

selbe gelangt jedoch nicht vollständig in die abfallende Lösung, da ein Theil immer im Bicarbonat zurückbleibt, welches etwa 30 Procent Wasser behält. Dieses Wasser ist jedenfalls in Form einer reinen concentrirten Bicarbonatlösung vorhanden, durch welche die Salmiak-Kochsalzlösung verdrängt ist.

Wenn im Bicarbonat kein Salmiak enthalten ist — und das kann vermieden werden — so ist das Auswaschen desselben nur ein Verdrängungsprocess. Es soll die an den Bicarbonatkrystallen haftende Chlorammonium-Chlornatriumlauge durch das zum Auswaschen verwendete Wasser bez. die sich bildende Bicarbonatlösung verdrängt werden. Theoretisch betrachtet ist es wohl denkbar, dass die am Bicarbonat haftende Mutterlauge genau durch ein gleiches Volumen Wasser verdrängt würde. Dann würde gar kein Wasser in die zu regenerirenden Laugen gelangen, also auch keine Verdünnung derselben entstehen. Das ist nun wohl nicht möglich, indess ist es gewiss, dass die erste von den Filtern nach dem Aufgiessen des Waschwassers erhaltene Lösung vollständig unveränderte Mutterlauge ist, die also mit zur Regeneration wandert. Es würde hier zu weit führen, wollte ich näher darauf eingehen, wie viel Waschwasser gebraucht wird oder wie die Waschwasser zusammengesetzt sind, bez. wie gross die Menge der von den Filtern ablaufenden Lösung ist, die man, um Verdünnung zu vermeiden, nicht mit in die zu regenerirenden Laugen gelangen lassen darf. Auf diesen Punkt komme ich wohl später einmal zurück und erwähne nur kurz, dass nur eine ganz geringe Menge Lösung übrig bleibt, die nicht mit in die Regenerirung geht, und zur Gewinnung des darin enthaltenen Ammoniaks für sich destillirt werden muss.

Bei der nassen Verarbeitung des Salmiaks, wenn derselbe also doch wieder gelöst werden muss, würde man als Lösungsmittel die übrig bleibende Lauge mit verwenden.

Es ist übrigens vielleicht möglich, die erwähnte Destillation ganz zu vermeiden, wenn es nämlich gelingt, die dem Bicarbonat anhaftende Mutterlauge durch ein anderes Mittel als Wasser zu entfernen. Das Auswaschen ist, wie gesagt, nur eine Verdrängung, es soll von dem Niederschlag nichts gelöst werden; da ist es wohl möglich, diese Verdrängung mit einer Flüssigkeit auszuführen, welche kein Bicarbonat löst und nicht auf die Mutterlauge wirkt, damit aus dieser kein Kochsalz oder Salmiak ausfällt.

Hierzu möchte sich das zu ähnlichen Zwecken in der Zuckerfabrikation verwendete Mineralöl eignen, wie es von Seyffert vorgeschlagen ist. Es würde demgemäss auf Filtern oder in Schleudern so viel als möglich das Bicarbonat von der Lauge getrennt werden, worauf das Nachwaschen mit Mineralöl erfolgt. Es ist hierbei vorausgesetzt, dass kein Salmiak oder Kochsalz in fester Form im Bicarbonat vorhanden ist, welche natürlich zurückbleiben und das Bicarbonat verunreinigen würden. Ammoniumbicarbonat, welches mit ausgefallen ist, stört nicht, da dieses beim Calciniren des Bicarbonates wiedergewonnen wird. Ein Waschen der vom Bicarbonat bei der Verarbeitung auf Soda entwickelten Kohlensäure muss ja auch jetzt stets geschehen, da Ammon in irgend einer Form stets dem Bicarbonat anhaftet. Bei diesem Waschen der Kohlensäure würde auch zugleich das im Bicarbonat verbliebene Mineralöl wiedergewonnen.

Sollte es gelingen, das Auswaschen des Bicarbonates mittels Mineralöl zu bewerkstelligen, so würde dadurch auch bewirkt, dass stets die ganze Menge des ausgefallenen Bicarbonats gewonnen würde.

Hüttenwesen.

Der Glühofen für körnige Stoffe von O. Bilharz (D.R.P. No. 47992) besteht aus einer Reihe über Rostfeuer eingesetzter cylinderförmiger Blechgefässe *A* (Fig. 173) aus starken schmiedeisenen Rippen, die mit den kegelförmigen Stirnenden *C* und *C'* fest verschraubt sind. Diese Rippen umschliesst ein Mantel von schwachem Eisenblech, die Stirnenden aber laufen in Röhren *O* und *O'*, welch letztere verlagert sind, aus.

Der zu glühende Stoff wird durch die Röhre *O* in den Cylinder eingeführt; nachdem er längere oder kürzere Zeit darin geblüht worden ist, wird er durch das entgegengesetzte Rohr *O'* herausgeschafft. Während des Glühens wird der Cylinder durch Schneckenrad *w* in langsame Umdrehung versetzt. Der Cylinder selbst hat eine nach hinten geneigte Lage, und würde der Stoff allmählich nach hinten wandern, wenn nicht die Längsrippen *L* desselben so schräg zur Achse gestellt wären, dass dies Bestreben dadurch aufgehoben wird; der Stoff wird also, wenn die Umdrehung in diesem Sinne erfolgt, immer im Cylinder gleichmässig verbreitet bleiben.

Hat nun eine Probeentnahme gezeigt, dass die Post genügend geglüht ist, so wird der Cylinder in die entgegengesetzte Umdrehung versetzt, die erwähnten schräg gestellten Längsrippen *L* schaffen den Stoff nach hinten, von wo er durch die spiralförmig gestellten Rippen des Kegels *C*¹ zur Öffnung *O*¹ herausgeschafft wird.

Flüssigkeit, bis nach erneutem Zusatz und einigem Stehen nicht mehr weisses, basisches Oxalat des *X* ausfällt. Nachdem die überstehende blaue Flüssigkeit eingedampft worden ist, wird ihr Rückstand stark verglüht und dann mit einer zur Lösung gerade genügenden Menge von Salzsäure versetzt. Hierauf wird in die concentrirte Chlorid-

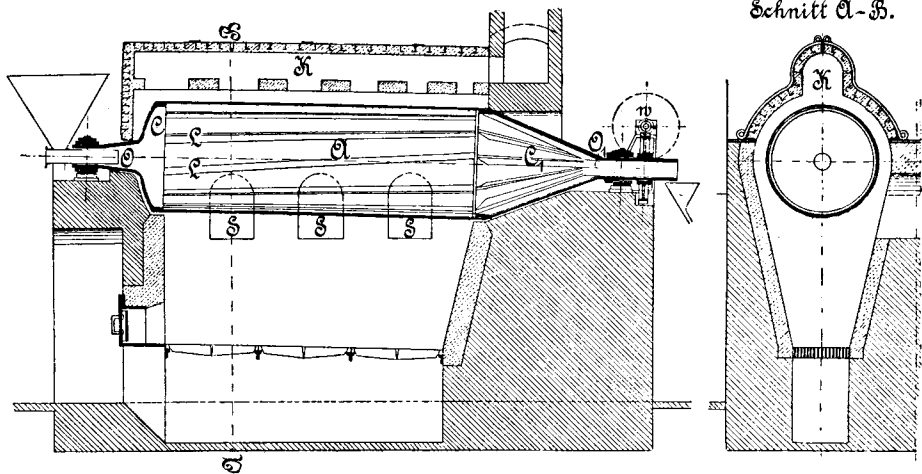


Fig. 173.

Die Wand, welche zwei Feuerherde trennt, ist durch gewölbte Schlitzöffnungen *S* unterbrochen, um eine rauchlose Verbrennung der Kohlen zu erzielen. Der Feuerraum ist über dem Blechcylinder durch ein Eisengewölbe mit Scharlotte-Ausfütterung abgeschlossen; dasselbe besteht aus zwei Hälften, welche aufgeklappt werden können. Der Rauchcanal *K* ist durch Öffnungen mit demselben verbunden.

Zur Herstellung von Manganlegierungen schmilzt O. M. Thowless (D.R.P. No. 48576) 10 Th. Ferromangan (65 proc.) mit 3 Th. Quarzpulver, 1 Th. Kryolith und 10 Th. Kupfer, Nickel, Zinn oder Zink; das Eisen soll dabei in die Schlacke gehen.

Reines Nickel hat nach G. Krüss (D.R.P. No. 48547) edlere Eigenschaften als das technische Nickel, welches etwa 2 Proc. eines neuen Elementes *X* enthalten soll (vgl. S. 98 u. 169 d. Z.).

Liegen *X*-reiche Gemische von Nickel und *X* bez. ihrer Salze in den durch Concentrationsschmelzen gewonnenen Rohstoffen oder *X*-reiche Auflösungen technischen Nickels oder technischer Nickelsalze vor, so versetzt man zur Trennung des Nickels von *X* die neutralen Lösungen mit ammoniakalischem Ammoniumoxalat bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages und dann noch so lange mit geringen Mengen derselben

lösung bis zu ihrer vier- bis fünffachen Gewichtsmenge festes Ätznatron unter Erwärmen eingetragen und die Masse kurze Zeit im Schmelzen erhalten. Nach dem Erkalten und Zerkleinern der Schmelze wird diese in kaltes Wasser gebracht, wobei man durch Versetzen der Flüssigkeit mit Eis dafür sorgt, dass sie sich nicht über + 10° erwärmt. Hierbei geht die Natriumverbindung des *X*-Oxyds in Lösung, während ziemlich reines Nickelhydrat ungelöst bleibt. Letzteres wird nach einmaligem Waschen durch Abgiessen in schwachen Mineralsäuren oder in Essigsäure gelöst, diese Lösung mit solchen organischen Säuren, welche auch im Stande sind, die Fällung des Aluminiums durch Alkalien zu verhindern, z. B. mit Essig-, Wein-, Citronensäure u. s. w. versetzt, und dann wird durch Natronlauge in der Wärme reines Hydrat des Nickels oder durch lösliche Oxalate, z. B. durch Ammoniumoxalat, unter Erwärmen reines Nickeloxalat gefällt. Hierbei wird alles *X* in Lösung gehalten, da durch die vorangegangenen Operationen schon der grösste Theil des *X* aus dem technischen Nickel oder seinen Salzen entfernt worden ist.

Statt dessen kann man auch die Auflösungen technischen Nickels, seiner Salze oder der durch Concentrationsschmelzen gewonnenen Nickelrohstoffe, sowie die durch die oben beschriebene Behandlung gewonnenen Nickelverbindungen in reines Nickel

oder seine Salze und in das Element X bez. in seine Verbindungen zerlegen, indem man die bezeichneten Nickelverbindungen oder Auflösungen in Berührung mit einem Metall bringt, welches elektropositiver als das Nickel selbst ist. Nickelsalze sind auf diese Weise leichter reducirt. Es wird z. B. eine Lösung von Nickelsulfat, Nickelchlorid oder Nickelnitrat beim Erwärmen mit Zinkstaub oder feinen Zinkspänen schnell, fast vollständig entfärbt, indem Nickelmetall niederfällt und Zink als Sulfat in Lösung geht. Die Verbindungen des X werden auf diese Weise nicht reducirt und bleiben in Lösung.

Herstellung von Aluminium. L. Grabau (D.R.P. No. 48535) will sein Aluminiumverfahren (S. 149 d. Z.) zu einem Kreisprocess gestalten, welcher sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen lässt:

1. $\text{Al}_2\text{Na}_6\text{F}_{12} + \text{Al}(\text{SO}_4)_3 = 2\text{Al}_2\text{F}_6 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$,
2. $2\text{Al}_2\text{F}_6 + 6\text{Na} = 2\text{Al} + \text{Al}_2\text{Na}_6\text{F}_{12}$.

Dieser Kreisprocess ist jedoch unvollständig, weil nicht die theoretische Menge von Fluoraluminium nach 1) gewonnen wird, ebenso wenig die theoretische Menge von Kryolith nach 2). Man wird daher für die Praxis einen solchen Ringprocess zu Hülfe nehmen, in welchem theoretisch eine grössere Menge Fluoralkali bez. Kryolith gewonnen, als zur Umsetzung mit Aluminiumsulfat gebraucht wird. Dieses erreicht man nun dadurch, dass man zu dieser Umsetzung das billige Fluormaterial Flussspath mit verwendet und den durch Flussspath nicht zersetzten bez. zersetzbaren Aluminiumsulfatantheil durch Kryolith in Fluoraluminium umsetzt.

Eine Lösung von schwefelsaurer Thonerde wird — zweckmässig in der Wärme — mit gepulvertem Flussspath behandelt. Hierdurch wird der grössere Theil (bis etwa $\frac{2}{3}$) der an Thonerde gebundenen Schwefelsäure unter gleichzeitiger Gypsbildung durch Fluor ersetzt, Gyps und unersetzter Flussspath bleiben als ungelöster Rückstand, während eine eigenthümliche chemische Verbindung von schwefelsaurer Thonerde und Fluoraluminium — ein Fluorsulfat — in Lösung geht:

3. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{CaF}_2 = \text{Al}_2\text{F}_4(\text{SO}_4)_3 + \text{CaSO}_4$.

Die erhaltene Lösung wird eingedickt und mit soviel Fluoralkali bez. Kryolith gemischt, dass das Fluoralkali derselben der im Fluorsulfat enthaltenen Schwefelsäure äquivalent ist. Das Gemenge wird getrocknet und zwecks Bildung von Fluoraluminium geglüht, das Product ausgelaugt, der Rück-

stand — technisches Fluoraluminium — getrocknet:

4. $3\text{Al}_2\text{F}_4\text{SO}_4 + \text{Al}_2\text{Na}_6\text{F}_{12} = 4\text{Al}_2\text{F}_6 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$.

Das bei diesem Process erhaltene Fluoraluminium wird erhitzt und mit etwa der Hälfte des zur theoretisch vollständigen Reduction nothwendigen Alkalimetalles Natrium reducirt, wobei neben metallischem Aluminium eine aus Fluoraluminiumfluoralkali bestehende Schmelze, etwa entsprechend Gleichung 2), erzeugt wird. Der hierbei entstehende künstliche Kryolith findet für den Process 4) wieder geeignete Verwendung, so dass also auch hierbei ein Ringprocess entsteht, durch welchen es ermöglicht wird, ausgenommen bei der Inbetriebsetzung, nur in dem Verfahren selbst gewonnenen Kryolith und als Fluormaterial das billigste Material, den Flussspath, ausser dem zur Reduction nothwendigen Alkalimetall zu verwenden.

Zur Gewinnung von Aluminiumbronze will J. M. A. Gérard-Léscuyer (D.R.P. No. 48040) Kupfer, Thonerde und Kohle, feingepulvert und mit Theer oder Syrup gemischt, zu Barren pressen und diese durch den elektrischen Strom schmelzen.

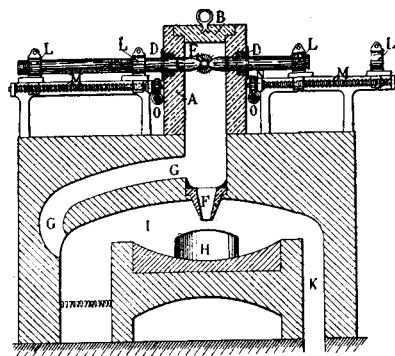


Fig. 174.

Der mit Deckel B (Fig. 174) versehene Ofen A steht durch Öffnung F mit dem Flammofen I in Verbindung; ein seitlicher Canal G führt das in A erzeugte Kohlenoxyd nach dem Flammofen, in welchem es mit der durch K aus dem Wärmereregulator zugeführten heissen Luft zusammentrifft. Die Barren C werden unter Führung in L' von Schlitten L getragen, welche mittels der durch Schnecke und Rad ON angetriebenen Schrauben M gegen den Ofen A vorgeschoben werden können, in welchen die Barren mit ihren vorderen Enden durch die mit Asbestdichtung versehenen Öffnungen D eindringen. Die Vorgänge im Ofen A können durch die Schaulinse E beobachtet werden.

Den Barren wird der Strom einer kräftigen Dynamomaschine durch die Basaltplatte des Schlittens zugeführt, so dass sich im Ofen *A* zwischen den Barrenenden der Volta'sche Bogen bildet; die entstandene Aluminium-bronze fällt in Tropfen nach der Sohle und durch *F* in den Flammofen. Das infolge der Reduction sich bildende Kohlenoxyd tritt nach dem Flammofen durch den Canal *G*, an dessen Ausmündung es sich durch Zusammentreffen mit der durch *K* aus dem Wärmeregulator zuströmenden heissen Luft entzündet. Nach Massgabe der mittels der Linse *E* zu beobachtenden Vernetzung der Barren *C* schiebt man letztere mittels der Schrauben *M* allmählich nach. Das Schmelzgut wird durch Arbeitsthür *H* entleert.

Reinigung von Eisen. Nach Th. Leman (D.R.P. No. 47621) soll bei der Herstellung von Stahl- und Eisenguss die Desoxydation und Reinigung des geschmolzenen Metalls dadurch bewirkt werden, dass man dasselbe unmittelbar nach dem Übergang in den flüssigen Zustand durch eine geschmolzene Legirung von geringerem specifischen Gewicht, welche aus 15 Proc. Titan, 5 Proc. Wolfram, 9 Proc. Mangan, 3 Proc. Silicium, 3 Proc. gebundenem Kohlenstoff und 65 Proc. Eisen zusammengesetzt ist, nach dem Abstich hin sinken lässt. Diese Legirung bildet auf der Oberfläche des bereits hindurchgesunkenen Metalles eine Schutzschicht, durch welche jedes Theilchen ferner geschmolzenen Metalles durchsinken muss, bevor es in den unteren Theil des Ofens gelangen kann.

Apparate.

Pyknometer. Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten empfiehlt E. R. Squibb (Pharm. Rundsch. 1889 S. *189) 25° (77° F.) als Normaltemperatur. Um aber bei verschiedenen Temperaturen wiegen zu können ist in die Öffnung der Pyknometerflasche ein an der unteren Rohröffnung zu einem dicht schliessenden Glasstöpsel geschliffenes Thermometerrohr eingestellt; dessen unterer Theil ist etwa 8 cm lang, der obere erweiterte Theil hat ungefähr dieselbe Länge und ist zum Schutze mit einem sehr kleinen, kurzen Abzugsröhrchen in einem Korken versehen. Die Flasche ist für 500 g reines Wasser auf die üblichen Temperatur- und Volumeinheiten angepasst und demnach im engeren Theile des Rohres für 500 g Wasser bei 4° (39,2° F.), bei 15° (59° F.) und bei 15,6° (60° F.) bezeichnet.

Bei der Herstellung dieser Pyknometer wird der untere, zum Stöpsel geschliffene Theil des Rohres so zugerichtet, dass das Normalgewicht des frisch ausgekochten, reinen Wassers bei 4° die Flasche und den Rohranfang bis zu der Höhe füllt, wo die Theilung beginnt. Dann wird das Normalgewicht (25, 50 oder 100 g) von frisch abgekochtem Wasser in die Flasche und Rohr gethan und auf 4° abgekühlt, bis der Stand des Wassers im engeren Rohrtheile fest bleibt. Dieser Punkt wird dann als Anfang der Scale bezeichnet; sodann wird die Flasche in einem Wasserbade durch Überschiebung eines Bleiringes im Wasserbade so lange auf +25° angewärmt, bis der Wasserstand im Rohre fest bleibt und dieser Punkt als obere Grenze der Scale bezeichnet. Diese wird dann zwischen den beiden Merklinien von 4° bis 25° in halbe Millimeter getheilt, welche oberhalb der oberen Grenze noch beliebig weiter geführt werden mögen. Der oberhalb des Scalenrohres aufgeschmolzene, weitere Rohrtheil dient für die Ausdehnung des Flüssigkeitsinhaltes bei höheren Temperaturen als der zur Zeit der Füllung.

Elektricität aus Generatorgasen vermittelt einer Gasbatterie. Nach L. Mond (J. Chem. Soc. 1889 S. 509) besteht der Elektrolyt dieses Elementes nicht aus einer beweglichen Flüssigkeit, sondern aus einem festen Körper, und wurde die Batterie daher Trocken-Gas-Batterie benannt. Sie besteht aus einer Anzahl Elemente, welche aus einem porösen Diaphragma von nicht leitendem Material gebildet werden (z. B. Gyps), welches mit verdünnter Schwefelsäure getränkt wird. Beide Seiten des Diaphragmas sind mit sehr feinem Blatt-Platin belegt, welches mit zahlreichen feinen Löchern versehen ist. Hierüber liegt eine dünne Schicht Platinschwamm. Beide Metallbeläge stehen mit Rahmen aus Blei und Antimon in Verbindung, welche von einander isolirt sind und den Strom zu den Polen der Batterie leiten.

Eine Anzahl dieser Elemente werden, mit dazwischen liegenden isolirenden Rahmen derart nebeneinander angeordnet, dass sie Kammern bilden, durch welche Wasserstoffgas an einer Seite des Elementes entlang geleitet wird, während an der anderen Seite Luft vorbeistreicht.

Durch diese Anordnung wird eine hohe Nutzwirkung bei Aufwand einer geringen Menge Platin erzielt. Eine der aufgestellten Batterien bestand aus 7 Elementen, mit einer wirksamen Oberfläche von 0,5 qm. Sie

enthielt 2,5 g Blatt-Platin und 7 g Platinschwamm, im Ganzen 9,5 g Platin, und erzeugte einen Strom von 2 A. und 5 V., wenn der äussere Widerstand richtig geregelt wurde. Dieser Strom entspricht nahezu 50 Proc. der aus dem absorbirten Wasserstoff gewinnbaren Energie.

Um einen constanten Strom zu erhalten, war es nöthig, von Zeit zu Zeit (etwa alle Stunde) die Gasströmungen zu wechseln, um dem störenden Einflusse der sich nach einer Seite des Diaphragmas ziehenden Schwefelsäure entgegen zu wirken. Dieses kann selbstthätig durch ein Uhrwerk und einem damit verbundenen Stromwender ausgeführt werden.

Das in der Batterie sich bildende Wasser wird auf der einen Seite durch die mit dem Wasserstoff durchziehenden neutralen Gase, auf der anderen durch die überschüssige Luft fortgeschafft. Dies ist in sofern wichtig, als das Platinmoor, wenn es nass wird, fast alle Absorptionskraft für Gase verliert, und würde damit die Arbeit der Batterie unterbrochen werden. Alle früheren Constructionen, welche Flüssigkeiten als Elektrolyten in derartigen Gasbatterien anwandten, verfehlten aus diesem Grunde ihren Zweck. Die mit dieser Batterie erzielten Resultate ändern sich practisch garnicht, wenn, statt Sauerstoff und Wasserstoff, Luft und ein Gasgemenge mit 25 Proc. Wasserstoff verwandt werden. Das letztere Gas muss jedoch frei von Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen sein. Beide beeinträchtigen die Absorptionskraft des Platinschwammes ganz bedeutend. Die Entfernung derselben gelang nach einem bekannten Verfahren, Überleiten des Gasgemisches mit Dampf über Kalk, Eisenoxyd oder Braunerstein, nicht vollständig genug, und waren auch zu hohe Temperaturen dazu nöthig.

Nickel und Kobalt haben die Eigenschaft, schon bei 350 bis 450°, der Temperatur der Generatorgase, Kohlenoxyd in Kohlenstoff und Kohlensäure, Kohlenwasserstoffe in Kohlenstoff und Wasserstoff zu zersetzen.

Um das Verfahren ohne grossen Aufwand von Kobalt und Nickel auszuführen, wurde Bimstein mit diesen Metallsalzen getränkt und letztere mittels Wasserstoff oder Generatorgas zu Metall reducirt. Die Bimsteinstücke werden in eine Retorte oder Kammer gefüllt und die heissen Gase hindurchgeleitet. Sobald die Zersetzungstemperatur erreicht ist, braucht man die Retorten nicht mehr von aussen zu heizen. Es wurden auf diese Weise Gase von 36 bis 40 Proc. Wasserstoffgas, frei von Koh-

lenoxyd und Kohlenwasserstoffen aus Generatorgasen ohne grossen Kostenaufwand erhalten, und wurden damit 50 Proc. der Energie des absorbirten Wasserstoffs in Elektrizität umgesetzt. Würde dasselbe Gas zur Heizung von Dampfkesseln, Erzeugung von Dampf und dadurch zum Betriebe einer Dampfmaschine, welche schliesslich wieder eine Dynamomaschine treibt, benutzt worden sein, so würden im günstigsten Falle nicht mehr als 8 Proc. der aus dem Gase gewinnbaren Energie in Elektrizität umgesetzt worden sein. Es hat demnach den Anschein, als ob diese Art von Batterien berufen sei, die Ausführung chemischer Operationen im grössten Maassstabe für die chemische Industrie zu ermöglichen. (Vgl. Mond: Ammoniakgewinnung, im nächsten Heft.)

B.

Unorganische Stoffe.

Chemie unter hohem Druck. Zu Versuchen in dieser Richtung verwendet H. N. Warren (Chem. N. Bd. 60, S. 42) eine 10 cm dicke schmiedeiserne Hülse mit einer 12 mm weiten Bohrung, welche je nach den auszuführenden Versuchen ein kleines Platin- oder Porzellanrohr enthält. Das Platinrohr kann über dem Gebläse zugeschmolzen werden und wird innerhalb der Hülse in Magnesia eingepackt. Mit einer kräftigen Schraube, welche etwa 5 cm in die Bohrung hineingeht und mit einer geeigneten Handhabe versehen ist, wird die Hülse verschlossen.

Es gelang, so gefällten kohlen-sauren Kalk in einem Platinrohr zum Schmelzen zu bringen. Ferner wurde Arsenmetall in einem Porzellanrohre zusammengeschmolzen. Aus Kieselfluorkalium wurde durch Zink Silicium reducirt und in Form feiner Krystallnadeln erhalten.

B.

Die Herstellung von Sauerstoff in der Londoner Fabrik von Brins' Oxygen Co. geschieht nach den neuesten Verbesserungen in folgender Weise (J. Chem. Ind. 1889 S. 517): Poröser aus Baryumnitrat hergestellter Baryt wird in stehenden Retorten auf etwa 800° erhitzt und kohlen-säurefreie, trockne Luft unter einem Drucke von 1 Atm. hindurchgepresst. Der Baryt wird in Barymsuperoxyd umgewandelt. Nach genügend erfolgter Sauerstoffaufnahme wird der Druck derart vermindert, dass eine Luftverdünnung, entsprechend 700 mm Quecksilbersäule, entsteht. Dadurch wird der aufgenommene Sauerstoff wieder abgegeben und in einen Gasometer

gepumpt. Eine Operation dauert etwa 10 Minuten und werden täglich deren 140 gemacht. Die Aufnahmefähigkeit des Baryts für Sauerstoff dauert nach diesem Verfahren sehr lange, thatsächlich bessert sich dieselbe anfangs.

Es wird ein Gas von 90 bis 96 Proc. Sauerstoff erhalten. Zum Versand wird dasselbe unter einem Drucke von 120 Atm. in Stahlcylinder gepresst.

Früher wandte man statt der stehenden Retorten liegende an, auch arbeitete man anfangs mit wechselnden Temperaturen, jetzt bei constanter Temperatur. B.

Zur Herstellung von Schwefelzink versetzt Th. Lange (D.R.P. No. 48 691) die Lösung irgend eines Zinksalzes mit schwefelsauren Alkalien oder schwefelsaurem Magnesium und leitet Schwefelwasserstoff ein, um so eine völlige Fällung zu erzielen.

Organische Verbindungen.

Methylsaccharin oder Methylbenzoessäuresulfimid erhält die Badische Anilin- und Sodafabrik (D.R.P. No. 48 583) durch Anwendung einer neuen Reactionsfolge zur Darstellung der von I. Remsen und C. Fahlberg entdeckten Sulfimide (Ber. 12, 469). Sie führt die bisher unbekannten aromatischen Cyanorthosulfamide durch Wasserzufuhr und Abspaltung von Ammoniak (Verseifung) in die entsprechenden Sulfimide über.

Bezeichnet R einen zweiwerthigen aromatischen Rest, so lässt sich diese Reactionsfolge durch nachstehende Gleichungen veranschaulichen:

1. $R < \begin{smallmatrix} \text{N}=\text{N} \\ \text{SO}_3 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (2) \end{smallmatrix} + \text{KCN} + (\text{Cu}_2 [\text{CN}]_2) = R < \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{SO}_3 \text{K} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (2) \end{smallmatrix} + \text{N}_2 + \text{Cu}_2 [\text{CN}]_2,$
2. $R < \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{SO}_3 \text{K} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (2) \end{smallmatrix} + \text{PCl}_5 = R < \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{SO}_2 \text{Cl} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (2) \end{smallmatrix} + \text{KCl} + \text{POCl}_3,$
3. $R < \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{SO}_2 \text{Cl} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (2) \end{smallmatrix} + 2 \text{NH}_3 = R < \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{SO}_2 \text{NH}_2 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (2) \end{smallmatrix} + \text{NH}_4 \text{Cl},$
4. $R < \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{SO}_2 \text{NH}_2 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (2) \end{smallmatrix} + 2 \text{H}_2 \text{O} = R < \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{SO}_2 \text{NH}_2 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (2) \end{smallmatrix} + \text{NH}_3,$
5. $R < \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{SO}_2 \text{NH}_2 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (2) \end{smallmatrix} = R < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (2) \end{smallmatrix} \text{NH} + \text{H}_2 \text{O}.$

Als Beispiel für die praktische Anwendung dieser Reactionen folgt die Darstellung des Methylbenzoessäuresulfimids.

1. Darstellung der Toluolcyansulfosäure:



Die Paratoluidinmetasulfosäure



(Ber. 13, 1947) wird glatt in die entsprechende Toluolcyansulfosäure übergeführt, wenn man ihre Diazoverbindung nach Sandmeyer's Methode (Ber. 17, 2650) mit wässriger cyankalischer Kupfercyanürlösung kocht. Die nach den bekannten Verfahren erhaltene Diazoverbindung aus 100 k Paratoluidinmetasulfosäuren wird in Wasser aufgeschlemmt und unter Umrühren allmählich in eine nahe zum Kochen erhitzte Lösung von 48 k Kupfercyanür (1 Mol.), 104,5 k Cyankalium (6 Mol.) und 500 k Wasser eingetragen.

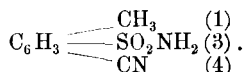
Nachdem die stürmische Stickstoffentwicklung vorüber ist, erhitzt man noch kurze Zeit zum Sieden und fügt dann so viel verdünnte Schwefelsäure hinzu, dass alles Cyankalium zersetzt wird, worauf sämtliches in Anwendung gekommene Kupfercyanür ausfällt. Die entweichende Blausäure wird in Kalilauge aufgefangen. Vom ausgefällten Kupfercyanür trennt man durch Filtration und dampft das Filtrat zur Krystallisation ein. Beim Erkalten scheidet sich das Kalisalz der neuen Toluolcyansulfosäure in langen, tief gelb gefärbten, glasglänzenden Prismen aus, welche krystallwasserhaltig sind. Sie lösen sich leicht in Wasser, schwer dagegen in Alkohol, so dass ein verdünnter Weingeist vorthellhaft zum Umkrystallisiren verwendet werden kann.

2. Darstellung des Toluolcyansulfochlorids:



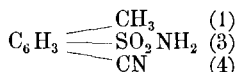
Das Kaliumsalz der vorstehend beschriebenen Toluolcyansulfosäure wird durch anhaltendes Erhitzen auf 100 bis 110° völlig entwässert, mit der gleichen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid innig gemischt und in einer Retorte mit absteigendem Kühler auf etwa 100° erhitzt. Die Reaction tritt sofort ein. Das Gemisch wird unter schwachem Aufschäumen dünnflüssig. Nach Beendigung der Reaction erhitzt man etwas höher und lässt das entstandene Phosphoroxychlorid abdestilliren. Beim Erkalten erstarrt der Retorteninhalt zu einer harten Masse, welche gepulvert und durch mehrmaliges Anreiben mit Wasser und nachfolgendes Auspressen von Chlorkalium befreit wird. Schliesslich trocknet man über Schwefelsäure und krystallisiert aus Ligroin um. Dabei erhält man das Toluolcyansulfochlorid in Form weisser Blättchen vom Schmelzpunkt 67°.

3. Darstellung des Toluolcyansulfamids:



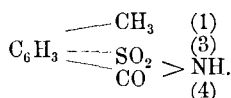
Die Umwandlung des Toluolcyansulfochlorids in das entsprechende Toluolcyansulfamid kann geschehen durch Einwirkung von wässerigem oder alkoholischem oder gasförmigem Ammoniak oder durch Erhitzen mit Ammoniumcarbonat. Beispielsweise übergiesst man 1 Th. des fein gepulverten Toluolcyansulfochlorids allmählich mit 1 bis 2 Th. 20 proc. wässerigem Ammoniak und sorgt durch Kühlung dafür, dass das erweichende Reactionsgemisch nicht ins Kochen geräth. Um die Umsetzung zu vervollständigen, wird, nachdem alles Ammoniak zugegeben ist, noch einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann lässt man erkalten, filtrirt das als weisser Niederschlag ausgeschiedene Toluolcyansulfamid ab und wäscht es wiederholt mit Wasser aus, indem es nahezu unlöslich ist.

Wird das auf diese Weise erhaltene Rohproduct in heissem Pyridin gelöst, so krystallisirt beim Erkalten das Toluolcyansulfamid



in weissen Blättchen aus. Die neue Verbindung ist in Wasser und Spiritus ungemäin schwer löslich, dagegen löst sie sich in ätzalkalihaltigem Wasser schon in der Kälte.

4. Darstellung des Methylbenzoësäuresulfamids:



10 k Toluolcyansulfamid werden in 50 k heissem Wasser vertheilt und mit so viel Natronlauge (40° B.) versetzt, als erforderlich ist, um eine klare Lösung zu erzielen. Diese Lösung lässt man 4 bis 5 Stunden lang am Rückflusskühler kochen und dann erkalten. Fügt man hierauf eine Säure hinzu, so fällt das Methylbenzoësäuresulfamid als weisses Krystallpulver aus. Einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser genügt, um dasselbe in farblosen, glänzenden Prismen zu erhalten, die bei 246° schmelzen. Das Methylbenzoësäuresulfamid ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem bedeutend leichter löslich und schmeckt gleich dem Benzoësäuresulfamid (Saccharin) intensiv süss. Es soll als „Methylsaccharin“ für dieselben Zwecke Verwendung finden.

Wird bei der Verseifung des Toluol-

cyansulfamids ein grosser Überschuss von Ätzalkali angewendet, beispielsweise die fünffache theoretische Menge, so erhält man beim Ansäuern der während 14 bis 15 Stunden gekochten Lösung ebenfalls einen krystallinischen weissen Niederschlag, der aber nicht süss schmeckt und alle Eigenschaften einer Säure zeigt.

Zur Werthbestimmung von rohem Cocaïn werden nach E. R. Squibb (Pharm. Rundsch. 1889 S. 186) etwa 0,5 g der Probe mit 2 cc Salzsäure im Reagensgläschen bis zum Kochen erhitzt; gutes Cocaïn gibt eine farblose oder schwachgelbliche, unreine eine braune Lösung.

Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes verwendet er zwei durch Stopfen verschliessbare Scheidetrichter. 2 g Rohcocaïn werden in einem etwa 50 cc haltenden gewogenen Becherglase durch gelindes Umrühren mittels eines ebenfalls gewogenen Glasstäbchens in 12 cc Äther von 0,725 spec. G. (bei 15,6°) gelöst. Die Lösung wird dann auf ein Filter von 7 cm Durchmesser gegossen, welches etwas kleiner als der auf dem Scheidetrichter stehende Trichter ist. Wenn die Lösung abfiltrirt ist, werden das Becherglas, der Glasstab und schliesslich der etwaige Rückstand und das Filter mittels einer kleinen Pipette mit Äther gewaschen. Die gesammte Ätherlösung wird dann 45 bis 50 cc betragen. Das Filter mit dem etwaigen Rückstand auf demselben, ebenso das Becherglas und der Glasstab, falls Theile eines Rückstandes daran haften, werden dann nebst einem genau gleich gross geschnittenen Filter als Gegengewicht des benutzten, getrocknet und gewogen, um den in Äther unlöslichen Rückstand zu finden.

Zu der Ätherlösung im Scheidetrichter setzt man nun 10 cc Normaloxalsäure, schüttelt tüchtig und zieht nach der vollständigen Absonderung beider Flüssigkeitsschichten die wässrige saure Lösung in den zweiten Scheidetrichter. Zu der hinterbleibenden Ätherschicht werden dann 10 cc destillirtes Wasser und 2 Tropfen Normaloxalsäure gesetzt und die wässrige Schicht nach tüchtigem Schütteln und vollständiger Absonderung zu der zuvor erhaltenen oxalsäuren Lösung abgelassen.

Die Ätherschicht wird dann noch zweimal, jedesmal mit etwa 3 cc Wasser, ausgeschüttelt, die erhaltene Lösung wird der im zweiten Scheidetrichter gesammelten oxalsäuren Cocaïnlösung zugesetzt. Der ausgewaschene Äther wird dann in ein etwa 100 cc haltendes tarirtes Becherglas geleert, der Scheidetrichter mit einer Mischung von

15 cc frischem Äther und 2 cc Wasser ausgeschüttelt und diese Mischung in den zweiten Scheidetrichter zur Oxalsäurelösung abgezogen.

Die oxalsäure Lösung des zweiten Scheidetrichters wird nach genügendem Stehen und Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten in den ersteren, leer gewordenen Scheidetrichter abgezogen. Die hinterbleibende Ätherschicht wird zweimal mit je 3 cc Wasser ausgeschüttelt und dieses nach erfolgter Absonderung zu der oxalsäuren Lösung abgelassen. Der Äther wird dann aus dem Scheidetrichter zu dem zuvor erhaltenen und in einem Becherglase aufbewahrten entleert; dieser wird nun vollständig verdampft und durch Wägung des Becherglases das Gewicht der in Äther löslichen Antheile des Cocaïns ermittelt. Deren Menge ist in der Regel sehr gering und bildet einen firnissartigen Beschlag des Bodens und der unteren Wandungen des Becherglases.

Der zweite, so eben entleerte Scheidetrichter wird dann mit 15 cc frischem Äther und 2 cc Wasser ausgeschüttelt und diese Mischung, ohne die Trennung abzuwarten, sogleich zu der oxalsäuren Lösung im anderen Scheidetrichter abgelassen. Dieser enthält nun den Gesamtgehalt der oxalsäuren Cocaïnlösung und eine darüber stehende Schicht von 15 cc reinem Äther. Dazu werden nun 10 cc Normalsodalösung und noch 3 Tropfen derselben gefügt und zusammengeschüttelt. Dieser Zusatz enthält 1 Tropfen Sodalösung im Überschuss für die früher zugesetzten 10 cc und 2 Tropfen Normaloxalsäurelösung und gewährleistet die vollständige Abscheidung des vorhandenen Alkaloidgehaltes. Nach wiederholtem Schütteln und vollständiger Trennung der Flüssigkeitsschichten, wird die untere, wässrige Oxalsäurelösung in den zweiten leer gewordenen Scheidetrichter abgelassen. Die hinterbleibende Ätherlösung wird zweimal mittels je 3 cc Wasser ausgeschüttelt und das Wasser jedesmal zu der oxalsäuren Lösung abgelassen. Die Ätherlösung wird dann aus der oberen Öffnung des Scheidetrichters in ein tarirtes, etwa 50 cc haltendes Becherglas mit der Vorsicht entleert, dass auch nicht ein etwa am Boden noch verbliebener Tropfen Wasser in die Ätherlösung gelangt. Der Scheidetrichter wird dann mit 10 cc reinem Äther und 3 cc Wasser ausgewaschen, und diese Mischung sogleich zu der oxalsäuren Lösung im Scheidetrichter abgelassen. Zu dieser wird alsdann 1 Tropfen Normalsodalösung gefügt und nach tüchtigem Umschütteln und vollständiger Absonderung die Wasserschicht, nachdem man sich von deren

alkalischer Reaction überzeugt hat, abgesehen und weggegossen. Dann werden einige Tropfen Wasser zu der Ätherschicht gefügt, nach dem Umschütteln und Absetzen wird das abgeschiedene Wasser abgelassen und die Ätherschicht zu der kurz zuvor erhaltenen, in dem Becherglase befindlichen Ätherlösung mit der Vorsicht durch die obere Öffnung des Scheidetrichters entleert, dass kein Tropfen etwa am Boden verbliebenen Wassers in den Äther gelangt.

Das Becherglas wird dann an einem warmen Orte der langsamen Verdampfung überlassen. Wenn diese beendet, findet sich das Cocaïn am Boden und den Wandungen in meistens schönen Krystallen; wenn bei fortgesetzter Austrocknung, bei etwa 90° kein Gewichtsverlust mehr stattfindet, wird es gewogen und der Procentgehalt an reinem Alkaloid bestimmt. Rohcocaïn enthält 78 bis 94 Proc. Reincocaïn.

Farbstoffe.

Die Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe beschreiben die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning (D.R.P. No. 48523).

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von m-Amidotetraalkyldiamidotriphenylmethanen und zwar der Sulfosäuren von m-Amidotetraethyldiamidotriphenylmethan, m-Amidotetraäthyldiamidotriphenylmethan, symmetrischem m-Amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan, unsymmetrischem m-Amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylmethan, m-Amidodimethyldibenzoyldiamidotriphenylmethan, m-Amidodiäthyldibenzoyldiamidotriphenylmethan, darin bestehend, dass man auf diese Leukobasen Schwefelsäure oder rauchende Schwefelsäure einwirken lässt.

2. Verfahren zur Darstellung echter Säurefarbstoffe, darin bestehend, dass man die unter 1. genannten Sulfosäuren mittels Superoxyden (Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Baryumsuperoxyd) oder ähnlich wirkenden Agentien oxydirt.

3. Verfahren zur Darstellung dieser Säurefarbstoffe, darin bestehend, dass man die m-Amidotetraalkyldiamidotriphenylcarbinole, und zwar: m-Amidotetramethyldiamidotriphenylcarbinol, m-Amidotetraäthyldiamidotriphenylcarbinol, symmetrisches m-Amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylcarbinol, unsymmetrisches m-Amidodimethyldiäthyldiamidotriphenylcarbinol, m-Amidodiäthyldibenzoyldiamidotriphenylcarbinol mit Schwefelsäure oder rauchender Schwefelsäure behandelt.

Zur Herstellung von Farbstoffen aus p-Nitrotoluolsulfosäure können nach A. Leonhardt & Cp. (D.R.P. No. 48528) ausser den im Pat. 46252 (S. 145

d. Z) aufgezählten oxydirbaren Stoffen verschiedene andere verwendet werden.

Patent-Anspruch: Modification des im Hauptpatent charakterisirten Verfahrens zur Darstellung von alkalischen Farbstoffen, welche Baumwolle ohne Beize gelb, orangeroth bis braun färben, darin bestehend, dass in diesem Verfahren die im Hauptpatent namhaft gemachten oxydablen Substanzen durch die folgenden ersetzt werden: Lävulinsäure, xanthogensaure Salze, m-Amidophenol, p-Oxydiphenylamin, m-Oxydiphenylamin, m-Oxyphenyltolylamin, α -Oxyphenylnaphtylamin, β -Oxyphenylnaphtylamin, Traubenzucker, Dextrin, Stärke.

Nahrungs- und Genussmittel.

Bei der Bestimmung der flüchtigen Säuren in Butterfett fand P. Vieth (Anal. 1889 S. 147) grosse Differenzen. Die Bestimmung dieser Säuren kann daher nicht zur Beurtheilung einer Butter dienen (vgl. S. 467 d. Z.).

B.

Wurstfälschung: In Aachen ist es im reellen Geschäftsverkehr fast allgemein üblich, der rasch zur Verzeihung gelangenden dort hergestellten Wurst behufs besserer Bindung der Fleisctheile einen Zusatz von Mehl und dergl. zu machen. Ein solcher Zusatz gibt demnach nicht zu einer Bestrafung nach § 10 des Nahrungsmittelgesetzes Anlass. Berufungs-Urtheil des Kgl. Preuss. Landgerichts zu Aachen vom 2. October 1888.

Dünger, Abfall.

Werthzahlen für Phosphate. H. v. Liebig (J. Landw. 36 S. 119) bestreitet entschieden, dass die von P. Wagner durch Topfversuche gefundenen Werthzahlen für die Praxis verwendbar seien. Den Düngwerth der wasserlöslichen Phosphorsäure gleich 100 gesetzt, ist nach Wagner derselbe bei

Peruguano	= 30
Knochenmehl	= 10
Coprolithen	= 9
Thomasschlacke	= 61 bis 13.

Die Resultate Wagner's können nur dann erreicht werden, wenn alle Nährstoffe im Überschusse vorhanden sind. Mit solchen Versuchen ist aber der Landwirthschaft nicht gedient, welche die Düngmittel nur in solchen Mengen verwendet, welche noch praktisch rentabel sind.

Bei den Versuchen von Marek¹⁾ mit Cerealien i. J. 1887 brachten von 20 Versuchen 10 mal die Coprolithen, 10 mal die

¹⁾ Vgl. G. Marek, Über den relativen Düngwerth der Phosphate mit besonderer Rücksichtnahme auf Thomasschlacke, Knochenmehl, Peruguano und Coprolithenmehl (Dresden, G. Schönefeld). 12 M.

Thomasschlacke die höheren Erträge, Knochenmehl hatte 11 mal die höheren Erträge. Beim Knochenmehl bestanden 74 Proc. des Stickstoffes aus langsam sich zersetzendem Leim und nur 16 Proc. aus schwefelsaurem Ammoniak, während bei Thomasschlacke aller Stickstoff als Ammonsalz vorhanden war; dazu kommt noch die geringere Feinheit des gedämpften Knochenmehles. Der Werth des Knochenmehles lässt sich unter diesen Umständen im ersten Jahre gar nicht ermitteln. Für Kartoffeln übertrifft Knochenmehl auf fruchtbarem Leimboden alle übrigen Phosphate. Für Rüben steht bei schwacher Ammoniakdüngung Thomasschlacke gegen alle übrigen Phosphate zurück, bei starker Ammoniakdüngung und mehr noch bei Chilisalpeter macht sich die Thomasschlacke gegen alle übrigen durch hohe Erträge geltend.

Darnach scheinen die hohen Erträge der Thomasschlacke bei Wagner durch die gleichzeitige Wirkung der Salpetersäure bedingt. Liebig meint, bei Wagner sei alles zu Gunsten der Thomasschlacke trefflich eingerichtet, auf eine Ausgleichung der physikalischen und chemischen Verhältnisse bei den anderen Phosphaten sei keine besondere Rücksicht genommen.

P. Wagner (das. S. 475) hebt dagegen hervor, dass die mitgetheilten Vergleichszahlen sich nur auf die Wirkung innerhalb der ersten 3 bis 4 Monate nach geschehener Düngung beziehen. (Darnach scheint doch mit den Wagner'schen Versuchszahlen Unfug getrieben zu sein.)

Fabrikabwässer. Der Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands hat in seiner Generalversammlung folgende Schlüssätze angenommen.

1. Eine generelle Behandlung der Abwässerfrage muss als eine Unmöglichkeit bezeichnet werden. Natur und Menge der Abwässer, Wassermengen des Flusses, Strömung, örtliche Lage der Fabrik, Bodenverhältnisse, bisherige Verwendung der Flusswässer u. a. m. werden in jedem einzelnen Fall zu erwägen sein und für den einzelnen Fall die Entscheidung geben müssen.

2. Die Ableitung der Fabrikabwässer in die Flüsse ist nothwendig und berechtigt. Die Flüsse sind als die natürlichen Ableiter der Abwässer anzusehen und zu benutzen; wobei in jedem einzelnen Falle die Bedingungen zu prüfen und festzustellen sind und insbesondere zu berücksichtigen ist der Einfluss der Wassermenge der Flüsse und Bäche: auf die Unschädlichmachung der Abwässer durch Verdünnung, durch chemische Einwirkung und durch vegetabilische und animalische Lebensprocesse.

3. Die Feststellung allgemeiner Grenzwerte des Gehaltes an schädlichen Bestandtheilen der Abwässer beim Eintritt in die Flussläufe ist nicht durchführbar, weil solche Grenzwerte jeweilig den besonderen Verhältnissen des einzelnen Falles anzupassen sind.

4. Die Entstehung epidemischer Krankheiten durch Fabrikabwässer ist bisher nicht nachgewiesen.

5. Die Industrie erkennt im Übrigen grundsätzlich ihre Verpflichtung an, nach Maassgabe der durch Wissenschaft und Praxis gegebenen Mittel Belästigungen durch Abwässer nach Möglichkeit zu vermeiden oder zu vermindern. Gleichzeitig aber ist eine Abwägung der Interessen geboten und bei entgegenstehenden und nicht zu versöhnenden Interessen das grössere wirtschaftliche Interesse zu schützen.

6. Zur Herbeiführung einer einheitlichen und gleichmässigen Behandlung von bezüglich Streitfragen erscheint die Schaffung einer gewerblich-technischen Reichsbehörde geboten.

Die Reinigung der Abwässer aus Fabriken vom braunen Holzstoff ist besonders im Sommer schwierig (Papierzg. 1889 S. 1268 u. 1336).

Bei Anfertigung von braunem Holzschliff laufen die Koch- und Waschwasser in Klärbehälter, in welchen sich die mechanisch beigemengten Stoffe absetzen, die durch das Dämpfen des Holzes gelösten Stoffe bleiben in Lösung, durchdringen das Erdreich in der Umgebung der Fabrik und gelangen ebenso leicht in das Flusswasser wie in die Brunnen. Sind diese Extractstoffe einige Zeit der Luft ausgesetzt, so erleiden sie durch den Sauerstoff eine Umsetzung; ein Theil geht in schwer löslichen Humus über, und ein anderer Theil löst sich in kaltem Wasser, scheidet sich aber bei wärmerer Temperatur wieder aus. Im Frühjahr, wenn ausserhalb der Fabrik das Wasser noch kalt ist, bleiben diese Stoffe gelöst, scheiden sich aber, wenn das Wasser in der Fabrik wärmer (etwa 8 bis 12°) wird, auf den Röhren und Gefässen in Form eines schleimigen Überzugs ab. Wenn die Witterung auch aussen wärmer wird, erfolgt die Abscheidung auch ausserhalb, wie man an vorhandenen Klärvorrichtungen sehen kann. Die Annahme, dass der schleimige Überzug aus Harz bestehe, trifft nicht zu; Harz kann nur in geringen Mengen darin sein, und würde sich auch mit den unlöslichen Stoffen abscheiden. Wenn die Erscheinung im Sommer an den Apparaten vorkommt, können sich auch fein vertheilte Algen an den Wandungen abscheiden. Die Erscheinung wird dort, wo sie einmal auftrat, von Jahr zu Jahr stärker, da das ganze Erdreich von den Stoffen durchdrungen wird.

Man kann den Missstand vermindern, wenn man das Abwasser zuerst mit etwas Kalkmilch versetzt, um die organischen Säuren zu beseitigen, und später mit etwas Alaun zur Abscheidung der Humusstoffe und des etwa in Lösung gegangenen Harzes. Die hauptsächlichsten Stoffe aber, welche sich erst unter Einwirkung der Luft bilden, lassen sich nicht entfernen, werden vielmehr nur durch die Umsetzung entfernt, welche fliessendes Wasser durch die Luft erfährt, die man aber in der Fabrik nur durch Eindampfen und Verbrennen des Rückstandes erzielen könnte.

Wenn Klärbehälter vorhanden sind, ist zu versuchen, die Reinigung dort vorzunehmen; die abgeschiedenen Stoffe werden sich alsdann in grossen Flocken mit dem braunen Holzstoff vermischen und den schleimigen Ansatz an den Apparaten vermindern. Da dem Stoff aber hierdurch viele organische Verbindungen beigemischt werden, so ist jedenfalls darauf Bedacht zu nehmen, dass derselbe im feuchten Zustande nicht zu lange liegt, weil möglicherweise Schimmel- oder Pilzbildung entstehen kann. Wenn diese auch das Aussehen von braunem Stoff nicht schädigt, so leidet doch dessen Festigkeit.

Die Anlage der Native Guano-Company (J. Chem. Ind. 1889 S. 516) verarbeitet die Abwässer der Städte Kingston und Surbiton in folgender Weise: Die Abwässer von Kingston treten durch eine Siebkammer, zur Zurückhaltung grober Massen, welche die Pumpen beschädigen könnten, und dann durch einen Durchlass in den Pumpenbrunnen unter dem Hauptgebäude ein, wo Holzkohle, Thon und Blut beigemischt werden. Von hier werden sie durch 3 Centrifugalpumpen (je 15 Pferdekraft bei einer Leistungsfähigkeit von etwa 7,5 cbm in der Minute) in eine etwa 4 m höher stehende Messkammer gehoben, wo die Wassermenge gemessen und registriert wird. Aus dieser Kammer führen offene Canäle das Wasser in Klärgefässe, in dem unterwegs die Klärmittel zugesetzt werden (Thonerdesulfat).

Es sind 8 grosse Behälter vorhanden, jeder etwa 26 m lang, 15 m breit und 2 m tief, und ist damit bei einer Bevölkerung von 40 000 Einwohnern für etwa 1,4 cbm Raum auf jeden Einwohner gesorgt. Die Niederschläge setzen sich in diesen Behältern ab und wird das geklärte Wasser der Themse zugeführt. Die Behälter werden zeitweilig gereinigt, der Schlamm in den Schlammbrunnen befördert. Von hier aus wird er durch Erzeugung einer Luftleere in

die sog. Accumulatoren gesogen, um von dort durch einen Druck von 6 bis 7 Atm. in die Filterpressen (11 Stück) gepresst zu werden. Die Presskuchen werden in einem Borwick'schen Trockencylinder getrocknet, zu Pulver gemahlen und als „einheimischer Guano“ (native Guano) in den Handel gebracht. (Vgl. S. 152 d. Z.)

Die Abwässer von Surbiton werden besonders, doch ganz entsprechend behandelt.

B.

Verschiedenes.

Zur Ausbildung der technischen Chemiker. Der Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands hat folgende Eingabe beschlossen:

Dem Kgl. Preuss. Ministerium der geistlichen, Unterrichts- und Medicinal-Angelegenheiten beehrt sich der unterzeichnete Verein einen Entwurf reformatorischer Grundzüge von Prüfungsvorschriften für technische Chemiker nebst einer kurzen Begründung derselben mit der ehrerbietigsten Bitte um hochgeneigte Kenntnissnahme und Berücksichtigung zu unterbreiten.

Es sind in den letzten Jahren die Klagen aus den Kreisen der Industriellen laut und lauter geworden, dass die jungen Chemiker, welche nach Abschluss ihrer Studien in die Praxis traten, trotz vielseitigen theoretischen Wissens für den Fabrikbetrieb mangelhaft vorbereitet seien, dass es ihnen zumeist an Wissen in praktischen Fächern, an Kenntnissen in der chemischen und mechanischen Technologie, an Übung und Erfahrung in der Analyse, an Geschicklichkeit in der Darstellung von chemischen Präparaten fehle, und dass ihnen häufig die nöthigen Kenntnisse in Mathematik, Zeichen, Physik, Mineralogie und Maschinenkunde abgehen. Der Grund für diese Mängel wird von den Einen in der Lernfreiheit der Studirenden, von Anderen in dem Lehrgange und der Art des Unterrichts der Universitätsdocenten gefunden, allseitig aber wird anerkannt, dass ein wesentlicher Theil der Klagen auf die jetzige Art der Prüfung zurückzuführen ist, mit welcher die Ausbildung der Chemiker in der Regel abgeschlossen wird.

Das Studium der Chemie findet zur Zeit bei etwa 90 Proc. aller Studirenden mit der Doctorpromotion und nur in vereinzelten Fällen mit der sogenannten Diplomprüfung, welche ausschliesslich auf den technischen Hochschulen eingeführt ist, seinen Abschluss. Dieses auffällige Verhältniss beruht nicht sowohl darauf, dass die Universitäten im Verhältnisse zu den technischen Hochschulen von den Chemikern ungleich stärker besucht werden, als vielmehr auf der Thatsache, dass der Doctortitel den Promovirten eine gesellschaftliche Stellung gewährt, welche durch Absolvierung des Diplomexamens den Chemikern nicht ohne Weiteres gegeben ist. Aus diesem Grunde und weil unter den Studirenden vielfach die Ansicht verbreitet ist, dass der Doctortitel ihnen die Anstellung in Fabriken wesentlich erleichtern werde, wird von der Mehrzahl der jungen Chemiker der Doctorpromotion

vor der Diplomprüfung der Vorzug gegeben. Und doch muss auf Grund der bisherigen Erfahrungen mit Sicherheit behauptet werden, dass die Diplomprüfung der technischen Hochschulen eine erheblich bessere Gewähr für die Brauchbarkeit des Geprüften bietet als die Doctorpromotion, eine Thatsache, die darin ihre Erklärung findet, dass ein grosser Theil der an sich kurzen Studienzeit von den Doctoranden auf einseitige Arbeiten für die Doctor-dissertation verwendet wird, welche vom 5., spätestens vom 6. Semester ab den Studirenden ausschliesslich zu beschäftigen pflegt, und dass über diese Arbeiten die von den letzteren nicht betroffenen Fächer und Gebiete der Chemie naturgemäss vernachlässigt werden.

Den vorgedachten Mängeln würde nicht ohne Weiteres dadurch abgeholfen werden, dass das Diplomexamen an den technischen Hochschulen für die technischen Chemiker obligatorisch gemacht würde. Denn durch diesen Zwang würden die Studirenden ausschliesslich auf die technischen Hochschulen verwiesen werden, welche die Universitäten doch nicht ganz zu ersetzen vermögen, wie umgekehrt zur Zeit der Reiz des Doctortitels die Studirenden in den letzten Semestern von den technischen Hochschulen weg auf die Universitäten lockt. Es würde ausserdem zur Beseitigung der gerügten Mängel von Wesentlichkeit sein, dass — wie in den meisten übrigen Fächern — mit der Ablegung des Berufsexamens dem erfolgreich Geprüften ein Titel gegeben wird, der seine Qualifikation auch äusserlich zum Ausdruck bringt.

Es empfiehlt sich deshalb im Interesse der Industrie, die unter dem Mangel tüchtig vorgebildeter und praktisch brauchbarer Mitarbeiter leidet, eine tiefer gehende Umgestaltung der Prüfungsverhältnisse der technischen Chemiker, und der ergebenst unterzeichnete Verein glaubt deshalb, auf Grund einer eingehenden Erörterung der einschlägigen Verhältnisse, Eurer Excellenz eine Reform im Sinne der nachstehend skizzirten Grundzüge von Prüfungsvorschriften zur hochgeneigten Berücksichtigung ergebenst unterbreiten zu sollen:

Für die Ausbildung des technischen Chemikers ist ein 4jähriges Studium erforderlich. Innerhalb dieser Studienzeit ist nach 2 Jahren ein Tentamen abzulegen, in welchem der Prüfungscandidat die erfolgreiche Beschäftigung mit folgenden Unterrichtsgegenständen darzuthun hat:

Allgemeine Chemie, analytische Übungen, Befähigungsnachweis in qualitativer Analyse und einfachen quantitativen Bestimmungen, Grundzüge der Physik und Mineralogie.

Das abschliessende Staatsexamen ist vor einer Staats-Prüfungs-Commission abzulegen, welche aus den Kreisen der Docenten der Universitäten und der technischen Hochschulen zu wählen und für die praktischen Fächer durch Industrielle und Techniker zu verstärken ist. In diesem Examen sollen die nachbezeichneten Hauptfächer obligatorisch sein, während der Prüfungscandidat daneben eine Reihe anderer Fächer, je nach dem besonderen Berufszweig, dem er sich widmen will, nach freiem Ermessen wählen darf.

Die vorgedachten Hauptfächer sollen sein:

1. Chemie, organische und anorganische,

2. Chemisches und physikalisches Praktikum (in welchem neben qualitativer und quantitativer Analyse, Herstellung von Präparaten u. s. w., auch die Kenntniss in der Handhabung des Mikroskopes nachzuweisen ist),

3. Allgemeine chemische Technologie.

Die Nebenfächer, aus denen der Prüfungscandidat wenigstens zwei zu wählen hat, sind:

1. Mineralogie,
2. Metallurgie,
3. Allgemeine Maschinenkunde,
4. Baukunde,
5. Botanik,
6. Grundzüge der Volkswirtschaft und Handelslehre mit besonderer Berücksichtigung der Buchführung,
7. Gesundheitslehre.
8. Elektrotechnik.

Der Candidat erwirbt durch die erfolgreich abgelegte Prüfung das Recht zur Führung eines von der Regierung zu bestimmenden Titels.

Der gehorsamst unterzeichnete Verein glaubt auf Eurer Excellenz wohlwollende Unterstützung in dieser Frage um so eher rechnen zu dürfen, wenn es sich bestätigen sollte, dass das Bedürfniss der Einführung einer Staatsprüfung für diejenigen Chemiker, die sich der öffentlichen Untersuchung von Nahrungsmitteln zu widmen beabsichtigen, an maassgebender Stelle bereits grundsätzlich anerkannt, und eine Durchführung der darauf bezüglichen Maassnahmen in Aussicht genommen ist.

Eine Ausdehnung derartiger Vorschriften behufs allgemeiner Regelung des Befähigungsnachweises der technischen Chemiker würde dann nach keiner Richtung hin Schwierigkeiten bieten.

Zur Begründung des Antrages bemerkte der Berichterstatter, General-Director Hasenclever (Chem. Ind. 1889 S. 361): Die Ansprüche, welche die einzelnen Industriellen an die jungen Chemiker stellen möchten, sind nicht unberechtigt, aber so weitgehend, dass ein Einzelner allen Anforderungen nicht genügen kann. Wir schlagen deshalb vor, für das Examen obligatorische Hauptfächer und facultative Nebenfächer zu schaffen, und sollte aus letzteren der Examinand mindestens zwei wählen. Vor allem sollen alle Chemiker in der anorganischen und organischen Chemie bewandert sein, die Grundzüge der Physik kennen und einen Überblick über die allgemeine Technologie haben. Die Nebenfächer richten sich dann nach dem späteren Specialberuf, welchem der Examinand sich zu widmen wünscht. Dem Einen mögen die Kenntnisse in der Botanik nützlich sein, während der Andere mit Erfahrung in der Baukunde und dem Maschinenbau weiter kommen dürfte. Nach absolvirtem Examen erscheint es uns wünschenswerth, dass dem Chemiker ein Titel verliehen werde, und hatten wir aus den vielen Vorschlägen analog der Bezeichnung Regierungs-Baumeister den Titel „Regierungs-Chemiker“ für geeignet gehalten, jedoch soll nach Beschluss des Vorstandes die Wahl des Titels dem Herrn Minister überlassen bleiben. Ihre Commission hat sich neuerdings auch mit den Wünschen des Ingenieur-Vereins beschäftigt, welcher verlangt,

dass die sechsklassigen Realschulen mit Fachklassen vom Staate übernommen werden, dass denselben die Bezeichnung „technische Mittelschulen“ gegeben werde, und solche in allen Städten, in welchen das Bedürfniss vorliegt, eingerichtet werden. Man dachte sich in verschiedenen Bezirksvereinen diese Fachklassen in einen mechanisch-technischen und einen chemisch-technischen Cursus getheilt, ein Vorschlag, den Ihre Commission nicht billigen kann. Wir möchten die bestehenden Fachklassen nur für das Baufach und den Maschinenbau errichtet wissen, wo auch nicht ganz ausgebildete Techniker hinreichende Kenntnisse erwerben können, um in der Praxis wichtige, wenn auch untergeordnete Stellen einzunehmen. Wir besitzen in Deutschland eine genügende Anzahl gut eingerichteter Laboratorien und können die Errichtung derselben auch auf technischen Mittelschulen nicht befürworten. Der Chemiker kann bei Titrationen und Gas-Analysen, die sich oft wiederholen, zuverlässige junge Leute aus dem Arbeiterstande benutzen, die keine Kenntnisse in der Chemie zu besitzen brauchen, wir wünschen aber keine halb gebildeten Chemiker. (Vgl. Z. 1888 S. 717 und nächstes Heft.)

Die Hüttenproduction Österreichs betrug i. J. 1888:

Gold	989 k
Silber	35325,8 „
Quecksilber	5411 hk
Kupfer	8896 „
Roheisen	5861214 „
Blei	79929 „
Glätte	26974 „
Zink	40010 „
Zinn	384 „
Antimon	2128 „

Die Bergwerke lieferten:

Braunkohlen	128602553 hk
Davon Böhmen	100334031 „
Steinkohlen	82744609 „
Davon Böhmen	37154788 „
„ Schlesien	29353915 „
„ Mähren	10596593 „

Spiritusdenaturirung in Österreich.

Mittels Erlasses vom 15. August 1889 hat das k. k. Finanzministerium Folgendes angeordnet:

Als allgemeines Denaturierungsmittel sind vom 1. September 1889 angefangen neben dem bisher vorgeschriebenen Gemische von 2 Th. Holzgeist und $\frac{1}{2}$ Th. Pyridinbasen auch noch 20 cc einer Lösung von Phenolphthalein in Brantwein zu je 100 l Alkohol des zu denaturirenden Brantweines zuzusetzen.

Die Herstellung derselben geschieht in der Art, dass 10 k Phenolphthalein in 93 l Brantwein von 90 bis 95 Vol.-Proc. Alkoholgehalt unter amtlicher Aufsicht gelöst werden.

Durch die Beigabe von Phenolphthalein werden daher die Controlorgane in die Lage versetzt, auf einfache Art jederzeit zu erproben, ob Trinkbrantwein aus Brantwein, der für den allgemeinen Verkehr denaturirt wurde, hergestellt, beziehungsweise mit solchem Brantwein versetzt ist oder nicht.