

Bedingungen eine Widerstandsfähigkeit von 70 k für eine brauchbare Leimsorte genügt. Längsflächen mit Wallfischleim zusammengefügt lassen sich überhaupt nicht mehr an der Fuge trennen, sondern brechen daneben ab.

Wallfischleim dürfte daher als brauchbare Waare Beachtung verdienen, um so mehr, als das Product in grossen Posten jährlich gewonnen werden kann und wahrscheinlich schon im nächsten Jahre in Gestalt trockener Leimtafeln auf dem Markte erscheinen wird.

Hamburg, den 23. Januar 1890.

Brennstoffe, Feuerungen.

Der Verkohlungsapparat von J. Black (D.R.P. No. 50 338) besteht aus Eisenblech mit kupfernem Boden; das Heizrohr *b* (Fig. 36)

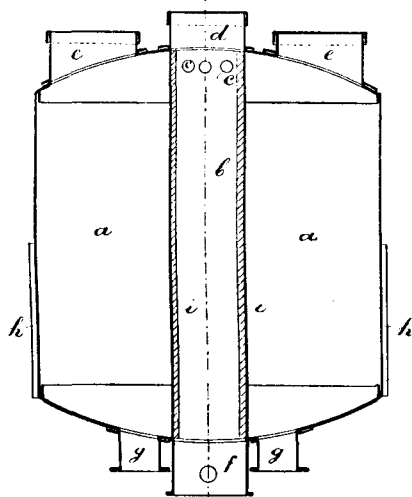


Fig. 36.

ist mit Scharmotte gefüllt. Die zu verkohlenden Stoffe werden durch Thüren *h* und Öffnungen *e* eingefüllt, Rohr *b* wird mit Brennstoffen gefüllt, dann durch Öffnung *f* Luft eingeblasen, die Heizgase treten durch Öffnungen *e* in den Verkohlungsraum, die entwickelten Dämpfe entweichen bei *g* zum Kühler.

Schwefelverbindungen im rohen Erdöl. Wird nach Ch. F. Mabery und A. W. Smith (Ber. deutsch. G. 1889 S. 3303) Erdöl der Ohio-Ölfelder der fractionirten Destillation unterworfen, so sammeln sich die Schwefelverbindungen hauptsächlich in den Fractionen an, welche einen höheren Siede-

punkt besitzen (200 bis 300°). Hieraus liessen sich die Schwefelverbindungen leicht mit concentrirter Schwefelsäure ausziehen, worauf sich durch Neutralisation der verdünnten sauren Lösung mit Bleicarbonat oder Calciumhydrat ein Salz bildete, welches sich beim Verdampfen der Lösung abschied. Dasselbe war sehr unbeständig und zersetzte sich leicht in wässriger Lösung durch Destillation mit Dampf. Die Schwefelverbindungen gingen hierbei ohne Zersetzung in der Form eines hellgelben Öles in das Destillat. Die unter Druckverminderung erhaltenen Fractionen enthielten 14,2 bis 18,2 Proc. Schwefel. Thiophenverbindungen und Mercaptane waren nicht vorhanden. Die Fraction 135 bis 140° scheint aus Äthylsulfid und Propylsulfid, die nächst höhere aus Propylsulfid und Butylsulfid zu bestehen.

Die Koksöfen von Th. v. Bauer & Rüderer (D.R.P. No. 50 331) sind gegen früher (D.R.P. No. 41 901) vereinfacht. Rost *R* (Fig. 37 u. 38) dient zum Anheizen bez.

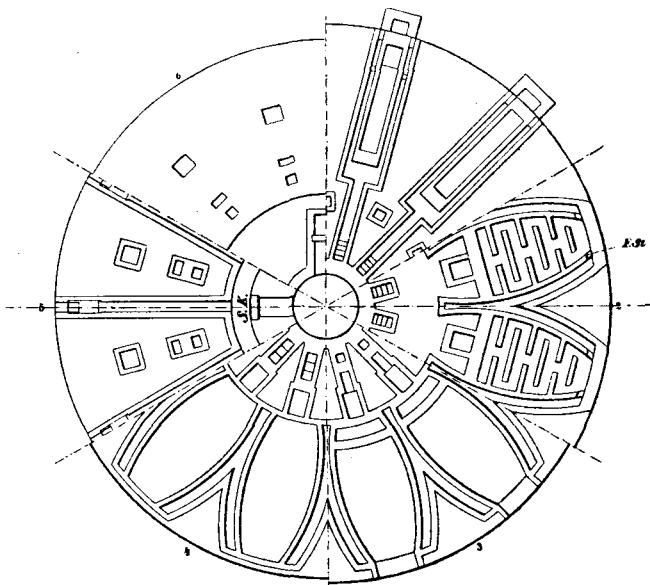


Fig. 37.

bei sehr schwer gasenden Kohlen, Braunkohlen, Torf u. dgl., zur Unterstützung der Destillationsgase durch separate Feuerung. Der grosse Gas- und Luftsammlerraum wird durch Zwischenwände, entsprechend den einzelnen Kammern, abgetheilt. Im oberen Ofentheil ist eine directe Verbindung mit dem Kamin hergestellt. Die Verbrennungsräume bleiben am Fuss der Sohlen in Zusammenhang, derselbe kann aber am Ende der Sohlen leicht aufgehoben werden, wonach also jede Kammer mit den ihrer Fül-

lung entströmenden Gasen für sich allein arbeiten kann, indem die Gase am oberen, der Mitte der Gruppe zu gelegenen Ende der Sohle durch eine mittels Registersteine (*KRR*) verschliessbare Öffnung, nachdem sie für sich, innig mit regelbarer bez. vorgewärmter Luft gemischt, unter der Sohle nach abwärts ziehen; unten angekommen, gehen sie, in dem zur einen Seite der Kammer gelegenen Verbrennungsraum kreisend, nach

gesetzter Kamin) oder nach unten (seitwärts stehender Kamin oder Kesselheizung) abziehen können.

Zur Herstellung von sog. Briquettes wird nach F. Hulwa (D.R.P. No. 50 601) Kohlenklein, Holzmehl u. dgl. mit eiweiss-haltigen Stoffen gemischt, z. B. mit Blut, Milch, Eiweiss. Man verwendet zweckmässig auf etwa 300 k Kohlenklein etwa 20 kg Blut.

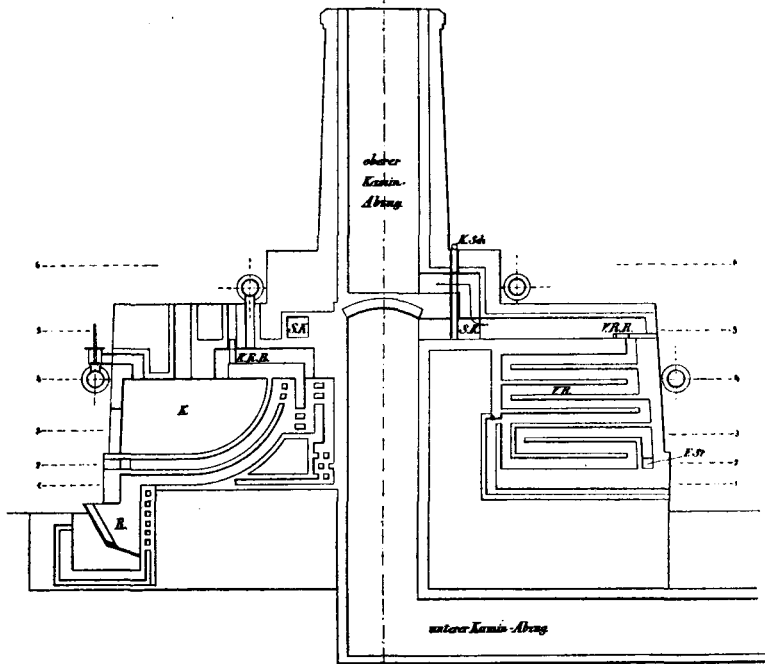


Fig. 38.

oben zum Verbrennungsraumregister (*VRR*), während die Gase der Nachbarkammer, in derselben Weise ziehend, die andere Kammerwand erhitzen.

Durch den im Grundriss (Fig. 37) ersichtlichen Fuchstein *FSt* ist die erwähnte Trennung einfach hergestellt; da dieser Stein leicht entfernbar, so kann man nach Belieben eine Kammer mit der neben ihr liegenden oder mehrere oder alle mit einander verbinden, in welchem Falle die Gase jeder Kammer am Fuss derselben nach beiden Seiten abziehen und aufwärts bis zum Verbrennungsraumregister streichen. Ferner ist die Anordnung getroffen, dass die aus dem Verbrennungsraumregister kommenden verbrannten Gase, ehe sie in den Kamin gelangen können, in einen kreisförmigen, durch Zwischenwände in beliebige Sektoren getheilten Sammelkanal *SK* kommen, aus dem sie je nach Schluss oder Öffnen eines Kaminschiebers *KSch* in den Abzug nach oben (auf-

Die so durchgefeuchtete Masse wird hierauf mit 5 bis 10 k Ätzkalk, statt dessen man auch Ätzmagnesia, -Strontian, -Baryt oder diese Verbindungen enthaltende Materialien, als Cement, Kalkasche o. dgl. anwenden kann, sorgfältig durchmischt und geformt, etwa mit Hülfe von Ziegelmaschinen.

Hüttenwesen.

Zum Heizen steinerner Winderhitzer empfiehlt F. G. Bremme (D.R.P. No. 49 277) Koksofengase, welche zur Theer- und Ammoniakgewinnung gedient haben, wegen ihrer Reinheit und ihres hohen Brennwerthes als geeigneter, wie die mit Zinkoxyd u. dgl. verunreinigten Hochofengase. (Vgl. S. 69 d. Z.)

Legirungen von Eisen und Silicium. R. A. Hadfield hielt in der diesjährigen Sitzung des Iron and Steel Institute

in Paris einen Vortrag, dem Folgendes entnommen sein möge.

Ausser Ferrosilicium findet nur Silicium-bronze technische Verwendung, da diese mit grosser Festigkeit und Dehnbarkeit grosse Leitungsfähigkeit und Widerstand gegen Oxydation verbindet. Silicium bildet mit Platin eine spröde Verbindung mit bis zu 10 Proc. Silicium, welche in Rothglut schmilzt und krystallinischen Bruch hat. Werden Gold oder Silber bei hoher Temperatur mit Kieselfluorkalium erhitzt, so entstehen Siliciumverbindungen, welche bei einem Gehalt von 5 Proc. Silicium so spröde wie Antimon sind. Das Ferrosilicium, in Gegenwart von Mangan auch Siliciumspiegel genannt, war schon früher bekannt; man nannte es nach seinem Aussern glasiges Roheisen oder auch verbranntes Roheisen und verwarf es als unbrauchbar, was es ja an und für sich thatsächlich ist!¹⁾ Dieses Ferrosilicium hatte höchstens 6 Proc. Silicium; Reley, der 1872 im Tiegel ein Eisen mit 22 Proc. Silicium darstellte, fand, dass mit Zunahme des Gehalts an Silicium der an Kohlenstoff abnehme, sodass im 20 proc. Ferrosilicium, der Kohlenstoffgehalt etwa 0,75 Proc. beträgt und zum grössten Theil als Graphit vorhanden ist. Bei Ferromanganen dagegen nimmt bei steigendem Mangangehalt auch der Gehalt an Kohlenstoff zu, sodass bei den höchstprocentigen (etwa 80 Proc. Mangan) der Kohlenstoffgehalt etwa 7 Proc. beträgt; gewöhnliches Gusseisen hält selten mehr als 4 Proc., nie mehr als 4,5 Proc. Kohlenstoff. So stark ist die kohlenstoffverdrängende Kraft des Siliciums, dass dasselbe im Ferromangan den Kohlenstoffgehalt beträchtlich herabzumindern vermag. Folgende Tabelle gibt einige Analysen von typischem Mangan, Mangansilicium und Siliciumlegirungen des Eisens.

	Graphit	Geb. Kohlenstoff	Silicium	Mangan
Spiegel	—	4,27	0,11	8,11
Ferromangan	—	4,78	0,52	41,74
"	—	5,63	0,42	59,82
"	—	6,53	0,97	80,04
"	—	7,20	0,14	80,04
Siliciumreiche Spiegel	—	3,56	4,90	23,90
"	—	2,56	4,20	50,00
Silicium-Spiegel	0,33	1,85	10,74	19,64
"	0,67	0,98	12,60	19,74
"	0,90	0,30	15,94	24,36
"	2,35	0,05	8,77	2,42
Ferrosilicium	1,85	0,06	11,20	2,78
"	1,20	0,23	14,00	1,95
"	0,55	0,11	17,80	1,07

¹⁾ Heutzutage wird diese Eisensorte absichtlich im grossen Massstabe dargestellt, wiederum ein Beweis für die Vortheile, welche die Anwendung der Chemie der Metallurgie bringt.

Es zeigt sich, dass mit steigendem Mangangehalt der Kohlenstoffgehalt steigt, dass aber ein Steigen des Siliciums ein Fallen des Kohlenstoffes zur Folge hat, sodass z. B. bei einem Gehalt von 16 Proc. Silicium der Kohlenstoffgehalt trotz seines Mangangehalts von 24 Proc. kaum 1 Proc. übersteigt, wovon $\frac{3}{4}$ Graphit ist. Eine werthvolle Eigenschaft dieser Legirungen ist die Abwesenheit von Schwefel.

Die Legirungen von Eisen, Silicium und Kohlenstoff als Roheisen sind von Turner und Keep eingehend studirt worden. Sie fanden, dass weisses Eisen bei Zusatz von Silicium grau wird und dass bei etwa 2 Proc. Silicium das Eisen seine höchste Festigkeit erreicht; bei weiterem Zusatz wird das Eisen zwar grauer, aber schwächer, bis es ein ganz dichtes Korn bekommt und so brüchig wie das ursprüngliche weisse Eisen wird. Zuviel Silicium ruft ebenfalls Schwerflüssigkeit und starkes Schwinden hervor. Die hauptsächliche Wirkung des Siliciums besteht in der Verwandlung des chemisch gebundenen Kohlenstoffes in Graphit; ob das Silicium auch selbst in graphitähnlicher Form vorkommt, ist noch eine offene Frage. Man beobachtete, dass das Silicium das Flusseisen leicht flüssig machte und schrieb dies dem Silicium direct zu; jedoch ist diese Ansicht irrig, denn die Leichtflüssigkeit rührt von dem Übergehen des Kohlenstoffes in Graphit her.

C. F. King zeigte vor 8 Jahren in einem Vortrage über chemische Vorgänge beim Bessemerprocess, dass Silicium den Kohlenstoff im Gusseisen beim Abkühlen in Freiheit setzt, und dass mit Abnahme des Siliciums die Abnahme des Graphites erfolgt, sodass das Eisen schliesslich wieder allen Kohlenstoff zu binden vermag. King zeigte in Diagrammen den Verlauf der Linien dieser beiden Metalloide, und es ist bemerkenswerth, dass die Curven bei 1,8 Proc. Silicium sich schneiden, und dass ein Gusseisen mit diesem Gehalt nach Turner und Keep die grösste Festigkeit besitzt.

Die Eigenschaften des metallischen Siliciums sind wenig bekannt; es soll Kohlenstoff in seinen wesentlichen Eigenschaften gleichen und sowohl in graphit- als diamantähnlicher Form vorkommen. H. J. Williams fand, dass das in der Regel 3 bis 4 Proc. Silicium haltende Handelsaluminium dies in Form von schwarzen glänzenden Blättchen hält. Holgate, der viel über Ferromangan und Ferrosilicium gearbeitet hat, konnte bis jetzt keine Graphitform des Siliciums im Eisen feststellen, obwohl er ein etwas verschiedenes Verhalten desselben Säure gegenüber in einzelnen Fällen bemerkte. Turner

meint, dass Silicium in der grösseren Mehrzahl der Fälle nur in einer Form vorkommt.

Über den Einfluss des Siliciums auf Eisen gibt die Literatur wenig Auskunft; allgemein wird angenommen, dass schmiedbarer Stahl nur Spuren von Silicium halten dürfe. Ein Gehalt von 0,1 oder gar 0,2 Proc. wird als sehr schädlich angesehen; diese Schädlichkeit des Siliciums ist etwas voreilig aus seinem Verhalten im Stahl geschlossen worden, da diese Legirung von Kohlenstoff, Silicium und Eisen sich freilich schlecht bewährt hat. Die Schuld ist aber dem Silicium fälschlich aufgebürdet worden; denn bez. Versuche stellten fest, dass, wenn wenig Kohlenstoff vorhanden ist, ein Material von 1,5 bis 2 Proc. Silicium eine Dehnung von 20 bis 30 Proc. aufweist, wogegen Stahl mit ebensoviel Kohlenstoff kaum mehr schmiedbar ist und sehr geringe Dehnungsfähigkeit besitzt. Es ist deshalb nicht das Silicium allein, sondern das Vorhandensein von Silicium neben Kohlenstoff, das Gefahr bringt. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt der Phosphor nach den Versuchen der Terrenoir-Gesellschaft; sie fand, dass Phosphor bei niedrigem Kohlenstoff und hohem Mangangehalt seine schädlichen Eigenschaften verliert. Auch werden oft Silicium und Kieselsäure miteinander verwechselt. Turner fand bei seinen Versuchen viel oxydiertes Silicium im Stahl vor. Es wird erwähnt, dass sich ein Unterschied zeigt, wenn der Stahl mit Ferrosilicium oder mit Siliciumspiegel dargestellt wird. Pourcel erhitzte zwei Stücke solchen Stahls im Chlorstrom; der aus Ferrosilicium hergestellte liess in der ursprünglichen Form des Stückes ein Netzwerk von Eisensilicat zurück, bei dem aus Siliciumspiegel hergestellten Stahl blieb aber kein Rückstand. Das Stahl ohne Mangan war rothbrüchig und schwerflüssig. Redner hat derartige Unterschiede jedoch nicht bestätigen können. Möglich ist wohl, dass das Silicium verschiedenartige Verbindungen mit dem Eisen eingeht, von welchen einige die Dehu- und Schmiedbarkeit fördern, andere sie beeinträchtigen. Letzteres würde erklären, weshalb so viele Metallurgen jedes Vorhandensein von Silicium in geschmiedetem Stahl verurtheilen.

Silicium kann im Stahl den Kohlenstoff nicht ersetzen; denn Silicium allein vermag dem Stahl keine Härte zu geben, gerade wie es beim Manganstahl der Fall ist.

Zu seinen Versuchen stellte Hatfield den Siliciumstahl durch Schmelzen von sehr reinem Schmiedeeisen im Tiegel und Zufügung einer entsprechenden Menge von 20 proc. Ferrosilicium dar. Stahl mit 0,24 Proc. Si-

licium liess sich nicht gut schmieden; die übrigen Stahlsorten mit einem Gehalt von 0,79 bis zu 5,53 Proc. Silicium waren ohne besondere Vorsichtsmassregeln in Gelbglut gut schmiedbar. Über diese Grenze hinaus wird das Material rothbrüchig, bröckelt und ist trotz des niedrigen Kohlenstoffgehaltes (0,25 Proc.) nunmehr ein wirkliches Roheisen. Zusätze von Mangan sind hier ohne Einfluss. Bei höherem Gehalt an Kohlenstoff ist die Grenze viel früher erreicht. Nach einer grossen Reihe von Versuchen ergab Stahl mit einem Gehalte von 1,6 Proc. Silicium eine Dehnung auf 50 mm von 35,1 Proc. und eine Verminderung des Querschnittes von 54,52 Proc.; Stahl mit 2,13 Proc. Silicium ergab 36,5 bez. 59,96 Proc. In beiden Fällen betrug der Kohlenstoffgehalt etwa 0,2 Proc., der Mangangehalt etwa 0,27 Proc. Bis zu einem Gehalt von 1,5 bis 1,75 steigt die Elasticitätsgrenze und die Festigkeit, ohne die Dehnbarkeit zu beeinträchtigen; hierüber hinaus kann aber eine Zunahme der Festigkeit nur auf Kosten der Dehnbarkeit erzielt werden. Eine scharfe Grenze ist nicht vorhanden, jedoch verursachen kleine Steigerungen des Gehaltes bei 1,5 bis 2 Proc. ausgesprochene Veränderungen im Verhalten des Stahles. In dieser Beziehung gleicht das Silicium im Gegensatze zum Mangan dem Kohlenstoff.

Der Bruch ist bis zu 2,18 Proc. Silicium vollkommen seidenartig; bei höherem Gehalte wird er ganz grob krystallinisch. Bei der Kaltbiegeprobe liess sich der Stahl noch bei 2,18 Proc. Silicium gänzlich umbiegen und auf einander hämmern, ohne dass sich Bruch zeigte. Bei 3,46 Proc. konnte es nur im rechten Winkel gebogen werden, bei 4,49 Proc. war es ganz spröde; die Schweissbarkeit war dagegen bei allen Proben vollständig aufgehoben. Beim Abschrecken in Wasser, ja sogar beim Erhitzen bis zur Schweisshitze trat keine Härtung des Stückes, höchstens eine Oberflächenhärtung ein und der Bruch der hochprocentigen Stähle war ebenso grob wie vorher. Auch sei erwähnt, dass sämtliche Probestücke bei Schweisshitze keine Neigung zum Zerfallen zeigten und dass Silicium somit an und für sich keinen Rothbruch verursacht.

Siliciumstahl unterscheidet sich vom Kohlenstoffstahl auch dadurch, dass er sich bedeutend leichter zusammendrücken lässt; so zeigte eine Stahlprobe mit 2,6 Proc. Silicium, obwohl sie sehr hart war, eine Zusammenpressung von 38 Proc. ihrer Länge bei einem Drucke von 15 t auf 1 qc. Ein Kohlenstoff- oder Wolframstahl von der gleichen Härte würde sich ungehärtet um

etwa 20 Proc. seiner Länge, gehärtet gar nicht zusammenpressen lassen. Ein weicher Stahl mit 0,2 Proc. Kohlenstoff würde sich wie der Siliciumstahl verhalten. Stahl mit 2,69 Proc. Silicium liess sich noch gut zu Draht ziehen, bei höherem Gehalt aber hörte diese Fähigkeit auf. Versuche, den Siliciumstahl als Magnetstahl zu verwenden, hatten nur unbefriedigende Ergebnisse.

Betreffs des Siliciumstahls in gegossenem Zustande erwähnt Hatfield, dass die Proben frei von Gasblasen waren, aber eine starke Neigung zum Lungern zeigten, in Folge des durch den hohen Siliciumgehalt verursachten Schwindens des Stahles. Auch ist der Stahl weniger flüssig, als der gewöhnliche Flussstahl; der Bruch ist bei niedrigem Siliciumgehalt dem des letzteren ziemlich ähnlich; bei 2,5 Proc. Silicium findet aber eine starke Veränderung statt, die Flächen werden bedeutend grösser und erhalten ein spiegel-eisenartiges Aussehen. Zahlreiche Versuche haben gezeigt, dass das Silicium sehr gleichmässig im Eisen vertheilt ist.

Hatfield fasst die Gesamtergebnisse seiner Untersuchungen dahin zusammen, dass der Siliciumstahl wohl keine technische Verwendung finden kann, da das Silicium, abgesehen von seinen dichtenden Eigenschaften, dem Stahl keine Eigenschaften zu geben vermag, die ihn dem Kohlenstoffstahl gleichwerthig machte. Die Versuche haben somit hauptsächlich einen wissenschaftlichen Werth, indem sie den Einfluss des Siliciums auf Stahl deutlich darlegen.

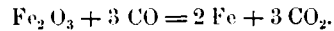
v. R.

Über die Benutzung von gebranntem Kalk statt Kalkstein im Hochofen¹⁾. C. Cochrane hebt die grossen Verdienste von Bell und Gruner um die Aufklärung der Vorgänge im Hochofen hervor. Bell stellte die Behauptung auf, dass, wenn das Verhältniss zwischen CO und CO₂ eine gewisse Grenze erreicht, eine Steigerung des Gehaltes an CO₂ nicht mehr vortheilhaft erscheint, weil dann eine Umkehr der Reaction stattfindet. Die Grenze zieht er mit 1 Raumth. CO₂ und 2 Raumth. CO oder 0,75 Gewichtsth. CO₂ zu 1 Gewichtsth. CO. Gruner scheint Bell's Annahmen etwas voreilig als richtig angenommen zu haben.

Die von Bell gezogenen Schlüsse wären richtig, wenn die Gase in dem Zustande sich befänden, wie er ihn annimmt. Cochrane ist aber auf Grund langjähriger Versuche überzeugt, dass die Gase im Hochofen von

anderen, bis jetzt unbeachtet gebliebenen Bedingungen beeinflusst werden.

Bei der Leitung des Hochofens kommen zwei Hauptgesichtspunkte in Betracht, erstens die Verbrennung des Koks vor den Formen zu CO, zweitens die Reduction des Eisenoxyds durch das CO nach der Formel I:



Bei Erzeugung von 112 Th. Eisen werden somit 84 Th. Kohlenoxyd in 132 Th. Kohlensäure verwandelt. Angenommen, dass dies die einzige Reaction wäre und dass zur Erzeugung von 20 Th. reinen Eisens 15 Th. Kohlenstoff nöthig wären, so würden durch Verbrennung vor den Formen 35 Th. Kohlenoxyd entstehen. Nach Formel I sind zur Herstellung von 20 Th. Eisen 15 Th. CO nothwendig, welche 23,57 Th. CO₂ liefern. Unoxydirt geblieben sind 20 Th. CO, das Verhältniss von CO:CO₂ würde sich demnach wie 20:23,57 oder wie 1:1,18 verhalten, ein Verhältniss, welches nach Bell keinen Bestand haben würde, da der Überschuss der Kohlensäure über 0,75 sofortiges Zerfallen dieses Überschusses nach sich ziehen müsste. Und doch führt Bell Beispiele von steierischen Öfen an, welche zur Herstellung von 20 Th. Eisen nur 12 bis 15 Th. Holzkohle verbrauchen, sodass es scheint, als ob etwas in der Kette der Schlussfolgerungen nicht stimmte. Obwohl es Thatsache ist, dass die Grenze 0,75 noch nicht mit den Clevelanderzen erreicht worden ist, legt Cochrane dar, dass dies weniger seinen Grund in der von Bell angenommenen Reaction der Gase hat, sondern vielmehr in der Berührung der Kohlensäure mit der rothglühenden Kohle zu suchen ist, und dass bei Leitung des Hochofens das Hauptaugenmerk auf diesen Vorgang zu richten ist, da derselbe einen grossen Verlust an Brennstoff mit sich bringt. Bei der Verbrennung von Kohlenstoff zu CO werden 2473 W. E. entwickelt, bei Verbrennung zu CO₂ aber 8080, sodass bei Verbrennung von CO zu CO₂ 5607 W. E. entstehen. Wenn somit CO₂ mit der glühenden Kohle zusammenkommt, so entsteht nicht allein ein Verlust an Kohlenstoff, sondern auch ein bedeutender Wärmeverlust, in Folge einer Umsetzung nach der Formel $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$. Der Wärmeverlust ist gleich derjenigen Wärmemenge, welche entsteht, wenn 2,26 Th. Kohlenstoff zu CO verbrennen, da bei Aufnahme von Kohlenstoff durch die CO₂ 2743 W. E. entwickelt werden (vgl. S. 19 d. Z.); bei der Reduction von CO₂ zu CO werden dagegen 5607 W. E. aufgenommen; somit entsteht ein Verlust von 3134 W. E., gleich der Verbrennungswärme von 1,26 Kohlenstoff zu CO. Da ein Theil

¹⁾ Vortrag, gehalten vor dem Inst. of Mech. Engineers, 30. October 1889; J. Soc. Ind. 1889 S. 891.

Kohlenstoff aufgenommen wird, entspricht der Verlust $1,26 + 1\text{ C}$, welcher Verlust vor den Formen ausgeglichen werden muss. Bei Benutzung von Kalkstein kommt dieser als zweite Kohlensäurequelle in Betracht; diese Kohlensäure kommt aber nothwendig mit dem glühenden Koks in Berührung, da die Kohlensäure des Kalksteins sich erst bei Rothglut austreiben lässt. Je nach Construction und Betrieb des Ofens wird mehr oder weniger der durch Reduction des Fe_2O_3 entstehenden CO_2 in derselben Zone entstehen, und der Grund, weshalb die alten kleinen Hochöfen eines solchen Aufwandes von Brennstoffes bedurften, lag darin, dass die Reduction zum grössten Theile in dieser Zone erfolgte. Angenommen die ganze Reduction würde in der Zone des Rothglühens erfolgen, so wären nach der Formel I zur Reduction von 20 Th. Eisen 6,43 Th. Kohlenstoff als CO nothwendig. Da aber 20 Th. Roheisen nur 18,8 Th. reines Eisen halten, so würden hier nur 6,04 Th. Kohlenstoff nothwendig sein. Würde nun die sämmtliche CO_2 zu CO reducirt, so würden 6,04 Th. Kohlenstoff aufgenommen; die Verluste an Wärme würden gleich der Verbrennungswärme von $6,04 \cdot 1,26 = 7,61\text{ C}$ zu CO

sein, welches an den Formen wieder eingeholt werden müsste. Der Gesamtverlust beträgt somit $6,04 + 7,61 = 13,65$ Kohlenstoff auf 20 Th. Roheisen.

Durch die erfolgte Vergrösserung der Hochöfen um das 3 bis 4fache ihres früheren Inhaltes wurde es möglich, die ganze Reductionskohlensäure in die abziehenden Gase überzuführen. Gruner berechnete sogar aus Bell's Zahlen einen kleinen Überschuss, welcher offenbar von den Kalksteinen herrührte. Cochrane hat Gruner's Beobachtungen mehrfach bestätigt gefunden; die Menge der von dem Kalkstein herrührenden Kohlensäure ist aber so gering, dass man ohne Fehler annehmen kann, die Kohlensäure des Kalksteins nehme eine ihr entsprechende Menge Kohlensäure auf. Dieser Vorgang ist aber nicht als reiner Verlust zu betrachten, da die Vermehrung des CO in den Gasen die Reduction des Fe_2O_3 befördert.

Cochrane führt nun die Versuche an, die er mit Kalkstein einer- und gebranntem Kalk andererseits in dem Hochofen gemacht hat. In der Aufstellung zeigt sich auf der einen Seite ein Fehlbetrag von 36 k, auf der anderen Seite ein Mehrbetrag von 40,5 k, welche beide aus den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern herrühren. Die vergleichenden Versuche wurden bei den Eisenwerken zu Ormesby, Middlesbrough in einem Hochofen von 23,2 m Höhe und 579 cbm gemacht:

Zusammensetzung der entweichenden Gase.

Nach Volumen:		Kalkstein	Gebr. Kalk
Stickstoff		58,28	59,90
CO_2		9,25	9,79
CO		30,89	28,95
Wasserstoff		1,58	1,36
Nach Gewicht:			
Stickstoff		56,19	57,43
CO_2		14,04	14,80
CO		29,66	27,68
Wasserstoff		0,11	0,09
CO_2 zu CO		0,473	0,535
Temp. des Windes		807°	765°
Temp. der abz. Abzugsgase		327°	301°
		k	k
Koksverbrauch auf 1 t Roheisen		1164	975
Abzug:			
Asche 7,7 bez. 7,65	9,67 bez.		
Schwefel 0,84 „ 0,90	10,50		
Feuchtigkeit 0,53 „ 1,95	Proc.		
somit Verbrauch an Kohlenstoff auf 1 t Roheisen		1060	873
Verbrauch an Kalkstein auf 1 t Roheisen		659	614
Abzug für Verunreinigung des Kalksteins 3,5 bez. 3,71 Proc.		23	22*)
somit CaO CO_2		636	592
In dem Kalkstein vorhandener Kohlenstoff		76	11
Gesamtgewicht des dem Hochofen zugeführten Kohlenstoffes auf 1 t		1136	884
Abzug für durch das Roheisen aufgenommenen Kohlenstoff		30	30
somit Kohlenstoff zur Bildung von $\text{CO}_2 + \text{CO}$		1106	854
Verbrauch von Kohlenstoff zur Reduction von 1 t Roheisen		302	302
Entwiche sämmtliche CO_2 unverändert, so betrüge sie		1386	1148
Die Menge des entstehenden CO betrüge dann		1698	1260
Das Verhältniss der CO_2 zu CO würde sein		0,816	0,911
In der Wirklichkeit beträgt es nur Diese später zu erklärende Verminderung des Verhältnisses ist verbunden mit einer Verwandlung der CO_2 zu CO zu einem Betrage von		0,473	0,535
I. Aus der Kohlensäure des Kalksteins		122	97
		76	11
II. Aus der Reductions- CO_2		46	86
Feuchtigkeit der Luft in g auf 1 cbm		10,9	7,4
Das Gewicht der zugeführten Luft berechnet sich aus Folgendem: Kohlenstoff zur Bildung von $\text{CO}_2 + \text{CO}$ wie oben		k	k
Abzüglich des von der reducirten CO_2 verbrauchten Kohlenstoffes wie oben		1106	854
		122	97
Verbleibt durch den Wind zu CO zu verbrennender Kohlenstoff		984	757
Dazu nöthige Menge Luft		5702	4385

*) Infolge unvollkommenen Brennens hielt der Kalk noch 39,5 k Kohlensäure.

Die Gesamtmenge der durch den Wind zugeführten Wärme unter Annahme der spec. Wärme der Luft zu 0,239 entspricht der Verbrennungswärme einer Menge Kohlenstoff zu CO von 445
Wird zu dieser Kohlenstoffmenge der Kohlenstoff des Koks 1060
und der Flussmittel 76
gefügt, so beträgt die Gesamtmenge des direct zugeführten + des der Wärme des Windes entsprechenden Kohlenstoffes auf 1 t Roheisen 1581

Kalk- stein k	Gebr. Kalk k
445	325
1060	872
76	11
1581	1208

Wärmeverbrauch auf 1 t Roheisen.

Die entweichenden Gase werden wie folgt gefunden:
Gesamtkohlenstoff zur Bildung von CO₂ + CO 1106
Davon Abzug f. entweichende CO₂ 256
Bleibt für entweichendes CO 850
Das Gewicht der entweichenden CO₂ beträgt 939
Gewicht des entweichenden CO 1982
Stickstoff aus der verbrauchten Luft 4391
Summe der entweichenden Gase 7312
Die mit den Gasen (spec. W. 0,237) entweichende Wärmemenge entspricht der Verbrennungswärme von Kohlenstoff 229
Der vom Roheisen aufgenommene Kohlenstoff beträgt wie oben 30
Von der CO₂ der Flussmittel aufgenommener Kohlenstoff 76
Von der Reductions-CO₂ aufgenommener Kohlenstoff 46
Zur Deckung des Verlustes, der durch die Reduction der CO₂ durch C entsteht, müssen verbrannt werden 154
Zur Zerlegung der Flussmittel sind bei Verbrauch von 373,5 W. E. auf 1 k CaO CO₂ nothwendig 96
Zur Zerlegung der Feuchtigkeit des Windes 66
Als Kohlensäure mit den Gasen entweichend 256
Menge der entfallenden Schlacke etwa 1600 k, zu deren Schmelzung 550 W. E. auf 1 k nöthig sind. 1600 . 550 : 2473 355
Zum Schmelzen des Eisens 45
Zum Verdampfen der Feuchtigkeit des Koks 1,5
Verschiedene Verluste, wie Wärmeverlust durch's Kühlwasser, durch Ausstrahlung u. s. w. 189
Summe des als verbraucht berechneten Kohlenstoffes 1545
Fehler + 36
Summe des als zugeführt zu berechnenden Kohlenstoffes k 1581
Verbrauch an geröstetem Eisenstein auf 1 t Roheisen k 2506
Monatliche Production in Roheisen t 2175
Qualitätsnummer des Roheisens 3,25
Windpressung an den Formen auf k/qc 0,272
Querschnitt der Düsen qm 0,0916

Kalk- stein k	Gebr. Kalk k
1106	853
256	217
850	636
939	794
1982	1485
4391	3376
7312	5655
229	163
30	30
76	11
46	86
154	122
96	13
66	36
256	217
355	355
45	45
1,5	4,5
189	165
1545	1248,5
+ 36	- 40,5
1581	1208
2506	2500
2175	2492
3,25	3,31
0,272	0,262
0,0916	0,0916

Wie ersichtlich, bedingt die Anwendung von gebranntem Kalk eine Ersparniss von 1060—873 = 187 k Kohlenstoff; theoretisch sollte diese Menge, aus der CO₂ der Flussmittel berechnet, nur 147 k betragen.

Zur Erklärung der Berechnung der schädlichen Arbeit, die in der Zone des rothglühenden Koks vor sich geht, führt Cochrane Folgendes aus: Bei Benutzung von Kalkstein ist das Verhältniss CO₂ zu CO = 0,473; würde der Ofen ohne jede Reduction der CO₂ arbeiten, so würde sich das Verhältniss wie folgt stellen: In der Tabelle ist zur Bildung von CO₂ + CO 1150 k Kohlenstoff berechnet worden; zur Reduction des Erzes sind 302 k nothwendig und im Kalkstein sind 76 k vorhanden; diese Kohlenstoffmengen geben:

Reductions-kohlenstoff .	302 . 44 : 12 = 1107 k CO ₂
Kohlenstoff d. Kalksteins	76 . 44 : 12 = 278 - -
	378 1385 k CO ₂

In den Gasen sind 1150 k vorhanden, davon ab 378 k der CO₂, bleibt somit für CO 772 k; Diese geben 772 . 28 : 12 = 1698 k CO₂. Das Verhältniss würde somit 1385 : 1698 = 0,816 sein. Das wirkliche Verhältniss, 0,473, ist durch das Versetzen eines Theiles des Kohlenstoffes aus der Verbindung CO₂ in die Verbindung CO entstanden. Wird diese Menge mit x bezeichnet, so werden x . 44 : 12 CO₂ in x . 28 : 12 CO umgewandelt, das Verhältniss 0,473 würde dann = $\left(1385 - x \frac{44}{12}\right) : \left(1698 + x \frac{28}{12}\right)$, x somit = 122 k Kohlenstoff auf 1 t Roheisen. Auf dieselbe Weise berechnet sich diese Kohlenstoffmenge beim gebrannten Kalk zu 96 k; diese beiden Mengen rühren aus den beiden Kohlensäurequellen her und zwar in folgendem Verhältniss:

	Kalkstein	gebr. Kalk
Kohlenstoff aus den Flussmitteln	76 k	11 k
- der Reductions-CO ₂	46 -	85 -
	122 k	96 k

Die Benutzung von gebranntem Kalk hat somit neben vielem Guten auch Nachtheile, indem in Folge von Verringerung der CO-Mengen der Gase die Reduction der Erze in den kälteren Theilen weniger vollkommen und ein grösserer Theil des Erzes als beim Gebrauch von Kalkstein erst in der Zone des glühenden Koks reducirt wird; somit wird mehr Reductions-CO₂ in CO umgewandelt. Es lässt sich leicht berechnen, dass bei Anwendung von Kalkstein 2125 k Erz in der kälteren Zone und 382 k in der rothglühenden Zone reducirt werden, während sich bei gebranntem Kalk 1772, bez. 708 k ergeben.

Die Ursachen dieser ungünstigen Erscheinungen sind folgende: 1. sind bei Anwendung von Kalkstein die Kohlenoxydmengen

bedeutend grösser; die Reductionszone wird durch den Wärmeverbrauch bei Überführung von CO_2 in CO bedeutend kühler gehalten; 2. erfolgt eine grosse Volumverminderung der Gase, theils durch die Kohlensäureverminderung in dem Flussmittel, theils durch die bedeutende Verminderung des Aufwandes an Brennstoff. In Zahlen ausgedrückt, kommt das Erz beim Kalkstein mit 7312 k Gas (27 Proc. CO haltend) auf 1 t Roheisen in Berührung, bei gebranntem Kalk aber nur mit 5655 k Gas mit 26 Proc. CO , oder mit 1982, bez. 1485 k CO . Dies macht ungefähr 25 Proc. CO weniger bei Kalk als bei Kalkstein aus. Günstiger liegen die Verhältnisse bei der Windzufuhr; bei gebranntem Kalk ist bei derselben Pressung und derselben Düsenöffnung der Windbedarf um etwa 23 Proc. zurückgegangen, die Monatsproduction dagegen um etwa 15 Proc. gestiegen. Cochrane hebt hervor, dass die Angabe Gruner's zur Berechnung der nöthigen Windmenge aus dem Koksverbrauch und dem Verhältniss CO_2 zu CO sich immer zuverlässig gezeigt hat und die einzig richtige ist. Zum Schlusse erklärt er, die Angabe von 45 k Kohlenstoff zum Schmelzen einer Tonne Roheisen habe er aus dem Umstande hergeleitet, dass in einem guten Kupolofen nur 60 bis 65 k Koks verbraucht werden, und dass im Hochofen die Wärme noch besser ausgenützt würde. Bell's Angabe von 330 W. E. = 134 k Kohlenstoff müsse auf einem Irrthum beruhen. (Redner scheint nicht beachtet zu haben, dass der grösste Theil des Koks im Kupolofen zu CO_2 und nicht zu CO verbrennt und in Folge dessen eine bedeutend grössere Wärmemenge entwickelt als im Hochofen. Anm. d. Refer.)

v. R.

Elektrolyse feuerflüssiger Stoffe. Erfolgt nach M. Kiliani (D.R.P. No. 50508) bei der Elektrolyse feuerflüssiger Stoffe die Erhitzung des Elektrolyten allein durch den Strom, so ist die erhitzte Zone auf den Raum zwischen den Elektroden beschränkt, sofern nicht der Strom so stark gewählt wird, dass die Masse zwischen den Elektroden weit über ihren Schmelzpunkt erhitzt und Wärme auch an die weitere Umgebung abgegeben wird. Eine solche Erhitzung aber wirkt der Ausscheidung der Ionen entgegen, da dieselben in feuerflüssigen Elektrolyten um so leichter wieder ausgelöst werden, je höher die Temperatur ist. Im Interesse einer ökonomischen Arbeit muss also die Temperatur des Elektrolyten möglichst niedrig gehalten werden. Macht man den Strom nur so stark, dass die Masse nur

eben geschmolzen bleibt und gut leitet, so bildet sich bei bisherigen Elektroden an der Oberfläche des Bades eine feste Kruste, welche das ununterbrochene Zugeben neuer Masse, die Mischung derselben mit dem Schmelzfluss, sowie die Regelung der Elektrodenentfernung, also überhaupt ein ununterbrochenes regelmässiges Arbeiten unmöglich macht. Sorgt man aber dafür, dass eine der Elektroden oder beide sich ununterbrochen bewegen, pendelnd, centrisch oder excentrisch rotirend, so wird die Kruste allmählich immer wieder in die geschmolzene Masse

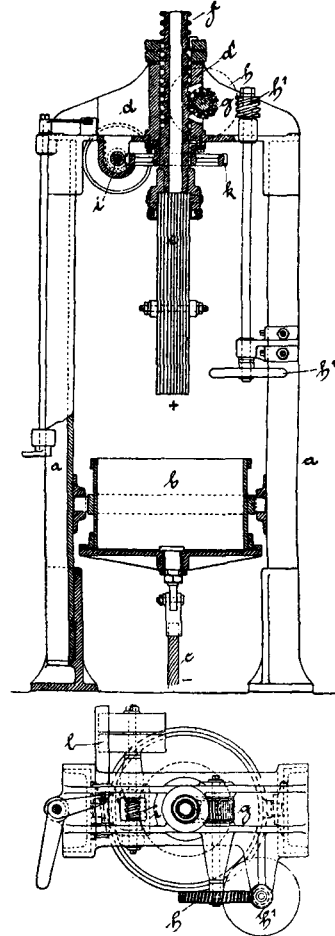


Fig. 39 und 40.

hineingerührt; es bleibt dann einerseits an der Oberfläche der zu elektrolysirenden Masse eine Öffnung zum Nachgeben neuer Masse, welche gut in die geschmolzene Masse eingehört wird, und andererseits lässt sich die durch Abbrennen der Elektroden veränderte gegenseitige Entfernung derselben wieder leicht auf das ursprüngliche Mass zurückführen. Eine einfache concentrische Drehung kann für ein zufriedenstellendes Resultat oft schon genügen, doch sollte man dann der tauchenden Elektrode einen Querschnitt

geben, welcher vorspringende Theile hat, also überhaupt eine eckige oder unregelmässige Form.

Die Säulen *a* (Fig. 39 u. 40) tragen das Gefäss *b* für die feuerflüssig zu elektrolysirende Masse; in dasselbe wird durch die Leitung *c* der negative Strom von unten eingeführt. Die Brücke *d* der beiden Säulen hat die Vorrichtung zum Halten und Bewegen der positiven Elektrode *e*. Im Kopf *d*¹ ist die Elektrodenspindel *f*, deren Verticalquerschnitt die zahnstangenartige Form für den Eingriff mit den Zahnkölbchen *g* hat, welches durch das Schneckengetriebe *h* *h*¹ vom Handrädchen *h*² aus bewegt wird. Die Zähne und Zahnlücken der Spindel *f* sind als Ringe und Rinnen auf dem ganzen Umfang der Spindel ausgebildet, so dass auf die Spindel in jeder Drehstellung der letzteren mittels des Kölbchens *g* wie auf eine Zahnstange eingewirkt werden kann. Auf der Spindel *f* ist ein Schneckenrad *k* so aufgekeilt, dass die Spindel sich in der Richtung der Bohrung des letzteren verschieben kann; mit dem Schneckenrad *k* ist die Schnecke *i* in Eingriff, welche auf der Achse der Antriebsscheibe *l* liegt. Die Zuleitung des positiven Stromes geschieht durch Bürsten in der Bohrung der Elektrodenspindel. Von der Schneckenwelle aus wird die tauchende Elektrode also in beständiger Drehung erhalten, während vom Handrad *h*² aus die Höher- oder Tieferstellung derselben bewerkstelligt wird.

Zur Herstellung von reinem Aluminium schmilzt die Alliance Aluminium Company (D.R.P. No. 50 723), weil Eisen und Silicium leichter reducirbar sind als Aluminium, eine aus gleichen Theilen Kryolith und Kochsalz bestehende Mischung in einem grossen Gefäss, welches mit I bezeichnet werden mag, und taucht in diese Schmelze ungefähr $\frac{1}{3}$ (d. h. für je 1 Proc. Aluminium ungefähr 0,8 Proc. Natrium) der zur Reduction des gesammten Aluminiums theoretisch nothwendigen (d. h. für je 1 Proc. Aluminium ungefähr 2,5 Proc. Natrium) Natriummenge oder mischt dasselbe mit der Schmelze zusammen. Darauf entfernt man das Schmelzgefäss I von dem Feuer und giesst in ein anderes rothwarmes Schmelzgefäss II die Schmelze vorsichtig von dem am Boden des Gefässes I befindlichen unreinen Aluminium ab, so dass fast sämtliche Schmelze in das Gefäss II gelangt und sämtliches reducirtes Metall im Gefäss I verbleibt, welches nun mit dem zurückgebliebenen geringen Rest der Schmelze aus dem Gefäss I zum Abkühlen in eine eiserne

Form gegossen wird. Darauf wird das Gefäss II wieder in den Ofen gebracht und die Reduction unter Anwendung der vollen, zur Reduction des in der Schmelze noch vorhandenen Aluminiums erforderlichen Natriummenge beendet und in eine geeignete Form gegossen. Man erhält so etwa $\frac{1}{3}$ des Aluminiums in unreinem Zustande, während ungefähr $\frac{2}{3}$ des Aluminiums in wesentlich reinem Zustande (nur etwa 1 bis 0,5 Proc. Verunreinigungen enthaltend) gewonnen wird. Das unreine Metall kann zur Herstellung von Mitismetall oder anderen Legirungen benutzt werden. Das Verfahren kann man in beliebigen Schmelzgefässen, Tiegeln, auch in Flammöfen ausführen.

Man kann, falls das angewendete Natrium im Wesentlichen nur zur Reduction der Verunreinigungen (des Siliciums und Eisens) ausgereicht hat, nach Beendigung dieses ersten Reduktionsstadiums das in der Schmelze fein vertheilte Silicium auch mit Hülfe von Kupfer, welches man der Schmelze in beliebiger Menge zusetzt, aus der Schmelze aufnehmen. Dieser Zusatz eines die Aufnahme von Silicium bewirkenden Metalles, als Kupfer, empfiehlt sich auch, wenn bei dem ersten Reduktionsstadium wohl Aluminium, aber in nicht genügender Menge ausgeschieden ist.

Zum Feinen von Kupfer durch Elektrolyse empfiehlt E. S. Smith (D.R.P. No. 50 371) liegende über einander angebrachte Elektroden, welche durch isolirte Träger gestützt werden und zwischen sich Filter- oder Spanntücher haben.

Die gegossenen Kupferplatten *a* (Fig. 41) werden durch zwischengelegte Holzstäbe *b*



Fig. 41.

3,5 bis 4 cm von einander gehalten; die punktirten Linien deuten das ausgespannte Zeug an. Die Kästen werden mit Kupfervitriollösung gefüllt. Die obere Platte wird mit dem positiven, die untere mit dem negativen Pole einer Dynamomaschine verbunden. Die Räume zwischen den Platten, welche Lösung enthalten, bilden getrennte Zellen in Hintereinanderschaltung, wobei die Platten die Leiter zur Verbindung der Zellen bilden. Das Kupfer wird von der unteren Fläche der oberen Plattenlage entnommen und auf der oberen Fläche der nächsten

Lage darunter ausgefällt, und so fort durch den ganzen Stapel, indem die unteren Flächen der Platten Anoden und die oberen Kathoden sind. Die unlöslichen fremden Bestandtheile in dem Kupfer, einschliesslich Gold und Silber, werden freigesetzt, sobald das Kupfer aufgelöst ist, und fallen auf die Filter- oder Spanntücher, so dass nur reines Kupfer auf den oberen Flächen der Platten niedergeschlagen werden kann.

Nach Smith hat diese Anordnung folgende Vortheile. Das Silber oder andere fremde unlösliche Stoffe werden leicht gesammelt und entfernt: der Raum für eine gegebene Menge Niederschlag ist verhältnissmässig klein, ebenso wie die erforderliche Menge Lösung verhältnissmässig gering ist. Die Verbindung zwischen den Zellen in einem Behälter wird durch die Kupferplatten selbst bewerkstelligt.

Bekanntlich ist es von Wichtigkeit, dass die Dichtigkeit der Lösung zwischen zwei Platten, welche eine Anode und gegenüberliegende Kathode bilden, zwischen allen Theilen der Platten dieselben sein sollte, um auf der ganzen Fläche der Kathode eine gleichmässige Ablagerung von Kupfer nach Stärke und Qualität zu sichern, sowie um eine gleichmässige Verzehrerung von Kupfer von der ganzen Fläche der Anode zu bewirken. Ebenso ist dies wichtig, um einen gleichmässigen specifischen Widerstand in der Lösung zwischen allen Theilen der Platten zu sichern. Da jedoch eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer eine grössere specifische Schwere als die freie Säure hat, welche durch den Niederschlag von dem Kupfer auf der Fläche der Kathode befreit worden ist, so steigt diese Säure an die Oberfläche der Flüssigkeit, während die Lösung von schwefelsaurem Kupfer sich am Boden ansammelt. Wo deshalb die Platten hochkantig stehen, da ist ein ansteigender Strom vor der Fläche der Kathode und ein fallender Strom vor der Fläche der Anode. Die chemischen Bedingungen oben und unten an den Platten werden infolge dessen bald sehr verschiedene, und das Gleiche wird der Fall mit dem elektrischen Widerstand der Flüssigkeit. Wenn die Platten klein sind und der Zwischenraum zwischen denselben gross ist und die Ablagerung nur für eine kurze Zeit stattfindet, so ist das kein wesentlicher Übelstand; sind jedoch die Platten gross und sollen starke Niederschläge gebildet werden, so werden diese ungleichförmigen Bedingungen von grosser Wichtigkeit. Die freie Säure greift den oberen Theil der Platten schneller als den unteren Theil an und die Ausscheidung erfolgt sehr schnell an dem unteren Theil der Kathode. Um diese Schwierigkeiten zu vermeiden, werden gewöhnlich Vorrichtungen getroffen, um die Lösung in Bewegung zu halten; solche Vorrichtungen werden zuweilen an jeder Zelle, zuweilen an der ganzen Reihe Zellen angebracht, wobei die Flüssigkeit durch die ganze Reihe Zellen fliessen gelassen wird. Beide Einrichtungen sind mangelhaft.

Bei der beschriebenen Einrichtung ist es nicht nothwendig, Vorrichtungen zu treffen, einen Kreislauf der Flüssigkeit aufrecht zu erhalten, denn die freie über die ganze wagrechte Fläche der Kathode in

jeder Zelle freigesetzte Säure steigt direct durch die Lösung und das Filtirtuch an die Oberfläche der darüber liegenden Anode und wirkt gleichmässig über ihrer ganzen Fläche. Die Ablagerung findet auch gleichmässig über der ganzen Fläche der Kathode statt, und auf diese Weise werden gleichmässige chemische und elektrische Bedingungen auf der ganzen Fläche jeder Platte gesichert.

Zur Gewinnung des Zinns aus Weissblechabfällen behandelt diese B. Schultze (D.R.P. No. 50 718) mit einer neutralen oder besser sauren Lösung von Eisenoxyd in irgend einer Säure, oder mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, in der Eisenoxydhydrat oder Eisenoxyd in irgend einer Gestalt suspendirt ist, oder mit Zinnoxidlösung, deren Herstellung durch Oxydation von Zinnoxidullösung mittels Eisenoxydhydrats oder Eisenoxyds oder Eisenoxydullösung oder durch Einleiten von Luft in dieselbe bewirkt wurde. Das metallische Zinn wird dadurch oxydirt und gelöst unter Reduction des Eisenoxydsalzes zu Eisenoxydulsalz oder des Zinnoxidsalzes zu Zinnoxidulsalz bez. unter Reducirung des Eisenoxyds und unter Bildung von Eisenoxydulsalz. Die erhaltene, noch saure Zinnlösung lässt man langsam über ein Gemenge von metallischem Zinn und Eisenoxydhydrat (oder Eisenoxyd) fliessen. Dabei nimmt sie äquivalente Mengen von Zinn und Eisenoxyd auf und sättigt sich schliesslich mit ihnen unter Bildung völlig neutraler Oxydulsalze, aus welchen dann durch Eisen metallisches Zinn gefällt wird.

Zur Herstellung von Zinklegirungen mit mehr als 9 Proc. Eisen oder Mangan werden nach J. C. Bull (D.R.P. No. 50 003) diese Metalle längere Zeit hindurch in ein Bad von geschmolzenem Zink, welchem 2 bis 6 Proc. Phosphor, Arsen oder beiden Elementen zugesetzt sind, eingetaucht. Dabei wird das Bad so nahe als möglich auf der Temperatur erhalten, bei welcher die Zinkverdampfung beginnt. Das Arsen oder Phosphor tragen mit dazu bei, die Oxydation des Zinkbades zu verhüten. Wenn die Metalle schon Arsen oder Phosphor enthalten, so legiren sie sich schneller mit dem Zink. Das Bad muss so viel als möglich vor der Einwirkung der Luft bewahrt werden.

Die so dargestellten arsen- oder bez. phosphorhaltigen Zinklegirungen sollen sich besonders als Zusatz zu Kupfer, anderen Metallen oder Legirungen oder Verbindungen derselben eignen, wodurch vortreffliche Legirungen für Giessereien erhalten werden sollen.

Trennung des Zinks vom Nickel.
Leitet man nach H. Alt und J. Schulze (Ber. deutsch. G. 1889 S. 3259) in eine stark bernsteinsäure Lösung von Zink und Nickel Schwefelwasserstoff, so fällt alles Zink als Schwefelzink, während das Nickel in Lösung bleibt; die Lösung kann heiss oder kalt sein; ein Überschuss des Fällungsmittels schadet nicht. Argantan löst man z. B. in Salpetersäure, dampft die meiste Säure ab, filtrirt das Zinnoxid ab und fällt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat wird nun stark eingengt und von Schwefelwasserstoff befreit, mit Kalilauge bis fast zur Neutralität versetzt und mit 10 bis 20 Tropfen 10proc. essigsäurem Natrium in Siedehitze gefällt. Ein Mehrnehmen von Acetat ist zwecklos und wird lästig, da die gesamte Essigsäure durch Abdampfen wieder entfernt werden muss, um Nickel und Zink als Carbonate abzuschcheiden, denn bei Gegenwart von Essigsäure fallen kohlen-saures Zink und Nickel nicht völlig aus; aus demselben Grunde darf auch die Lösung nicht mit bernsteinsäurem Ammon behufs Fällung des Eisens versetzt werden. Man filtrirt das basisch essigsäure Eisen ab, vertreibt im Filtrat durch Kochen unter Zusatz von Mineralsäure den kleinen Überschuss der Essigsäure und fällt in Siedehitze mit kohlen-saurem Natrium. Nachdem die Carbonate des Zinks und Nickels abfiltrirt und ausgewaschen sind, löst man dieselben in Bernsteinsäure, filtrirt von etwaigen Papierfasern ab und füllt bis zu einer bestimmten Marke auf, um dann nur einen gemessenen Theil der Lösung zur Trennung der beiden Metalle zu benutzen. Die nochmals mit 5 g Bernsteinsäure versetzte und durch etwas Wasser verdünnte Flüssigkeit wird bis fast zum Sieden erhitzt und nun in dieselbe Schwefelwasserstoff geleitet; man leitet so lange ein, bis die Flüssigkeit stark nach dem Gase riecht, und lässt 24 Stunden absetzen, filtrirt, wäscht das Schwefelzink aus und bestimmt dasselbe als solches. Das Filtrat wird durch Eindampfen von Schwefelwasserstoff befreit; dabei kann es kommen, dass wegen der grossen Verdünnung, hervorgerufen durch das Schwefelwasserstoffwaschwasser, die Bernsteinsäure nicht mehr völlig ihre lösende Wirkung auf das Schwefelnickel ausübt und dieses sich zum Theil ausscheidet; man vermeidet das dadurch, dass man der Lösung etwas Salzsäure zufügt und nun erst kocht; ist kein Schwefelwasserstoff mehr vorhanden, so fällt man mit Kalilauge in der Siedehitze; auch bei Gegenwart von viel Bernsteinsäure fällt das Nickeloxydulhydrat völlig quantitativ.

Unorganische Stoffe.

Kainitverarbeitung. Consolidirte Alkaliwerke in Westeregeln (D.R.P. No. 50596) heben hervor, in Kainit, $\text{KCl Mg SO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, werde bei der bisherigen Verarbeitung eine Umsetzung bewirkt, indem sich Kaliummagnesiumsulfat bildet. Man glaubt im Allgemeinen, dass es von Belang sei, in welchem Verhältniss der Gewichtsäquivalente Chlorkalium und Magnesiumsulfat gegenwärtig seien. Versuche haben aber ergeben, dass es lediglich von der Menge Magnesium, welches, gleichviel ob als Sulfat oder Chlorid, in einer wässrigen Lösung enthalten ist, aus der die entstehenden Sulfate sich ausscheiden oder welche auf Chlorkalium und Magnesiumsulfat einwirkt, abhängig ist, ob Kaliumsulfat oder ob dessen Doppelsalz mit Magnesiumsulfat entstehen, oder ob eine Wechselersetzung von Chlorkalium und Magnesiumsulfat überhaupt nicht stattfindet und beide Salze, für sich oder mit einander verbunden, in festem Zustand verharren bez. in ihn übergehen.

Das neue Verfahren beruht darauf, eine Wechselersetzung zwischen dem Chlorkalium und Magnesiumsulfat des Kainits durch Anwendung einer Chlormagnesiumlösung von geeigneter Concentration zu verhindern. Zu diesem Zwecke ist die Endlauge der Chlorkaliumfabriken, welche ungefähr 30 Proc. Chlormagnesium enthält, mit Vortheil zu verwenden. Man kocht zerkleinerten Kainit in offenen Gefässen mit einer solchen Chlormagnesiumlösung. Hierdurch wird dem Kainit Krystallwasser entzogen und derselbe zerfällt in ein feines, lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibendes Pulver, während die Verunreinigungen (Steinsalz, Anhydrid u. dgl.) unverändert am Boden liegen bleiben. Infolge dessen kann der zerfallene Kainit leicht und vollständig durch einfaches Abschwemmen von dem aus den Verunreinigungen bestehenden Rückstände getrennt werden. Die Zeitdauer der Erhitzung ist von dem Grade der Zerkleinerung des Kainits abhängig; feinerer Kainit erfordert weniger, grobgeschlagener dagegen mehr Zeit.

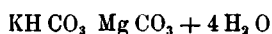
Aus der von dem Rückstande abgelassenen Flüssigkeit setzt sich nach längerem Stehen der zerfallene Kainit als zarter Schlamm ab. Die überstehende Flüssigkeit kann wieder zur Behandlung neuer Kainitmengen benutzt werden. Lässt man dieselbe abkühlen, so krystallisirt künstlicher Carnallit aus, da die kochende Chlormagnesiumlösung von den Nebenbestandtheilen des Kainits (Steinsalz u. dgl.) und von dem Magnesiumsulfat nur ganz unbedeutende Mengen, dagegen von dem

Chlorkalium grössere Mengen löst. Durch Vermehrung der angewendeten heissen Chlormagnesiumlösung kann man schliesslich dahin gelangen, dass sämtliches Chlorkalium des Kainits in Lösung geht und der suspendirte Kainitrest reines Magnesiumsulfat ist und eine dem Kieserit ähnliche chemische Zusammensetzung besitzt. Andererseits bleibt das gesammelte Chlorkalium mit dem Magnesiumsulfat vereint, wenn die verwendete Chlormagnesiumlösung zuvor mit Chlorkalium, ihrer Temperatur entsprechend, gesättigt worden ist.

Die Befreiung des Schlammes von der Lauge kann durch Abpressen, Absaugen oder auf andere geeignete Weise geschehen. Er besteht der Hauptsache nach aus KCl und $Mg SO_4$ und dient als Ausgangsmaterial zur Fabrication von Kaliumsulfat und dessen Doppelsalzen.

Über die Darstellung von Kaliumcarbonat macht das Salzbergwerk Neustassfurt (D.R.P. No. 50 786) folgende Mittheilungen.

Die Zerlegung des Doppelsalzes von Kaliummagnesiumcarbonat



wird behufs Darstellung von Kaliumcarbonat nach den bisher bekannt gewordenen Methoden in folgender Weise vorgenommen: 1. Man erhitzt das Doppelsalz in Muffelöfen oder in Flammöfen so lange, bis sämtliches Wasser und der grösste Theil der Kohlensäure ausgetrieben ist. Aus der trockenen Masse kann man Kaliumcarbonat mittels kalten oder heissen Wassers auslaugen. 2. Man behandelt das Doppelsalz, ohne es vorher zu glühen, mit erwärmtem oder siedend heissem Wasser und zerlegt es dadurch in unlösliches Magnesiumcarbonat und lösliches Kaliumcarbonat.

Die erste Methode, welche eine reine und concentrirte Kaliumcarbonatlösung liefert, verursacht durch das Erhitzen des Doppelsalzes und durch das Auslaugen der trockenen Masse erhebliche Kosten. Die zweite Methode liefert eine verdünnte, sowohl durch Kaliumbicarbonat als auch durch Magnesiumbicarbonat verunreinigte Kaliumcarbonatlösung, welche sich von dem voluminös ausgeschiedenen Magnesiumcarbonat schwer trennen lässt.

Die Nachtheile beider Methoden sollen in vortheilhafter Weise durch das neue Verfahren beseitigt werden, welches darin besteht, dass man das Doppelsalz in einem geschlossenen Apparat unter Druck von mindestens $\frac{1}{2}$ Atm. bei einer über 115° liegen-

den Temperatur mittels Wassers zersetzt. Man erreicht dadurch:

1. eine rasche und vollständige Zerlegung des Doppelsalzes von Kaliummagnesiumcarbonat und der beim Beginn der Zersetzung in Lösung gegangenen Bicarbonate des Kaliums und Magnesiums; 2. die Ausscheidung des Magnesiumcarbonates in dichtem Zustande, wodurch eine leichte Trennung des Niederschlages von der Flüssigkeit ermöglicht wird.

Die beschriebene Wirkung während der Zersetzung tritt bei einer Temperatur ein, welche etwa 10° über der Siedetemperatur der gebildeten Kaliumcarbonatlösung liegt. Vortheilhaft ist es, wenn man eine höhere Zersetzungstemperatur anwendet, und die Versuche haben ergeben, dass die günstigsten Temperaturgrade bei 25 bis 40° über dem gewöhnlichen Siedepunkte der Lösung liegen. Der anzuwendende Druck muss mindestens der Spannkraft des Wasserdampfes der Kaliumcarbonatlösung entsprechen. Am besten lässt man aber den Druck, welcher durch die bei der Zersetzung des Doppelsalzes freiwerdende Kohlensäure entsteht, höher steigen, damit aus dem Zersetzungsgefäss vorwiegend Kohlensäure mit wenig Wasserdampf entweicht.

Man arbeitet während der Zersetzung des Doppelsalzes bei 140° und lässt die freiwerdende Kohlensäure durch ein Sicherheitsventil bei 5 Atm. Überdruck aus dem Zersetzungsgefäss austreten. Da die Spannkraft des Wasserdampfes der Kaliumcarbonatlösung bei 140° etwa 1,5 Atm. Überdruck beträgt, so ist die Lösung nicht bis zum Siedepunkt erhitzt und man erhält infolge dessen fast reine Kohlensäure mit geringer Beimengung von Wasserdampf.

Schwefelkies in Krystallen erhielt E. Glatzel (Ber. deutsch. G. 1890 S. 37) durch Erhitzen von Eisenchlorid mit Phosphorpentasulfid.

Zur Herstellung von reinem Schwefelwasserstoff bringt Habermann (vgl. S. 33) 1 Th. Schwefelcalcium, 2 Th. krystallisirtes Chlormagnesium und so viel Wasser in eine Flasche, dass ein dünner Brei entsteht. Zur Einleitung der Gasentwicklung genügt eine sehr kleine Flamme, während zum vollständigen Erschöpfen desselben niemals erforderlich ist, den Kolbeninhalt zum vollständigen Sieden zu erhitzen. Immer genügt das Auslöschen der Flamme, um die Gasentwicklung nach kurzer Zeit zum Stillstand zu bringen, sowie man es durch entsprechende Regelung der Flamme immer in

seiner Gewalt hat, die Geschwindigkeit der Schwefelwasserstoffentwicklung innerhalb weiter Grenzen zu regeln.

Die Versuche zur Gewinnung von Schwefelwasserstoff aus Calciumsulphydratlaugen mit Anwendung von Wasserdampf, über welche bereits Hasenclever (d. Z. 1889, S. 679) berichtete, werden von B. Deutecom und F. Rothe (Chem. Ind. 1890 S. 25) besprochen. R. Hasenclever selbst bemerkt dazu, dass sowohl die Rührapparate als die schmiedeisernen Cylinder sehr stark angegriffen wurden.

Zur Entfernung der Schwefelsäure aus der gasförmigen Salzsäure werden nach Th. Vorster (D.R.P. No. 50510) die aus dem Sulfatofen kommenden Gase vor dem Eintritt in die Condensation durch einen Thurm geführt, in welchem sie in geeigneter Weise mit einem feinen, möglichst langsam niedergehenden Regen von Chlorbaryumlösung überrieselt werden. Die Chlorbaryumlösung entfernt aus dem Gasgemenge die Schwefelsäure, welche als schwefelsaurer Baryt unten abläuft. Im Thurm ist die Temperatur so hoch zu halten, dass eine Verflüssigung von Salzsäure nicht stattfinden kann.

Zur Behandlung pulverförmiger oder feinkörniger Stoffe mit Gasen empfiehlt die Firma Solvay & Cp. (D.R.P. No. 50342) einen in Zapfen *B* drehbaren Cylinder *A* (Fig. 42) mit Mantel *M*, in welchem die Gase von oben nach unten geführt werden sollen. Beim normalen Gang steht der Apparat senkrecht, mit der Ausziehhöfning *C'* oben und der Einfüllöfning *C* unten. Zum Einführen einer neuen Beschickung stellt man für einen Augenblick den Gasstrom ab, zieht aus der oben stehenden Abziehhöfning die oberste, erschöpfte oder fertig behandelte Schicht ab, schliesst die Öfning und kippt mittels Vorrichtung *G* den Apparat auf seinen Drehzapfen um, so dass die Abziehhöfning nach unten, die Einfüllöfning dagegen nach oben zu stehen kommt, wobei die verminderte Beschickung nach unten fällt und so den Platz für die Nachfüllung freimacht; man öfnet die Einfüllvorrichtung, füllt ein der abgezogenen gleiche Menge frisches Material in den freigewordenen Raum ein, schliesst die Beschickungsöfning, kippt den Apparat in die Anfangsstellung zurück und stellt die Gasleitung wieder an, bis eine neue Nachfüllung zu geschehen hat.

Um zu verhüten, dass beim Umkippen

zum Einfüllen das Material durch langsames Fallen eine Böschung bilde und dadurch die Producte der im Apparat sich von selbst einstellenden Reactionszonen durch einander gemengt werden, kann man den Apparat oberhalb oder an der Ausziehhöfning mit einem verstellbaren Boden versehen, welchen man nach dem Ausziehen der obersten Schicht vor dem Umkippen auf die verblei-

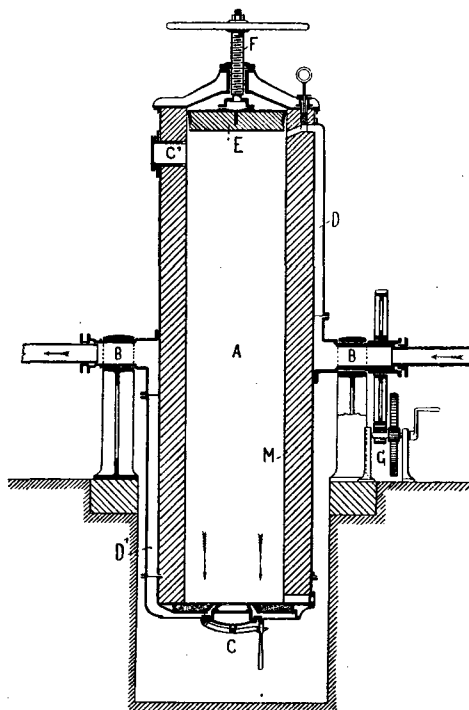


Fig. 42.

bende Beschickung senkt, so dass dieselbe beim Umkippen in einer geschlossenen Säule zusammengehalten wird und dann nach dem Umkippen durch Senken des Bodens mit einer gewollten Geschwindigkeit gesenkt werden kann, um Platz für die Nachfüllung zu schaffen. In der Figur zeigt *E* einen solchen mittels Schraube *F* verstellbaren Boden an. *D* zeigt die Gaszuleitung, *D'* die Gasableitung. Der Apparat soll dienen zur Gewinnung von Chlor durch Behandlung gewisser Chloride mit Luft, Calciniren von Phosphatpulver, Rösten von Pyriten, Regenerirung von Calciumcarbonatschlämmen, Darstellung von Natriumaluminat; ferner zur Behandlung von Kalk mit reinem oder verdünntem Chlorgas behufs Erzeugung von Chlorkalk u. s. w.

Die Aufschliessung chromhaltiger Stoffe mit Alkalibisulfat ist nach H. A. Seegall (D.R.P. No. 50501) in bisheriger Weise nicht ausführbar, weil die Bisulfate bereits bei 197° schmelzen, so dass

sich das Chromerz zu Boden setzt, bevor bei 600° die Zersetzung beginnt. Er mischt daher 100 Th. Chromerz mit 200 Th. Natriumbisulfat und 50 Th. Schwerspath in Pulverform innig zusammen und erhitzt das Gemenge 2 bis 2½ Stunden auf 600°; die hierbei sich entwickelnde Menge der Dämpfe ist so gering, dass man sie entweichen lassen kann. Nach der Beendigung der Schmelze wird die noch warme Masse aus dem Schmelzkessel herausgeschaufelt und mit Wasser ausgelaugt. Sowohl der Zuschlag als der nicht aufgeschlossene Rohstoff können wieder verwendet werden. Aus dem in wässriger Lösung zusammen mit anderen Sulfaten erhaltenen Chromsulfat lässt sich leicht durch Fällern mit kaustischen Alkalien, Alkalicarbonaten, Magnesia u. dgl. Chromoxydhydrat gewinnen.

Zur Darstellung von Natronalaun erwärmt E. Augé (D.R.P. No. 50 323) in einem mit bleiernem Dampfrohre versehenen Bleikasten eine Lösung von Aluminiumsulfat auf 50 bis 60°, welche im Liter etwa 675 g Aluminiumsulfat enthält, entsprechend einer Dichte von 1,30 bis 1,31. Hierzu bringt man in kleinen Stücken ungefähr 146 g auf 1 l Lösung von wasserfreiem, möglichst reinem Natriumsulfat hinzu. Letzteres befindet sich in einer mit zahlreichen Löchern versehenen Büchse, welche bis zur vollkommenen Lösung des Natriumsulfats eingetaucht wird. Ist letzterer Zweck erreicht, so hat die Lösung bei einer beständig aufrecht zu erhaltenden Temperatur von 50° bis 60° ungefähr eine Dichte von 1,35 erhalten. Es ist von der grössten Wichtigkeit, gerade diese Dichte zu erzielen, aber nicht zu überschreiten; bliebe man merklich unter dem genannten Werth, so würde die Ausbeute der Alaunkrystalle entsprechend vermindert werden, überschritte man ihn dagegen merklich, so wäre das Entstehen eines weissen Teiges die Folge, und man würde wenig oder keinen Alaun erhalten. Wäre z. B. die Dichte geringer als 1,35, so müsste man ein in entsprechend passenden Verhältnissen gewähltes Gemisch von wasserfreiem Natrium- und Aluminiumsulfat, beide in festem Zustande, der Lösung zufügen. Für den Fall dagegen, dass die Dichte den Werth 1,35 überschritte, müsste man, um sie auf den letzteren zu bringen, Wasser hinzufügen; wenn diese Dichte aber wesentlich überschritten worden ist, ist die Operation, selbst wenn man Wasser hinzufügt, unwiederbringlich verfehlt, da dann der weisse Teig entsteht.

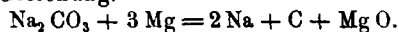
Ist also eine Dichte von 1,35 in rich-

tiger Weise bei einer Temperatur von 50° bis 60° erreicht, so führt man die Lösung in die Krystallisationsgefässe ein, wo die Krystalle nach Verlauf einiger Tage infolge Abkühlung der Lösung anschliessen. Darauf werden sie gewaschen und sofort verpackt. Zur Mutterlauge, deren Dichte je nach der herrschenden äusseren Temperatur zwischen 1,28 und 1,33 liegt, fügt man, nachdem man sie auf eine Temperatur von 50° bis 60° erwärmt hat, eine neue Menge concentrirter Aluminiumsulfatlösung und wasserfreien Natriumsulfats in Stücken zu, um ihre Dichte wiederum auf den Werth 1,35 zu steigern.

Den Ausnützungsgrad der Gase bespricht K. W. Jurisch (Chem. Ind. 1890 S. 46) mathematisch.

Arsenwasserstoff zersetzt sich nach O. Brunn (Ber. deutsch. G. 1889 S. 3202) bei 230°, Antimonwasserstoff schon bei 150°. Leitet man ein Gemisch beider Gase durch ein auf etwa 208° erwärmtes Rohr, so scheidet sich nur Antimon ab, so dass man auf diese Weise neben viel Arsenwasserstoff Spuren von Antimonwasserstoff nachweisen kann.

Die Reduction von Sauerstoffverbindungen durch Magnesium untersuchte Cl. Winkler (Ber. deutsch. G. 1890 S. 44); Soda wird z. B. leicht zersetzt nach der Gleichung:



Kupferoxydul wird leicht reducirt.

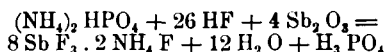
Magnesium als Reagens. H. N. Warren (Chem. N. 60 S. 187) macht auf die vorzüglichen Eigenschaften des metallischen Magnesiums als Reagens aufmerksam; besonders sei es geeignet, Zink zu ersetzen, da es sowohl durch seine Reinheit als durch die dreimal grössere Geschwindigkeit der Reaction sich vor diesem vorthellhaft auszeichnet. Besonders sei es für die Marsh'sche Probe und in Fällen, wo die Abwesenheit von Phosphor und Schwefel verlangt wird, geeignet. Zink kann leicht durch Magnesium von Alkalien und alkalischen Erden getrennt werden; dies geschieht durch Kochen der essigsauren Lösung mit Magnesiumblech, wodurch das Zink vollständig niedergeschlagen wird. Warren hat so schnell und sicher verschiedene Zinkaschen analysirt. Eisenoxyd wird nahezu augenblicklich reducirt und eigenthümlicher Weise in Gegenwart von Chrom vollständig niedergeschlagen. Versetzt man eine Lösung von Chromeisen mit Soda im Überschuss, säuert wieder mit

etwas Essigsäure an und taucht ein Magnesiumblech ein, so findet eine sofortige Reduction statt, und die Lösung nimmt die grüne Chromfarbe an. Wird nun erhitzt, so verändert sich die Farbe in gelbroth, roth, violett und zurück in tiefgrün, während das Eisen, oft mit etwas Oxyd gemischt, sich in ziemlich fester Form ausscheidet.

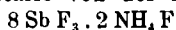
v. R.

Die Herstellung der Salzsudpfannen, Blechstärken derselben u. dgl. bespricht W. R. v. Przetocki (Österr. Zft. Bergh. 1890 S. 25).

Zur Darstellung von Fluorantimon-doppelsalzen empfehlen A. v. Rad und G. Hauser (D.R.P. No. 50 281) die Verwendung von Alkaliphosphaten. Entsprechend den Verhältnissen:



werden zur Gewinnung des Doppelsalzes $8 Sb F_3 \cdot 2 NH_4 F$ 132 Th. Ammoniumphosphat (zweibasisches) in 1040 Th. Fluorwasserstoffsäure (50 proc.) gelöst. In diese Lösung werden 1168 Th. Antimonoxyd eingetragen. Die Krystallisation beginnt sogleich mit dem Erkalten der Lösung und wiederholt sich in der abgegossenen Lauge nach einigem Abdampfen bis auf einen geringen Rest, der aus freier Phosphorsäure besteht. Durch Umkrystallisiren des Salzes aus Wasser erhält man farblose, wohlausgebildete Krystalle von der Formel



mit einem Antimonoxydgehalte von 77,5 Proc. 3 Th. des Salzes lösen sich in 2 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur leicht und ohne jede Ausscheidung. Die Lösung gibt mit Gerbsäure starke Fällung. Die trockenen Krystalle sind luftbeständig.

Organische Verbindungen.

Chloralformamid erhält die Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin (D.R.P. No. 50586) durch Einwirken von Chloral ($C_2 HCl_3 O$) auf Formamid ($CHONH_2$) im Verhältniss ihrer Moleculargewichte. Die Mischung erwärmt sich und verdickt sich allmählich zu einer festen Krystallmasse, welche aus der neuen Verbindung von Chloralformamid, $C_2 HCl_3 O \cdot CHONH_2$ besteht.

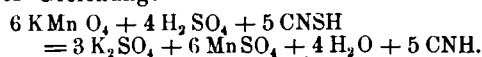
Löst man diese Masse in Wasser auf und lässt auskrystallisiren, so erhält man die Verbindung in farblosen und geruchlosen, bei etwa 115 bis 116° schmelzenden Krystallen, welche löslich sind in Wasser, leicht

löslich in Alkohol, Äther, Essigäther, Glycerin und Aceton. Das Chloralformamid löst sich im Gegensatz zu Chloralhydrat in Wasser, ohne auch nach längerer Zeit eine Zersetzung zu erleiden.

Das beschriebene Verfahren kann man auch dahin abändern, dass man das Chloralformamid, anstatt durch Einwirken von Chloral auf Formamid, durch Behandeln von Chloral-Ammoniak mit irgend einem Ameisensäureester bei mässiger Temperatur herstellt.

Das Chloralformamid (Chloralamid) ist nicht nur ein vorzügliches, Fäulniss hinderndes Desinfections- und Conservierungsmittel, sondern auch ein sehr sicher wirkendes Hypnoticum. Dasselbe krystallisirt, je nach seinem Lösungsmittel, in verschiedener Krystallform, ist farblos und geruchlos, schmeckt schwach bitter und ist nicht ätzend.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung von Sulfoeyanaten löst H. Alt (Ber. deutsch. G. 1889 S. 3258) die Probe in Wasser, setzt die etwas mehr als nöthige Menge krystallisirten Chlorbaryums hinzu und säuert stark mit Salpetersäure an; die Lösung trübt sich durch Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt. Man erhitzt nun zum Sieden, vertreibt unter einem gut ziehenden Abzug die Blausäure, verdünnt dann mit heissem Wasser, filtrirt, trocknet und wägt; 1 Mol. Rhodanwasserstoffsäure entspricht 1 Mol. Baryumsulfat. Mit Permanganat erfolgt die Zersetzung der Sulfoeyanate in schwefelsaurer Lösung ganz glatt nach der Gleichung:



Diese Art Sulfoeyanate einzustellen, ist aber wegen der freiwerdenden Blausäure nicht anzurathen und auch nicht ganz genau, da die käuflichen Rhodanate alle verhältnissmässig viel Eisenoxydul enthalten.

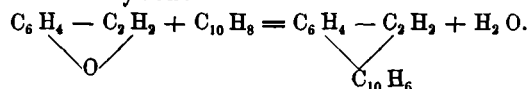
Cumaron im Steinkohlentheer. G. Krämer und A. Spilker (Ber. deutsch. G. 1890 S. 78) erhielten Cumaron aus den gut fractionirten, zwischen 168 und 175° siedenden Antheilen der leichten Theeröle, nachdem dieselben durch nach einander erfolgendes Ausziehen mit Ätzalkalien und Mineralsäuren von ihren ständigen Begleitern, den Phenolen und Pyridinbasen, befreit sind. In 1 k des so vorbereiteten, stark abgekühlten Theeröls trägt man etwa 450 g Brom langsam ein unter stetem Umschütteln, sowie Vermeiden einer Steigerung der Temperatur über 0°. Das Öl färbt sich anfangs

tief roth, später rothbraun und scheidet unter mässiger Entwicklung von Bromwasserstoff einen gelblichweissen, krystallinischen Niederschlag aus, der sogleich durch Filtriren über Glaswolle von der Flüssigkeit abgeschieden wird. Nach 24stündiger Ruhe bei einer Temperatur von -5 bis -10° erhält man dann noch etwa 80 g grosser prismatischer Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform, in welchem sie sich leicht lösen, sogleich rein sind. Diese Krystalle (auch der erst erhaltene krystallinische Niederschlag) sind das Dibromid des Cumarons von der Formel $C_8H_6Br_2O$.

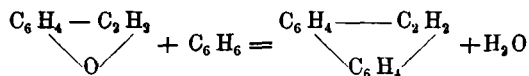
Die Gegenwart des Cumarons und verwandter Stoffe ist die Ursache der eigenthümlichen Färbungen, welche man beobachtet, wenn das Schwerbenzol, oder wie die Engländer sagen, die „Solvent Naphta“ mit Schwefelsäure behandelt wird, da das Cumaron mit den meisten Bestandtheilen desselben, so z. B. Naphtalin (auch mit Phenol) auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure diese Färbung hervorruft.

Die stickstoffhaltige Verbindung, welche sich in dem von Phenolen und Basen befreiten Theeröl noch neben Cumaron gefunden hat, ist nichts anderes als Benzonitril. Auf dessen Anwesenheit ist wohl zweifellos die Auffindung von Benzoessäure in dem Theeröl bez. den Phenolrückständen zurückzuführen, welche K. E. Schultze vor einigen Jahren gelang. Freie Benzoessäure kommt in dem Steinkohlentheer nicht vor, und es ist dies auch nicht wahrscheinlich, da sie sich mit dem in den Destillationsproducten der Steinkohle stets gegenwärtigen Ammoniak bei der hohen Temperatur in Benzonitril umsetzen müsste.

Cumarondampf wird beim Durchleiten durch ein rothglühendes Eisenrohr nicht zersetzt, gemischt mit Naphtalin bildet sich aber Chrysen:



Benzoldampf und Cumaron geben Phenanthren:



Darnach scheint es, dass das Cumaron oder die Stoffe, von denen es selbst ein Spaltungsproduct bildet, an dem Aufbau der so zahlreichen hochmolecularen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers hervorragend betheiligt sind, dass somit die bisherige Annahme, wonach diese Stoffe vorzugsweise durch Zusammenschweissen von Acetylenen

und deren weiteren Condensationsproducten unter Wasserstoffaustritt entstehen sollen, durchaus nicht als gesichert gelten kann.

Zur Herstellung eines geschwefelten Paratoluidins werden nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cp. (D.R.P. No. 50525) in 10 k geschmolzenes Paratoluidin 6 bis 7 k Schwefel eingetragen; die so erhaltene Schmelze erhitzt man darauf in einem Ölbad auf 200 bis 220° . Es beginnt eine stürmische Schwefelwasserstoffentwicklung. Man steigert die Temperatur bis zu 250° und erhitzt so lange, bis mit Bleipapier kein Schwefelwasserstoff mehr nachweisbar ist. Es bildet sich eine tief braungelb gefärbte Schmelze, welche, auf Bleche gegossen und gepulvert, jenes geschwefelte Product darstellt, das bei der Sulfurirung Sulfosäuren liefert, deren Natronsalze ungebeizte Baumwolle gelb färben.

Die Darstellung von Naphtalin- α -monosulfosäure geschieht nach Angabe der Chemischen Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer (D.R.P. No. 50411) durch Behandeln von fein vertheiltem Naphtalin mit Schwefelsäure, mit Gemischen von gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure oder ausschliesslich mit so viel rauchender Schwefelsäure, dass ihr Gesamtgehalt an Anhydrid höchstens 80 Th. auf 128 Th. des angewendeten Naphtalins beträgt, bei Temperaturen unterhalb 70° .

Die Darstellung von $\alpha\beta$ -Dioxy-naphtalin- β -Monosulfosäure bez. deren Salzen geschieht nach O. N. Witt (D.R.P. No. 50506) durch Oxydation der Amido- β -naphtol- β -Monosulfosäure mittels Salpetersäure, molecularem Chlor oder Brom oder Bleisuperoxyd und Schwefelsäure und Reduction der entstandenen β -Naphtochinonmonosulfosäure mittels Schwefligsäure.

Salze der Thionaphtolsulfosäure C erhält man nach Angabe der Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin (D.R.P. No. 50613), indem man 5,5 k des Natronsalzes der α -Naphtolsulfosäure aus Naphtionsäure in 50 l Wasser auflöst, mit 4,8 k Natronlauge von 40° B. versetzt und dieses Gemenge zum Kochen erhitzt. Man trägt sodann 2,5 k fein gepulverten Schwefel in die siedende Flüssigkeit ein, wobei der Schwefel sich rasch auflöst. Die weitere Verarbeitung geschieht so, wie sie für die Thionaphtolsulfosäure B im Haupt-Patent 50 077 angegeben ist.

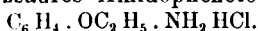
Die freie Säure konnte bisher in reinem Zustande noch nicht erhalten werden. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich und scheiden sich auf Zusatz von Kochsalz zu diesen Lösungen in Form von schleimigen, gelblich weissen Flocken aus. Das Natronsalz ist in Alkohol ziemlich leicht löslich. Das für die Thionaphtolsulfosäure C charakteristische Baryumsalz fällt auf Zusatz von Chlorbaryum zu einer stark verdünnten, schwach angesäuerten Lösung des Natriumsalzes in grauweissen Flocken aus. (Aus α -naphtolsulfosaurem Natron wird unter denselben Bedingungen kein Niederschlag erhalten.) Das Baryumsalz ist nach dem Trocknen selbst in kochendem Wasser so gut wie unlöslich, während α -naphtolsulfosaures Baryum sich leicht in Wasser löst. Auf Zusatz von Alkalien, am besten von Ammoniak, geht jedoch das Barytsalz der Thionaphtolsulfosäure leicht mit gelber Farbe in Lösung, scheidet sich aber beim Hinzufügen einer Säure beim Erkalten wieder aus.

Wird die Thionaphtolsulfosäure C mit überschüssigem Alkali längere Zeit gekocht oder bei höherer Temperatur unter Druck erhitzt, so wird sie unter Abspaltung der Sulfogruppe in dasjenige Thio- α -naphtol umgewandelt, welches auch direct durch Behandeln von α -Naphtol mit Schwefel erhalten wird.

Die α -Naphtylamin- ϵ -Disulfosäure bespricht G. Schultz (Ber. deutsch. G. 1890 S. 77).

Zur Darstellung von m-Amidophenolcarbonsäure wird nach Angabe der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel (D.R.P. No. 50 835) m-Amidophenol mit Ammoniumcarbonat, Kalium- oder Natriumbicarbonat unter Druck erhitzt. Zur Darstellung von Dimethyl-m-amidophenolcarbonsäure wird trockenes Natrium- oder Kalium-dimethyl-m-amidophenolat bei 120 bis 140° mit trockener Kohlensäure unter Druck behandelt, gemäss Patent No. 38 742.

Bei der Prüfung auf Phenacetin ist nach J. Lüttke (Pharm. Centr. 1890 S. 65) besonders auch auf die Orthoverbindung und auf Diamidophenol zu achten. Ungefähr 15 g Phenacetin werden durch anhaltendes Kochen mit 25 g verdünnter Salzsäure zersetzt. Es bildet sich, unter Abspaltung der Acetylgruppe, salzsaures Amidophenetol



Dieses fällt man mit concentrirter Natronlauge; es schwimmt als braungelbes Öl auf der wässrigen Lösung und wird von der-

selben abgehoben. Die Bestimmung des Siedepunktes dieser Verbindung soll 242,5° geben.

Die salzsaure Lösung des Amidophenetols gibt mit Eisenchlorid blutrothe Färbung. Phenacetin muss daher nach dem Kochen mit Salzsäure auf Zusatz von Eisenchlorid blutrothe Färbung geben.

Zur Ermittlung der Diamidverbindungen reibt man ungefähr $\frac{1}{2}$ g Chlorkalk mit etwas Salzsäure zu einem dünnen Brei an und fügt zu demselben einige Centigramme gepulverten Phenacetins. Tritt eine Rothfärbung der Masse ein, so ist dadurch die Gegenwart von Diamidverbindungen angezeigt.

Farbstoffe.

Künstlicher Indigo. Von W. Flimm (Ber. deutsch. G. 1890 S. 57) wurden kleine Mengen Monobromacetanilid mit gleich viel oder mehr trocknen Ätzkalis sorgfältig verrieben und diese Mischung in einer Retorte möglichst schnell und ziemlich stark erhitzt, bis eine gleichmässige, rothbraun gefärbte Schmelze entstanden war. Diese wurde in Wasser gelöst und mit etwas Ammoniak oder Chlorammoniumlösung versetzt. Die Lösung nahm sofort eine grüne, schnell in dunkelblau übergehende Farbe an, und nach kurzer Zeit setzte sich der blaue Farbstoff zu Boden. Man kann auch die erhaltene Schmelze in verdünnter Salzsäure lösen und wenig Eisenchloridlösung zusetzen, wodurch die Indigo-bildung sofort eintritt. Der aus verschiedenen Schmelzen so erhaltene Farbstoff wurde gesammelt und durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und nachher mit Alkohol rein erhalten. Schnelles Erhitzen auf ziemlich hohe Temperatur ist nothwendig; letztere jedoch mit Genauigkeit zu bestimmen, gelang nicht, da die Erhitzung in wenig Augenblicken ausgeführt werden muss. Die Farbstoffbildung ist eine sehr schöne, aber leider ist die Ausbeute noch unbefriedigend; man konnte nicht über 4 Proc. vom angewandten Anilid erhalten.

Diazofarbstoffe. Nach Angabe der Badischen Anilin- und Sodafabrik werden 5 Th. Acetyl-p-phenylendiamin, wie im Hauptpatent 46 737 angegeben, auf die in der Pat. No. 42 011 beschriebene Weise diazotirt. Die Lösung der Diazoverbindung wird in eine Lösung von 10,3 Th. naphthionsaurem Natron und 12 Th. calcinirter Soda in 120 l Wasser und 30 k Eis eingetragen. Die nach zwölfstündigem Stehen fast vollständig ausgeschiedene Azoverbindung wird filtrirt und abgepresst.

Zur Abspaltung der Acetylgruppe trägt man das Product in eine Mischung von 20 k Natronlauge (40° B.) und 50 l Wasser und kocht das Ganze etwa 7 Stunden unter zeitweiligem Ersatz des verdampften Wassers.

Der Farbstoff (p-Amidobenzol-azo-naphtionsäure), welcher beim Erkalten auskristallisiert, wird filtrirt, abgepresst, dann in 150 l Wasser unter Zusatz von 200 k Eis vertheilt und auf die im Hauptpatent beschriebene Weise mit Phosgen behandelt, bis saure Reaction eintritt. Das sich vollständig abscheidende Product wird nach dem Filtriren und Abpressen mit der zur Salzbildung nöthigen Menge calcinirter Soda gemischt und auf dem Wasserbad getrocknet. Man erhält so ein braunes bronzeglänzendes Pulver, dessen Lösung ungebeizte Baumwolle im kochenden Seifenbad fleischfarben bis orangebraun färbt.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung eines ungebeizte Baumwolle orange-braun färbenden Disazo-Farbstoffes, darin bestehend, dass in dem Verfahren des Hauptpatentes, Patent-Anspruch I., die darin genannten Amidoazoverbindungen durch die p-Amidobenzol-azo-naphtionsäure ersetzt, und 2 Moleküle der letzteren mittels 1 Molekül Phosgen zu einem Azoderivat des symmetrischen Diphenylharnstoffes combinirt werden.

Blauschwarze indulinartige Farbstoffe. Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cp. (D.R.P. No. 50 467) schmelzen etwa 2 Th. Safranin mit 1 Th. p-Phenyldiamin zusammen und erhitzen auf 170 bis 190°, bis sich die Schmelze in verdünnter Salzsäure mit tief blauschwarzer Farbe löst. Die Schmelze wird nach dem Erkalten in verdünnter Salzsäure gelöst und aus dem Filtrat der Farbstoff ausgesalzen.

Man erhält nach diesem Verfahren, bei welchem Änderungen der Mengenverhältnisse, der Temperatur und der Einwirkungsdauer nur geringe Tonunterschiede in den Producten hervorrufen, mit den im Handel bekannten Pheno- und Tolusafraninen, wie solche durch Oxydation von 1 Mol. Phenyldiamin bez. Toluyldiamin mit 2 Mol. Anilin bez. Toluidin entstehen, tief blauschwarze Farbstoffe, welche tannirte und ungebeizte Baumwolle tief blauschwarz anfärben.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung blauschwarzer indulinartiger Farbstoffe, darin bestehend, dass man die im Handel unter dem Namen Pheno- und Tolusafranine bekannten rothen Farbstoffe auf p-Phenyldiamin bei 150 bis 200° einwirken lässt.

Rosinduline von Kalle & Cp. (D.R.P. No. 50 822). Durch Erhitzen des nach Pat.

No. 40 379 dargestellten Nitrosoäthyl- α -naphtylamins mit Anilin und salzsaurem Anilin haben O. Fischer und C. Hepp das einfachste Rosindulin $C_{28}H_{19}N_3$ erhalten (Ber. 21, 2621). Dieselbe Verbindung wird gewonnen, wenn man den Nitrosoderivate der monoalkylirten α -Naphtylamine diejenigen der dialkylirten, z. B. das Nitrosodimethyl- oder diäthyl- α -naphtylamin, substituirt. Zur Condensation der Nitrosoderivate mit Anilin wird am zweckmässigsten salzsaures Anilin angewendet: man kann indessen andere Anilinsalze, sowie die bekannten Condensationsmittel (Chlorcalcium, Chlorzink u. s. w.) mit demselben Erfolg benutzen; das Rosindulin entsteht auch durch Erhitzen der Nitrosoderivate mit Anilinsalzen in Eisessiglösung.

Ersetzt man das Anilin durch p-Toluidin, so wird ein Rosindulin $C_{31}H_{25}N_3$ gewonnen, das bei 260° schmilzt und etwas blaustichiger ist als $C_{28}H_{19}N_3$, sonst aber dem niedrigeren Homologen in den Eigenschaften vollständig entspricht.

Die Farbstoffbasen sind in Wasser unlöslich, ihre Salze dagegen lösen sich und färben gebeizte Baumwolle bordeauxroth. Charakteristisch für die Rosinduline ist ihre Eigenschaft, sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön moosgrüner Farbe zu lösen. Beim Erhitzen auf Wasserbadtemperatur entstehen dann die Sulfosäuren.

10 k Nitrosodimethyl- α -naphtylamin werden in kleinen Theilen in eine auf 70 bis 80° erwärmte Lösung von 10 k salzsaurem Anilin in 30 k Anilin eingetragen. Nach 5 bis 6 stündigem Erhitzen ist der Process beendet. Die tief roth gefärbte Schmelze wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, das zurückbleibende salzsaure Salz in verdünntem Alkohol gelöst und die filtrirte Lauge mit Ammoniak versetzt. Die Base scheidet sich als rother flockiger Niederschlag vollständig aus.

10 k Nitrosodiäthyl- α -naphtylamin werden allmählich einer auf 70 bis 80° erhitzten Lösung von 10 k salzsaurem p-Toluidin in 30 k p-Toluidin zugesetzt. Die Masse färbt sich bald roth und nach ungefähr 6 Stunden ist die Reaction beendet. Die Verarbeitung der Schmelze geschieht wie oben.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung rother basischer Farbstoffe, genannt Rosinduline, durch Erhitzen der Nitrosoderivate des Dimethyl- und Diäthyl- α -naphtylamins mit Anilin bez. p-Toluidin.

Die Darstellung Beizen färbender Oxyketonfarbstoffe beschreibt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D.R.P. No. 50 451).

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von Beizen färbenden Oxyketonfarbstoffen, darin bestehend, dass Pyrogallol entweder mit Propionylchlorid, Normalbutyrylchlorid, Valerylchlorid, Benzoylchlorid, Parachlorbenzoylchlorid, Salicylchlorid oder mit Propionsäureanhydrid, Normalbuttersäureanhydrid, Valeriansäureanhydrid Benzoesäureanhydrid (an Stelle der entsprechenden, im Patent-Anspruch des Hauptpatentes genannten Carbonsäuren) bez. mit α -Toluylsäurechlorid (an Stelle der im Patent-Anspruch des ersten Zusatz-Patentes genannten α -Toluylsäure) zu gleichen Moleculen unter Anwendung von Condensationsmitteln (Chlorzink, Schwefelsäure, Tetrachlorzinn) durch Erhitzen condensirt wird.

Darstellung von schwarzen Farbstoffen durch Einwirkung der Nitrosoderivate tertiärer aromatischer Amine auf Oxydiphenylamin von A. Leonhardt & Cp. (D.R.P. No. 50 612).

Patent-Anspruch: Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen, welche tannirte Baumwolle echt schwarz färben, durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf m-Oxydiphenylamin, m-Oxyphenyl-p-tolylamin, m-Oxyphenylxylylamin oder Äthoxym-Oxydiphenylamin und von Nitrosodiäthylanilin auf m-Oxydiphenylamin, m-Oxyphenyl-p-tolylamin, m-Oxyphenylxylylamin.

Stärke, Zucker.

Rohrzucker im Mais. Nach Versuchen von J. H. Washburn und B. Tollens (J. Landw. 37 S. 503) enthält nicht nur der amerikanische Süßmais, sondern auch badi-scher Mais Rohrzucker. Die Untersuchung von amerikanischem Mais in verschiedenen Zuständen der Reife ergab, dass mit zunehmender Reife der Gehalt an Rohrzucker (+ Dextrin) und Glykose abnimmt, der an Stärke aber zunimmt:

	9. Aug.	23. Aug.	30. Aug.	30. Sept.
Stärke	20,28	51,27	54,47	63,37
Rohrzucker	7,81	5,69	6,04	3,65
Glykose	9,03	3,39	3,14	0,92
Protein	21,36	15,35	14,14	12,94
Rohfaser	11,96	4,36	3,61	3,27
Fett	3,51	6,05	7,05	8,98
Asche	5,65	3,39	2,69	1,89
Gummi u. dgl. . . .	20,40	10,50	8,82	4,97

Rübenuntersuchung. B. Bruckner (D. Zucker. 1890 S. 37) bespricht die Märcker'schen Anbauversuche. Darnach finden sich die Fortschritte in den Untersuchungsverfahren bei der Auswahl der Mutterrüben ausgeprägt in den Fortschritten der Rübenzucht. Die jetzt allgemein übliche Methode der Mutterrübenauswahl ist die der Saitpolarisation, welche dann durch hinterher

angestellte Auslaugung einzelner Rüben mit Alkohol verbessert wird, aber den Umstand unbeseitigt lässt, dass die Hauptauswahl nach der Wassersaftpolarisation erfolgt. Dadurch kann neben der Zuckeranzüchtung auch eine Anzüchtung von optisch activem Nichtzucker stattfinden und es scheint in der That, dass gerade bei den höchst polarisirenden Rüben der gewinnbare Zucker in einem kleineren Verhältniss zur Saftpolarisation steht als bei niedriger polarisirenden Rüben und dass dementsprechend auch die Unterschiede zwischen Alkoholbrepolarisation und Saftpolarisation grösser und der sogenannte scheinbare Saftgehalt kleiner ist und unter Umständen bis auf 85 herabsinkt. Es ist dies ein Fingerzeig, dass die Rübenzucht auf einem Punkte angelangt ist, von welchem aus mit der Saftpolarisation ein Fortschritt nicht zu erwarten ist. Aus dieser Sackgasse der Zuchtwahl kann nur der allgemeine Übergang zur Alkoholextraction herausführen.

Zum Vergleich der Scheibler'schen Rübenauslaugung und des Pellet'schen Wasserverfahrens untersuchte J. Jesser (Österr. Zucker 1889 S. 593) eine Anzahl Rüben im zweiten Wachsthum:

Entwicklungszustand .	Datum 1889	Alkohol-Extraction	Warme Wasser-Digestion
Samenrübe nach dem Ausmiethen	28/4.	11,2	11,1
Rübe nach erfolgter Bildung des Blattschopfes	18/5.	8,4	8,3
Rübe nach dem Austreiben der Hauptachse	1/6.	5,8	5,9
Rübe nach dem Austreiben der secundären Achsen bei beginnender Blüthe	19/6.	5,5	5,6
Rübe inmitten der vollen Blüthe .	29/6.	7,0	6,9
Rübe bei Grünreife des Samens .	10/7.	5,8	6,0
Rübe bei Todtreife des Samens .	21/7.	2,3	2,4

Darnach geben beide Verfahren befriedigend übereinstimmende Zahlen.

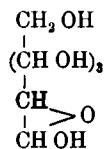
Bei Bestimmung des Zuckers im Rübensafte durch Wasserpolarisation werden nach A. Froida (Österr. Zucker 1889 S. 594) gewöhnlich 100 cc Saft mit 10 cc Bleiessig geklärt; man erhält dann meistens ein fast ungefärbtes Filtrat, das sich leicht polarisiren lässt. In manchen Fällen aber, namentlich bei unreifen oder kranken Rüben, oder Rüben, welche längere Zeit gelagert sind, färbt sich dieses Filtrat rasch braun, wird schliesslich schwarz und kann nicht polarisirt werden. Hier scheint also durch den Bleiessig nicht aller Rübenfarbstoff gefällt worden zu sein und sich derselbe an der Luft zu oxydiren.

In einzelnen Fällen genügt es, das Filter durchzustossen, das Filtrat mit dem Niederschlag nochmals gut durchzuschütteln, rasch zu filtriren und zu polarisiren. In vielen Fällen nützt aber auch dieser Vorgang nichts mehr, die Filtrate bleiben dunkel gefärbt und sind nicht zu polarisiren. Froida machte nun die Beobachtung, dass die Bleiverbindung des Rübenfarbstoffes in alkalischer Flüssigkeit weit schwerer löslich ist als in neutraler oder saurer, und dass ein Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Ammoniak zu diesen dunkelgefärbten Filtraten genügte, um ganz helle Filtrate zu erhalten, die leicht polarisirt werden können. Bei Zusatz von Ammoniak zu solchen Filtraten entsteht nach gutem Durchschütteln eine Trübung, welche man durch Filtriren entfernt. Ist dieses Filtrat noch trübe, so genügt ein nochmaliges Zurückschütten auf das Filter, um vollkommen wasserhelle, gut polarisirebare Filtrate zu erhalten.

Bei der Gährung raffinosereicher Füllmassen bildet sich nach J. Jesser (Österr. Zucker 1889 S. 598) schwervergärbare Melibiose. Er vermuthet daher, dass die Ursache der schwervergärbaren Melassen wenigstens theilweise im Raffinosegehalt derselben zu suchen ist.

Pentacetyldextrose erhält man nach E. Erwig und W. Königs (Ber. deutsch. G. 1889 S. 2209) durch Kochen von Traubenzucker mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink. In entsprechender Weise erhält man Pentacetylgalaktose.

Constitution des Traubenzuckers. Z. H. Skraup (Monat. Chem. 1889 S. 401) schliesst aus dem Vorhandensein zweier isomerer Verbindungen von Dextrose mit Phenylhydrazin, dass der anhydridartigen Form des Traubenzuckers die Constitutionsformel



zukommt.

Nahrungs- und Genussmittel.

Albumin entspricht nach E. Harnack (Ber. deutsch. G. 1890 S. 40) anscheinend der Formel $\text{C}_{210}\text{H}_{330}\text{N}_{52}\text{O}_{66}\text{S}_3$.

Über den Einfluss des Saccharins auf die Verdauung machte A. Stift (Österr. Zucker 1889 S. 599) Versuche an

Kaninchen. Er kommt zu folgenden Schlüssen: 1. Durch Saccharinzusatz zur Nahrung wird die Verdaulichkeit, bez. Ausnützbarkeit sämtlicher Nährstoffe, also der gesamten Trockensubstanz, herabgesetzt. 2. Procentisch wird durch Saccharinzusatz am stärksten die Fettverdauung vermindert, die Ausnützung der stickstoffhaltigen Bestandtheile der Nahrung, eben so jene der mineralischen Stoffe wird um so geringer, je mehr Saccharin zugesetzt wird. 3. Die durch Saccharinzusatz herbeigeführte Verminderung der Ausnützung ruft Gesundheitsstörungen im Verdauungstracte hervor, welche zur Erkrankung des Gesamttorganismus des Thieres führen.

Milchuntersuchung. Die Zusammensetzung der Milch frisch- und altemkender Kühe bestimmte M. Kühn im milchwirtschaftlichen Institut zu Proskau (Milchzg. 1889 S. 923). Er fand in 22 Analysen folgende Grenzwerte:

Milchmenge	Frischmelkend	Altemkend
Morgens	8,25 bis 8,50	2,30 bis 4,00
Mittags	2,25 4,80	1,50 2,70
Abends	2,25 5,50	1,50 2,90
Zusammen	7,75 18,80	5,20 9,20

Spec. Gew. bei 15°	28,0 bis 33,2	27,2 bis 32,9
Trockensubst. Proc.	9,93 12,44	10,22 13,13
Fett	2,55 3,64	2,61 4,55
Milchzucker	4,08 5,03	4,02 5,30
Protein	2,18 3,21	2,47 3,10
Kasein	1,68 2,93	1,97 2,62
Albumin	0,20 0,39	0,28 0,42
Asche	0,69 0,83	0,72 0,88

Vergleicht man die durch Analyse gefundenen specifischen Gewichte, Trockensubstanz- und Fettprocente mit den mittels der Fleischmann'schen Formeln berechneten, so findet man nach der Rechnung den Trockensubstanzgehalt fast durchgängig um 0,1 bis 0,6 Proc. zu hoch und infolgedessen den Fettgehalt zu niedrig.

Zur Zuckerbestimmung in Milch kann er vorläufig das Phosphorwolframsäureverfahren nicht empfehlen, dafür aber, wo man die genauere Soxhlet'sche Bestimmung (die Tollens'sche ist zu zeitraubend und liefert auch um einige Hundertel Procente zu niedrige Zahlen) nicht anwenden will, die Bleiessigmethode.

Chemische Untersuchung von Cacaoerzeugnissen. F. Filsinger (Korresp. d. Verb. d. Chocoladenf.; gef. einges.) untersuchte 9 Cacaosorten. Er fand als Schmelzpunkt¹⁾ 32 bis 33,6°, als Jodzahl 34,0 bis

¹⁾ Zur Ausführung der Schmelzpunktbestimmungen bediente er sich dreier Bechergläser, von denen das erste 9 bis 10 cm, das zweite 6 bis 7 cm und das dritte 4 cm Durchmesser hat. Das erste

37,5, als Verseifungszahl 192 bis 202. Er empfiehlt folgendes Untersuchungsverfahren:

1. Aschebestimmung. Sollte das Resultat derselben ein ungewöhnliches sein, also bei reinen Cacaomassen bez. entöltem Cacao 5 und bei Chocoladen 2,5 bis 3,0 Proc. übersteigen, so wäre weiter eine qualitative Untersuchung der Asche vorzunehmen.

2. Fettbestimmung. In dem abgeschiedenen und getrockneten Fett wären zu ermitteln: a) Schmelzpunkt, b) Hübl'sche Jodzahl, c) Köttsdorfer'sche Verseifungszahl und falls die Ergebnisse daraus unter einander nicht harmoniren oder sonst noch Zweifel obwalten sollten, d) die Ätherprobe nach Björklund und e) die Äther-Alkoholprobe nach Filsinger. Die Nothwendigkeit, die letzteren beiden Proben anzustellen, wird nur ganz ausnahmsweise an den Analytiker herantreten.

3. Zuckerbestimmung. Das halbe Normalgewicht (13,024 g) einer Durchschnittsprobe wird in einem 100 cm-Kölbechen mit Wasser von Zimmertemperatur unter häufigem Schütteln aufgeweicht, durch Bleiessig die Lösung geklärt, zu 100 cc aufgefüllt, nach dem Absetzenlassen durch ein trockenes Filter abfiltrirt und im 200 mm-Rohre polarisirt. Da man in den Cacaobohnen durchschnittlich 50 Proc. Fett annehmen kann, so gibt die Differenz aus der Summe des Zuckers und Fettes von 100 den Gehalt an sogenannter fettfreier Cacaomasse und bei Chocoladen mit Mehlsatz einschliesslich dieses, aus welchen Zahlen nicht selten schon wichtige Schlüsse bezüglich eines Fettzusatzes überhaupt abgeleitet werden können.

4. Mikroskopische Untersuchung ist als einziges Mittel für den Nachweis fremder Pflanzenstoffe und besonders der verschiedenen Mehlartern von entscheidender Bedeutung und deshalb mit besonderer Rücksichtnahme auf diese Stoffe in einer entfetteten und darauf durch kaltes Wasser von der Hauptmasse des Zuckers befreiten Durchschnittsprobe vorzunehmen.

wird mit ausgekochtem Wasser so weit gefüllt, dass dieses, wenn das mit der nöthigen Menge Quecksilber beschwerte zweite Glas durch einen auf dem Rande des ersten ruhenden Ring eingesenkt ist, fast bis zum Rande des Glases reicht. In das zweite (leere) Glas wird das dritte Becherglas, mit ausgekochtem Wasser gefüllt, ebenfalls durch einen Ring eingesenkt. Das Wasser des äusseren Glases wird zunächst auf 70 bis 80° erhitzt, oder so heiss eingefüllt, dann das leere mit Quecksilber beschwerte Glas eingehängt und darauf das kleinste Glas, mit Wasser von Zimmertemperatur, eingefügt. Die Capillaren werden durch Ausziehen einer dünnen Röhre hergestellt und nachdem das Fettsäulchen von 4 mm Länge durch einfaches Eintauchen in die bei niedriger Temperatur geschmolzene Fettmasse eingefüllt, mindestens 3 Tage darin verweilt hat, durch ein dünnes Gummiband in der Mitte des Quecksilberkörpers eines entsprechend empfindlichen Thermometers befestigt. Die Länge der Capillaren betrug 5 cm, alle tauchten ganz gleichmässig 3,5 cm tief ein, so dass auch der Wasserdruck auf die Fettschicht stets der gleiche war. Sobald das Fettsäulchen die Schmelztemperatur erreicht hat, beginnt es eine Wanderung nach oben; in diesem Augenblick gilt der Stand des Thermometers als Schmelzpunkt.

Faserstoffe, Färberei.

Ramie. Die Gewinnung der Ramiefaser bespricht J. Juvenet (J. Frankl. 128 S. 371).

Zum Bleichen von Faserstoffen und Papierzeug durch Elektrolyse nach Pat. 35 549 (Jahresb. 1886 S. 909) empfehlen E. Hermite, E. J. Paterson und Ch. F. Cooper (D.R.P. No. 49 851) jetzt eine Lösung von 1 Th. Chlormagnesium und 4 Th. Steinsalz von 1,03 sp. G. oder eine 5 bis 6 proc. Carnallitlösung.

Zur Herstellung von Papierstoff aus Holz wird dieses nach G. Hesse (D.R.P. No. 49 641) zerkleinert, in einer Lösung von Natriumbisulfat unter Druck erhitzt, dann zerfasert und vermahlen, während die Lösung der veränderten incrustirenden Stoffe zur Herstellung von Zucker und Alkohol benutzt werden soll.

Färben und Drucken mit Gallacetophenon. Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D.R.P. No. 50 338) findet, dass Gallacetophenon (vgl. J. pr. Ch. 23 S. 538) mit Thonerde oder Zinnbeize grünstichig gelbe, mit Chrombeize braungelbe und mit Eisenbeize schwarze Töne gibt. Ein Zusatz von Kalksalzen zum Färbebad oder zur Druckfarbe bei Anwendung der Thonerdebeize ist für die Entwicklung der Farbe vorthellhaft. Zum Färben von Gallacetophenon mit Thonerdebeize auf Baumwolle benutzt man am besten Türkischrothstoff und färbt kochend 2 Stunden unter Zusatz von essigsauerm Kalk.

Zum Aufdruck auf Baumwolle bereitet man für die nachstehenden Töne folgende Druckfarben:

I. Für Gelb:

37,5 k Gallacetophenon, 10 proc.,
15,0 / Rhodanaluminium, 19° B. (spec. G. 1,149),
7,5 / essigsauren Kalk, 10° B. (spec. G. 1,073),
7,5 / Essigsäure, 6° B. (spec. G. 1,043),
32,5 k Verdickung.

II. Für Gelbbraun:

37,5 k Gallacetophenon, 10 proc.,
15,0 / Rhodanchrom, 24° B. (spec. G. 1,196),
7,5 / Essigsäure, 6° B. (spec. G. 1,043),
40,0 k Verdickung.

III. Für Schwarz:

37,5 k Gallacetophenon, 10 proc.,
15,0 / essigsaures Eisen, 15° B. (spec. G. 1,114),
7,5 / Essigsäure, 6° B. (spec. G. 1,043),
40,0 k Verdickung.

Das weitere Druckverfahren ist bezüglich des Aufdruckes und Dämpfens, Waschens und Seifens dem der Alizarinfarbstoffe durchaus ähnlich; die bedruckten Stoffe werden getrocknet, mit oder ohne Druck gedämpft und dann in üblicher Weise gewaschen und geseift.

Auch auf Wolle und Seide lassen sich nach den bekannten Methoden mit Gallacetophenon gelbe bis schwarze Töne erzielen.

Die künstliche Seide aus Nitrocellulose von Chardonnet ist nach A. Frank (Verh. Gewerbfl. Sitzb. 1889 S. 66) zwar fest und gleicht im Griff und Glanz vollständig der natürlichen Seide, sie ist aber ungemein leicht entzündlich und brennt wie Schiessbaumwolle ab, so dass sie zur Kleidung keinesfalls verwendet werden darf.

Fettindustrie, Leder u. dgl.

Den Apparat zum Einkochen von rohem Glycerin aus Seifenunterlaugen von F. C. Glaser (D.R.P. No. 49 981) besteht aus einer Verdampfungspfanne *A* (Fig. 43), welche mit einer Feuerungsanlage

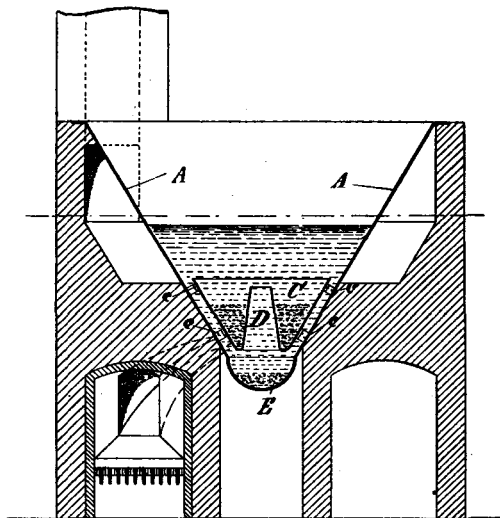


Fig. 43.

derart versehen ist, dass nur der obere Theil der Pfanne seitlich von den Feuergasen bestrichen wird, während dieselben mit dem unteren Theil der Pfanne nicht in Berührung kommen. In diese Pfanne *A* ist ein Gefäss *C* von wesentlich geringerer Höhe als die Pfanne *A* eingesetzt, derart, dass zwischen der Wandung des Gefässes *D* und derjenigen von *A* ein ringförmiger Raum verbleibt.

Die Pfanne *A* wird mit der Seifenunterlauge gefüllt; das innere Gefäss wird dabei in die Pfanne *A* eingesetzt, so dass es vollständig von der Lauge bedeckt ist. Als dann wird die Pfanne durch die Seitenfeuerung in ihrem oberen Theile erhitzt. Die Flüssigkeit beginnt alsdann im oberen Theile der Pfanne zu kochen, und es senken sich die sich ausscheidenden Salze zum grössten Theil in das Einsatzgefäss *C*; ein geringerer Theil gelangt an den Wandungen der Pfanne *A*

entlang durch den ringförmigen Raum abwärts in den taschenartigen Ansatz *E*. Das Gefäss *D* wird von Zeit zu Zeit ausgehoben und von dem darin befindlichen Salz entleert.

Verschiedenes.

Zur Ausbildung der Chemiker macht J. Habermann gelegentlich der Beschreibung des Schwefelwasserstoffapparates (S. 33) folgende Bemerkungen:

„Die chemischen Laboratorien der meisten Universitäten Österreichs, einer Anzahl seiner Gewerbeschulen, nicht so diejenigen seiner technischen Hochschulen, verfügen sowohl in Bezug auf die Räumlichkeiten, wie auch betreffs der Einrichtungen und Hilfsmittel über einen sehr bemerkenswerthen Comfort für Lehrer und Schüler und erleichtern dadurch Beiden ganz wesentlich die Lösung der ihnen gestellten Aufgaben. Jeder Fachmann indessen weiss es, dass selbst diese Einrichtungen, deren Erreichung unsere technischen Hochschulen seit langer Zeit, aber bisher stets vergebens, angestrebt haben, schwächliche Nachahmungen der von Deutschland und der Schweiz aufgestellten Vorbilder sind. Fast jede der sehr zahlreichen Universitäten und technischen Hochschulen dieser Länder (Deutschland zählt 20 Universitäten und 9 technische Hochschulen, die Schweiz 4 Universitäten und eine polytechnische Hochschule) besitzt ein chemisches Institut nicht nur mit Gas-, Wasser- und Dampfleitungen, sondern vielfach auch mit Maschinenbetriebsanlagen der mannigfaltigsten Art u. s. w.

Vergleicht man solche Institute mit den Einrichtungen der chemischen Laboratorien eines Liebig, Wöhler u. s. w. mit ihren primitiven Destillirapparaten, Schmelzöfen u. s. w., so gelangt man unwillkürlich zu der Frage, ob die Einrichtungen der neuen gegenüber denjenigen der alten Pflegestätten der Chemie in allen Stücken einen wirklichen Fortschritt bedeuten?

Bei sorgfältiger Abwägung aller auf den Gegenstand sich beziehenden Verhältnisse kann die Antwort auf diese Frage, wie mir scheint, nicht schwer fallen, insbesondere dann nicht, wenn man sich vor Augen hält, dass alle derartigen Institute einem doppelten Zwecke zu dienen haben: der Forschung und dem Unterricht.

Bei Auseinanderhaltung dieses zweifachen Zieles kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die modernen chemischen Institute der Forschung besser dienen als die alten, weil sie dem Forscher viel mehr und viel besser gestatten, seine ganze Kraft der eigentlichen Aufgabe zuzuwenden, anstatt, wie bei den früheren Einrichtungen ihn zu zwingen, einen mitunter sehr ansehnlichen Theil der Kraft an die Bewältigung ganz untergeordneter; wenn auch nothwendiger Dinge, wie der mühevollen Herstellung und Instandsetzung von Apparaten und Vorrichtungen aus den einfachsten Hilfsmitteln, wie Glasröhren, Korkpfropfen s. u. w. zu vergeuden. Unter Berücksichtigung dieser Momente müssen die experimentellen Arbeiten eines Wöhler, Dumas, Liebig, Berzelius, Gay-Lussac und all der anderen Chemiker einer ver-

gangenen Epoche unsere höchste Bewunderung erregen. Denn die meisten dieser Arbeiten zeugen, gemessen an der Summe von Hilfsmitteln, welche den Chemikern der modernen eingerichteten Institute zur Verfügung stehen, nicht allein von seltenem Talente, sondern insbesondere von einem enormen Fleisse einer fast beispiellosen Ausdauer und Hingabe an die Wissenschaft. Diese Hingabe hat man in Deutschland besser wie in jedem anderen Lande in vollstem Masse zu würdigen verstanden, und als Resultat dieser Würdigung entstanden oben jene grossartigen chemischen Institute, welche durch ihre zweckentsprechenden Einrichtungen das Forschen ausserordentlich erleichtern, indem sie den Forscher von allen kleinlichen Sorgen um nebensächliche Dinge befreien und ihm gestatten, sich ganz ausschliesslich und ganz unmittelbar der Lösung der gestellten Aufgabe zuzuwenden. Die Opfer, welche Deutschland diesbezüglich gebracht, sind gewiss sehr bedeutend gewesen und sehr gewinnbringend geworden. Denn es kann kaum einem Zweifel unterliegen, dass Deutschland es hauptsächlich der intensiven Unterstützung der chemischen Forschung zu danken hat, wenn seine chemische Industrie diejenige aller anderen Länder der Erde überflügelt hat und unbestritten den ersten Rang einnimmt.

Von der österreichischen chemischen Industrie wird Gleiches Niemand behaupten können, obwohl gesagt werden darf, dass es ihr an vielversprechenden Ansätzen nicht gefehlt hat. Die Dinge liegen eben in unserem geliebten Österreich in diesem, wie in so vielen anderen Dingen wesentlich anders als in Deutschland, und ich scheue mich nicht, die Ansicht auszusprechen, dass die Errichtung grossartiger chemischer Institute an einzelnen österreichischen Universitäten viel weniger dem Wunsche entsprungen zu sein scheint, die chemische Forschung zu unterstützen, als vielmehr dem Wunsche, hierin wenigstens äusserlich hinter Deutschland nicht zurückzustehen. Dass ich damit ein hartes Urtheil ausspreche, darüber bin ich mir ganz im Klaren; aber ebenso klar ist es mir, dass das Urtheil ein berechtigtes ist. Denn wäre dies nicht der Fall, wäre die Errichtung modern eingerichteter chemischer Institute in Österreich allein in der Absicht erfolgt, die chemische Forschung zu unterstützen, dann wäre es unerfindlich, warum hierin bisher ein so schleichendes Tempo eingehalten wurde und fast ausschliesslich die Universitäten mit derartigen Instituten bedacht worden sind, während sich die Thatsache erweisen lässt, dass die technischen Hochschulen Österreichs mit ihren beschränkteren Mitteln auf dem Gebiete der chemischen Forschung mindestens ebensoviel geleistet haben, als die Universitäten. Wie indessen Alles in der Welt, hat auch diese Zurückstellung neben der Schatten- eine Lichtseite, und diese besteht im vorliegenden Falle darin, dass in den chemischen Laboratorien der technischen Hochschulen Österreichs, wenn auch nur zwangsweise, nach einem Grundsatz gearbeitet wird, welchen die chemische Forschung ehemals ganz allgemein sehr hoch gehalten hat und der dahin lautet, „dass die Kunst des Experimentirens zum sehr ansehnlichen Theile darin besteht, mit gegebenen Mitteln zu arbeiten“.

Das, wenn auch nur erzwungene Festhalten an diesem Principe führt beim chemischen Unterricht, dieser zweiten und mit der Forschung gewiss gleichwerthigen Aufgabe der Universitäten und technischen Hochschulen, zu dem günstigen Resultate, dass die an den österreichischen technischen Hochschulen gebildeten Chemiker bei ihrem Eintritt in die Praxis den an sie zunächst gestellten Anforderungen in der Regel gut entsprechen. Sie werden nämlich in den Fabriken u. s. w. anfangs fast ausnahmslos als Analytiker beschäftigt, finden also in einem Zweige der Chemie Verwendung, für welchen in den chemischen Laboratorien der österreichischen technischen Hochschulen nach obigem Grundsatz die Mittel vorhanden sind und der, diesen Mitteln entsprechend, in befriedigender Weise gepflegt wird. Dieses Urtheil ist nicht nur in Österreich, sondern auch in Deutschland als richtig anerkannt, wie zahlreiche Verwendungen österreichischer Techniker in auswärtigen (namentlich deutschen) Etablissements beweisen. Bequem ist die durch solche Verhältnisse bedingte Art des praktischen Unterrichtes weder für den Lehrer, noch für den Schüler.

Während sie indessen dem Ersteren, welcher durch die Natur seines Gegenstandes ohnehin übermässig stark in Anspruch genommen wird, nichts bringt als vermehrte Lasten, bringt sie dem Letzteren den nicht zu unterschätzenden Vortheil, dass er es schon in der Schule lernt, mit den bescheidensten Mitteln zu experimentiren, und deshalb bei seinem Eintritt in die Praxis nicht überrascht wird, wenn ihm ein meist nur sehr mangelhaft eingerichtetes chemisch-analytisches Laboratorium zur Verfügung gestellt wird. Hier sieht er sich meist bemüssigt, gleich den Chemikern der älteren Schule überhaupt, aus gewöhnlichen Glasflaschen, schlechten Korkpfropfen, einigen Glasröhrchen die Gasentwicklungsapparate selbst herzustellen, sie zu beschicken und zu handhaben u. s. w., kurz er ist bemüssigt, Dinge auszuführen, von welchen der Schüler eines modernen eingerichteten Laboratoriums, mit seinen Leitungen für Schwefelwasserstoffgas, Sauerstoff, Kohlensäure, comprimierter Luft u. s. w. keine Ahnung hat und die er darum auch nicht bewältigen kann.

Diese flüchtige Schilderung wird genügen, um die Anschauung gerechtfertigt erscheinen zu lassen, dass, so unzweifelhaft die Vortheile sind, welche modern eingerichtete chemische Laboratorien der Forschung bieten, sie der Ausbildung des Praktikanten nicht in gleichem Maasse günstig sind.

So unbillig demnach das Verlangen erscheinen muss, dass die im älteren Style eingerichteten chemischen Laboratorien der österreichischen technischen Hochschulen mit den modernen chemischen Instituten auf dem Gebiete der Forschung gleichen Schritt halten sollen, so berechtigt ist sicherlich die Forderung, dass man in den modernen chemischen Instituten die Praktikanten besser als dies heute meistentheils geschieht, in der Zusammenstellung, Beschickung und Handhabung, insbesondere der bei der chemischen Analyse nothwendigen Apparate u. s. w. unterweist.“