurde.

	Sauerstoffgas.
1) Säure in solcher Menge, dass das Kali zur Hälfte gesättigt wurde, entwickelte . .	374,0 K. C.
2) Säure in solcher Menge, dass das Kali zu drei Viertel gesättigt wurde, entwickelte	334,0 K. C.
3) Säure in solcher Menge, dass das Kali gänzlich gesättigt wurde, entwickelte . .	294,5 K. C.
4) Säure in solcher Menge, dass das Kali zu einem Viertel übersättigt wurde, entwickelte	280,0 K. C.

Da sich gegen diese Versuche einwenden liess, dass die der Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzten Lösungen keineswegs gleiche Dichtigkeit hatten, so stellte ich eine zweite Reihe von Versuchen an, bei welchen die Menge des Kalis constant, die der Unterchlorigsäure aber wandelbar war. Uebrigens wurde, wie bei der vorhergehenden Versuchsreihe, mit Wasser so verdünnt, dass zu allen Versuchen ein gleiches Flüssigkeitsvolumen verwendet wurde. So stellte ich in dem hier vorliegenden Falle 240 K. C. dar mit 120 K. C. Unterchlorigsäure- und 50 K. C. Kalilösung (d. i. mit den zur Bereitung von neutralem Salze erforderlichen Mengen), nebst destillirtem Wasser. Zur Darstellung des sauren Salzes nahm ich 50 K. C. Kalilösung und 180 K. C. Unterchlorigsäure, und für das basische Salz 50 K. C. Kalilösung und nur 60 K. C. Säure.

	Sauerstoff.
130 K. C. der basischen Verbindung entwickelten	251,5 K. C.
130 » » neutralen » »	304,0 »
130 » » sauren » »	355,0 »

Demnach ist in dem ersten Falle, wo die Menge der Unterchlorigsäure ein Drittel von der im letzten Falle angewendeten beträgt, das Volum des entwickelten Sauerstoffes viel grösser als das Drittel von 355, und das Gleiche ist bezüglich der zweiten Verbindung gegenüber der dritten der Fall.

Daraus schliesse ich, dass bei den Unterchlorigsäuresalzen eine um so grössere Sauerstoffmenge entbunden wird, je basischer die Verbindung ist.

Die als Bleichmittel angewendeten Chlorüre verhalten sich ebenso.

Zur Darstellung dieser Salze wurde dieselbe Kalilösung wie bei den vorhergehenden Versuchen angewendet und mit der zur Erzeugung eines neutralen Bleichsalzes hinreichenden Quantität Chlor, in Form eines Gasstromes, behandelt. Gleiche Mengen dieser Kalilösung wurden mit solchen Gewichtsmengen von Chlor behandelt, dass dadurch Chlorüre von verschiedenen, aber bekannten Sättigungsgraden entstanden, und diese wurden dann auf gleiche Volumina verdünnt. Die Resultate waren die im Nachstehenden angegebenen:

	Sauerstoff.
Die zur Hälfte mit Chlor gesättigte Verbindung entwickelte	135,0 K. C.
Die zu drei Vierteln mit Chlor gesättigte Verbindung entwickelte.	141,0 K. C.
Die neutrale mit Chlor gesättigte Verbindung entwickelte	139,0 K. C.
Die übersättigte mit Chlor gesättigte Verbindung entwickelte	104,0 K. C.

Die erste dieser Flüssigkeiten enthielt die aus nur 4,105 Grm. Mangansuperoxyd entwickelte Chlormenge; das in der vierten vorhandene Chlor dagegen entsprach einer Bestimmung von 12,15 Grm.

Demnach verhalten sich die bleichenden Chlorüre wie die Unterchlorigsäuresalze: je basischer sie sind, eine desto grössere Sauerstoffmenge entwickeln sie.

Um das Chlor in diesen Flüssigkeiten bestimmen zu können, ohne die Bestimmung des Sauerstoffs zu behindern, stellte ich neben den zu letzterem Zwecke dienenden Apparaten die entsprechende Anzahl von Flaschen auf, welche dieselben Flüssigkeiten enthielten, und prüfte deren Inhalt auf seinen Chlorgehalt in dem Zeitpunkt, wo der Sauerstoff bestimmt wurde.

Am ersten Tage, zur Zeit der Darstellung der Unterchlorigsäuresalze, bot die chlorometrische Probe etwas Besonderes nicht dar, d. h. die Arsenigsäure war vor dem Eintritte der Entfärbung des Indigo's vollständig oxydirt.

An den folgenden Tagen hingegen brachte ein Tropfen der chlorhaltigen Flüssigkeit, ja selbst ein Viertelstropfen derselben, die Entfärbung des Indigo's hervor.

Demnach untersuchte ich die Arsenigsäure in der Flüssigkeit und fand, dsss dieselbe nicht im Geringsten oxydirt worden war, wie diess bei Anwendung einer Lösung von Chlorigsäure der Fall sein würde.

Ueberdiess färbt sich die Flüssigkeit, wenn sie mit einer Säure versetzt wird, stark gelb und verbreitet einen Geruch nach Chlorigsäure, welcher von dem der andern Sauerstoffverbindungen des Chlors ganz verschieden ist.

Die unmittelbar dargestellten Unterchlorigsäuresalze zersetzen sich folglich in derselben Weise wie die bleichenden Chlorüre, und zwar nicht zu Chlor und Sauerstoff, von dem ein Theil frei wird und der andere Chlorsäure bildet, sondern zu einem die Eigenschaften der Chlorigsäure zeigenden Körper.

Der käufliche Chlorkalk ergab mir ganz dieselben Resultate.

Am 27. August stellte ich 130 K. C. einer Lösung von aus dem Handel bezogenen Chlorkalke, von welcher 1,7 K. C. zur Oxydation von 10 K. C. Normal-Arsenigsäure erforderlich waren, in die Sonne. Am Abend des folgenden Tages hatten sich 30 K. C. Sauerstoff entwickelt, und schon ein halber Tropfen der Flüssigkeit entfärbte die 10 K. C. der gefärbten Arsenigsäure. Am 5. September hatten sich 77,5 K. C. Sauerstoff gesammelt und anstatt eines halben Tropfens waren für den gedachten Zweck zwei bis drei Tropfen der Lösung nöthig. Am 16. September hatten sich 94,5 K. C. Sauerstoff entwickelt; eine weitere Entwickelung von diesem Gase war nicht zu bemerken und die Entfärbungsfähigkeit war fast gleich Null geworden.

Wie ich aus dem (vorstehenden) Aufsatze von Kolb ersehe, hat dieser Chemiker durch seine wichtigen Untersuchungen nachgewiesen, dass Chlorkalk, der Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt, chlorigsauren Kalk gibt. Diess veranlasste mich, die vorstehenden Beobachtungen schon jetzt mitzutheilen; meine Untersuchungen über die im Handel vorkommende Javellische Lauge, über die Darstellung der Chlorigsäure und über die Erzeugung des

Ozons und seiner Verbindungen sind noch nicht abgeschlossen.

Bobierre ist durch obige Mittheilungen zu nachfolgenden Bemerkungen veranlasst:

Was zunächst den trockenen Chlorkalk anbetrifft, mit dessen Darstellung ich mich besonders im Jahre 1845 beschäftigte, so finde ich in meinem Laboratorium-Buch folgende Thatsachen verzeichnet:

1) Es ist nicht gleichgültig, wie Kolb meint, ob man über Chlorkalk im Maximum der Sättigung, d. h. von 123 bis 125 Chlorimetergraden, überflüssiges Chlor leitet. Ich beobachtete, wie viele andere Fabrikanten, dass in Folge der Einwirkung von überschüssigem Chlor der Gehalt des Productes vermindert und dass diese Veränderung des Bleichpräparates durch eine geringe Temperaturerhöhung begünstigt wird.

2) Bei der Darstellung von trockenem Chlorkalk ist eine geringe Temperaturerhöhung, durch welche die Entstehung von chlorsaurem Kalk und Chlorcalcium erleichtert wird, wohl zu vermeiden; bei einer während der Absorption des Chlors stattfindenden Temperaturerhöhung wird ein beträchtlicher Antheil vom Hydratwasser des Kalkes verdrängt, und nach Berzelius' Angabe muss man es vermeiden, dass die Temperatur 18° C. erreicht. Um die Temperatur zu vermindern, hatte ich mir kreisförmige Apparate construirt, in denen die absorbirende Substanz durch vier, aus verbleietem Eisen angefertigte und rechtwinklig sich kreuzende Rechen zertheilt und am Zusammenballen zu dickeren Massen verhindert war. Mittelst dieser Einrichtung habe ich jedoch die erwarteten Resultate nicht erzielt, dagegen erhielt ich bei Beobachtung der einfachen Vorsichtsmassregeln, das Kalkhydrat nur in dünnen Schichten anzuwenden, einen Chlorkalk von der gewünschten Qualität.

3) Bei einer grossen Anzahl chlorimetrischer Prüfungen, welche ich mehrere Jahre hindurch auszuführen hatte, überzeugte ich mich, dass Chlorkalk, dessen Gehalt mehr als ungefähr 110 Chlorimetergrade beträgt, bei Berührung im Wasser im Probirmöser Erscheinungen darbietet, welche durch einen besonderen chemischen Vorgang verursacht werden müssen. In diesem Falle nimmt nämlich die Masse, wenn nicht zu viel Wasser zugegen ist, eine teigartige Consistenz an und erhitzt sich. Ich würde glauben, dass, wie Kolb meint, die blosse Verbindung des Chlors mit dem Kalkhydrate beim Contacte mit Wasser sich spalte. Wenn indessen, wie dieser Chemiker behauptet, das Glied CaO, HO der Zusammensetzung

$$2(CaO, HO, Cl) + CaO, HO,$$

welche er dem Chlorkalk von 123 Chlorimetergraden vindicirt, nicht entzogen werden kann, wie lässt sich dann die Verdrängung eines bedeutenden Antheils HO des Hydrats erklären, falls bei der Fabrication der Chlorstrom in Gegenwart dieses Hydrats fortdauert. Hinsichtlich dieses Punktes würde weitere Aufklärung wünschenswerth sein.

4) Bei meinen chlorimetrischen Proben arbeitete ich vor einem Fenster, welches Vormittags von den Sonnenstrahlen reichlich getroffen wurde, und beobachtete häufig, dass in meinen graduirten Gefässen sich viele Blasen von Sauerstoffgas entwickelten. Ebenso bemerkte ich bald, dass ich bei Wiederholung der Titrirungen mit Chlorkalklösungen, welche belichtet wurden, Zahlen erhielt, welche offenbar falsch waren. Ich führe hier einige derartige Resultate vom December 1845 an:

Am 2. December wurde der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt ein 1 Liter Chlorkalklösung von Titre . . . . . 109°

Am 3. December Vormittags, bei der Temperatur von + 12° C., zeigte die Lösung nach der Belichtung . . . . . 208°

Am 4. December Vormittags, bei der Temperatur von + 10° C., zeigte die Lösung nach der Belichtung . . . . . 400°

Am 5. December Vormittags, bei der Temperatur von + 9,5° C., zeigte die Lösung nach der Belichtung . . . . . 998°

Am 6. December Vormittags, bei der Temperatur von + 9,5° C., zeigte die Lösung nach der Belichtung . . . . . 1000°

Am 7. December wurde eine der Flaschen, mit einer Chlorkalklösung von 111° angefüllt, an das belichtete Fenster gestellt; am 8. Dec. war der Titre der Lösung auf 293° gestiegen und der charakteristische Geruch der Substanz zeigte sich bedeutend verändert. Ich glaube wohl kaum die Bemerkung hinzufügen zu müssen, dass die Differenzen im Titre mit einer beträchtlichen Sauerstoffentwickelung zusammenfielen.

Um die Erscheinungen zu ermitteln, welche die der Einwirkung des Sonnenlichts entzogene chlorhaltige Flüssigkeit zeigt, füllte ich zwei Flaschen mit Chlorkalklösung von 100°, stellte die eine derselben am 10. December 1845 in die Nähe des Fensters und schloss die andere in eine aus Weissblech bestehende Büchse ein. Am 12. zeigte die belichtete Flüssigkeit beim Probiren mit Gay-Lussac's Arsenigsäurelösung 101°, die der Einwirkung des Lichtes entzogene dagegen ihren ursprünglichen Gehalt von 100°. Als ich die letztere der Einwirkung des zerstreuten Lichtes aussetzte, stieg ihr Titre sehr langsam; allein ich beobachtete, dass, wenn man, nach der Entfernung des schwefelsauren Indigo's, einen neuen Antheil dieses Reagens zusetzt, die Flüssigkeit sich im gegeben Falle wieder blau färbt; überdiess war der Geruch dieser Flüssigkeit, gleich dem der belichteten Lösung, von dem einer normalen Chlorkalklösung sehr verschieden.

Ferner setzte ich trockenen Chlorkalk einerseits der Einwirkung des Sonnenlichtes, andererseits der der Luft aus und machte, im Widerspruch mit Kolb's Annahme, die Beobachtung, dass das Präparat in Folge der Belichtung sich veränderte, zwar langsam, aber doch in solchem Grade, dass es einen zu hohen Titre zeigt. Die in Folge der Einwirkung feuchter und kohlensäurereicher Luft auftretende Veränderung ist complicirter und ich bemerkte, dass pulverförmiger Chlorkalk von 100°, vier Tage lang

der Luft ausgesetzt, feucht wurde und nur noch 90° zeigte, wogegen er, mit einer dünnen Schicht Kalkhydrat bedeckt, die sich nach und nach in kohlensauren Kalk umwandelte, im Verlauf derselben Zeit nichts verlor.

Als ich im Begriffe war, die Resultate dieser Beobachtungen der Oeffentlichkeit zu übergeben, kam mir der erste Bend der Chimie élémentaire von Dupasquier in die Hände; aus diesem Buche ersah ich, dass Vautier bereits im Sommer 1840 in der Fabrik von Estienne und Jalabert in Lyon dieselben Thatsachen beobachtet hatte wie ich; ich ersah ferner, dass Vautier diese Beobachtungen dem wissenschaftlichen Congresse bei dessen im Jahre 1844 zu Lyon abgehaltenen Sitzung mitgetheilt hatte; ich erfuhr endlich, dass Caron, Bleicher zu Beauvais, Gay-Lussac von analogen Beobachtungen Mittheilung gemacht und der berühmte Chemiker diese Erscheinungen als eine Fehlerquelle bei Anwendung seines chlorimetrischen Verfahrens erklärt hat. Nach Gay-Lussac's Ansicht »würde sich das unterchlorigsaure Alkali in Folge der Einwirkung der Sonnenstrahlen in Unterchlorsäuresalz (ClO^4) verwandeln, welches durch den Sauerstoff seiner Säure auf Farbstoffe zu reagiren vermag, auf die Arsenigsäure hingegen einen oxydirenden Einfluss nicht ausübt.«

Wie es nun auch mit dieser Umwandlung beschaffen sein mag, sei es, dass Chlor zu Chlorigsäure wird oder dass, wie Gay-Lussac annahm, Unterchlorsäure entsteht, so wurde die Hauptsache, nämlich die Bildung einer zwar den Indigo entfärbenden, auf die Arsenigsäure jedoch nicht oxydirend wirkenden Sauerstoff-Verbindung im Jahre 1841 in Lyon und Beauvais von Vautier und Caron, im Jahre 1845 in Nantes von mir und im Jahre 1855 in Paris von Fordos und Gélis nachgewiesen.

Endlich fügt Scheurer-Kestner seine Beobachtungen hinzu:

Der Zweck derselben war eine genauere Bestimmung der während der Einwirkung des Chlors auf das Kalkhydrat in der Masse eintretenden Temperaturerhöhung, sowie des Einflusses dieser Temperaturerhöhung auf den chlorimetrischen Gehalt des erzielten Productes. Er sagt:

Zu diesem Behufe liess ich mir einen quadratischen Kasten von 50 Centimeter Seite und 10 Centimeter Höhe construiren, welcher oben und an einer seiner Seiten offen und an einer der geschlossenen Seitenwände mit 8 Oeffnungen zur Aufnahme von Thermometern versehen war. Die angewandten 8 Thermometer waren Maximumthermometer nach dem Walferdin'schen System.

Die Kasten wurden sorgfältig mit Kalkhydrat gefüllt, dessen Wassergehalt vorher bestimmt worden war. Dann wurden die Thermometer so in die erwähnten Oeffnungen eingesetzt, dass die Kugel eines jeden derselben in einer andern Schicht des Kalkhydrats sich befand, dass sie demnach die im Verlauf der der Operation in jeder Schicht erreichte Maximaltemperatur angaben.

Der in dieser Weise vorgerichtete Kasten wurde in eine Chlorkalkkammer eingesetzt, so dass er rings von Kalkhydrat umgeben war. Die Hydratschicht, welche er enthielt, befand sich daher in den Umständen, welche bei dem ewöhnlichen Verfahren der Chlorkalkfabrication obwalten.

Nach Beendigung der Operation ward der Kasten aus der Chlorkammer entfernt; sein Inhalt wurde sehr genau in acht horizontale, der Stellung der Thermometerkugeln entsprechende Schichten getheilt; letztere wurden einzeln auf ihren chlorimetrischen Gehalt geprüft und die von den Thermometern angegebene Maximaltemperatur einer jeden Schicht notirt.

Die erhaltenen Resultate sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

Nummer des Versuches.	Datum des Versuches.	Dicke der ganzen Schicht.	1. Schicht.		2. Schicht.		3. Schicht.		4. Schicht		5. Schicht.		6. Schicht.		7. Schicht.		8. Schicht.	
			Maximaltemperatur.	Chlorimetergrade.	Maximaltemperatur.	Chlorimetergrade.	Maximaltemperatur.	Chlorimetergrade.	Maximaltemperatur.	Chlorimetergrade.	Maximaltemperatur.	Chlorimetergrade.	Maximaltemperatur.	Chlorimetergrade.	Maximaltemperatur.	Chlorimetergrade.	Maximaltemperatur.	Chlorimetergrade.
	1865.	Millimet.																
Nr. 1. Oberfläche etwas feucht	18. Sept.	70	49,5°	108	50,0°	114	?	114	52,0°	116	53,0°	118	?	110	39,0°	0		
Nr. 2. Ebenso	22. «	60	24,0	104	24,0	105	24,5°	114	24,5	116	53,2	116	53,2°	118				
Nr. 3. Oberfläche trocken	26. «	100	55,0	114			55,2	116			49,6	118			44,0	120	41,0°	0
Nr. 4. Ebenso	30. «	100	30,0	118			30,0	120			45,0	125			50,0	126	39,0	0
Nr. 5. Ebenso	7. Oct.	100	49,0	112	50,2	116	52,0	120			40,0	45	?	0	41,5	0	37,5	0

Bemerkung. Bei den beiden ersten Versuchen enthielt das Kalkhydrat überschüssiges Wasser; zu den drei letzten Versuchen war Kalkmonohydrat verwendet worden.

Die höchste Temperatur, welche die Masse — und zwar bei dem Versuche Nr. 3 — erreichte, betrug 55,2°. Ungeachtet dieser beträchtlichen Temperaturerhöhung war das erhaltene Product doch von sehr guter Qualität, denn der chlorimetrische Gehalt der Schicht, welche diesem hohen Temperaturgrade ausgesetzt gewesen war, betrug 116°. Es ist mir nicht klar, wesshalb bei manchen Versuchen die höchste Temperatur sich in den oberen Schichten erzeugt, während bei anderen Versuchen die umgekehrte Erscheinung stattfindet und die unteren Schichten sich am stärksten erhitzen.

Bei allen Versuchen wurde das Chlorgas bei seinem Eintritte in den Apparat so abgekühlt, dass seine Tempepatur nur um wenige Grade höher war, als die der umgebenden Atmosphäre.

Die beobachtete Temperaturerhöhung ist Folge der Verbindung des Chlors mit dem Kalkhydrat; sie steht zu der Zuströmungsgeschwindigkeit des Gases in geradem Verhältnisse. Leitet man Chlor in eine Flasche, deren Boden mit einer Schicht Kalkhydrat bedeckt ist, so dass das Gas in grossem Ueberschusse zuströmt, so erhitzt sich das Hydrat rasch auf 80°, ja selbst auf 90° C.; aber das auf diese Weise erhaltene Product ist bereits in einem Zustande beginnender Zersetzung begriffen, da es die mit Indigo geläuterte Arsenigsäurelösung grün färbt und sie entfärbt, bevor die Arsenigsäure vollständig oxydirt worden ist.

Diese Versuche bewiesen demnach, dass die Temperatur, wenn auch eine zu starke Wärmeentwickelung vermieden werden muss und desshalb das Gas nur mit mässiger Geschwindigkeit zuströmen darf, doch ohne Nachtheil bis auf etwa 55° C. steigen kann. Es ergiebt sich aus der vorstehenden Tabelle sogar, dass der höchste Chlorgehalt nur in den am heissesten gewordenen Schichten erreicht worden ist, so dass allem Anscheine nach die Absorption des Chlors durch eine gewisse Temperaturerhöhung befördert wird.

Andererseits wird der chlorimetrische Gehalt des Productes durch überschüssig zuströmendes Chlor herabgedrückt, sobald er sein Maximum erreicht hat, selbst wenn eine zu hohe Steigerung der Temperatur nicht stattfindet. Diess ergiebt sich aus den Versuchsresultaten unzweideutig. Die oberen Schichten des Productes, welche mit dem Gase in unmittelbarer Berührung waren und somit die chlorreichsten gewesen sein müssten, zeigten constant einen geringeren Chlorgehalt als die unmittelbar unter ihnen befindlichen Schichten. Der Chlorkalk der oberen Schichten entfärbt den Indigo wie ein theilweise zersetztes Präparat, und zur genauen Bestimmung seines Gehaltes muss man so lange von neuem Indigolösung hinzufügen, bis die Entfärbung bleibend wird. Gewöhnlich wird die Indigolösung, wenn der Chlorkalk jene Eigenschaft zeigt, erst grün, bevor sie sich entfärbt, was nicht stattfindet, wenn man mit Chlorkalk von guter Qualität zu thun hat. In jenem Falle beobachtet man auch blosse Entfärbung, während die vom Probiren eines Chlorkalks von gewöhnlicher Qualität herrührende Flüssigkeit gelb wird, sobald die Oxydation der Arsenigsäure beendigt ist.

Die vorstehenden Versuche wurden, wie schon bemerkt, mit Kalkhydrat ausgeführt, dessen Wassergehalt vorher bestimmt worden war; das zu den ersten beiden Versuchen — deren Product an der Oberfläche ein wenig feucht war — benutzte Hydrat enthielt einen geringen Wasserüberschuss, wohingegen ich zu den drei übrigen Versuchen Kalkmonohydrat verwendete. Dadurch wird die Beobachtung Bobierre's bestätigt, dass während der Absorption des Chlors eine beträchtliche Menge des Hydratwassers verdrängt wird; indessen findet eine solche Verdrängung nur dann statt, wenn das Hydrat zu stark gewässert ist.

Bei weiteren Untersuchungen über den chlorimetrischen Gehalt der verschiedenen Schichten des unter den angegebenen Verhältnissen dargestellten Chlorkalks zeigte die obere Schicht stets einen geringeren Gehalt als die unmittelbar unter ihr liegenden Schichten.

Bei sieben verschiedenen, zu diesem Zwecke angestellten Versuchen erhielt ich folgende Resultate:

Nummer und Datum des Versuches.				Chlorimetrischer Gehalt der	
				1. Schicht.	2. Schicht.
Nr. 1.	1865	5.	August . . .	108	118
Nr. 2.	«	7.	« . . .	110	122
Nr. 3.	«	8.	« . . .	118	122
Nr. 4.	«	9.	« . . .	120	123
Nr. 5.	«	10.	« . . .	114	122
Nr. 6.	«	11.	« . . .	113	124
Nr. 7.	«	12.	« . . .	110	124

Offenbar kann dieser geringere Gehalt der oberen Schichten theilweise von dem bei der Darstellung des Hydrats der unteren Schichten angewendeten Wasserüberschusse herrühren; indessen ist die Gehaltsminderung oft zu bedeutend, um dieser Ursache allein zugeschrieben werden zu können.

Ueber die Wiedergewinnung des Manganoxyds (Mangansuperoxyd) aus den Rückständen der Chlorfabrication.*) Von Walter Weldon. — Die sämmtlichen bisher angewendeten Methoden zur Wiedergewinnung des Manganoxyds aus den von der Chlorfabrication herrührenden Rückständen werden auf dem trockenen Wege ausgeführt und erfordern, neben bedeutendem Zeitaufwand, nicht nur wenigstens eine mehr oder weniger unangenehme und kostspielige Ofenoperation, sondern machen auch mehrfach wiederholte Transporte aus einem Gefässe in das andere und von einer Localität

*) Die Regeneration des Braunsteins, die, wie sie bisher versucht wurde, zu den interessantesten chemischen Processen gehört, wird an praktischem Interesse viel verlieren, sobald die in Dieuze eingeführte Methode der gleichzeitigen Verarbeitung von Soda- und Chlorkalkrückständen behufs der Schwefelregeneration allgemeiner werden wird, was sie zu werden verspricht. Wir werden, sobald zu den Berichten über diese Methode, die bis jetzt von Rosenstiehl, Scheurer-Kestner und Lothian Bell geliefert wurden, noch derjenige von Em. Kopp (der den ersten Anstoss zu dem Verfahren gab), der zu erwarten ist, gekommen sein wird, über die Sache referiren.

D. Red.

in die andere nöthig, bei denen natürlich stets ein mehr oder weniger bedeutender Materialverlust unvermeidlich ist. Der im Nachstehenden beschriebene Process hingegen wird auf dem nassen Wege ausgeführt und beansprucht, selbst wenn die Fabrication im grossartigen Massstabe betrieben wird, weniger als eine Stunde Zeit. Ueberdiess werden sämmtliche zu diesem Verfahren erforderlichen Operationen in demselben Gefässe vorgenommen, in welchem das durch dasselbe regenerirte Oxyd später wieder mit Salzsäure behandelt wird, und aus diesem Gefässe oder dieser Retorte wird das Manganoxyd nie herausgenommen, so dass jeder Verlust durch Transport gänzlich vermieden wird. Da nun andere Verlustquellen nicht ins Spiel kommen, so braucht eine Charge, sobald sie einmal in die Retorte eingetragen ist, bei Anwendung dieses Verfahrens nicht allein nicht wieder erneuert, sondern es braucht sogar kein neues Quantum Manganoxyd zugesetzt zu werden, während aus dieser Beschickung, die demnach stets eine und dieselbe bleibt, alle paar Stunden auf unbegrenzte Zeit hin 1 Aeq. Chlor entwickelt werden kann.

Den Ausgangspunkt eines jeden Verfahrens zur Wiedergewinnung des zur Chlorfabrication angewendeten Manganoxydes bildet selbstverständlich der Rückstand, welcher nach der Entwickelung des Chlors aus Salzsäure mittels des Mangansuperoxyds in den Entwickelungs- oder Destillirgefässen verbleibt. Dieser Rückstand enthält, wenn natürliches Superoxyd (Braunstein) angewendet wurde, neben einer der aufgelösten Mangansuperoxydmenge äquivalenten Quantität Manganchlorür eine beträchtliche Menge freier Säure, sowie Eisenchlorür und andere Chlorirverbindungen, da im Braunstein stets grössere oder geringere Mengen von fremdartigen Beimengungen vorkommen.

Wird aber das künstliche, auf die sogleich näher zu erörternde Weise dargestellte Mangansuperoxyd verarbeitet, so enthalten jene flüssigen Rückstände fast gar nichts anderes als Manganchlorür, und das neue Verfahren besteht einfach darin, dass zunächst 1 Aeq. Kalk zugesetzt wird, ohne dass man den Rückstand aus der Retorte herausnimmt, worauf dann in das aus Manganoxydul und Chlorcalcium bestehende Gemisch atmosphärische Luft eingepresst wird. Dadurch wird das weisse Oxydulhydrat rasch auf eine sehr dunkel gefärbte höhere Oxydationsstufe gebracht. Nachdem sich dieses Oxyd abgesetzt hat, wird die über ihm stehende Chlorcalciumlösung zum grössten Theile abgezogen, und jenes ist dann zur ferneren Behandlung mit Salzsäure behufs der Chlorentwickelung bereit. Bei dieser bildet sich wieder genau eben so viel Manganchlorür, als vorher in Oxyd umgewandelt wurde. Diese Reihe von einfachen Operationen wird nun auf gleiche Weise wiederholt, und damit wird beliebig lange fortgefahren. Auf diese Art wird das Mangan in einem und demselben Gefässe einem beständigen Kreislaufe regelmässig wiederkehrender Umwandlungen unterworfen, insofern es zunächst aus Chlorür in Oxydul, aus Oxydul in ein höheres Oxyd, welches bei der Behandlung mit Salzsäure Chlor abzugeben vermag, nnd dann wieder in Chlorür umgewandelt wird, und so fort.

Was nun die Haltigkeit des durch das beschriebene Verfahren erzeugten Oxydes betrifft, so lässt sich eigentlich nur die Entstehung der Verbindung Mn_2O_3 (des Manganoxyds oder Sesquioxyds) erwarten; allein es entsteht in der That eine sauerstoffreichere Verbindung. Die gedachte Verbindung Mn_2O_3 lässt sich in der Praxis — wenigstens vom Standpunkte des Chlorfabrikanten aus — als eine Menge oder als eine Verbindung von 1 Aeq. = 55,5 Proc. Superoxyd (MnO_2) mit 1 Aeq. oder etwa 45,5 Proc. Oxydul (MnO) betrachten. Das durch den angegebenen Process erhaltene Oxyd enthält dagegen meistens gegen 70 Proc. Superoxyd, also eine Quantität von dieser Oxydationsstufe, welche einer Verbindung von 3 Aeq. Superoxyd mit 2 Aeq. Oxydul entspricht.

Die sauerstoffreichsten natürlichen Manganoxyde (Braunsteine), welche den Chlorfabrikanten gewöhnlich zu Gebote stehen, enthalten ungefähr 70 Proc. Superoxyd; für die Praxis, wenigstens für die Chlorfabrikation, ist jedoch ein natürliches Oxyd, beziehungsweise Superoxyd, von weit geringerem Werthe als ein künstlich dargestelltes, bedeutend weniger Sauerstoff enthaltendes Oxyd. Der Grund davon ist der, dass ein dichtes, hartes, wasserfreies, natürliches Manganoxyd mit einem grossen Ueberschusse von Säure digerirt werden muss, um Chlor zu geben, so dass die Rückstände eine bedeutende Menge freier Säure enthalten, welche für die Praxis verloren ist, während ein frisch gefälltes künstliches Oxydhydrat, beziehungsweise Superoxydhydrat, da es in äusserst fein zertheiltem Zustande in der Retorte vorhanden ist, zu seiner Auflösung nur eines einzigen Säureäquivalentes bedarf, so dass ein durchaus keine freie Säure enthaltender Rückstand resultirt. Bei Anwendung eines 70 Proc. Superoxyd enthaltenden Braunsteins ist es nur selten möglich, mehr als ein Sechstel des Chlorgehaltes der angewendeten Salzsäure im freien Zustand zu erhalten, wogegen ein künstlich dargestelltes Oxyd von weniger als 60 Proc. Gehalt ein volles Drittel des in der benutzten Salzsäure enthaltenen Chlors gibt, zwar mit weit geringerem Aufwande an Zeit, Arbeit und Brennmaterial, als das natürliche Oxyd bedarf, um die halbe Menge Chlor zu liefern.

Somit wird dem Fabrikanten bei Anwendung des im Vorstehenden beschriebenen Verfahrens nicht allein die Ausgabe für den zur Fällung des Mangenoxyduls nöthigen Kalk und für die zur Höheroxydation des Manganoxyduls erforderliche Arbeit vollständig ersetzt, sondern er erspart auch jedes sechste oder siebente Pfund seiner Producte (Chlorkalk etc.), dessen Werth er bisher für den Ankauf von Braunstein zu verwenden hatte; überdiess — und dieser Punkt ist von nicht geringer Bedeutung — ermöglicht ihm das Verfahren die Erzeugung einer doppelten Quantität jener Producte aus einer gegebenen Quantität Salzsäure.

Die ausserordentliche Einfachheit dieses Prozesses sichert demselben einen unbedingten Vorzug gegenüber anderen, zu gleichem Zwecke vorgeschlagenen, mehr oder weniger complicirten und in Folge dessen nicht ohne grössere oder geringere Schwierigkeiten ausführbaren

Methoden, welche überdiess die Anwendung von mehr oder weniger kostspieligen Apparaten erfordern. Jedenfalls dürfte dieses Verfahren hiernach eine bedeutende Zukunft haben. *) (Polyt. Journal).

Farben und Färberei.

Ueber das Dinitronaphtol, einen neuen Naphtalinfarbstoff, berichtet Brimmeyr in Dingler's polyt. Journal:

Die farbigen Reactionen, welche das Naphtalin und verschiedene davon abgeleitete Verbindungen unter dem Einflusse gewisser Agentien darbieten, haben schon viele Versuche veranlasst aus denselben für die Technik verwerthbare Farbstoffe herzustellen. Sie sind aber zum grössten Theile wieder in Vergessenheit gerathen oder haben nur dazu gedient, das rein wissenschaftliche Material zur Kenntniss der Naphtalinderivate zu bereichern.

Seitdem die Anilinfarben einen so glänzenden Standpunkt in der Industrie eingenommen haben, kann einstweilen wohl von aller Bedeutung der Naphtalinfarben abgesehen werden, besonders hinsichtlich dessen, was bis auf die letzte Zeit bezüglich rother, violetter, blauer Derivate gethan und geschrieben wurde. Es bleiben also nur die gelben übrig, die aber dann noch besondere Vorzüge hinsichtlich Schönheit, Dauerhaftigkeit und Billigkeit haben müssen, wenn sie den zahlreichen, bis jetzt bekannten gelben Pigmenten den Markt streitig machen sollen.

Es ist klar, dass man vorzugsweise dem aus dem Nitronaphtalin hergeleiteten Naphtylamin Aufmerksamkeit schenkte, in der Hoffnung, dass Oxydationsmittel analoge Reactionen wie bei dem Anilin hervorrufen würden. Wenn auch bis jetzt das Studium dieses interessanten Körpers von keinem praktischen Erfolge gekrönt war, so steht doch zu erwarten, dass mit der Zeit, wenn neue Entdeckungen den Zusammenhang der Naphtalingruppe mit der Phenylgruppe in ein helleres Licht gesetzt haben werden, auch für die Technik werthvolle Resultate zu Tage treten: Es sei hier nur an die Bereitung von Benzoesäure aus dem Naphtalin von Gebrüder Depouilly erinnert.

Obgleich Piria (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LXXVIII S. 31) schon im Jahre 1850 durch Zersetzung der Naphtylaminsalze mittelst Eisenchlorid, Goldchlorid und Silbernitrat einen violetten Farbstoff erhalten hatte, den er »Naphtameïn« nannte, so rührten doch die zuverlässigsten Versuche erst von Perkin und Church her, welche im Jahre 1856 die Einwirkung des salpetrigsauren Kalis auf die Naphtylaminsalze studirten, das Resultat ihrer Versuche aber im Jahre 1864 einer neuen, eingehenden Prüfung unterwarfen. Sie erhielten (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. CXXIX S. 104) durch Einwirkung von 1 Aeq. salpetrigsaurem Kali auf 2 Aeq. chlorwasserstoffsaures Naphtylamin in Gegenwart von 1 Aeq. Kalihydrat ein Product von bemerkenswerther Schönheit, welches in orangerothen Nadeln krystallisirte und dem sie den Azodinaphtyldiamin $C^{14}H^{15}N^3$ beiegten. Dasselbe ist unlöslich in kaltem Wasser, aber löslicher in Alkohol, in Aether und in Benzol. Die meisten Säuren führen die Farbe des in Lösung befindlichen Körpers in ein reiches und tiefes Violett über; Alkalien und selbst Wasser stellen die ursprüngliche orangerothe Farbe wieder her.

Chapman (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. CXL S. 326) studirte die Einwirkung gleicher Aequivalente von chlorwasserstoffsaurem Naphtylamin und salpetrigsaurem Kali, aber ohne befriedigendes Resultat, da die von ihm erhaltenen Substanzen keine reine, definirte Verbindung gewesen zu sein scheinen.

Dr. C. A. Martius (Monatsbericht der königlichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin vom 8. August 1867) gelang es durch Einwirkung gleicher Aequivalente obiger Körper in verdünnter saurer Lösung und nachherige Behandlung mit Salpetersäure einen gelben Farbstoff in grosser Menge zu erhalten, der jetzt fabrikmässig dargestellt wird und in der Wolle- und Seidenfärberei Anwendung findet.

Dieser Körper, welchen Martius »Dinitronaphtol« nennt, wird bereitet, indem man zu einer sauren verdünnten Lösung von chlorwasserstoffsaurem Naphtylamin so lange eine verdünnte Lösung von salpetrigsaurem Kali setzt, bis eine Probe auf Zusatz von Alkalien einen kirschrothen Niederschlag (von Diazoamidonaphtol) erzeugt. Durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Naphtylamin entsteht chlorwasserstoffsaures Diazonaphtol, das sich beim Erhitzen in wässeriger Lösung in Stickstoff und Naphtol spaltet. Sobald die Umwandlung des Naphtylamins in Diazonaphtol $C^{20}H^6N^2$ vollständig eingetreten ist, setzt man die nöthige Menge Salpetersäure zu der Lösung und erwärmt darauf allmählich zum Kochen. Das Naphtol $C^{20}H^8O^2$ wird durch die Salpetersäure sofort in die Dinitroverbindung übergeführt. Schon bei 50° C. beginnt unter Trübung der Flüssigkeit eine heftige Gasentwickelung und allmählich scheiden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit Massen feiner gelber Krystalle ab, die sich schaumartig zusammenballen. Das auf diese Weise gewonnene Dinitronaphtol $C^{20}H^6(NO^4)^2O^2$ ist häufig frei von fremdartigen Beimischungen, daher ein einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol genügt, um es vollständig rein zu erhalten. In den meisten Fällen jedoch thut man besser, das Dinitronaphtol durch Auflösen in Ammoniak und wiederholtes Umkrysallisiren des Ammoniaksalzes zu reinigen.

Das Dinitronaphtol ist beinahe unlöslich in kochendem Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Es ist eine starke Säure und treibt aus den Carbonaten die Kohlensäure mit Leichtigkeit aus; seine Salze lassen sich durch Sättigen der Säure mit den betreffenden Basen oder deren Carbonaten, sowie durch doppelte Zersetzung

---

*) Anm. d. Red. Eingehender dürfte das Verfahren jedenfalls beschrieben sein; ehe das hinsichtlich des Apparates und der Ausbeute geschehen ist, darf Vorsicht gegen allzu grosse Erwartungen empfohlen werden.

darstellen; sie besitzen eine orange- bis mennigrothe Farbe, sind löslich in Wasser und theilweise auch in Alkohol. Das Ammoniumsalz dient, wie schon erwähnt, zur Reinigung der rohen Säure. Zu diesem Zwecke wird diese in verdünntem Ammoniak gelöst, und die heiss filtrirte Lösung durch eine concentrirte Salmiaklösung gefällt. Man erhält das Ammoniaksalz in Form eines schönen orangefarbenen Niederschlags. Beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser schiesst es in dünnen nadelförmigen Krystallen an, welche 1 Aeq. Krystallwasser enthalten, das sie erst bei 110° vollständig verlieren.

Martius hat auch die Alkali- und Erdsalze und das Silbersalz, sowie den Aethyläther, dargestellt und beschrieben.

Nach des Entdeckers Angabe ist das Dinitronaphtol einer der schönsten und zugleich echtesten gelben Farbstoffe; es färbt Wolle und Seide ohne Hülfe einer Beize in allen Schattirungen vom hellen Citronengelb bis tiefen Goldgelb.

Die Herren Roberts, Dale und Comp. in Manchester, in deren Fabrik Martius Gelegenheit hatte, das Dinitronaphtol zuerst im Grossen zu bereiten und in deren Händen gegenwärtig die Patente für diesen Farbstoff in England und Frankreich sind, sowie die Herren F. Bayer und Comp. in Barmen stellen das Dinitronaphtol nach der von ihm beschriebenen Methode jetzt fabrikmässig dar.

Der Farbstoff findet eine nicht unbedeutende Verwendung in der Wollenfärberei, sowie bei Wollen- und Teppichdruck; die darin erzeugten Farben zeichnen sich durch eine sehr brillante goldgelbe Nuance aus, abweichend von der Pikrinsäure, welche immer mehr grünlich gelbe Nuancen liefert.

Die Färbekraft des Dinitronaphtols ist ausserordentlich bedeutend; man kann mit einem Kilogramm trockenen Natron- oder Kalksalzes, in welcher Form die Farbe gegenwärtig hauptsächlich in den Handel gebracht wird, gegen 200 Kilogramm Wolle noch in schönem Gelb ausfärben.

Das Dinitronaphtol ist isomer mit einer Nitrosäure, welche in unreinem Zustande schon vor längerer Zeit durch die Herren Müller und Comp. in Basel versuchsweise als gelber Farbstoff in den Handel gebracht wurde und deren Darstellung in England durch E. Newton, in Frankreich durch Knab patentirt wurde. Nach den Patenten erhält man diese Säure, indem man Naphtalin einige Zeit in der Wärme mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht, die mit ihrem doppelten Gewicht Wasser verdünnt ist, behandelt, und die von der Mutterlauge getrennte Krystallmasse mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit kocht, wonach aus der gelben filtrirten ammoniakalischen Lösung durch Säuren ein gelber Farbstoff niederfällt. Die Menge der hierbei gebildeten Säure ist jedoch eine verhältnissmässig sehr geringe, etwa 3 Proc. vom angewandten Naphtalin, während der grösste Theil des Naphtalins unzersetzt bleibt oder in Nitronaphtalin übergeführt wird.

Wenn die Reaction bei der Darstellung des Dinitronaphtols so glatt verläuft, wie es der Verfasser angiebt, so wäre für die Anwendung des Naphtalins in der Färberei und Druckerei ein bedeutender Schritt gethan, indem die grosse Ausbeute des Productes die Kosten der Darstellung des Naphtylamins wohl mehr als aufwiegt, da letztere nach den bekannten Methoden von Béchamp, Böttger ect. keine Schwierigkeiten mehr darbietet. Es gebührt dann C. A. Martius unstreitig das Verdienst, zuerst aus der Naphtalingruppe einen brauchbaren Farbstoff dargestellt zu haben, welcher neben den prachtvollen Derivaten der Phenylgruppe seine Stelle behaupten kann.

Das Dinitronaphtol ist dadurch merkwürdig, dass es durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure eine mit Alizarin ($C^{20}H^{6}O^{6}$) isomere Verbindung liefert, die aber weiter kein technisches Interesse darbietet.

Neues über Anilinschwarz. — Der Moniteur scientifique bringt zwei Mittheilungen über das Anilinschwarz, die von der deutschen Industrie-Zeitung im Auszug wie folgt gegeben werden:

1) Einen schwarzen Anilinstoff stellt J. Th. Coupier (französisches Patent vom 17. September 1867) auf folgende Weise dar. Ein Gemisch von 175 Theilen Nitrobenzin, 175 Theilen Anilin, 200 Theilen käuflicher Salzsäure, 16 Theilen Eisenfeil- oder Drehspänen und 2 Theilen fein zertheiltem Kupfer wird in einem emaillirten eisernen Destillationsgefäss 6 bis 8 Stunden lang auf 160 bis 200° C. erhitzt. Die Operation ist beendet, wenn eine Probe nach dem Erkalten sich in zähe Fäden ausziehen lässt. Der neue Farbstoff ist in Säuren, Alkohol und Holzgeist löslich; beim Gebrauch zum Färben wird er in Schwefelsäure gelöst und so in das Bad gebracht. Will man ein reines Schwarz haben, so nimmt man das gefärbte Zeug oder Garn durch ein Bad, das ein Alkali oder unterschwefligsaures Natron enthält; unterlässt man diess, so erhält man ein Schwarz von bläulicher oder violetter Nuance.

(Wir bemerken zu der Coupier'schen Vorschrift, dass wiederholte Versuche, im technischen Laboratorium des schweiz. Polytechnikums vorgenommen, stets nur ein Schwarzviolett: ein Schwarz mit unangenehmem violettem Stich ergaben. Der Verlauf der Reaction zeigt, dass ein Roth, dann ein Violett dem Schwarz voraus erzeugt werden. By.)

2) Persoz jun. in Paris liess sich folgendes Verfahren für Frankreich patentiren. Die Wolle oder Seide wird zunächst eine Stunde lang bei Siedehitze in einem Bad gebeizt, das pro Liter Wasser 5 Grm. doppeltchromsaures Kali, 3 Grm. Kupfervitriol und 2 Grm. Schwefelsäure enthält. Nach diesem ersten Bade wird die Wolle sorgfältig gewaschen und dann durch eine Lösung von oxalsaurem Anilin genommen, die 1—2° Bé. stark ist. Hier färbt sich die Wolle etc. sofort schwarz; ist die gewünschte Nüance erreicht, so bringt man sie in ein mit Schwefelsäure angesäuertes Bad von Weinstein und wäscht sie darauf. Enthalten die Stoffe oder Garne vegetabilische Pflanzenstoffe, so wendet man statt des ersten Bades ein solches von chromsaurem Bleioxyd an und verfährt nun

weiter wie angegeben. Zur Erzeugung des chromsauren Bleioxyds auf den Stoffen nimmt man dieselben am Besten durch ein Bad von salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd, alsdann durch ein solches von schwefelsaurem Natron, wäscht gut und nimmt endlich durch ein kaltes Bad, das pro Liter Wasser 5—20 Grm. doppeltchromsaures Kali enthält.

Ueber Toluidinfarbe. — Hinsichtlich dieser Materie verweisen wir auf Band XII unserer Zeitschrift, S. 104. Es sind im Moniteur scientifique einige Zusätze und Bemerkungen von P. Alfraise bei Anlass der Mittheilung eines Patentes für J. A. Schlumberger enthalten, die die deutsche Industrie-Zeitung kurz zusammenfasst wie folgt:

J. A. Schlumberger in Mühlhausen liess sich in Frankreich ein — dem Usèbe'schen der Anilin-Darstellung ganz analoges — Verfahren zur Darstellung von Toluidingrün patentiren, nach welchem ein Theil Rosotoluidin in $1\frac{1}{2}$ Theile Schwefelsäure von 66° Baumé gelöst, dann 4 Theile Aldehyd zugesetzt werden und das Ganze so lange gekocht wird, bis die rothe Farbe in ein schönes reines Blau übergegangen ist, worauf man dieses in eine Lösung von 2 Theilen unterschwefligsaurem Natron in 100 Theilen siedenden Wassers giesst und die grüne Farbe sich entwickeln lässt. Ueber die Extraction des Grüns aus der Flüssigkeit, ob es in trockenem Zustand und krystallisirt erhalten werden kann oder als concentrirte Lösung verwendet werden muss, sowie über die Anwendung des Farbstoffes zum Färben und Drucken ist nichts angegeben.

Bei Mittheilung dieses Patentes spricht P. Alfraise seine Ansicht darüber aus, ob ein Rosotoluidin wirklich existire. Coupier erhielt beim Krystallirenlassen von fast chemisch reinem Toluidin eine ölige nicht krystallisirende Flüssigkeit, deren Siedepunkt weit höher lag, als der des Anilins und die mit Säuren Salze und bei Behandlung mit Arsensäure 50 Proc. eines rothen Farbstoffes lieferte, welcher von Coupier Toluolroth, von Anderen Rosotoluidin genannt wurde. Rosenstiehl fand später, dass das ölige Alkali weder Anilin noch Toluidin, sondern ein neuer, noch nicht bekannter Körper ist und dass das Roth, welches es liefert, von den Rosanilinsalzen verschieden ist. Alfraise dagegen erhielt andere Resultate. Das bei seinen Versuchen angewendete Alkali stellt er aus 1 Kilog. von Coupier bezogenem krystallisirten Toluidin durch Reinigung und Umkrystallisiren des letzteren dar. Ein Theil wurde in ein oxalsaures Salz umgewandelt, das krystallisirt, abgetropft und getrocknet in einem Glasballon zwei Stunden lang im Oelbad auf 250° C. erhitzt wurde. Dann hatte alle Gasentwickelung aufgehört und es blieb eine weissliche Masse zurück, die zur Entfernung des unverändert gebliebenen oxalsauren Salzes mit Wasser ausgewaschen wurde. Der unlösliche Rückstand von Oxanilid wurde in siedendem absoluten Alkohol aufgelöst, aus dem es sich beim Erkalten in silberglänzenden Schüppchen abschied. Schon dieses Verhalten deutet auf die Gegenwart von Anilin hin, dessen oxalsaures Salz bei 245 bis 250° C. in Oxanilid (Diphenyloxamid) übergeht, während das oxalsaure Toluidin erst bei 280° C. Ditoluyloxamid liefert. Wenn man also die Temperatur nicht über 250° steigert, so wird sich nur Oxanilid bilden und das oxalsaure Toluidin, das nicht zersetzt wird, durch siedendes Wasser, in welchem ersteres nicht löslich ist, von demselben getrennt werden können. Zur Beseitigung aller Zweifel wurde das Oxanilid in Sulfanilsäure übergeführt, indem 1 Theil mit 2 Theilen Schwefelsäure von 66° Baumé auf 150° C. erwärmt wurde, bis ein Tropfen, in Wasser gebracht, letzteres nicht mehr trübte. Dann wurde mit 8 bis 10 Theilen Wasser verdünnt und die siedende Flüssigkeit filtrirt; nach 24 Stunden wurden Krystalle erhalten, die zum grösseren Theil aus Sulfanilsäure und nur zum kleinen Theil aus Sulfotoluidinsäure bestanden; letztere sind leicht dadurch zu unterscheiden, dass sie kleine, kurze Prismen bilden, während die Sulfanilsäurekrystalle rhombische, 4—5mal so grosse Platten bilden. Dass die fragliche Substanz wirklich Sulfanilsäure war, ergab sich daraus, dass sie durch Chromsäure rothbraun gefärbt wurde, ohne einen Niederschlag zu geben; mit wässerigem Brom wurde eine milchige Lösung erhalten, die sich allmählich absetzte, wie Chlorsilber; mit Kalikalk ergab sie Anilin, das durch unterchlorigsauren Kalk violett gefärbt wurde. — Nach diesem Verhalten musste das ölige Alkali als ein Gemisch von Anilin und Toluidin angesehen werden.

Mit einem andern Theil des Alkali war Toluidinroth dargestellt worden; dieses wurde in einer Retorte über freiem Feuer über Aetzkali destillirt. Das Destillat zeigte eine gewisse Menge Anilin; Hoffmann hatte dasselbe Resultat bei Rosanilin beobachtet. Der Schluss liegt nahe, dass das Anilin, welches das Rosotoluidin bei der Destillation ergab, von dem öligen Alkali herrühren musste. — Die bisherigen Resultate wurden noch durch folgenden Versuch bestätigt. 500 Grm. bei 110—112° C. siedendes Toluol, das von Coupier dargestellt war, wurden mit 1 Kil. rauchender Schwefelsäure in einem Ballon eine Stunde lang unter fortwährendem Umschütteln in einem Bad von siedendem Wasser erwärmt. Die mit Wasser verdünnte Masse wurde dann in der Wärme mit gepulvertem kohlensauren Baryt gesättigt, filtrirt, concentrirt und einen oder zwei Tage krystallisiren gelassen. Es wurden dabei zwei verschiedene Producte erhalten, toluolschwefelsaurer Baryt $C^{14} H^{7} Ba S^{2} O^{6}$ in schönen weissen Schuppen krystallisirt, und sulfobenzolsaurer Baryt $C^{12} H^{5} Ba S^{2} O^{6}$, der sich in warzigen Krusten ohne krystallinische Form abgesetzt hatte.

Es liess sich nach alle diesem nicht bezweifeln, dass das Toluol Benzin enthielt und, bis das Gegentheil bewiesen ist, muss angenommen werden, dass der als Rosotoluidin bezeichnete Körper nur mehr oder weniger reines Rosanilin ist. (Deutsche Industrie-Zeitung.)

Zündrequisite, explosive Gemenge u. s. w.

Zündsatz für elektrische Zünder. — Für diesen Zweck eignet sich, nach Abel, wenn die Zündung der Patrone durch den magnet-electrischen Inductionsfunken geschehen soll, am besten eine innige Mischung aus Phosphorkupfer und chlorsaurem Kali; diesem Satz wird zur Erhöhung seiner elektrischen Leitungsfähigkeit etwas pulverisirte Coaks beigemischt.

(Durch Dingler's polyt. Journal.)

Nobel's Dynamit. — Unter diesem Namen zeigt Herr Nobel ein neues Spengmaterial an, welches unter Beseitigung der Nachtheile*) des Nitroglycerins dieselbe Kraft wie dieses entwickeln soll. Nach der Mittheilung des Herrn Nobel soll eine Tonne dieses Pulvers ohne Gefahr und ohne zu explodiren, dem stärksten Stosse ausgesetzt oder über Feuer verbrannt werden können. Das Pulver bedarf in Folge dessen einer künstlichen Zündung, wobei es eine so riesige Gewalt ausüben soll, dass selbst ohne Besatz die grössten Eisenblöcke gesprengt werden. Als Eigenschaften des Dynamits werden angegeben: 1) Es verbrennt in offenem Raume oder unter üblicher Verpackung ohne Explosion. 2) Es entwickelt bei der Verbrennung in der Luft etwas salpetrigsaure Dämpfe, bei seiner Explosion dagegen Kohlensäure, Stickgas und Wasserdampf, also unschädliche Gase. 3) Es entwickelt bei der Verbrennung keinen Rauch, aber hinterlässt weisse Asche. 4) Es erleidet keine Veränderung durch Feuchtigkeit. 5) Es ist etwas giftig, jedoch bei weitem weniger, als das Sprengöl. 6) In ganz geschlossenem Raume mit sehr starker Widerstandsfähigkeit explodirt es durch Funken; unter allen anderen Umständen erfolgt die Explosion nur durch künstliche Zündung.

Die Vorzüge gegen gewöhnliches Sprengpulver sollen sein: 1) Grosse Arbeitsersparniss, weil weniger Bohrlöcher von geringerem Durchmesser erforderlich sind. 2) Eine grosse Beschleunigung der Arbeit, da sich die Sprengungen doppelt so rasch wie bei Schiesspulver ausführen lassen. 3) Ersparniss von Sprengmaterialkosten. Das Dynamit kostet viermal so viel, leistet aber achtmal so viel als Pulver. 4) Die fast vollständige Gefahrlosigkeit. 5) Unschädlichkeit der Explosionsgase und Abwesenheit von Rauch. 6) Einfache Anwendung bei nassen Bohrlöchern. 7) Da weniger Bohrlöcher erforderlich sind, Ersparniss von Gezähekosten.

Als Anweisung für den Gebrauch wird gegeben: Man soll sich geleimter Papierpatronen bedienen, in welche das Pulver fest eingedrückt werden soll. In Kohle kann das Pulver locker verwendet werden. Zur Zündung bedient man sich einer Zündschnur mit aufgeschobenem und mittelst Zange darauf festgekniffenem Patentzündhütchens. Diese wird circa 1 Zoll tief in's Pulver geschoben, diess fest angedrückt und die Patrone mit einem Papierstöpsel geschlossen. Der Besatz wird aus losem Sande hergestellt.

Als Vorsichtsmassregeln werden vorgeschrieben: Vermeiden des Stäubens mit dem Pulver, weil der Staub giftig ist, und Füllen der Patrone mit einem Löffel aus demselben Grunde. Ferner soll es im Interesse der Oekonomie gerathen sein, möglichst enge Bohrlöcher zu bohren, da sie bei der grossen Kraft des Dynamits ausreichen.

Herr Nobel verkauft das Dynamit mit Emballage in Fässern von 50 Pfund pro Pfund zu 18 Sgr. Bei kleineren Mengen treten die Emballagekosten hinzu. Patentzündhütchen für Dynamit kosten 100 Stück 15 Sgr.

Bestätigen sich diese Angaben in der Praxis, so würde das Dynamit unter den Sprengmitteln den ersten Rang einnehmen; denn die einzige Gefahr des giftigen Staubes würde sich durch feuchte Aufbewahrung heben lassen, da ja die Feuchtigkeit dem Sprengmittel nicht schaden soll. Jedenfalls dürfte ein nicht in zu kleinen Dimensionen anzustellender Versuch unseren Gruben zu empfehlen sein.

(Nach Zeitschrift des österr. Ing.- und Architekten-Vereins).

Neue Vorschriften für die Bereitung von Schiesspulver. — Ehrhardt hat im Bullet. soc. chim. folgende neue Vorschriften für die Bereitung von Schiesspulver gegeben. 1) Kriegspulver: chlorsaures Kali 1 Theil, salpetersaures Kali 1 Theil, Gerbstoff (Tannin) 1 Theil. 2) Pulver für Haubitzen: chlorsaures Kali 1 Theil, Gerbstoff 1 Theil. 3) Sprengpulver: chlorsaures Kali ½ Theil, salpetersaures Kali ½ Theil, Gerbstoff 1 Theil, Kohle 2 Theile. — Wir glauben, vor der Approbirung dieser Vorschriften müsse angegeben werden, woraus und wie das sogen. Tannin darzustellen ist. Ehe diess geschehen, hoffen wir wenig von der Gleichmässigkeit der Wirkung. Die Red.

Metallurgie, Metallüberzüge etc.

Neue Methode der Feuervergoldung. — Im Kunst- und Gewerbeblatt des polyt. Vereins für das Königreich Bayern gibt Prof. Rud. Wagner folgende auf Mittheilung des Artillerie-Commandanten Caron gegründete Notiz über eine von Dufresne erfundene neue Methode der Feuervergoldung und Versilberung, welche die Arbeiter minder beeinträchtige als das gewöhnliche Verfahren.

Die Feuervergoldung wird bekanntlich im Allgemeinen dadurch ausgeführt, dass man die zu vergoldenden Gegenstände mittelst einer Kratzbürste oder eines aus Messingdraht gefertigten Pinsels und einer salpetersauren Quecksilberlösung mit Goldamalgam überzieht und dann durch

*) E Kopp in Savere umgeht die Gefahren, die das Nitroglycerin mit sich bringt, durch dessen Darstellung ex tempore im Steinbruch selbst. Die Beschreibung des Verfahrens werden wir im nächsten Hefte liefern.

Erhitzen das Quecksilber verflüchtigt. Das in einer sehr dünnen Schicht auf der Oberfläche der Bronçe oder des Kupfers zurückbleibende Gold liegt aber keineswegs — und hierin ist das Charakteristische der Feuervergoldung zu suchen — als getrennte Lage auf der Bronçe, sondern es geht mit letzterer theilweise eine Legierung ein, genau so, wie es beim Löthen der Fall ist, und schmilzt oberflächlich mit der Bronçe zusammen. Eine Goldschicht, welche bis zu einer gewissen Tiefe auf den metallenen Gegenstand durch die Legierung der beiden Metalle gelöthet ist, muss begreiflicher Weise besser haften als eine einfach aufgelegte Goldschicht, wie sie in der galvanischen Vergoldung wahrzunehmen ist, die man im technologischen Sinne als eine Art »Vergoldung mit Blattgold« betrachten kann. Daraus erklärt sich die grosse Haltbarkeit der Feuervergoldung; daraus folgt ferner, dass die galvanische Vergoldung nie an die Stelle der Feuervergoldung treten wird, wenn es sich um solide und der Reibung unterliegende Vergoldung handelt.

In hygienischer Hinsicht bietet die Feuervergoldung für die Arbeiter grosse Nachtheile dar, indem dieselben fortwährend mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd umzugehen haben, ausserdem den Quecksilberdämpfen beim Ausglühen oder Abrauchen ausgesetzt sind. Ist nun in den französischen Werkstätten der letzteer Uebelstand durch die von Darcet eingeführten Ventilations-Vorrichtungen zum grossen Theil beseitigt, so bleibt doch immer noch die Quecksilberlösung. Nach dem Verfahren von Dufresne ist nun das Auftragen des Amalgams dem Arbeiter abgenommen worden.

Die zu vergoldenden vorher ausgeglühten und abgebeizten Gegenstände werden mit dem positiven Pol *) einer Batterie verbunden und in ein basisch gemachies Quecksilberbad getaucht. Letzteres wird dargestellt, indem man saures salpetersaures Quecksilberoxyd mit einem Gemisch von phosphorsaurem und kohlensaurem Natron neutralisirt und dann Cyankalium hinzusetzt, gerade so, als wenn es sich um die Herstellung eines Goldbades handelte. Der Gegenstand bedeckt sich mit einer dicken Quecksilberschicht. Hierauf wird er, ohne ihn vom Leitungsdrahte zu entfernen, in ein Goldbad (oder Silberbad), welches möglichst goldreich sein muss, getaucht und, sobald die Goldschicht die genügende Dicke erlangt hat, von neuem in das Quecksilberbad gebracht, wo er sich ein zweites Mal mit Quecksilber überzieht. Der auf diese Weise mit Goldamalgam überzogene Gegenstand wird dann wie gewöhnlich dem Abrauchen u. s. w. unterworfen. Das Aussparen, Mattiren, die sogenannte rothe Vergoldung, die gelbe und grüne Färbung — alles dieses lässt sich bei dem neuen Verfahren mit Leichtigkeit hervorrufen. Es lässt sich sogar an einem Stücke Bronçe Silber und Gold nach Belieben anbringen, da das Aussparen ebenso leicht ausführbar ist wie bei der galvanischen Vergoldung, während wenn nach dem älteren Verfahren gewisse Stellen vor der Einwirkung des Amalgams geschützt bleiben sollen, ein dicker Ueberzug mit einer Spardecke von Leim und Kreide erforderlich ist, was die Production von feineren Details unmöglich macht.

Es liegt nun den Praktikern ob, zu entscheiden, ob in dem Verfahren von Dufresne in der That ein Fortschritt liegt. Nach einer Reclamation von P. Christofle und H. Bouilhet wäre übrigens schon 1860 die von Dufresne vorgeschlagene Methode als eine Erfindung von Ch. Christofle ausgeübt worden.

*) Jedenfalls ist hier wohl die Kathode oder der negative Pol der Batterie gemeint. D. Red.

Bleiröhren mit innerem Zinnüberzug. — Die Herren Hamon und Lebreton-Brun in Nantes sind patentirt für ein Verfahren, Röhren aus Blei mit innerem Zinnüberzug, oder vielmehr ausgefüttert mit einem Zinnrohre, herzustellen. Diese Röhren haben den Vortheil, vielfacher Verwendungen fähig zu sein, bei denen einfache Bleiröhren nicht gebraucht werden könnten, weil das Blei von den durchfliessenden Flüssigkeiten (Wein, Bier, Seewasser, Regenwasser) angegriffen würde. Zudem sollen sie nicht mehr kosten als gewöhnliche Bleiröhren ohne Zinnüberzug; denn die grössere Widerstandsfähigkeit des Zinnes macht es möglich, für gleichen Widerstand dem Rohre eine bedeutend geringere Wandstärke zu geben, als den gewöhnlichen Bleiröhren. So hat z. B. ein Rohr von $3{,}4^{mm}$ Blei- und $1{,}0^{mm}$ Zinn-Wandstärke ebenso grosse Widerstandsfähigkeit als ein gewöhnliches Bleirohr von 6^{mm} Wandstärke; ersteres wiegt per laufendes Meter*) 4,589 Kilogr. urd kostet (93 Frk. per 100 Kilogr.) 4,27 Frk.; letzteres wiegt per laufendes Meter 7,110 Kilogr. und kostet (60 Frk. per 100 Kilogr.) genau dasselbe. Nach angestellten Untersuchungen können diese Zinn-Blei-Röhren ebenso gebogen werden, wie einfache Bleiröhren, ohne dass der Zusammenhang der beiden Metalle darunter im Geringsten leidet.

Die Herren Hamon und Lebreton-Brun verfertigen ihre Röhren, indem sie einen Rohrstutz aus Zinn in ein Rohrstutz aus Blei einführen und dann beide zusammen ausziehen. Den Druck erzeugen sie vermittelst einer hydraulischen Presse. (Neu ist diese Sache nicht. By.)

(Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure.)

Verfahren, das Silber aus alten photographischen Bädern rasch abzuscheiden. — Das Ausscheiden des Silbers aus alten photographischen Bädern durch Niederschlagen mit Salzsäure und Reduction des entstandenen Chlorsilbers durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron oder Kali ist ein ganz vorzügliches Verfahren, und das dadurch gewonnene Silber ist durchaus chemisch rein. Aber die zum Schmelzen erforderliche Hitze ist nicht für Jeden leicht erreichbar, und mancher Amateur wird sich freuen, ein billiges und ebenso wirk-

*) Der Durchmesser ist in unserer Quelle nicht angegeben; nach Massgabe des Gewichts dürfte die lichte Weite zu ungefähr 27^{mm} anzunehmen sein.

sames Verfahren kennen zu lernen, bei welchem keine Hitze angewendet zu werden braucht.

Ein Leitartikel des britischen Journals empfiehlt die Umwandlung des Silbers in ein oxalsaures Salz, welches schon bei geringer Wärme sich in fein zertheiltes metallisches Silber und Kohlensäure zersetzt. Zur Oxalsäure braucht man nur 1 Aeq. Sauerstoff zu bringen, um sie in 2 Atome Kohlensäuregas zu verwandeln. Das Silberoxyd gibt den erforderlichen Sauerstoff leicht ab:

Oxalsäure $= C_2O_3$ — Kohlensäure,
Silberoxyd $= AgO$ — Metallisches Silber.

Wir kommen nun zu dem praktischen Theile des Verfahrens, der von besonderer Wichtigkeit ist, weil oxalsaures Silberoxyd, für sich erhitzt, sich unter Detonation zersetzt. Der Vorgang ist indessen ganz ungefährlich, wenn man das trockene Salz mit trockenem kohlensauren Natron mischt und das Gemenge in kleinen Portionen erwärmt. Das kohlensaure Natron unterstützt die Zersetzung des Salzes bei niedriger Temperatur und verhindert zugleich grosse Wärmeentwickelung.

Für 20 Unzen Silberbad mit etwa 30 Gran Silber in der Unze braucht man 220 Gran krystallisirte Oxalsäure in 8 Unzen Wasser gelöst. (In Grammen: Auf 1000 Grm. Silberbad von ca. 6 Proc. Gehalt 23 Grm. Oxalsäure und 400 Grm. Wasser.)

Zunächst neutralisirt man die freie Säure des Bades mit etwas kohlensaurem Natron. Dann löst man die Oxalsäure in der angegebenen Menge Wasser auf und neutralisirt sie ebenfalls durch koslensaures Natron; man mischt die Lösung mit dem Silberbad und schüttelt gut um. Es fällt ein weisser Niederschlag von oxalsaurem Silberoxyd zu Boden, den man auf einem Filter sammelt und mit etwas Wasser auswäscht. Nachdem man ihn an einem luftigen Orte hat trocknen lassen, mischt man ihn mit seinem gleichen Gewicht getrockneten kohlensauren Natrons und erhitzt einen hessischen Tiegel im Feuer oder über der Spirituslampe so weit, dass man ihn nicht mehr mit dem Finger berühren kann. Dann wirft man einen kleinen Theelöffel voll Silbermischung hinein. Wird dieselbe unter schwachem Geräusch graubraun, so ist die Temperatur hoch genug. Man fährt mit Eintragen kleiner Portionen der Mischung fort, und wartet jedes Mal, bis der letzte Zusatz sich zersetzt hat. Die entstandene pulverige Masse wird mit warmem Wasser ausgewaschen, damit das kohlensaure Natron entfernt werde. Reines metallisches Silber bleibt zurück. Will man dies schmelzen, so braucht man nur den Tiegel nach erfolgter Reduction stärker zu erhitzen. Es ist besser, von Anfang an nicht zu stark zu erhitzen, indem dies nicht allein überflüssig, sondern auch lästig ist; auch braucht das oxalsaure Silberoxyd vor dem Vermischen mit kohlensaurem Natron nicht vollkommen trocken zu sein.

Neutrale Lösungen müssen bei diesem Verfahren angewendet werden, weil das oxalsaure Silber in sauren Lösungen löslich ist. Man wende eher etwas zu viel als zu wenig Oxalsäure an, da ein geringer Ueberschuss von neutralem oxalsaurem Salz nicht schädlich ist.

(Durch Photographisches Archiv.)

Galvanische Fällung von Eisen in cohärenter Form; von Dr. Franz Varrentrapp. — Die Darstellung von beliebig dicken Ablagerungen von Eisen aus seinen Lösungen in cohärenter Form mit Hülfe des galvanischen Stromes bietet kaum mehr Schwierigkeit als die des Kupfers, wenn man einige Vorsichtsmassregeln anwendet, die, so viel ich weiss, bis jetzt noch nicht deutlich veröffentlicht worden sind.

Wenn man Eisenvitriol in Wasser löst und die mit dem Kupfercylinder eines einfachen Daniell'schen Elementes verbundene Eisenplatte, sowie die mit dem Zinkcylinder des Elementes leitend verbundene Metallplatte, auf welche man Eisen in cohärenter Form ablagern will, in die Eisenvitriollösung senkt, so wird man, wenn beide Platten ungefähr gleich gross sind, zwar einen dünnen Eisenüberzug erhalten, aber er wird nur sehr dünn bleiben und in der Regel eine starke Gasentwickelung alsbald eintreten. Senkt man dagegen mit der in die Eisenvitriollösung eingetauchten Eisenplatte eine damit leitend verbundene Rolle von Eisendraht ein, vergrössert man auf diese Weise die Eisenfläche im Verhältniss zu der Fläche, worauf der Eisenniederschlag erfolgen soll, so schreitet dieser Process tagelang ganz regelmässig fort. Der Eisenniederschlag hat eine starke Neigung, Warzen an den Kanten zu bilden, ist sehr spröde, so dass er sich selbst dünn wenig biegen lässt, so hart, dass er selbst mit einer guten englischen Feile sich nur schwieriger als ungehärteter Stahl feilt, wird aber durch Ausglühen weich und biegsam, so dass man ihn um einen Glasstab wickeln kann.

Das Gefäss, worin die Eisenlösung enthalten ist, muss gross sein, damit man die beiden Platten wenigstens 4 bis 5 Zoll von einander entfernt aufhängen kann. Es ist zweckmässig, eine Glasscheibe, welche nicht dicht bis an die Wand des Gefässes reicht, vor der Eisenplatte aufzustellen, um zu verhindern, dass sich ablösende Theile gegen die abzuformende Matrize geführt werden.

Es glückt am leichtesten auf Metallmatrizen genügende Eisenablagerungen zu erhalten; diese werden so scharf wie Kupferablagerungen und lösen sich leicht ab, wenn man die Matrize versilbert und durch Aussetzen in einer wenig Schwefelwasserstoff enthaltenden Atmosphäre eben gelb anlaufen lässt. Ist das Schwefelsilber zu dick geworden, so löst sich leicht der Eisenniederschlag ab, indem er sich nach rückwärts krümmt, sobald er etwa papierdick geworden ist. Dasselbe findet ebenfalls statt, wenn man statt Metallmatrizen Abdrücke in Wachs oder Guttapercha anwendet, welche durch Graphit leitend gemacht wurden, wenn der Niederschlag nicht über die Ränder wachsen und dadurch festgehalten werden kann.

Man hat ferner sehr darauf zu achten, dass kein Luftbläschen an der Matrize hängen bleibt, weil eine solche Stelle schwer mit Eisen überwächst, auch wenn die Blase später entfernt wird. Es gelingt leicht sofort alle Luftbläschen zu vermeiden durch Uebergiessen der Matrize unmittelbar vor dem Einsenken mit Alkohol, der beim Eintauchen in die Eisenvitriollösung in die Höhe steigt und dadurch die vollständige Benetzung der Matrize be-

dingt. Noch sicherer ist es, wenn man die Matrize mit Alkoholstaub besprengt unter Anwendung der bekannten Verstäubungsröhrchen. Doch ist diess nur nöthig bei sehr tiefen steilgeschnittenen Matrizen, wie von Buchdruckerlettern u. dgl.

Wenn der Apparat in Wirksamkeit gesetzt werden soll, so ist es zweckmässig, weil die Eisenvitriollösung selten ganz neutral erhalten wird, da die Krystalle saure Mutterlauge eingeschlossen zu enthalten pflegen, auch schon mehr oder minder Oxydation stattgefunden hat, erst eine unreine Kupferplatte einzusenken und den ersten Niederschlag, der bisweilen dunkelfarbig und nicht genügend cohärent wird, auf dieser stattfinden zu lassen. Nach etwa einer Stunde vertauscht man dann die Kupferplatte mit der zu copirenden Matrize.

Wenn das Daniell'sche Element frisch angesetzt werden muss, ist anzurathen, der concentrirten Kupferlösung etwas Schwefelsäure zuzusetzen. Das Zink wird amalgamirt und mit Wasser umgeben, dem höchstens $^1/_{36}$ seines Gewichtes Schwefelsäure zugesetzt ist.

Wenn der Process nicht allzulangsam verlaufen soll, ist es nicht möglich zu verhindern, dass sich etwas Gasblasen an der Matrize zugleich mit dem Eisenniederschlag anhängen; diess ist namentlich anfangs schädlich und zu fürchten. Man nimmt daher nach fünf Minuten die Matrize heraus, spült sie mit einem kräftigen Wasserstrom ab und hängt sie sofort wieder ein. Diess wiederholt man einige Male und später nur alle Tage ein- oder zweimal. Ist das Gefäss tief, so dass man nicht zu fürchten braucht, den sich stets bildenden Absatz von basischem Einsenoxyd aufzurühren, wenn man von Zeit zu Zeit die Matrize durch einen kurzen kräftigen Stoss erschüttert und dadurch die anhängenden Gasbläschen zum Entweichen bringt, so genügt diese Manipulation.

Es kommt auf die Concentration der Lösung wenig an. Man erhält gute Niederschläge, wenn man sie so concentrirt nimmt als möglich, aber auch bei Anwendung von viel Wasser. 4 Pfd. Eisenvitriol, 3 Pfd. Salmiak, 30 Pfd. Wasser ist eine praktisch bewährte Lösung für diesen Zweck. Aber auch ohne Zusatz von Salmiak gelingt der Versuch, es kann also nicht Stickstoffeisen sein, was sich absetzt, sondern nur reines Eisen, aber der Niederschlag des Eisens erfolgt schneller bei Anwendung von Salmiak.

Das galvanisch regelrecht abgelagerte Eisen ist von sehr hellgrauer Farbe, schliesst sich genau den feinsten Schraffirungen der Matrize an, und zeigt, wenn dieselbe hochpolirt war, eine ebenso vollendete Politur wie diese. Will man diess erreichen, so darf man die Matrize nicht versilbern, sondern nur mit sehr wenig Oel anwischen, muss dasselbe aber durch vieles Reiben fast vollständig wieder entfernen. Soll der Eisenniederschlag fest auf der Matrize haften, so muss sie natürlich ganz rein metallisch sein. So lange er sehr dünn ist, wie man ihn zu den sogenannt verstählten Platten für den Kupferdruck benutzt, bleibt er auf der Rückseite blank, aber schon bevor er Papierdicke erreicht, wird er matt, schön hellgrau, fast weiss, seidenglänzend; diess nimmt mit der Dicke zu, so dass er bei einiger Dicke wie Seidensammet aussieht und glänzt. Diess Ansehen behält er selbst, wenn er zu mehreren Millimetern Dicke anwächst. Im Verlauf von 14 Tagen erhält man Niederschläge von mehr als zwei Millimeter Dicke mit Leichtigkeit.

Das abgelagerte Eisen hält sich, rein abgewaschen und in der Wärme getrocknet, gut gegen Rost; in concentrirte Salzsäure geworfen, entwickeln sich erst nach langer Zeit wenig Bläschen. In der Kälte ist selbst nach 24 Stunden eine dünne Platte von viel überschüssiger Säure nicht durchfressen. Kalte verdünnte Salzsäure verhält sich ebenso. Beim Erhitzen tritt rasch Wasserstoffgasentwickelung ein, aber sie lässt sogleich nach, sobald man das Reagenzglas von der Lampe entfernt. Doch geht die Auflösung dann langsam fort, bis Alles ohne Rückstand gelöst ist. Diess Verhalten ist ziemlich gleich dem von Claviersaitendraht.

Zu mancherlei Zwecken wird diess leichte Verfahren, Eisen galvanisch in beliebiger Dicke abzulagern, von Werth sein. Es wird zu versuchen sein, wie vollständig etwa der Magnetismus aus solchem Eisen verschwindet, wenn man es ausgeglüht und durch einen elektrischen Strom magnetisch gemaeht hat und diesen unterbricht.

Zu fürchten ist, dass die Falschmünzerei Nutzen aus diesem Verfahren ziehen lernt.

(Mittheilungen f. d. Gewerbev. des Herzogth. Braunschweig.)

Ueber die Darstellung von geschmolzenem, reinem, weichen Eisen aus Roheisen; von Prof. Troost. — In der Versammlung der Société d'Encouragement vom 26. Juli d. J. machte Professor Troost auf die Resultate aufmerksam, welche man durch eine zweckentsprechende Behandlung von stark erhitztem Roheisen mit einem Strom von Sauerstoffgas erhält. Dieser zuerst im Jahre 1855 von Henri Sainte-Claire Deville ausgeführte Fundamentalversuch bildet den Ausgangspunkt für alle seit dieser Zeit angestellten Untersuchungen über den Stahl und gibt das Mittel zur leichten Erzeugung von Bessemerstahl, oder, wenn es beabsichtigt wird, von geschmolzenem, sehr reinem weichen Eisen in die Hand. Der Vortragende wiederholte diesen Versuch vor der Versammlung.

Das in einem Aetzkalktiegel befindliche Roheisen ward mittelst der Knallgasflamme eingeschmolzen; in diesem Zustande wird, bei vermehrtem Zuströmen von Sauerstoff zur Flamme, der Kohlenstoff, das Silicium und der Schwefel verbrannt; in Folge dieses Processes entsteht eine Schlacke, welche von dem Tiegelmateriale nach und nach absorbirt wird: dann verbrennt der Sauerstoff einen Theil des Eisens selbst und die Temperatur steigt so hoch, dass der zurückbleibende Eisenregulus schmilzt. Auf diese Weise erhält man weiches Eisen von sehr grosser Reinheit.

Dieser leicht zu wiederholende Versuch ist jetzt Gegenstand einer technischen Untersuchung zum Behufe der Anwendung eines auf denselben zu basirenden Verfahrens im Grossen. Der Bessemerprocess lässt sich bereits als

eine derartige Anwendung betrachten, allein das Tiegelmaterial gibt Silicium ab, so dass die Operation früher als es wünschenswerth ist, unterbrochen werden muss. Indessen sind diese Schwierigkeiten nicht unüberwindlich und es liegt aller Grund zu der Annahme vor, dass eine richtige Auffassung und eine zweckmässige Anwendung dieser Thatsachen für die Metallurgie des Eisens von grossem Nutzen sein werden.

(Bulletin de la Société d'Encouragement, durch Dingler's polytechn. Journal.)

Prüfungs- und Erkennungsmittel.

Ueber die Erkennung von Anilin neben Toluidin; von A. Rosenstiehl in Mühlhausen. — Von der Société industr. de Mulhouse beauftragt, ein Gutachten über die Natur des von dem Fabrikanten Coupier in Poissy neuerdings in den Handel gebrachten und mit dem Namen »rouge de toluène« belegten, eigenthümlichen rothen Farbstoffes abzugeben, war ich veranlasst mich nach einem Mittel umzusehen, welches die Anwesenheit oder Abwesenheit von Anilin in dem von Coupier zur Fabrication des neuen Roths verwendeten flüssigen Toluidin mit Bestimmtheit nachzuweisen gestattete.

Als charakteristisch für Anilin ist schon seit langer Zeit die blaue Färbung bekannt, welche dasselbe bei Anwendung von Chlorkalk annimmt. Da Toluidin sich unter gleichen Umständen nur braungelb färbt, so würde diese Reaction ohne Weiteres ganz geeignet sein, mit Toluidin gemengtes Anilin zu erkennen, wenn nicht die bei Einwirkung von Chlorkalk auf Toluidin sich bildenden braunen Stoffe das Blau des Anilins gänzlich verdeckten.

Um diesen Uebelstand zu beseitigen und die Reaction brauchbar zu machen, versuchte ich die unter dem Einflusse des Chlorkalks aus beiden Basen entstehenden verschiedenen Producte durch Aether zu trennen. Es gelang mir diess nicht nur vollkommen, sondern ich fand dabei auch, dass die Anilinreaction, die von jeher als äusserst vergänglich bezeichnet worden war, bei Anwendung von Aether bedeutend an Stabilität und Empfindlichkeit gewinnt. Der Aether löst nämlich nicht nur die braunen aus Toluidin entstehenden Stoffe auf, sondern ebenso auch die harzigen Körper, welche bei weiterer Einwirkung von Chlorkalk auf Anilin entstehen und welche die zuerst aufgetretene schöne Farbenreaction so rasch wieder gänzlich verdecken. Auf Grund verschiedener vergleichender, von mir selbst und von meinem Assistenten, Herrn C. Clemm, angestellter Versuche, erscheint mir nun folgendes Verfahren als das einfachste und sicherste, um selbst die kleinsten Mengen von Anilin noch neben Toluidin nachweisen zu können.

Man löse die zu prüfende Base — nur auf die Base ist die Methode anwendbar — in Aether auf, füge das gleiche Volumen Wasser und dann tropfenweise Chlorkalklösung zu. Jeder Tropfen bringt in den wässrigen Flüssigkeiten eine braune Trübung hervor, die beim Umschütteln sich in dem Aether löst, so dass dann die blaue Färbung der wässerigen Schicht hervortritt. Man fahre fort mit dem Zusatze von Chlorkalklösung, bis die Intensität des Blau nicht mehr zunimmt. Für 1 Gramm Alkaloïd sind beispielsweise die günstigsten Verhältnisse: 10 Cubikcentimeter Aether, 10 Cubc. Wasser und 5 Cubc. Chlorkalklösung von 1,055 spec. Gewicht (8° Baumé), wie sie im Handel vorkommt.

Ein auf diese Weise behandeltes Gemisch von 1 Grm. reinem krystallisirtem Toluidin und 1 Milligrm. (also 1/10 Proc.) Anilin lieferte 20 Cubc. blaugefärbte wässrige Flüssigkeit. — Die Intensität der Färbung, durch eine Schicht von 22 Millimeter Dicke gesehen, entsprach der neunten Nuance der Chevreul'schen chromatischen Tonleiter des reinen Blau. (Gramme chromatique de Chevreu Bleu pur Nr. 9.)

Man kann nach diesem Verfahren die Menge des Anilins in Gemischen von Anilin und Toluidin selbst annähernd quantitativ bestimmen, indem man so lange mit gemessenen Mengen von Wasser verdünnt, bis die Intensität des Blau einen gewissen als Basis der Vergleichung angenommenen Punkt erreicht hat.

Charakteristische Reaction der Rosalin- und Rosotoluidinsalze.*) Von Albert Roussille. — Erhitzt man eine alkoholische Lösung von salzsaurem Rosotoluidin mit Kali einen Tag lang in einem zugeschmolzenen Gefässe auf 180°, so erhält man eine gelbliche Lösung, die auf Zusatz von Wasser sich entfärbt, während das Rosanilin in weissen, leicht rosa gefärbten Flocken gefällt wird. Der gewaschene Niederschlag wird fast weiss, wenn man ihn vor dem Lichte schützt, an der Luft aber wird er violett. Auch die Waschwasser, welche anfangs fast farblos sind, wurden im directen Sonnenlichte violett. — Die Rosanilinsalze liefern bei gleicher Behandlung eine ebenfalls gelbliche Flüssigkeit, aber nach Zusatz von Wasser bleibt das freie Rosanilin durch Chrysanilin stark gelb gefärbt. Die Waschwasser sind ebenfalls stark gelb gefärbt. Der gewaschene Niederschlag bleibt gelb, an der Luft und am Lichte wird er orangeroth. Die Waschwasser färben sich blau, wenn sie einen Tag lang den directen Sonnenlichtstrahlen ausgesetzt werden. — Natron gibt dieselben Reactionen wie Kali. — Erhitzt man Rosotoluidinsalze mit Glycerin und etwas Alkohol mehrere Tage in zugeschmolzenen Röhren auf 180°, so erhält man eine schöne rothe Lösung, welche mit dem vierfachen Volum Wasser keinen Niederschlag gibt; fügt man aber eine hinreichende Menge Ammoniak hinzu, so entsteht ein reichlicher Niederschlag einer intensiv violetten Substanz und die Waschwasser sind gleichfalls violett. — Die Rosanilinsalze, in derselben Weise behandelt, werden rothbraun gefällt und die Waschwasser werden gelbbraun. — Die Lösungen der in der Färberei angewandten Rosanilinsalze

*) Ueber die Frage der Existenz derselben siehe Seite 84, über Toluidinstoffe. D. Red.

besitzen immer einen schwach gelblichen Schein, den die Lösungen der Rosotoluidinsalze niemals zeigen. Wenn man das Färbungsvermögen der Rosanilinsalze mit 100 bezeichnet, so dürfte das der Rosatoluidinsalze 140 sein. Die Salze des Rosanilins sind auch weniger löslich in Wasser, als die des Rosotoluidins, und endlich wird das Rosotoluidin von Alkalien weit leichter in Freiheit gesetzt, als das Rosanilin. (Bull. soc. chim. 6. Nov. 1866, 354.)

Chemische Apparate.

Glas für chemische Geräthschaften. — Bei seinen Untersuchungen über die Atomgewichte fand Prof. J. S. Stas, dass die gewönlichen Gläser für chemische Geräthschaften bei gewöhnlicher Temperatur von Salzsäure und Salpetersäure angegriffen werden, die harten böhmischen und überhaupt alle thonerdefreien und sehr kieselsäurereichen Gläser dagegen der Einwirkung heisser concentrirter Säuren fast unbegrenzt lange widerstehen. Da aber letztere Glasarten sehr schwer schmelzbar und daher schwierig zu verarbeiten sind, so bemühte er sich, ein von Säuren nicht angreifbares und zugleich nicht allzustrengflüssiges Glas anzufertigen und stellte in dieser Beziehung Versuche in einer Glashütte an. Dabei ergab sich, dass ein genügend kieselsäurereiches Glas mit Kalk- und Natronbasis obigen Anforderungen ebenso gut wie das Kali-Kalkglas entspricht, und da ein Gemisch gleicher Aequivalentgewichte von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron bekanntlich weit leichter schmelzbar ist, als das leichtflüssigste beider kohlensauren Salze, so versuchte Stas, die Schwerschmelzbarkeit obiger Glassorten dadurch in etwas zu vermindern, dass er in ihnen das Kali oder Natron durch gleiche Aequivalentverhältnisse von Kali und Natron ersetzt. Er bestimmte daher den Glassatz so, dass das resultirende Glas bestand aus: 77,0 Proc. Kieselsäure, 7,7 Kali, 5,0 Natron, 10,3 Kalk, also gleiche Aequivalente Kali, Kalk und Natron enthielt. Das so erhaltene etwas gelbliche sehr harte Glas entsprach den Anforderungen; es war nicht allzuschwierig zu verarbeiten und widerstand der Einwirkung der Säuren auf das Vollkommenste. (Deutsche Industrie-Zeitung.)

Ueber die Flüssigkeiten, welche beim Sieden stossen; von Dr. Pellogio. — Nach den schönen Erfahrungen Dufour's über einige Eigenthümlichkeiten, welche man bei dem Sieden der Flüssigkeiten beobachtet, und nach Entwickelung der Theorie dieser Erscheinungen durch Boutan, forderte mich Professor Brugnatelli auf, einige Versuche über den Gegenstand anzustellen, im Hinblick darauf, dass solche zu einer nützlichen Anwendung führen könnten. Ich unternahm es daher, das Verhalten der Flüssigkeiten zu studiren, welche beim Sieden stossen, und wählte unter diesen den Methylalkohol (Holzgeist), die Schwefelsäure und die Rückstände von der Destillation des Petroleums.

Ich hatte dabei die Absicht, zu erforschen, ob die in diesen Flüssigkeiten gelöste Luft — wie diess nach der Theorie von Dufour und von Boutan der Fall sein soll — wirklich eine merkliche Einwirkung auf die Art, wie sie sich beim Sieden verhelten, ausübt und — wenn diess der Fall — einen Apperat zu construiren, welcher ein leichtes Sieden derselben gestattete, sei es, dass er das Stossen ganz hinderte, sei es, dass er es möglichst verminderte, und so die grossen Unannehmlichkeiten vermeiden liesse, welche das Stossen siedender Flüssigkeiten stets im Gefolge hat.

Ich übergehe die von mir angestellten zahlreichen vergeblichen Versuche und nicht zum Ziele führenden Apparate und spreche nur von einem Apparate, welcher bei grösster Einfachheit die nothwendigen Bedingungen vereinigt, um das zweite von den oben genannten Zielen erreichen zu lassen.

Der Apparat besteht aus einer tubulirten Retorte mit angefügter Vorlage; in den Tubulus der ersten ist ein Glasrohr von möglichst grosser lichter Weite eingefügt; es taucht in die Flüssigkeit ein und geht fast bis zum Boden der Retorte; aussen ist es rechtwinklig gebogen und fast zur Dicke eines Haarröhrchens ausgezogen, so dass demnach die Communication mit der äusseren Luft hergestellt ist. — Lässt die Natur der Flüssigkeit es nicht zu, dass man das Rohr mittelst eines Korkes einfügt, so muss man das Glasrohr von der Dicke wählen, dass es die Tubulatur an und für sich schon verschliesst und die Fugen aussen mit etwas Thon verstreichen.

Ich versuchte in dem Apparate zunächst die Destillation wasserfreien Methylalkohols, und da ich fürchtete, die beobachtete ruhige Destillation desselben könne eine Folge der gänzlichen Abwesenheit von Wasser sein, wiederholte ich den Versuch mit etwa 200 Grm. käuflichen Holzgeistes; aber immer erfolgte das Sieden ganz ruhig, genau so wie es bei Wasser oder gewöhnlichem Alkohol eintritt.

Nun nahm ich eine etwa 2 Liter fassende Retorte, füllte sie zu zwei Dritteln mit concentrirter Schwefelsäure, fügte das den Tubulus schliessende Glasrohr ein, verstrich die Fugen mit Thon und erhitzte direct über Kohlenfeuer. Selbst unter diesen Umständen und bei sehr lebhaftem Sieden trat kein Stossen ein. Nur vor dem Sieden und beim Beginnen desselben ist ein kleines Geräusch wahrnehmbar, aber dabei hat es auch sein Bewenden. Das Sieden setzt sich mit grösster Ruhe fort, während die meisten Blasen sich vom Boden der Retorte aus rings um das Rohr herum entwickeln. Beim Aufstellen des Apparates hat man Sorge zu tragen, dass kein Thon in die Retorte fällt, denn er würde sich daselbst in feines Pulver zertheilen und zu heftigem Stossen Veranlassung geben.

Den dritten Versuch stellte ich mit einer Mischung von 2 Theilen Destillationsrückstand von Petroleum und 1 Theil Wasser an und bediente mich dabei einer Retorte von etwa 1 Liter räumlichem Inhalt. — Um darzuthun, wie gefährlich die Destillation einer solchen Mischung ist,

genügt es zu sagen, dass bei einer solchen, die nach gewöhnlicher Art ausgeführt wurde, ein einziger Stoss veranlasste, dass ein grosser Theil der in die Höhe gerissenen Flüssigkeit in die Vorlage geworfen wurde und die Retorte aus dem Ofen flog. — Unter Anwendung des oben angegebenen Apparates dagegen verläuft die Destillation ruhig, selbst wenn man bis zu sehr lebhaftem Sieden erhitzt.

Nach diesen Resultaten glaube ich schliessen zu dürfen, dass dieselbe Methode der Destillation sich bei allen unter Stossen siedenden Flüssigkeiten nützlich erweisen wird und unterlasse daher nicht, meine Beobachtungen einfach mitzutheilen, ohne auf eine theoretische Erklärung der Sache einzugehen.

Ein Theil meiner Aufgabe scheint somit gelöst; was die Einwirkung der Luft auf das Sieden der Flüssigkeit betrifft, so behalte ich mir vor, später auf den Gegenstand zurückzukommen, wenn die Versuche, mit denen ich beschäftigt bin, hinlänglich wichtige Resultate liefern.

(Zeitschrift für analyt. Chemie.)

Literatur.

Die neuesten, besten und gebräuchlichsten Wascheinrichtungen; von Dr. Otto Buchner in Giessen. Weimar 1868, Verlag von B. F. Voigt. — Der Inhalt dieses Büchleins stützt sich hauptsächlich auf persönliche Beobachtungen des Verfassers auf der letztjährigen Pariser Welt-Industrie-Ausstellung, sowie auf die Benutzung der technischen Literatur, mit besonderer Berücksichtigung deutscher Verhältnisse für Haushaltungen, Fabriken, öffentliche Anstalten und Maschinenbauer. Die Behandlung dieses für die Industrie wie für die Hauswirthschaft wichtigen Gegenstandes ist mit grossem Verständniss durchgeführt und gibt neben ausführlichen Beschreibungen und guten Abbildungen der verschiedenen Apparate auch vollständige Anweisung zum richtigen Gebrauche derselben, und es darf daher dieses nützliche Büchlein mit Recht bestens empfohlen werden. Kr.

Die praktischen Arbeiten und Bauconstructionen des Zimmermanns. Ein Handbuch für Zimmerleute, sowie für Baugewerk- und Gewerbeschulen. Bearbeitet von Dr. W. H. Behse, Baumeister und Director der städtischen Baugewerkschule in Siegen. 6. Auflage. Weimar 1868, Verlag von B. F. Voigt. — Das vorliegende Werk ist eine vollständige Umarbeitung der 5. Auflage des von Hertel im Jahre 1862 herausgegebenen Matthäy'schen Handbuches für Zimmerleute und zeichnet sich vor jener namentlich dadurch aus, dass die zahlreichen Constructionen gehörig klassificirt, die veralteten Dachconstructionen beseitigt und durch neuere ersetzt und die Abbildungen der gewöhnlichsten Werkzeuge weggefallen sind. Ferner sind die zahlreichen Figuren besser und meistens in grösserem Massstabe als früher gezeichnet und namentlich ist der beschreibende Theil kürzer und klarer gefasst. In Folge dieser Verbesserungen dürfte das Buch auf mindestens so günstige Anerkennung Anspruch machen, wie solche den früheren Auflagen zu Theil geworden ist.

Der Abschnitt dieses Buches, welcher über den Bau hölzerner Treppen handelt, ist von der Verlagshandlung noch separat herausgegeben werden. Kr.

Lehrbuch des deutschen Styls für Handwerker-Fortbildungsschulen und zum Selbstunterricht. Von Aegid. Müller, Dirigent der Handwerker-Fortbildungsschule in Gladbach. Weimar 1868, Verlag von B. F. Voigt. — Es bildet dieses Heft das 3. Bändchen der »Fortbildungsschule für Handwerker« und gibt Anleitung zur Abfassung kleinerer und grösserer Geschäftsaufsätze (Quittungen, Empfangs-, Depositen-, Sicherungs-, Bürgschafts- und Abtretungsscheine, Vollmachten, Wechsel, Frachtbriefe, Rechnungen etc.; ferner Verträge und Testamente). Dann Formulare für Briefe, Anleitung zur Rechtschreiblehre und Erklärung der gebräuchlichsten Fremdwörter und Redensarten. Es reiht sich dieses neue Heft den früher erschienenen und Bd. XII, S. 56 und 83 besprochenen Bändchen würdig an. Kr.

Motoren und Maschinen der allgemeinen Mechanik auf der Pariser Weltausstellung von 1867. Sechste Lieferung des von dem k. k. österreichischen Central-Comité herausgegebenen offiziellen Ausstellungsberichtes. Wien 1868, Verlag von Wilh. Braumüller. — Der Inhalt dieser Lieferung umfasst: 1) die Motoren, Dampferzeugungsapparate und andere mechanische Einrichtungen, welche speciell für den Dienst der Ausstellung verwendet wurden, verfasst von Ingenieur Alois Scharff; 2) die Maschinen der allgemeinen Mechanik und die Motoren, von Prof. Karl Jenny, und die Regulatoren, von J. F. Radinger, Adjunct am k. k. polytechn. Institute. — Die gründliche und erschöpfende Behandlung der genannten Zweige, namentlich die ausgezeichnete Bearbeitung des Abschnittes über die Motoren, lassen diese Berichte wohl dem Besten sich anreihen, was über die Ausstellung bis jetzt veröffentlicht worden ist. Das Buch ist zudem mit vortrefflichen Zeichnungen und einer Menge Skizzen ausgestattet und wird Maschinentechnikern eine reiche Ausbeute an interessantem Material gestatten. Kr.

Die Schattenlehre. Für Architecten, Techniker und höhere Schulen bearbeitet von Guido Schreiber. Leipzig 1868, Verlag von Otto Spamer. — Endlich wieder ein Stück des so frisch begonnenen und so langsam fortgeführten Werkes; ein Stück, das wir um so freundlicher begrüssen, als dasselbe den betreffenden Gegenstand nicht nur in starren geometrischen Constructionen,

sondern mit Hervorhebung der künstlerischen Momente uns vorführt. Gerade in diesem Abschnitte findet das Streben des Verfassers nach dem Zusammengehen von Kunst und Technik ein reiches Feld der Anwendung; so bietet er uns denn auch eine Schattenlehre, wie wir sie zur Ausbildung des Technikers schon längst zu haben wünschten. Wir sind überzeugt, dass dieses auch in seiner Ausstattung hübsche Buch sich der besten Aufnahme erfreuen wird. Kr.

Der praktische Maschinen-Constructeur. Zeitschrift für Maschinen- und Mühlenbauer, Ingenieure und Fabrikanten. Herausgegeben von W. H. Uhland, Ingenieur und Director des Technikum zu Frankenberg-Chemnitz. Leipzig 1868, Verlag von Baumgärtner's Buchhandlung. Unter Mitwirkung praktisch bewährter Ingenieure des In- und Auslandes, sowie der Lehrer des Technikums zu Frankenberg hat der erwähnte Herausgeber es unternommen, die technische Journalliteratur durch eine neue, monatlich zweimal erscheinende Zeitschrift zu bereichern, welche in populär fasslicher Weise den Maschinenbauer von den hervorragendsten Leistungen in seinem Fache unterrichten und ihm in jeder Beziehung helfend und berathend zur Seite stehen, besonders aber eine Sammlung gut anwendbarer praktisch erprobter Constructionen bringen soll.« Zu diesem Behufe wurde der Zeitschrift folgende Eintheilung gegeben: 1) Maschinenbau, bewährte Constructionen aus allen Gebieten des allgemeinen Maschinenbaues enthalteud; 2) Technische Umschau, als: Referate aus andern Fachschriften, kurze Mittheilungen über neue Erfiudungen etc.; 3) Technische Briefe, durch welche Anregungen gegeben, Fragen etc. beantwortet werden sollen; 4) Recepte und Notizen; 5) Bücherschau; 6) Briefkasten. Das Heft in gross Quart mit 2 Bogen Text, Holzschnitten und zwei grossen Tafeln mit Arbeitszeichnungen auf beiden Seiten kostet 7½ Sgr. (Fr. 1.)

Nach den vor uns liegenden vier Heften zu urtheilen, hat die Redaction in anerkennenswerther Weise ihrem reichhaltigen Programm zu entsprechen gesucht, und wenn es ihr gelingt, das Unternehmen in dieser Art fortzuführen, so zweifeln wir nicht daran, dass dasselbe unter den Technikern den verdienten Anklang finden wird, besonders auch, weil bei der sehr saubern Ausstattung der Preis als ein mässiger bezeichnet werden kann. Wir empfehlen daher das Werk der geneigten Aufmerksamkeit des technischen Publikums angelegentlichst. Kr.

Das Pothenot'sche Problem in theoretischer und praktischer Beziehung; von Josef Höltschl, Assistent der praktischen Geometrie am k. k. Polytechnikum in Wien. — Wie der Herr Verfasser im Vorwort zu seinem Werkchen selbst bemerkt, haben von Zeit zu Zeit die hervorragendsten Geometer sich mit dem Pothenot'schen Problem beschäftigt und die Resultate ihrer Studien bekannt gemacht, so dass die betreffende Literatur nicht gerade mit viel wesentlich Neuem zu bereichern ist. Dagegen vermisst man in der That eine Zusammenstellung der verschiedenen Lösungen des Problems, namentlich der graphischen, vermöge der sich Studirende der praktischen Geometrie und ausübende Geometer ein klares Verständniss derselben verschaffen können.

Diese Lücke hat der Verfasser in glücklicher Weise ausgefüllt, indem er nicht nur die verschiedenen Lösungen theoretisch entwickelt und deren Vorzüge und Mängel hervorhebt, sondern ganz besonders den praktischen Anwendungen alle Beachtung widmet, wobei die kleinsten Details nicht übergangen und viele sehr werthvolle Erfahrungen von praktischer Wichtigkeit mit eingeflochten wurden.

Es ist daher das Werkchen ganz geeignet, den Zweck zu erfüllen, den sich der Herr Verfasser vorgesetzt hat und wird gewiss nicht verfehlen, dem schönen Problem zahlreiche neue Freunde zu gewinnen. W.

Die Zeitschrift für Chemie, unter Mitwirkung von W. Lossen und R. Birnbaum, herausgegeben von F. Beilstein in St. Petersburg und Fittig und H. Hübner in Göttingen, Leipzig bei Quandt u. Händel, elfter Jahrgang, neue Folge 4. Band, ist ein Unternehmen, das seit der ersten Zeit seines Bestehens dem Bestreben treu blieb, eine Uebersicht alles Erheblichen, was in der gesammten, hauptsächlich in der theoretischen Chemie vorgeht, mit möglichster Raschheit unmittelbar nach dem Erscheinen der Originalabhandlungen zu liefern. Die Auszüge sind kurz und zuverlässig, die Verweisungen auf die Quellen exact. Die Zeitschrift bringt häufige Originalbeiträge der werthvollsten Art. Sie giebt Anzeigen und Besprechungen neuer literarischer Erscheinungen Raum und ist als ein vorzügliches, reichhaltiges Repertorium der Thatsachen der neueren Chemie namentlich solchen Chemikern zu empfehlen, welchen nicht eine grössere Reihe deutscher und fremder chemischer Journale zugänglich ist. By.

Grundriss der unorganischen Chemie, von F. Wöhler. Vierzehnte umgearbeitete Auflage mit einer Einleitung: Allgemeines, und einem Kapitel: Theoretisches über die Zusammensetzung der Körper enthaltend, von Hermann Kopp. Leipzig bei Dunker u. Humblot. — Das treffliche Büchlein, welches vielen Tausenden, die sich in den letzten vier Decennien dem Studium der Chemie vorübergehend oder bleibend hingegeben haben, lieb geworden ist und stets seine jugendliche Frische zu erhalten gewusst hat, gewann durch den Beitrag des in Geschichte, Literatur und Theorie der Chemie vor allen ledenden Chemikern bewanderten Mitarbeiters einen neuen Vorzug, für den Lehrer und Jünger der Chemie dankbar sein müssen. By.