

Es wirkt somit jede einzelne Rinne als selbstständiger Concentrationsapparat und das Resultat, welches mit diesem neuen System erreicht wird, ist überraschend.

Apparate bei continuirlichem Betriebe hochprocentige Säure zu gewinnen, während es mit dem neuen Apparat ein Leichtes ist, Säure von 95, 96 und 97 Proc. Monohydrat

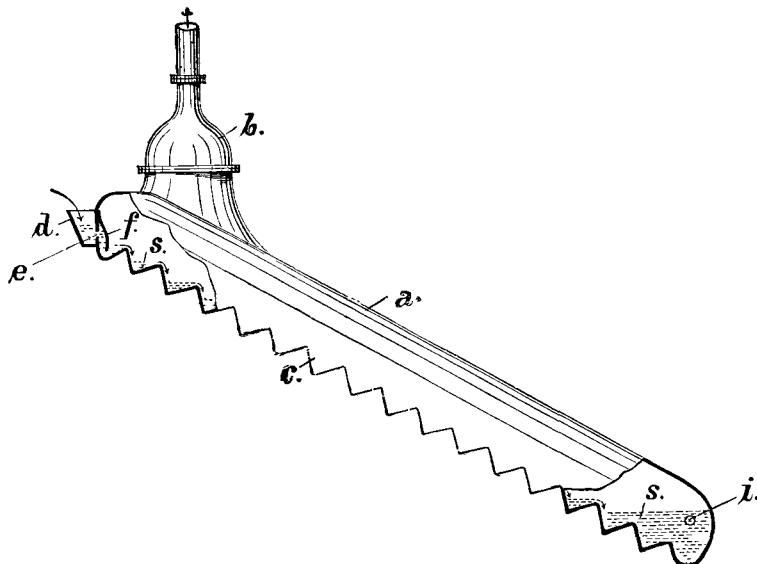


Fig. 158.

Herr Hugo Blank hat mir die Aufstellung dieses Apparates in seiner Chemischen Fabrik zu Hankelsablage bei Königs-Wusterhausen gestattet und lasse ich hier die damit erzielten Resultate folgen.

Die Schwefelsäure läuft aus der ersten Bleifinne mit 59 bis 60° Bé. und 130 bis 140° C. ein und liefert der Cascadenapparat in je 24 Stunden:

bei normalem Betrieb:

5000 k Säure von 97 Proc. H_2SO_4	bei 15° C.
Destillat 40 bis 45° Bé. stark,	
6000 k Säure von 96 Proc. H_2SO_4	
Destillat 35 bis 40° Bé. stark,	

bei verstärktem Betrieb:

8000 k Säure von 95 Proc. H_2SO_4	bei 15° C.
Destillat 20 bis 25° Bé. stark,	
9000 k Säure von 94 Proc. H_2SO_4	
Destillat 18 bis 20° Bé. stark,	
11000 k Säure von 93 Proc. H_2SO_4	
Destillat 12 bis 14° Bé. stark.	

Seit einigen Wochen werden bei mässigem Betrieb in 24 Stunden 8500 bis 8600 k Schwefelsäure von 93 bis 94 Proc. Monohydrat fertiggestellt, wobei der Kohlenverbrauch 14 Proc. des Gewichtes an producirter Säure beträgt.

Bei den Delplace'schen und Prentice'schen Apparaten sind die Destillatsäuren bekanntlich bedeutend höher, und zeigen dieselben beispielsweise bei 93 proc. Säure 30 bis 35° Bé., während bei meinem neuen Apparat das Destillat nur 12 bis 14° Bé. bei 15° C. stark ist.

Auch war es bisher unmöglich, bei den obengenannten Systemen mit nur einem

herzustellen. Es geschieht dies einfach dadurch, dass der Zufluss entsprechend vermindert wird. Der Fabrikant hat es also ganz in der Hand, Säure von beliebiger Stärke zu concentriren mit nur einem einzigen Apparat.

Das Gewicht des Kessels beträgt nur 23,6 k bei 1,55 m Länge und 50 cm Breite, das Gefälle ist 25 cm, und kommt dieser Apparat hinsichtlich seiner Leistungsfähigkeit derjenigen zweier Apparate älteren Systems vollkommen gleich.

Nach einer Production von 242 687 k Säure von 93, 94 und 95 Proc. H_2SO_4 konnte eine Abnutzung an Platin nicht constatirt werden.

Durch die schräge Lage des Kessels beschränkt sich naturgemäss die Abnutzung desselben nur auf einen kleinen Theil des Bodens, nämlich den tieferliegenden Theil, an welchem die Säure die stärkste Concentration bekommt, und ist dies ebenfalls ein wesentlicher Vortheil gegenüber den älteren Constructionen.

Brennstoffe, Feuerungen.

Ausströmen brennbarer Gase im Stadtgebiet von Wels in Oberösterreich bespricht A. Iwan (Österr. Zft. Bergh. Beil. 1893 S. 54). Die Welser Gasquellen wurden gegen Ende des Jahres 1891 ge-

legentlich einer Bohrung, welche der dortige Handelsgärtner Ammer, um artesisches Wasser zu erhalten, durchführen liess, aufgefunden. Das Gas, welches mit einem leise zischenden Geräusche aus dem Bohrloche gleichmässig entweicht, ist geruchlos, brennt mit röthlich-gelblicher oder auch bläulicher Flamme, welche unter Druck mehr weisslich wird und besitzt eine ziemlich hohe Heiz- und Leuchtkraft. Seit dieser Zeit gibt das Bohrloch gleichmässig täglich 160 cbm Gas, welches zum Heizen und Beleuchten des Hauses verwendet wurde. Darauf sind noch mehrere Bohrlöcher niedergerieben, welche täglich 100 bis 150 cbm Gas liefern.

Steinkohlenbecken des Plauenschen Grundes beschreibt R. Beck (Z. pr. Geol.¹⁾ 1893 S. 24), R. Helmhaber (das. S. 32) die Mineralkohlen in russisch Asien.

Die Kohlenmulde von Carpana in Istrien beschreibt K. A. Weithofer (Österr. Zft. Bergh. 1893 S. 261).

Strahlung der atmosphärischen Luft. Nach C. C. Hutchins (Am. J. Science 43 S. 357) ist das Strahlungsvermögen h der Luft, d. h. in Grammwärmeeinheiten die Wärmemenge, welche secundlich von 1 qc einer Luftsäule von 1 cm ausgestrahlt wird bei 1° Temperaturunterschied zwischen Luftsäule und Umgebung

$$h = 0,000001133 + 0,00000000711(t - t^{\circ}).$$

Für Luft, welche Feuchtigkeit, Kohlensäure oder Leuchtgas enthält, ist das Strahlungsvermögen erheblich grösser. Luft absorbiert die Strahlen, welche sie selbst ausstrahlt (vgl. d. Z. 1890, 147 u. 598).

Hüttenwesen.

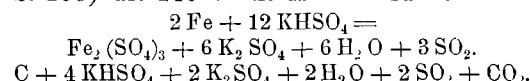
Goldvorkommen im nördlichen Spanien bespricht Th. Breidenbach (Z. pr. Geol. 1893 S. 16), W. Möricke (das. S. 143) die Entstehung von Goldlagerstätten.

Bei Einwirkung von lufthaltigem Wasser auf Aluminium bilden sich nach F. Mylius und F. Rose (Z. Instr. 1893 S. 77) kleine Mengen Wasserstoffsuperoxyd, welche durch Oxydation des Metall's wieder verschwinden.

Aluminium als Reinigungsmittel für Metalle. Nach K. Slyffe (Jernkont. 1892 S. 275) ist der Zusatz geringer Men-

gen von Aluminium beim Giessen von Eisen, Kupfer und Messing zu empfehlen (vgl. Österr. Zft. Bergh. 1893 S. 267).

Zur Kohlenstoffbestimmung in Schmiedeisen und Stahl erhitzen O. Pettersson und A. Smitt (Jernkont. 1892 S. 293) die Probe mit Kalumbisulfat:



Das entwickelte Gemisch von Schwefelsäure und Kohlensäure wird in Barytlösung aufgefangen, aus dem Niederschlag die Kohlensäure wieder frei gemacht und gewichtsanalytisch untersucht.

Zur Reinigung der Metalle von Schwefel, Phosphor und Arsen will N. Lébédéff (D.R.P. No. 68725) die geschmolzenen Metalle der Einwirkung von Flammengasen aussetzen, welche durch Scheidewände oder Behälter aus Graphit oder gegen Kohlenoxyd gleichwirkendem Material diffundirt sind. In dem mit Decke a ausgestatteten Ofen befindet sich auf der Herdschale b (Fig. 159) die ge-

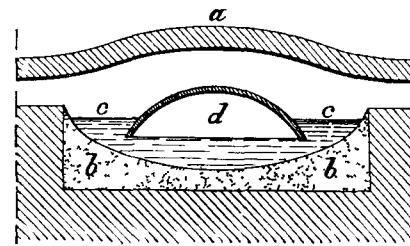


Fig. 159.

schmolzene Metallmasse c , auf welcher ein Graphitkörper oder -gefäß d angeordnet ist, das hier beispielsweise die Form einer mit den Rändern nach unten gekehrten Hohlkugelcalotte besitzt. Das gebildete Kohlenoxyd soll die Verunreinigungen oxydiren (?).

Phosphorbestimmung im Eisen. Zu den in der letzten Zeit sich häufenden Anleitungen zur Bestimmung von Phosphor im Eisen sind folgende Beiträge zu verzeichnen. Nach C. B. Dudley und F. N. Pease (J. Anal. 1893 S. 188) wird 1 g Stahl in einem Erlenmeyerkolben von 300 cc mit 75 cc Salpetersäure von 1,13 sp. G. in Lösung gebracht; dann wird 1 Minute lang gekocht, 10 cc Permanganat zugefügt, bis zur Entfärbung weitergekocht, worauf der Kolben von der Flamme genommen wird. Dann werden einige Krystallchen Eisenvitriol zugefügt, wobei ein Überschuss möglichst ver-

¹⁾ Zeitschrift für praktische Geologie, herausgegeben von M. Krahmann (Berlin, J. Springer).

mieden werden muss, und bis zum Klärwerden der Flüssigkeit geschüttelt. Hierauf wird auf 100° erhitzt, 75 cc auf 28 bis 30° erwärmte Molybdänlösung zugefügt, der Kolben mit einem Gummistopfen verschlossen, mit einem Tuch umwickelt und 5 Minuten lang kräftig geschüttelt. Ist nach weiterem, 5 Minuten langem Stehen der Niederschlag völlig abgesetzt, so wird abfiltrirt und mit angesäuertem Ammoniumsulfatlösung so lange ausgewaschen, bis das Filtrat mit Schwefelammonium keine Reaction mehr gibt. Dann wird der gelbe Niederschlag mit 5 cc Ammoniak von 0,90 und 20 cc Wasser aufgelöst und die Flüssigkeit in dem Fällungskolben aufgenommen. Das Filter wird so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat 150 cc beträgt, dann 10 cc concentrirte Schwefelsäure und 40 cc Wasser zugefügt. Die Molybdänsäure wird nun mit Zink — am besten mit Hülfe eines Jones'schen Reductors — reducirt, die reducirt Flüssigkeit auf 400 cc verdünnt und mit Permanganat titriert.

Bei diesem Verfahren werden folgende Apparate und Reagentien benutzt:

1. Schüttelapparat. Wie beigelegte Skizze zeigt, ist der Apparat für vier Kolben

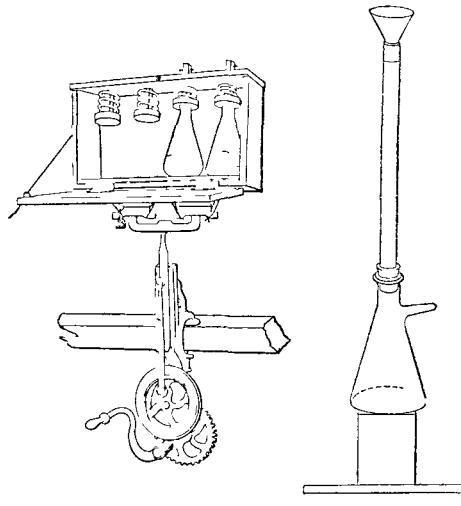


Fig. 160.

bestimmt; eine grössere Anzahl zu nehmen ist nicht räthlich, da sonst die ersten Kolben leicht zu kalt werden, ehe die letzten fertig sind. Auf dem Boden des Kastens befindet sich eine etwa 8 mm dicke Gummiplatte. Die Kolben werden durch die im Deckel befindliche Spiralfeder festgehalten.

2. Reductor. Diese Vereinfachung des Jones'schen Reductors arbeitet ebenso gut wie der ursprüngliche Apparat. Das Reductionsrohr ist mit zwei Gummipropfen versehen; das obere hält den Trichter, das untere ein Röhrchen, welches mit einer

durchlöcherten Platinscheibe bedeckt ist. Auf diese kommt eine Lage von reinem weissen Sand, dann noch eine durchlöcherte Platinscheibe, worauf das Rohr mit gepulvertem Zink gefüllt wird. Es braucht nicht nachgefüllt zu werden, bis die Hälfte des Zinks verbraucht ist. Die angegebenen spec. Gewichte sind genau innezuhalten und verstehen sich bei 15°. Die zur Oxydation benutzte Permanganatlösung wird durch Auflösung von 12,5 g reinem Permanganat in 1 l Wasser erhalten.

Zur Herstellung der Molybdänlösung werden 100 g Molybdänsäure in 400 cc Ammoniak von 0,96 sp. G. gelöst, die Flüssigkeit filtrirt und in 1 l Salpetersäure von 1,20 spec. G. gegossen und erst nach 24 stündigem Stehen gebraucht.

Das Ammoniumsulfatwaschwasser wird in folgender Weise hergestellt: 27 $\frac{1}{2}$ cc Ammoniak von 0,96 sp. G. werden auf etwa $\frac{1}{2}$ l verdünnt, mit 24 cc conc. Schwefelsäure versetzt und auf 1 l verdünnt. Zur Herstellung der zum Titriren benutzten Permanganatlösung werden 2 g reines Permanganat in 1 l Wasser aufgelöst und wenigstens eine Woche lang vor dem Gebrauch im Dunkeln stehen gelassen. Zur Titerstellung werden 0,15 bis 0,20 g Klavierdraht in 50 cc verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) aufgelöst; darauf wird etwa 5 Minuten lang gekocht, auf etwa 150 cc verdünnt, die Flüssigkeit durch den Reductor gegossen und mit 50 cc Wasser ausgewaschen, worauf sofort mit der Permanganatlösung titriert wird. Bei genauer Arbeit müssen die Beimengungen des Eisens bestimmt und in Abzug gebracht werden. Der so erhaltene Eisentiter gibt mit 0,01724 multiplicirt den Phosphortiter.

Zu bemerken ist, dass das käufliche Eisenvitriol häufig mit Phosphor verunreinigt ist, weshalb dasselbe vor dem Gebrauch daraufhin untersucht werden muss. Die Molybdänlösung sollte in einem kühlen dunklen Raum aufbewahrt und nicht älter als 10 Tage werden, da sie Neigung zum Zersetzen hat. Das beim Herstellen des Reductors benutzte gepulverte Zink soll von solcher Korngrösse sein, dass die Körner wohl durch ein 20-, aber nicht ein 30-Maschensieb fallen. Bei jeder Füllung des Reductors muss durch einige blinde Versuche deren Permanganatverbrauch festgestellt und bei der Analyse in Abzug gebracht werden. Diese blinden Versuche müssen jeden Morgen vor Beginn der Arbeit wiederholt werden. Da die Reduction im Reductor sehr energisch wirkt, so kann man die zu reducirende Flüssigkeit ziemlich schnell durchlaufen lassen; sie muss nach der Reduction eine

grünliche Farbe haben. Erscheint die Flüssigkeit dagegen portweinfarbig, so ist die Reduction ungenügend und die Flüssigkeit muss nochmals durchgegossen werden. Die Lösung soll auch nicht zu langsam durch den Reducteur gehen, sowie nicht zu warm sein, da sonst zu starke Wasserstoffentwicklung eintritt, welche leicht Anlass zu Verlusten geben kann.

Nach J. Parey und J. Morgan (Industries 1893 S. 115) werden je nach dem Phosphorgehalt der Probe 1 bis 10 g benutzt. Bei Anwendung von 4 g, z. B. bei Stahl oder Flusseisen bringt man diese in einer Porzellanschale mit 60 cc Königswasser in Lösung, diese wird hierauf zur Trockne verdampft und der Rückstand stark erhitzt, bis er schwarz wird. Nach erfolgtem Abkühlen wird er in 60 cc Salzsäure aufgenommen und die Flüssigkeit zur vollständigen Ausscheidung der Kieselsäure zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit ein wenig Salzsäure erwärmt, heißes Wasser zugesetzt und die Kieselsäure abfiltrirt. Das Filtrat wird zur Entfernung der Salzsäure mit concentrirter Salpetersäure zum Syrup eingedampft. Zeigt die Farbe an, dass noch Salzsäure vorhanden ist, so muss nochmals mit Salpetersäure eingedampft werden. Zum Schluss wird die eingedickte Flüssigkeit mit so viel Salpetersäure versetzt, dass sie dünnflüssig wird, worauf 50 cc Molybdänlösung zugefügt werden. (Diese wird hergestellt durch Lösen von 60 g Ammoniummolybdat zu 1 l; hierzu werden 50 cc Ammoniak von 0,88 sp. G. und ein geringer Überschuss Salpetersäure zugefügt. Die Flüssigkeit wird nach 2 Tagen von etwa vorhandenem Niederschlag abfiltrirt.) Hierauf wird kräftig umgeschüttelt und die Flüssigkeit an einem warmen Ort bei Seite gesetzt. Man überzeugt sich durch den Geruch (?), ob die Flüssigkeit den richtigen Säuregrad besitzt; zu wenig Säure ruft eine Verunreinigung des Niederschlages durch Molybdänsäure hervor, zu viel Säure verhindert das vollständige Ausfallen des Niederschlages. Sollte die Lösung zu sauer sein, so wird unter Umschütteln vorsichtig conc. Ammoniak zugefügt. Ist das Gegentheil der Fall, so setzt man conc. Salpetersäure zu. Ist der richtige Säuregrad erreicht, so lässt man den Niederschlag sich absetzen, bringt ihn auf ein tarirtes Filter und wäscht ihn mit Salpetersäure (1 : 10) aus. Filter nebst Niederschlag werden dann bei 100° getrocknet und gewogen. Der Niederschlag hält 1,66 Proc. Phosphor.

H. C. Babbitt (J. Anal. 1893 S. 165) untersucht zunächst den Einfluss des Arsens bei der Phosphorbestimmung

und findet, dass, wenn die Fällung mit Molybdän bei 85° stattfindet, 75 Proc. (?) des vorhandenen Arsens, bei 25° nur 2,5 Proc. mitfallen. Er schlägt deshalb als Regel 25° als Fällungstemperatur vor. Das Verhältniss zwischen Molybdänsäure und Phosphor findet er = 1,800, während die Theorie 1,794 verlangt. Bei der Reduction der Molybdänsäure mit Zink findet er das Reductionsproduct zwischen Mo_2O_3 und $\text{Mo}_{12}\text{O}_{19}$.

Nach A. Carnot (C. r. 116 S. 105) werden 0,5 bis 5 g, je nach dem Phosphorgehalt des Eisens, in einer mit einem umgekehrten Trichter bedeckten Porzellanschale mit 40 cc reiner Salpetersäure übergossen; nachdem die Reaction nachgelassen, wird ein wenig erwärmt. Nach vollendetem Lösung wird der Trichter abgespült und für je 1 g Metall 2 cc conc. Schwefelsäure unter Umrühren zugefügt. Die Flüssigkeit wird entweder über einer kleinen Flamme unter fortwährendem Umrühren eingedampft oder man lässt sie längere Zeit auf dem Sandbade stehen. Die Masse wird hierbei breiartig und zum Schluss ganz körnig. Die Schale wird nun etwa 2 Stunden lang auf 125° erhitzt, damit die Salpetersäure vollständig ausgeschieden und die Kieselsäure unlöslich gemacht wird. Der Rückstand wird mit 50 cc kochendem Wasser aufgenommen, auf ein Filter gespült und mit kochendem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird in einem Literkolben aufgefangen. Da noch Kohlenstoffverbindungen in der Lösung vorhanden sind, wird zur Oxydation 1 g Salpetersäure zugefügt und die Flüssigkeit eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten. Hierbei wird auch etwa vorhandene Pyrophosphorsäure, die bei der Erhitzung mit Schwefelsäure habe entstehen können, in Orthophosphorsäure zurückverwandelt. Hierauf werden 60 bis 80 cc gewöhnliche Molybdänlösung zugefügt und die Flüssigkeit 2 bis 3 Stunden bei 100° gelassen. Man lässt sie erkalten, giesst sie dann durch ein Filter, wäscht den Niederschlag mit lauwarmem Wasser, welches um $\frac{1}{20}$ seines Volumens mit Molybdänlösung versetzt ist, bis das Filtrat mit Rhodankalium kaum eine Reaction mehr gibt. Der Niederschlag wird dann mit 30 cc warmem Ammoniak (1 : 1) gelöst, das Filter mit 50 cc kochendem, schwach ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird in einem 150 cc-Kölbchen aufgefangen. Die ammoniakalische Lösung wird abgekühlt und vorsichtig mit Salpetersäure verdünnt, sodass die Temperatur nicht 40° übersteigt. Wenn der gelbe Niederschlag beim Umschütteln nicht mehr verschwindet, werden 3 cc conc. Salpetersäure

und ausserdem das zweite saure Filtrat zugefügt. Die Flüssigkeit lässt man 2 Stunden bei 40° stehen, dann wird sie durch ein tariertes Filter gegossen, der Niederschlag einige Male mit 1 proc. Salpetersäure decantirt, auf das Filter gebracht, 2 bis 3 mal gewaschen, zum Schluss mit Wasser, bei 100° getrocknet und gewogen. Der Factor ist 0,01628.

Verfahren zur technischen Herstellung von Mangan von Wm. H. Wahl (Proc. Frankl. Inst., März 1893). In den letzten Jahren hat das Mangan eine erhöhte Bedeutung zur Herstellung von Legirungen erhalten; der hohe Kohlenstoffgehalt des Handelsmangans hat sich aber als sehr hinderlich erwiesen. Es war deshalb erwünscht, ein metallisches Mangan zu erhalten, welches von Kohlenstoff vollständig frei, von anderen Elementen möglichst wenig verunreinigt war. Die natürlichen Manganoxyde sind sämmtlich mehr oder weniger mit Eisenoxyden verunreinigt. Um die Manganerze von diesen zu befreien, erwies sich nach vielfachen Versuchen folgendes Verfahren als das beste und billigste: Das gepulverte Manganerz wird mit ungefähr 30 proc. Schwefelsäure bis nahe zum Siedepunkt erhitzt; hierbei wird in ein paar Stunden ein Gehalt von 5 bis 6 Proc. Eisen auf einige Zehntel heruntergedrückt, ohne dass das gleichzeitig in Lösung gegangene Mangan 1 Proc. überschritte. Das durch nachträgliche Behandlung mit Eisenschrot erhaltene Kupfer deckt so ziemlich die Reinigungskosten. Die Reduction des Erzes bot die grössten Schwierigkeiten; denn die Anwendung von Kohlenstoff bringt eine grosse Menge desselben in den Regulus hinein. Nach Tamm u. A. soll der Kohlenstoff durch Schmelzen des Metalls unter einer Decke von Manganoxyd oder Mangancarbonat entfernt werden können. Nach einer grossen Reihe Untersuchungen kam der Verfasser zu dem Schluss, dass durch Reduction mit Kohle sich kein Metall mit weniger als 6 Proc. Kohlenstoff herstellen lässt, und dass Schmelzen des Metalls unter oxydirender Decke den Kohlenstoff nicht zu entfernen vermag. Dieses Verhalten des Metalls wird durch neuere Untersuchungen von Guntz erklärt; derselbe fand, dass Mangan bei Rothglut Kohlenoxyd sehr kräftig reducirete, indem sich Kohlenstoff und Manganoxyd bildete. Verf. hat mit Erfolg folgenden Weg eingeschlagen: Das gepulverte gereinigte Erz wird bei anfangender Rothglut reducirenden Gasen ausgesetzt; hierbei werden die Manganoxyde zu einem

graugrünen Manganoxydul reducirt, welches man unter Abschluss der Luft erkalten lässt. Dann wird das Oxydul um 18 Proc. seines Gewichts mit gekörntem Aluminium gemischt und unter einem Flussmittel im Magnesittiegel der Temperatur des schmelzenden Eisens ausgesetzt. Als Flussmittel hat sich am besten ein Gemisch von Kalk- und Flussspath bewährt. Mit diesem Verfahren wurden im Durchschnitt 87 Proc. der theoretischen Menge als Ausbeute erhalten. Das Product hielt 96 bis 97 Proc. Mangan und der Rest Eisen und Silicium.

Elektrolytische Trennungen von E. F. Smith und J. C. Saltar (J. Anal. 1893 S. 128). In der letzten Auflage von Classen's Analyse durch Elektrolyse findet sich die Angabe: „die Trennung gelingt indess aus der freie Salpetersäure enthaltenden Auflösung“. Wie Smith in seinen Electrochemical Analyses angibt, gelingt aber die Trennung nur in citronsaurer Lösung, in Gegenwart einer gewissen Menge Cyankalium. Um diese Widersprüche zu lösen, wurden Versuche angestellt. Bei der Elektrolyse einer Lösung von salpetersaurem Wismuth, der, zu 200 cc verdünnt, nur soviel Salpetersäure hielt, dass die Ausfällung basischer Salze verhindert wurde, fand bei Anwendung eines Stromes von 2,1 bis 2,7 cc Knallgas eine vollständige Ausscheidung des Wismuth in dichter, zusammenhängender Form statt. Weder in der Flüssigkeit, noch an den positiven Polen konnte Wismuth nachgewiesen werden; aber schon bei Zusatz von 5 cc Salpetersäure von 1,2 sp. G. wurde die Ausscheidung unvollständig und an dem positiven Pol trat Wismuthsuperoxyd auf. Hierauf wurden Wismuth und Kupfer unter Anwendung eines Stromes von 3 bis 4 cc Knallgas zusammen der Elektrolyse unterworfen, aber trotz verschiedenartigster Veränderung der Bedingungen gelang die Trennung nicht; in jedem Falle schied sich Wismuth an den beiden Polen ab (vgl. S. 304 d. Z.).

Bestimmung von Silicium im Eisen. Nach J. Parey und J. Morgan (Industries 1893 S. 90) werden 4 g der Probe in einer bedeckten Halbliterschale mit 50 cc Königswasser übergossen und gelinde erwärmt. Nach vollendeter Lösung wird das Deckglas abgespritzt, die Flüssigkeit zur Trockene eingedampft und die Schale über dem Brenner so lange erhitzt, bis der Rückstand schwarz geworden ist. Nach erfolgter Abkühlung wird der Rückstand mit 60 cc Salzsäure in Lösung gebracht und die

Flüssigkeit bis zur eben beginnenden Hautbildung eingedampft. Nach Zufügung einiger Tropfen Salzsäure wird mit etwa fünffacher Menge heissem Wasser verdünnt, die Kieselsäure abfiltrirt, dreimal mit verdünnter Salzsäure und nachher mit heissem Wasser ausgewaschen. Ist die Probe Flusseisen oder Stahl gewesen, so kann die Kieselsäure sofort nach dem Auswaschen geglüht und gewogen werden. Ist Roheisen untersucht worden, so kann man den etwa vorhandenen Graphit gleichzeitig mitbestimmen, indem man das Filter in ein flaches Schälchen bringt und bei möglichst niedriger Temperatur verbrennt. Der Rückstand, Graphit und Kieselsäure, wird gewogen und dann zu heller Rothglut erhitzt, wobei der Graphit verbrennt. Die Kieselsäure wird nunmehr gewogen, wobei der Graphit sich aus der Differenz ergibt. Die so erhaltene Kieselsäure ist mehr oder weniger verunreinigt, was sich in der Regel durch Färbung kundgibt. Aber auch rein weisse Kieselsäure kann durch Titan verunreinigt sein; die Kieselsäure wird deshalb in einem Platintiegel mit fünffacher Menge Bisulfat geschmolzen; die Schmelze wird mit kaltem Wasser in Lösung gebracht und die nun reine Kieselsäure abfiltrirt und gewogen. Statt zu schmelzen, kann man auch die Kieselsäure durch ein Gemisch von Flussäure und Schwefelsäure verflüchtigen und den Rückstand wiegen. Handelt es sich weniger um grosse Genauigkeit als Schnelligkeit, so werden 4 g der Probe in ein Becherglas mit 60 cc verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) in der Wärme gelöst; die Flüssigkeit wird eingedampft und bis zur Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Nach erfolgter Abkühlung werden 100 cc Wasser zugefügt und bis zur Auflösung der Eisensalze gekocht. Hierauf wird die Kieselsäure abfiltrirt und gewogen.

Bestimmung von Kohlenstoff im Eisen. Nach J. Parey und J. Morgan (Industries 1893 S. 187) werden 5 g Eisen mit 120 cc einer Kupferammoniumchloridlösung (280 g Salz in 1 l Wasser) unter geringer Erwärmung gelöst. Nachdem die Zersetzung vollendet ist, lässt man den Rückstand sich absetzen und giesst soviel wie möglich von der obenstehenden klaren Flüssigkeit durch das Asbestfilter. Hierauf entfernt man das Kupfer aus dem Rückstand, indem man den Rückstand mit Kupfersalzlösung und etwas Salzsäure gelinde erwärmt, bis das Kupfer vollständig aufgelöst ist. Der kohlige Rückstand wird auf's Filter gebracht, mit warmer verdünnter Salzsäure

und dann mit heissem Wasser bis zur Entfernung der Salzsäure ausgewaschen. Die Kohle wird dann mit Hülfe von Chromschwefelsäure verbrannt. Zu diesem Zweck wird das Asbestfilter nebst Inhalt mit möglichst wenig Wasser in den Verbrennungskolben gespritzt, 50 cc conc. Schwefelsäure zugesetzt und nach erfolgter Abkühlung 8 g Chromsäure, in wenig Wasser aufgelöst, zugefügt. Die Flüssigkeit wird erhitzt und die Gase zunächst durch eine Lösung von Silbersulfat in Schwefelsäure, dann durch concentrirte Schwefelsäure und Chlorcalcium geleitet. Die Kohlensäure wird in zwei U-Rohren aufgefangen, wovon das erste conc. Kalilauge, das zweite zur Hälfte mit Natronkalk, zur Hälfte mit Chlorcalcium gefüllt ist. Sobald weisse Dämpfe in dem Kolben auftreten, wird die Flamme abgedreht und die Saugflasche angesetzt.

Die zur Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs im Stahl und Flusseisen gemachten Angaben über die colorimetrische Methode bieten in keiner Richtung irgend etwas Neues. Zur Bestimmung von sehr geringen Mengen Kohlenstoff im Flusseisen wird dasselbe mittels Kupfersalz vom Eisen getrennt, mit Kupferoxyd im Vacuum verbrannt und die Kohlensäure in ein Messrohr aufgefangen.

Bei genaueren Bestimmungen des Graphits wird das Eisen in verdünnter Salzsäure aufgelöst, der Rückstand mit Salzsäure, Kalilauge, Alkohol und Äther ausgewaschen, dann in Sauerstoff verbrannt und die Kohlensäure gewogen. Für die technische Bestimmung genügt entweder die bei der Bestimmung von Silicium angegebene Methode, oder man löst 5 g Eisen unter geringem Erwärmen in etwa 60 cc verdünnter Salzsäure. Ist die Lösung nahezu vollendet, so werden 20 cc conc. Säure zugefügt. Nach erfolgter Auflösung wird mit 300 bis 400 cc heissem Wasser verdünnt und der Rückstand auf ein gewogenes Filter gebracht. Hier wird es mit verdünnter Salzsäure, Kalilauge, Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Hierauf wird das Filter nebst Inhalt verbrannt und etwa vorhandener Rückstand in Abzug gebracht.

v. R.

Apparate.

Bürette von W. J. Rohrbeck's Nachf. (D.R.P. No. 67 401). Der Ausfluss der Reagensflüssigkeit aus dem Bürettenrohr wird in der Weise geregelt, dass man den Mikrometerhahn *a* (Fig. 161) in entsprechen-

der Weise lüftet. Hierdurch tritt Luft bei *b* ein, welche unter Vermittelung des Gum-

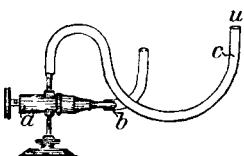


Fig. 161.

mischlauches *c* über die Reagensflüssigkeit gelangt und dieser dadurch den Austritt gestattet.

Probenehmer für Flüssigkeiten von F. Harm (D.R.P. No. 67400) gestattet, dauernd, selbst tropfenweise, Proben aus dem Brüdenwasserrohre eines Zucker verkoch appara tes zu entnehmen, um möglichst schnell Verluste an Zucker, welche durch Aufschäumen des verkochenden Zuckersafes entstehen, aufdecken und danach die Ursache des Verlustes abstellen zu können. In das obere der beiden Gefässe des Apparates mündet das Rohr *a* (Fig. 162), aus welchem von dem zu prüfenden Brüdenwasser zufliest, Rohr *c*, welches bis auf den Spiegel der Flüssigkeit hinabreicht und bis zum Condensator und dem Saugrohr führt, ferner von unten Rohr *b*, welches ebenfalls bis zum Flüssigkeitsspiegel reicht, und Rohr *d*, welches über denselben emporragt. Das zu prüfende Brüdenwasser füllt in Folge des Anschlusses an das Saugrohr *c* das obere Gefäß stets nur bis zum unteren Ende dieses Rohres, indem der Überschuss abgesaugt wird. Durch das Verbindungsrohr *b* lässt man Brüdenwasser in das untere Gefäß *B* treten, wobei Rohr *d* den Druckausgleich bewirkt, und entnimmt dann aus diesem Gefäß *B* unter Benutzung des Lufthahns *k* die zu untersuchende Probe. Hahn *f* gestattet die annähernde Regelung des Zuflusses, Hahn *k* die Regelung der dauernden Entnahme geringer Probemengen während einer längeren Betriebsdauer, 6, 12 oder 24 Stunden.

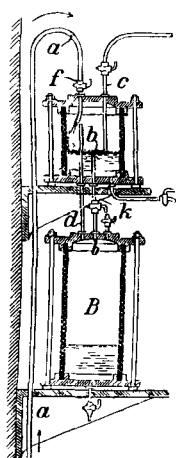


Fig. 162.

Die Anode für elektrolytische Zersetzungssapparate von A. Henneton (D.R.P. No. 68 318) besteht aus einem gegen das Bad isolirten Rahmen *c* (Fig. 163) aus gut leitendem Material, welcher zur Strom-

leitung dient, und aus in diesem Rahmen befestigten Drähten *f* aus unangreifbarem gut leitenden Material, welche zur Bildung der Anodenoberfläche dienen. Zuleiter *A* und Rahmen werden mit Guttapercha, Glas o. dgl. überzogen.

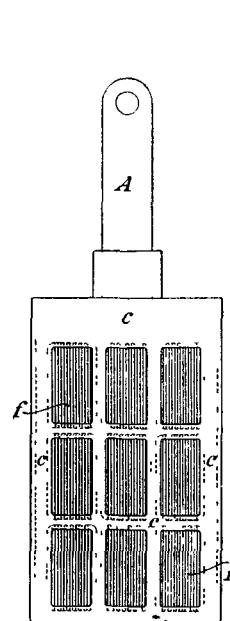


Fig. 163.

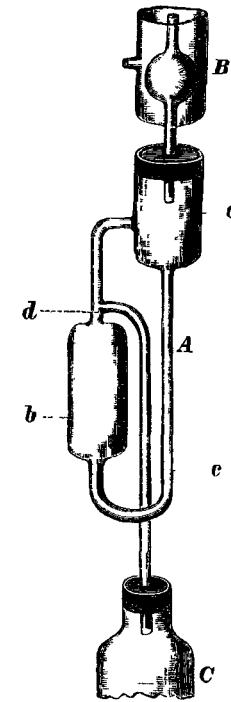


Fig. 164.

Auslaugevorrichtung zur Untersuchung von Extracten u. dgl. Nach van Ledden - Hulsebosch (Pharm. Centr. 1893 S. 102) wird 1 g Extract mit 10 cc Wasser verdünnt, in *a* (Fig. 164) eingegossen, das Becherglas mit Wasser nachgespült und dieses zur Extractlösung gegeben. Nun gibt man in das Kölbchen *C*, dessen Gewicht bekannt ist, 10 cc Äther, befestigt dasselbe mittels eines durchbohrten Korkstopfens luftdicht an die absteigende Röhre des Apparates und verbindet diesen mit dem Kühlapparat *B*. Kölbchen *C* wird nun auf dem Wasserbade gelinde erwärmt; sobald der Äther zu kochen anfängt, lässt man durch den Kühlapparat 6 Tropfen Natronlauge von 1,35 spec. G. und 5 cc Wasser einfliessen, gleich danach gibt man so viel Äther hinein, dass der Äther in Röhre *b* bis zur oberen Verengerung steigt (ungefähr 15 cc). Die Ätherdämpfe aus dem Kölbchen werden im Kühlapparat condensirt, der Äther fliesst in die Röhre *A* zurück, durchdringt in kleinen Tropfen die Extractlösung und fliesst, mit dem gelösten Alkaloid beladen, bei *d* über die Biegung in das Kölbchen zurück. Zur vollständigen

Extraction genügen ungefähr 2 Stunden. Die Alkaloide, welche nach Abdampfen des Äthers im Kölbchen zurückbleiben, sind fast ganz rein, schneeweiss und kry-stallinisch; nach dem Trocknen bei 100° bekommt die Masse einen hellgelben Stich und kann dann nach dem Abkühlen gewogen werden.

Verdunstungskühlapparat. Nach O. Engel (D.R.P. No. 66826) wird atmosphärische Luft in einen Hohlkörper geblasen, welcher durchlässige Wände besitzt, über welche, der Luft entgegengesetzt strömend, die zu kühlende Flüssigkeit fein vertheilt herabrieselt, um so in innige Berührung mit der Luft zu kommen.

Wasser und Eis.

Wasserfiltration. Piefke (Mitth. Gewerbl. Sitzb. 1892 S. 257) hält die Filtration des Flusswassers für ausreichend, die Städte vor grossen Epidemien zu schützen, wie Altona gezeigt habe (d. Z. 1892, 728). Das Sterilisiren des Wassers durch Erhitzen zum Sieden, selbst bei Gegenstromeinrichtungen, welche W. Siemens empfahl, würde für die Berliner Wasserwerke täglich 15 000 M. kosten.

Grundwasser von Kiel untersuchte B. Fischer (Z. Hyg. 13 S. 251). Das Gaardener und Schulensee-Wasserwerk der Stadt Kiel entnehmen das Wasser gemauerten Brunnen. Das Wasser enthält 0,4 bis 3,7 mg Eisenoxydul, welches durch Lüften und Filtern abgeschieden wird. Brunnenwasser in Kiel enthält meist Ammoniak.

Wassersterilisiren. Der von der Firma David Grove in Berlin hergestellte Apparat zum ununterbrochenen Sterilisiren von Wasser ist nach Hock (Mitth. Gewerbl. Sitzb. 1893 S. 68) zweckentsprechend.

Der entsprechende Apparat von Siemens & C. besteht aus dem Kochgefäß *b* (Fig. 165) mit Brenner *a* und dem Wärmeaustauschbehälter *c*. Das Wasser fliesst durch das mit dem Standgefäß *f* verbundene Rohr *d* zu und durch Rohr *e* wieder ab. Die Regelung des Zulaufes erfolgt durch den Schwimmer *i*, welcher durch die beim Kochen des Wassers

unter demselben sich sammelnden Dampfblasen angehoben wird, wodurch das mit dem Schwimmer gelenkig verbundene Absperrventil *h* sich öffnet und den Zulauf freigibt. Lässt das Kochen nach, so wird mit dem Sinken des Schwimmers der Zulauf abgeschnitten. Zum Sterilisiren von 1 hl Wasser werden etwa 0,43 cbm Gas verbraucht.

Zur Entfernung fester Schlamm-niederschläge aus Rohrleitungen will O. Hering (D.R.P. No. 67368) Luft, Kohlen-säure u. dgl. Gase in die Leitung einführen unter gleichzeitiger Spülung.

Berliner Leitungswasser untersuchte B. Proskauer (Z. Hyg. 14 S. 250); er empfiehlt, jedes Filter für sich bakteriologisch auf seine Wirksamkeit zu prüfen.

Wasser der Quellwasserleitung des Städt-chens Calau in der Niederlausitz greift die Bleirohre an; es enthält im Liter

Rückstand	97 mg
Chlor	12 -
Kalk	18 -
Oxydinarbeit ($KMnO_4$)	5 -
Ammoniak	Spur
Salpetrigsaure	0 -
Salpetersaure	Spur

ferner freie Kohlensäure, welche bei der sehr geringen Härte ($2,1^0$) des Wassers bleilösend wirkt. Da nur das Wasser bleihaltig ist, welches Nachts im Rohr gestanden hat, so genügt es nach Proskauer, Morgens etwa 10 l Wasser ablaufen zu lassen.

Berkefeld's Filter aus gebrannter Infusorienerde untersuchte M. Kirchner

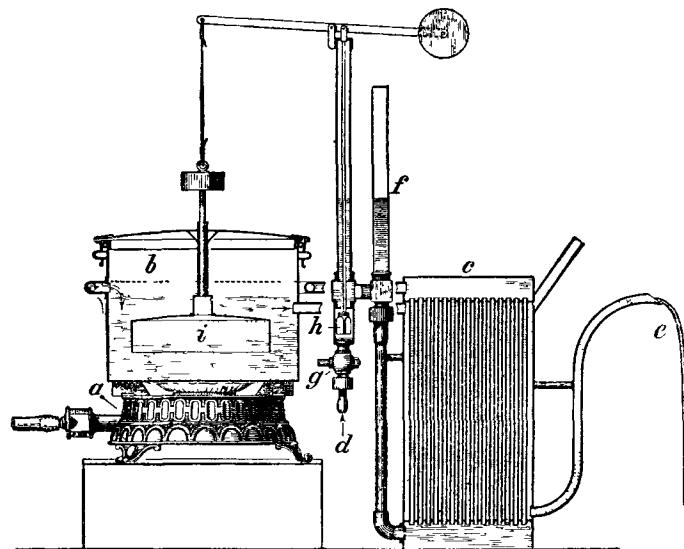


Fig. 155.

(Z. Hyg. 14 S. 299). Darnach gibt dieses Filter nur für kurze Zeit ein keimfreies Filtrat. Zur Anwendung im Grossen ist es nicht geeignet, da seine Leistungsfähigkeit schnell abnimmt und nur durch häufig wiederholte, umständliche und bei der Brüchigkeit des Filters bedenkliche Reinigungsarbeiten wiederhergestellt werden kann.

Bakteriologische Wasseruntersuchung. R. Koch (Z. Hyg. 14 S. 319) bespricht den augenblicklichen Stand der bakteriologischen Choleradiagnose. Über die Untersuchung von Wasser auf den Gehalt an Cholerabakterien macht er folgende Angaben:

Dieselbe ist im Laufe der vorjährigen Epidemie vielfach gemacht, aber mit Ausnahme der positiven Befunde von C. Fränkel und Lubarsch stets mit negativem Erfolg (vgl. d. Z. 1892, 728), selbst an solchen Stellen, wo die Cholerabakterien bestimmt im Wasser erwartet werden mussten. Von antibakterieller Seite ist das Misslingen des Nachweises selbstverständlich gegen die Bedeutung der Cholerabakterien verwerthet. Nun ist aber nach allen bisherigen Erfahrungen der Mensch das feinste Reagens auf das Vorhandensein von Cholerabakterien, und das Vorkommen von Choleraerkrankungen unter Menschen, welche nur durch Vermittlung des Wassers inficirt sein konnten, liefert schon an und für sich den unwiderleglichen Beweis dafür, dass Cholerabakterien in dem betreffenden Wasser gewesen sein müssen. In der letzten Epidemie sind vielfach derartige Vorkommnisse beobachtet, vor Allem das Verhalten der Choleraepidemie in den Städten Hamburg, Altona und Wandsbeck, welches in unbestreitbarer Weise gezeigt hat, dass das Wasser Träger des Cholera-infectionsstoffes sein kann. Deswegen habe ich auch aus den bisherigen vergeblichen Versuchen, die Cholerabakterien im Wasser zu finden, nicht den Schluss gezogen, dass sie nicht darin vorhanden sind, sondern dass unsere Untersuchungsmethode zu unvollkommen ist, um sie unter den sehr schwierigen Verhältnissen, welche sich dem bakteriologischen Nachweis von Infectionstoffen im Wasser bieten, aufzufinden.

Die Hauptschwierigkeit liegt darin, dass das Wasser mehr oder weniger zahlreiche andere Bakterien enthält, welche in den künstlichen Culturen die Cholerabakterien sofort überwuchern und ersticken. Ganz besonders gilt dies von stark unreinigten Wässern, welche Zuflüsse von städtischen Schmutzwässern, Fäkalien u. s. w. erhalten, und gerade diese sind es, welche auf Gehalt an Cholerabakterien untersucht werden mussten. Aus diesem Grunde konnte man mit den früher zur Verfügung stehenden Hülfsmitteln nur dann etwas zu finden hoffen, wenn das Wasser vor der Untersuchung stark verdünnt wurde, um auf diese Weise den Einfluss der anderweitigen Bakterien einigermaassen zu eliminiren. Natürlich hatte die Verdünnung des Wassers wieder zur Folge, dass nur sehr geringe Mengen, in der Regel nur Bruchtheile eines Tropfens untersucht werden konnten. Unter

diesen Verhältnissen liess sich auf einen Erfolg nur dann rechnen, wenn entweder die Zahl der Cholerabakterien im Wasser außerordentlich gross, oder wenn umgekehrt die Zahl der anderen Bakterien sehr gering waren, Verhältnisse, welche vom Zufall abhängig sind und möglicherweise nur ganz ausnahmsweise vorkommen. Solchen Zufälligkeiten wird es vermutlich zuzuschreiben sein, dass es mir gelungen ist, in einem indischen Tank, Fränkel im Wasser des Dortmunder Hafens, Lubarsch im Kielwasser eines Elbdampfers die Cholerabakterien nachzuweisen. In den beiden ersten Fällen scheint die grosse Anzahl der Cholerabakterien, im letzteren die geringe Zahl der Wasserbakterien der Untersuchung zu Hülfe gekommen zu sein.

Um nicht ferner von solchen Zufälligkeiten abhängig zu sein, blieb nichts anderes übrig, als sich nach einer besseren Untersuchungsmethode umzusehen, und in dieser Beziehung lag nach den günstigen Erfahrungen, welche mit der Anreicherung von Choleraflüssigkeiten durch die Peptoncultur gemacht waren, nichts näher, als dasselbe Princip auch auf die Wasseruntersuchung anzuwenden.

Anfangs wurden ganz wie bei dem Peptonverfahren ein oder wenige Tropfen des zu untersuchenden Wassers der Peptonlösung zugesetzt. Da aber aus den früheren vergeblichen Wasseruntersuchungen zu entnehmen war, dass nur ganz ausnahmsweise sehr zahlreiche Cholerabacillen im Wasser angetroffen werden, so wurde das Verfahren dahin abgeändert, dass möglichst grosse Mengen des Wassers verarbeitet wurden und zwar in der Weise, dass dem Wasser unmittelbar eine genügende Menge Pepton und Kochsalz (von jedem 1 Proc.) zugesetzt und die Mischung dann bei 37° gehalten wurde.

Nach 10, 15 und 20 Stunden sind von der Peptoncultur Agarplatten zu beschicken. Die mikroskopische Untersuchung der Peptoncultur ist in diesem Falle von untergeordneter Bedeutung, da man fast aus jedem Wasser auf die angegebene Weise gekrümmte Bakterien herauszüchtet, welche den Cholerabakterien morphologisch sehr ähnlich sind. Dagegen werden alle ihrem Aussehen nach verdächtigen, auf der Agarplatte zur Entwicklung gekommenen Colonien zuerst mikroskopisch geprüft und sofern sie aus gekrümmten Bakterien bestehen, weiter gezüchtet zur Anstellung der Indol-reaction und des Thierversuches, welche bei Wasseruntersuchungen unter allen Umständen die Diagnose vervollständigen müssen. Nach den bisherigen Erfahrungen scheint es zweckmäßig zu sein, die zu prüfende Wassermenge nicht grösser als etwa 100 cc zu nehmen und besser eine Anzahl Einzeltropfen zu verarbeiten, als über diese Menge hinauszugehen.

Das soeben beschriebene Verfahren hat sich im Institut für Infectionskrankheiten durchaus bewährt; es sind mit Hülfe desselben während der Winterepidemie in Hamburg, Altona und Nettleben die Cholerabakterien im Elbwasser, in einem Brunnen in Altona, auf den Rieselfeldern von Nettleben, im Saalewasser und im Leitungswasser der Anstalt nachgewiesen. In diesen Fällen, in welchen es zum ersten Male gelungen ist, in einer grösseren Zahl von verdächtigen Wasserproben die

Cholerabakterien aufzufinden, ist selbstverständlich Alles aufgeboten, um jeden Irrthum auszuschliessen. Die meisten Untersuchungen sind gleichzeitig von mehreren der im Institut beschäftigten Herren gemacht. Es wurden ferner zum Vergleich andere nicht choleraverdächtige Wasserproben und von den verdächtigen Stellen wiederholt, auch nach dem Aufhören der Epidemie, Proben untersucht. Es ergab sich dabei, dass die verschiedenen Untersucher fast immer zu übereinstimmenden Resultaten gelangten, dass die stets durch Indolreaction und Thierversuch als Cholerabakterien identifizirten Mikroorganismen nur in den Gewässern gefunden wurden, welche zu Choleraerkrankungen in Beziehung standen, und dass schliesslich beim Aufhören der Epidemie auch die Cholerabakterien verschwunden waren.

Es finden sich, wie bereits erwähnt wurde, fast regelmässig, auf jeden Fall sehr häufig, im Wasser der verschiedensten Herkunft gekrümmte Bakterien, welche ebenso wie die Cholerabakterien sich in den oberen Schichten der Peptoncultur anhäufen. Im Institut für Infectionskrankheiten sind bereits fast ein Dutzend derartige zu den Spirillen gehörige Bakterien gesammelt. Auch von anderen Bakteriologen sind solche Spirillen im Wasser aufgefunden. Alle diese unterscheiden sich für ein geübtes Auge schon mehr oder weniger durch das Aussehen der Agar- und Gelatinecolonien von den Cholerabakterien, sehr leicht und sicher aber durch das Fehlen der Indolreaction und der toxischen Wirkung auf Meerschweinchen. In den menschlichen Dejectionen scheinen sie nur höchst selten und wohl nie in grosser Menge vorzukommen, so dass eine Erschwerung der bakteriologischen Choleradiagnose durch dieselbe nicht zu fürchten ist.

Unorganische Stoffe.

Elektrolyse geschmolzener Chloralkalien. J. Stoerk (D.R.P. 68335) empfiehlt den Zusatz von 20 bis 25 Proc. Fluoralkalien, damit die Schmelze leichtflüssig ist.

Auf der gusseisernen Platte *q* (Fig. 166 bis 168) über der Feuerung *A* liegt eine Platte *a* von weichem Stahl, welche ungefähr 2 cm dick und mit einer Bleischicht *e* von einigen Centimetern Höhe bedeckt ist. Rings um den Umsang dieser Platten ist an deren Rändern ein Blechstreifen *b* von etwa 20 cm Höhe festgeschraubt, dergestalt, dass eine Art flacher Wanne erzeugt ist, deren Seiten der Blechstreifen und deren Boden die Stahlplatte bildet. Auf die Stahlplatte ist, im Innern dieser Wanne und 1 cm von dem Blechrand entfernt, ein Rahmen *B* aus Scharmotte oder Gusseisen gestellt. Dieser hat auf dem ganzen inneren Umfang und bis zu den oberen Rändern eine Bekleidung, welche aus Platten von Graphit oder sehr fester und dichter Retortenkohle, ähnlich der für die Bunsen-Elemente verwendeten

Kohle, besteht. Der Raum *D* stellt eine Art Trog dar und ist zum Schmelzen und zur Elektrolyse der erwähnten Stoffe bestimmt. Dieser Trog ist durch zwei Scheidewände in drei Fächer getheilt und in jedem dieser Fächer eine Elektrode untergebracht. Das mittlere Fach enthält die negative, aus Eisen oder Nickel bestehende Elektrode *n*. Die seitlichen Fächer sind mit den positiven, aus dichter Kohle gebildeten Elektroden *p* ausgestattet. Platten *t* aus Gasretortenmaterial decken die seitlichen Fächer oben ab, während das mittlere Fach mit einem Eisenkasten *wu* von besonderer Form abgeschlossen ist. In diesen Deckeln sind Öffnungen für das Einsetzen der Elektroden,

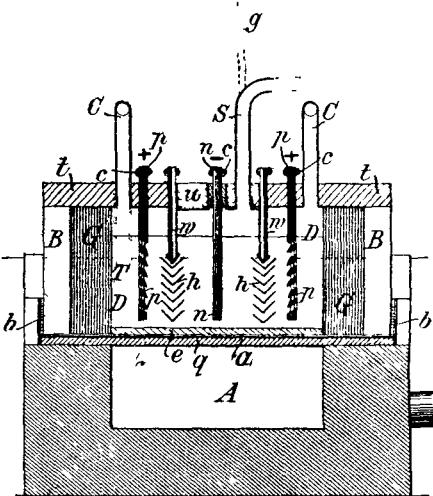


Fig. 166.

der Auslassrohre *C* für das entwickelte Chlor, des Auslassrohres *S* für die Metaldämpfe, des Beschickungsrohres *T* und des mit dem Gasmotor verbundenen Rohres *g* gemacht. Die aus dem Deckel heraustrgenden Enden der Elektroden werden durch Vermittelung der gegabelten Kupferstäbe *c*, welche die Elektrodenenden einschliessen, mit dem Strom in Berührung gebracht. Von ihrer Vereinigungsstelle an erstrecken sich diese Stäbe zu den Klemmen oder Umschaltern *E* und sind so in den Stromkreis des von einer Dynamomaschine, Sammellbatterie oder anderen Elektricitätsquelle gelieferten elektrischen Stromes eingeschaltet.

Das Erhitzen geschieht mittels eines einarmes Gas liefernden Gaserzeugers: dies gestattet, den Zutritt der Luft dergestalt zu regeln, dass die Verbrennungsproducte eine reducirende Eigenschaft bewahren, wodurch die Gusseisenplatte gegen rasche Oxydation geschützt wird. Um die Stahlplatte gegen das Zerfressen durch die schmelzende Masse

zu schützen, ist zwischen dieser Platte und der geschmolzenen Masse eine Bleischicht vorgesehen, welche während des Schmelzens eine flüssige Decke von einigen Centimetern Höhe bildet. Diese Decke von geschmolzenem Blei hat noch den Zweck, einen hydraulischen Verschluss herzustellen und das

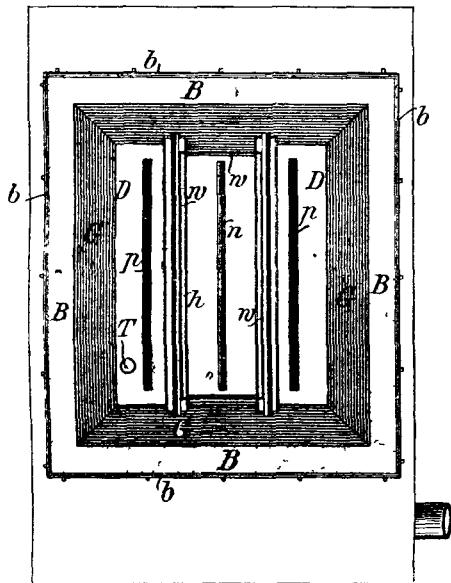


Fig. 167.

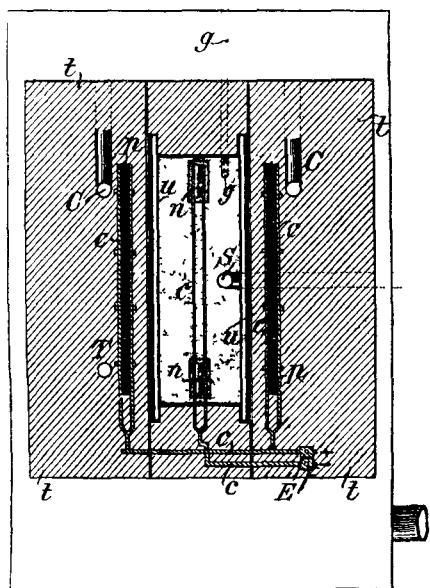


Fig. 168

Auslaufen der geschmolzenen Stoffe unter dem Graphitfutter und dem Rahmen zu verhindern; eine geringe Menge Blei dringt nämlich durch kleine, in den Ecken ausgearbeitete Kanäle in den zwischen dem Bleichrand und dem Rahmen gelassenen Raum, steigt da unter dem hydrostatischen Druck der geschmolzenen Stoffe bis zu einer ge-

wissen Höhe und sichert Dichtheit. Die Theilung des Troges in drei Fächer ist in seinem oberen Theil bis etwa 10 cm unter der Oberfläche der geschmolzenen Masse und in der Längsrichtung des Troges durch Doppelplatten bewirkt, deren den positiven Elektroden zugekehrte Seite aus dichter Kohle oder Graphit und deren den negativen Elektroden zugewendete Seite aus Eisenblech besteht. Diese Blechplatten tragen an ihrem unteren Ende, auf ihrer ganzen Länge eine im Querschnitt V-förmige Leiste, welche nach beiden Seiten vorspringt. Die nach der positiven Elektrode vorspringende Seite dieser Leiste dient als Stütze für die Kohleplatte, welche außerdem mit der Eisenplatte an dem vorderen Ende durch einen Blechstreifen verbunden ist, dessen Befestigungsschrauben durch die Kohleplatte hindurchgehen. Die andere, nach der negativen Elektrode vorspringende Seite der genannten Leiste trägt den Eisenkasten, der als Deckel des mittleren, die negative Elektrode enthaltenden Faches dient und weiter unten noch näher erläutert ist. Unmittelbar unter diesen Doppelplatten befinden sich eine Reihe von Rinnen, welche aus dichten Kohleplatten bestehen und durchbrochene Scheidewände bilden; diese Rinnen sind so über einander gelagert, dass die oberen Ränder jeder tiefer gelegenen Rinne das untere Ende der nächsten höher gelegenen Rinne um 1 oder 2 cm überschreiten; sie sind ferner, ebenso wie die vollen Scheidewände, je in zwei in die Graphitbekleidung geschnittene Nuten eingefügt, und zwar unter Einschaltung von kleinen Kohle- oder Graphitklötzen, welche die Rinnen fest und in dem erforderlichen Abstand von einander halten. Infolge dieser Anordnung können die Gase und Dämpfe sich nicht vermischen.

Die positiven Elektroden bestehen aus einer einzigen oder mehreren sehr dichten Kohleplatten. Die negative Elektrode ist von Eisen oder Nickel gebildet. Die positiven Elektroden sind mit Längsfurchen versehen, welche bis zur Mitte der Dicke der Platten gehen und, von den erwähnten Rinnen aus gesehen, sich schräg von unten nach oben erstrecken, mit der Wagrechten ungefähr einen Winkel von 45 bis 50° bildend. Vom Grunde dieser Furchen aus sind durch die Platten zahlreiche runde oder viereckige Löcher gebohrt, welche in derselben Richtung schräg von unten nach oben verlaufen. Die negative Elektrode ist oben in der Mitte so ausgenommen, dass zwei Ohren an den Enden verbleiben, während durch den wirk samen Theil dieser Elektrode etwa 20 Löcher gebohrt sind. Die Furchen veranlassen, dass

die Gas- oder Dampfmoleküle eine Richtung nehmen, welche derjenigen der Rinnen entgegengesetzt ist, andererseits gestatten sie, die Elektroden einander näher zu bringen und so den elektrischen Widerstand der betreffenden Schicht des Elektrolyten zu vermindern. An ihren oberen Enden, ausserhalb des Deckels, sind die Elektroden mit dem elektrischen Strom durch gegabelte, mit den Umschaltern bez. Klemmen vereinigte Kupferstäbe in Verbindung gebracht. Die Deckel der die positiven Elektroden enthaltenden Fächer bestehen aus Platten von Thonerde. Eine dieser Platten oder Deckel hat eine runde Öffnung zur Aufnahme des mit einem Stöpsel ausgerüsteten Beschickungsrohres. Die beiden Deckel sind jeder mit einem Auslassrohr für das entwickelte Chlor versehen, welches nach passenden Vorrichtungen geleitet wird, um nutzbar gemacht zu werden. Die positiven Elektroden sind in Längsschlitzte dieser Platten eingekittet.

Der Deckel der negativen Elektrode besteht aus einem umgestülpten Kasten von Eisenblech oder weichem Gusseisen, dessen Boden sich im oberen Theil des Faches befindet; die unteren Ränder der Breitseiten ruhen je in einer Nuth von 2 cm Tiefe, welche in einer Ausladung der Graphitbekleidung gemacht ist. Diese Ausladung ist ungefähr 10 cm unter der Oberfläche der geschmolzenen Masse vorgesehen. Die Langseiten des Kastens ruhen ebenfalls je in einer Nuth, welche in dem unteren vorstehenden Theil der als volle Scheidewände dienenden Blechplatten gebildet ist. Dieser Kasten dient als pneumatische Glocke; er ist unten durch die Schmelze abgeschlossen. Der Boden des Kastens ist aussen (oben) mit einem Blechrahmen von 10 cm Höhe umgeben und bildet mit diesem eine flache Wanne, welche mit einer Wärmeeschutzmasse gefüllt wird. In dem Boden sind an verschiedenen Stellen Löcher ge-

die Elektrode nicht das Eisen des Kastens berühren kann; um diese Isolirung in wirklicher Weise zu sichern, sind die Ohren der Elektrode in eine dieselben umgebende Blechbüchse eingekittet, welche mit dem Boden ein Stück bildet und mit isolirenden Stoffen, Asbest oder dergleichen vollgestopft ist. Das Chlor wird, bevor es in die zur Nutzbarmachung derselben dienenden Vorrichtungen gelangen kann, gezwungen, eine ungefähr 2 cm hohe Schicht einer gesättigten Kochsalzlösung zu durchdringen, um die freie Circulation der Luft im Innern der elektrolytischen Vorrichtung zu verhindern. Die metallischen Natrium- oder Kaliumdämpfe begeben sich unmittelbar in den Condensator. Derselbe besteht aus einer einfachen eisernen Schlange, welche in einem mit kochendem Wasser gefüllten Behälter untergebracht ist. Dieses Wasser ist mit Kochsalz oder einem anderen Salz, das fähig ist, den Siedepunkt des Wassers zu erhöhen, gesättigt, um das Festwerden des zur Flüssigkeit verdichten Natriums oder Kaliums zu verhindern. Das äussere Ende der Schlange mündet in einen eisernen Sammelkasten, der mit einem Hahn versehen ist, um das noch flüssige Metall ablassen zu können. Das Innere dieses Kastens steht durch ein kleines Rohr mit einem Gasometer in Verbindung, der mit Stickstoff oder ihres Sauerstoffes beraubter Luft gefüllt ist, so dass diese sehr oxydirbaren Metalle sich nicht in Gegenwart freien Sauerstoffes befinden; um ferner auch die Oxydation durch die Zersetzung der im Stickstoff vorhandenen Wasserdämpfe zu vermeiden, bringt man in den Gasometer oder in die Stickstoffleitung getrocknete Chlorcalciumstücke, welche man von Zeit zu Zeit erneuert.

Trockenapparat für Kochsalz u. dgl.
von Fischer (D.R.P. No. 67143). Der Apparat Pat. 59617 (d. Z. 1891, 724) ist

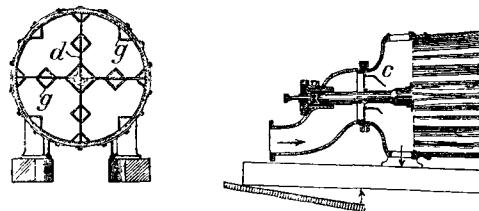


Fig. 169.

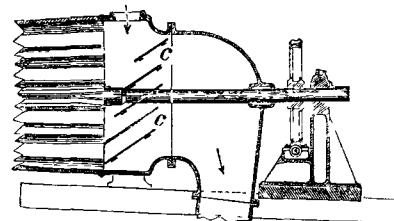


Fig. 170.

macht, um ein Auslassrohr für die Metalldämpfe, ein Verbindungsrohr mit dem Gasometer sowie die beiden Ohren der negativen Elektrode aufzunehmen bez. durchzulassen. Rings um diese Ohren ist ein freier Raum von ungefähr 1 cm Breite gelassen, damit

dahin geändert, dass er jetzt kegelförmig gestaltet ist, dass die Abführung der verbrauchten Luft und der ausgetriebenen Gase und Feuchtigkeit aus der hinteren Verschlusskapsel central erfolgt, dass in beiden Verschlusskapseln schräg gestellte, feste oder

verstellbare Blechstreifen *c* (Fig. 169 u. 170) zur Verhinderung des Eindringens von Trocken-gut in die Zu- und Ableitungsrohre und dass ferner im Innern des Apparates an den Längsflügeln *d* und an dem Mantel dach-förmig zusammengesetzte Wellblechstreifen *g* zur Vertheilung des Trockengutes angeordnet sind.

In dieser Form eignet sich der Apparat besonders zum Calciniren von Bicarbonat.

Salpetersäure und Alkalicarbonat aus Alkalinitrat. Nach A. Vogt und C. J. Wichmann (D.R.P. No. 69059) wird ein Gemenge von gepulvertem Natriumnitrat und gekörntem, möglichst trockenem Ätz-kalk in einer Retorte, Muffel oder ähnlichem, vorzugsweise gusseisernem Apparat nahezu auf diejenige Temperatur erwärmt, bei welcher die Zersetzung des Nitrats beginnt; darauf werden in den Apparat mittels eines geeigneten Gebläses Kohlensäuregas und Wasserdampf — beide auf ungefähr Dunkelrothgluttemperatur erhitzt — derart eingeführt, dass sie das Gemenge vollständig durchdringen können. Es bildet sich Natriumcarbonat, während die entweichenden nitrosen Gase, mit Ausnahme einer sehr geringen Menge niederer Stickstoffoxyde, in Verbindung mit dem Wasserdampf sich zu Salpetersäure niederschlagen lassen. Die Einführung von Kohlensäure und Wasserdampf wird fortgesetzt, bis die Umsetzung des Nitrats in Carbonat vollendet ist. Darauf wird die aus Natriumcarbonat und Calciumoxyd bestehende Masse aus dem Apparat entfernt; das Natriumcarbonat kann dann durch Auslaugen gewonnen oder unter Benutzung des beigemengten Calciumoxyds in Ätznatron umgewandelt werden.

Im Gegensatz zu den Verfahren von Lieber und Walz (Wagn. J. 1869, 182; 1875, 381) wird die Erzeugung der Kohlensäure nicht innerhalb des Apparates bewirkt, sondern ausserhalb desselben, so dass das Gas dem Nitrat unter Einhaltung einer beliebig zu regelnden Temperatur zugeführt werden kann. Hierdurch allein soll es möglich werden, die unmittelbare Erhitzung des Apparates auf einen so niedrigen Punkt zu bemessen, dass die entsprechende Erhitzung des darin befindlichen Nitrats lediglich als eine Vorwärmung anzusehen ist, welche das Nitrat für die Einwirkung der Kohlensäure nur vorbereitet, während die Zersetzung erst dann stattfindet, wenn die Kohlensäure bereit ist, die Stelle der freiwerdenden Salpetersäure einzunehmen.

Die Einwirkung der Kohlensäure und des Wasserdampfes auf eine dichte Masse

von Nitrat, wie auch das Entweichen der nitrosen Gase aus derselben wird auf diese Weise verlangsamt und ungleichmässig. Die Masse muss locker und porös sein, um von den Gasen leicht durchdrungen werden zu können. Dies wird vorzugsweise dadurch erreicht, dass man durch Zumischung eines anderen Stoffes von geeigneter Structur und Form, welcher im Verlauf des Verfahrens unverändert bleibt, ein Gemenge herstellt, in welchem die Nitrattheile fein vertheilt sind. Als solche Zumischstoffe werden ausser Ätzkalk vorzugsweise Magnesia, Baryt oder Strontian benutzt. Ausserdem kann man auch die Carbonate der alkalischen Erden, sowie die Oxyde von Mangan und Eisen verwenden. Versuche haben dargethan, dass die Temperatur, bei welcher sich das Nitrat durch die erhitze Kohlensäure in Gegenwart des überhitzten Dampfes zersetzt, vom Anfang bis zum Ende der vollständigen Zersetzung nur ein ganz dunkles Roth von etwa 350° ist.

Krystalle oder krystallinische Massen aus Thonerde erhält man nach J. Morris (D.R.P. No. 69030) durch Glühen von Thonerde mit Kohle im Kohlensäurestrom.

Eine verdünnte Lösung von Chloraluminium wird mit soviel Holzkohle oder Kienruss gemischt, dass nach dem Abdampfen und Formen zu Kugeln oder Ziegeln auf 1 Th. Thonerde etwa 1,3 Th. Kohlenstoff kommt. Diese Stücke werden in Retorten unter Einleiten von Kohlensäure 50 bis 500 Stunden lang auf mässiger Rothglühhitze erhalten, die gegen Ende etwas erhöht wird. Die so erhaltenen Krystalle sollen als Edelsteine, die krystallinischen Massen zum Schleifen und Poliren verwendet werden. Um gefärbte Stücke zu erhalten, setzt man beim Abdampfen der Chloraluminiumlösung Chromlösung oder dgl. zu.

Für Sternfeuerwerk geeignete Tunkmasse erhält man nach G. Gillischewski (D.R.P. No. 68794) durch Eintragen eines Gemisches von 8 Th. Bleinitrat, 1 Th. Holzkohle und 1 Th. zuvor mit einer dünnen Stearinischicht überzogener Stahlspäne in eine Lösung von Schellack in Spiritus.

Sauerstoffherstellung. Zur Herstellung einer nicht zusammensinternden Masse werden nach G. Web jun. und G. H. Rayner (D.R.P. No. 69161) etwa 450 g Ätznatron in etwa 1 l Wasser unter Wärmean-

wendung aufgelöst, die Mischung wird hierauf etwa 100° erhitzt, bis das Natron aufgelöst ist. Alsdann fügt man zu der Mischung etwa 450 g Braunstein und ebensoviel mangansaures Natron hinzu, erhitzt unter beständigem Umrühren, bis eine trockne Masse zurückbleibt. Diese wird hierauf bis zu einer starken Rothglut oder selbst bis zur Weissglut erhitzt, also bis zu einer Temperatur, welche bei weitem diejenige überschreitet, der das Material bei dem eigentlichen Verfahren zur Gewinnung von Sauerstoff später unterworfen wird. Dann entfernt man die Masse aus dem Gefäss, in welchem sie erhitzt wurde, und zerstösst sie in Stücke von etwa Wallussgrösse. Diese Stücke, welche etwas klebrig sind, werden hierauf in gepulvertem Braunstein gerollt, so dass sich eine Schicht von dem letzteren an ihrem Umfang ansetzt.

Bildung des Kalisalpeters aus Mutterlaugensalzen bespricht C. Ochsenius (Z. pr. Geol. 1893 S. 60); darnach ist der ungarische natürliche Kalisalpeter ein Product der Einwirkung von thierischen Zersetzungstoffen auf Soda.

Chromgelb. Versuche von K. B. Lehmann (Arch. Hyg. 16 S. 315) führten zu folgenden Schlussätzen:

1. Die bisherigen Angaben der menschlichen Casuistik über eine hohe Gifigkeit des Chromblei bei einmaliger Einverleibung kleiner Dosen sind schwer zu verstehen und mindestens nur theilweise auf diesen Körper zu beziehen. Es ist bewiesen, dass 0,1 g Bleichromat beim Erwachsenen ganz wirkungslos bleibt, nach den Ergebnissen der Thierversuche halte ich sogar das einmalige Einnehmen von 1 g für höchst wahrscheinlich absolut ungefährlich. Bei Hund, Katze und Kaninchen ist diese Dose stets wirkungslos. Es wird also Chromblei künftig wahrscheinlich in forensischen Fällen nicht anders wie jedes andere schwerlösliche Bleisalz behandelt werden müssen. Besondere Versuche an jungen Thieren behalte ich mir vor. Weitere positive und negative Erfahrungen am Menschen sollten stets mitgetheilt werden.

2. Gerade wie alle anderen schwerlöslichen Bleipräparate verursacht Bleichromat an Menschen und disponirten Thieren (leicht an Hunden und Katzen — schwer oder gar nicht an Ziegen und Kaninchen) eine chronische Bleivergiftung. Dieselbe ist an Katzen schon in 10 bis 14 Tagen hervorzubringen und verläuft hier, ohne dass irgend ein Einfluss der Chromsäure auf das Ver-giftungsbild hervortritt.

Auch beim Menschen tritt in der Mehrzahl der Fälle keine Chromwirkung in die Erscheinung — höchstens könnte man das häufig gemeldete Erbrechen und die anderen Symptome erheblicher Verdauungsstörungen darauf beziehen. Die gelbliche Hautfärbung ist schon von Tanquerel des

Planches als häufiges Symptom bei Bleikranken beschrieben.

3. Im Interesse der Arbeiter ist die Verwendung von Bleichromat in der Industrie möglichst zu beschränken. Schon bei der Herstellung ist nicht nur das verwendete Kaliumbichromat und Bleiweiss, sondern auch das erhaltene Bleichromat als giftig zu betrachten. Die deutschen gesetzlichen Bestimmungen über seine Verwendung zu Spielwaren scheinen mir genügend streng, dagegen ist schweres Bedenken zu erheben gegen die Färbung von Tapeten, Möbelstoffen, Vorhängen, Kleidern, Garnen und Lunten mit diesem Stoffe. Zahlreiche Analysen haben uns gezeigt, wie weitverbreitet noch die Verwendung dieser giftigen Substanz ist; wiederholt ist die Erfahrung gemacht, dass Arbeiter durch Verwendung dieser giftigen Farbe in der Textilindustrie erkrankten. Aber nicht nur dem Weber, Färber und Drucker droht Gefahr, auch der Schneider, Tapezierer und schliesslich der Träger oder Benutzer der Stoffe ist gefährdet.

Das Blei ist bekanntlich das tückischste Metallgift, das Chromblei verhält sich keineswegs anders als andere Bleisalze; es ist ihm überall da der Krieg zu erklären, wo die Gefahr vorliegt, dass es durch ungenügende Fixirung auf seiner Unterlage in den menschlichen Körper gelangen kann.

4. Es mag hier auch die Bemerkung Platz finden, dass die mit Bleichromat imprägnirten Kleider besonders gut brennen, und dass die Verwendung des grellgelben Maskenstoffes dadurch noch in weiterer Beziehung als unzweckmässig erscheint.

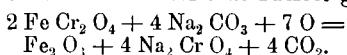
Technologie der Alkalidichromate. Nach C. Häussermann (Dingl. 288 S. 93) wird zur Herstellung von Natriumdichromat wesentlich türkischer bez. kleinasiatischer Chromeisenstein verwendet; über Smyrna bezogenes Chromerz enthielt:

Cr_2O_3	51,20 Proc.
Al_2O_3	12,80
Fe_2O_3	1,45
Fe O	13,32
Mg O	12,55
Ca O	3,15
Si O_2	4,95
CO_2	0,20

Chromeisenstein wird unter Zusatz von Kalk und Soda geröstet, worauf man die Masse auslaugt und das neutrale Chromat durch Schwefelsäure in Dichromat überführt. Wichtig ist die feine Mahlung der Rohstoffe, für welche die Kugelmühle von Grusonwerk

¹⁾ Die Fabrikation wurde Anfang der 80er Jahre ungefähr gleichzeitig von zwei deutschen Fabrikanten, P. Römer und C. Neuhaus, aufgenommen, nachdem die Regeneration des bei der Alizarinfabrikation abfallenden Chromoxyds schon früher im Inland betrieben worden war. 1883 folgte dann die Silesia, Verein chemischer Fabriken in Saarau, und 1888 die Chemische Fabrik Griesheim in Griesheim a. M.

zu empfehlen ist. Die dann gut gemischten Stoffe werden dann unter Luftzutritt geglüht:



Der Zusatz von Ätzkalk ist beim Arbeiten im Grossen unerlässlich, indem er das Zusammenfließen der Soda bei der zur Röstung erforderlichen hohen Temperatur verhindert und der Masse eine poröse Beschaffenheit ertheilt, ohne welche der Zutritt

Das Rösten wird in aus feuerfestem Material erstellten Flammöfen von verschiedener Bauart vorgenommen. Eine zweckentsprechende Construction zeigen Fig. 171 bis 176, welche einen abgeänderten Bicheroux-Ofen darstellen. Die aus dem Generator aufsteigenden Gase mischen sich in einer über demselben angebrachten Verbrennungskammer mit der durch zwei Reihen wagerechter Schlüsse zuströmenden, vorgewärmten Secun-

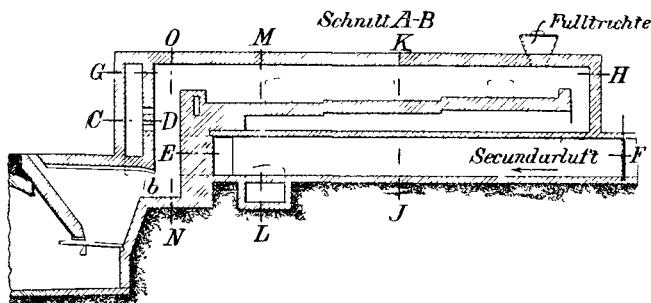


Fig. 171.

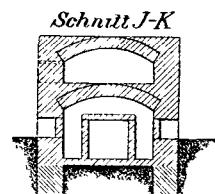


Fig. 172.

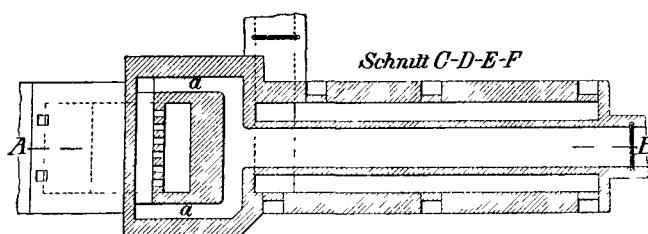


Fig. 173.

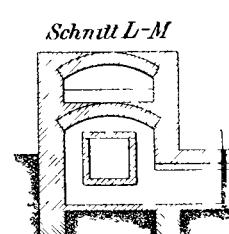


Fig. 174

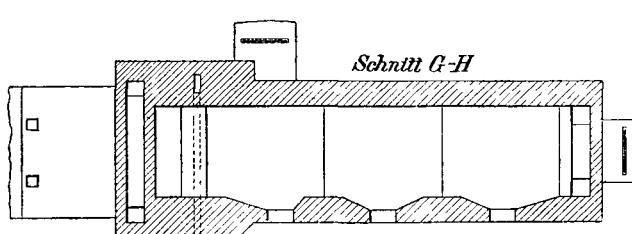


Fig. 175.

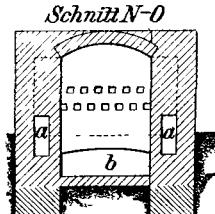


Fig. 176.

der Luft zu den einzelnen Theilchen des Gemenges nur unvollkommen stattfinden könnte. Man verwendet nach Atcherley in England auf 4,5 Th. Erz 7 Th. gebrannten Kalk und 2,25 Th. Alkalicarbonat, während Walberg auf 6 Th. Erz 3 Th. Kreide und 3 Th. calcinirte Soda zusetzt.

Im Allgemeinen erweisen sich Mischungen mit hohem Kalk- und niedrigem Sodagehalt am günstigsten, und gelingt die beinahe vollständige Aufschliessung des Chromeisensteins selbst dann, wenn erheblich weniger Soda vorhanden ist, als der obigen Gleichung entspricht, indem in diesem Fall eine entsprechende Menge von Calciumchromat entsteht, wie diese schon Atcherley angedeutet hat.

därluft und verbrennen in dem anstossenden, mit einem Gewölbe überspannten Flammraum, welchen sie von vorn nach hinten durchziehen, den grösseren Theil ihrer Wärme an das auf der Herdsohle 10 cm hoch liegende Material abgebend. An dem hinteren Ende des Flammraumes werden die Gase durch eine in der Herdsohle ausgesparte Öffnung abwärts und in den darunter gelegenen Kanal geführt, in welchem sie sich in der entgegengesetzten Richtung nach dem Schornstein zu bewegen. Hierbei umspülen sie die Seitenwände sowie die Decke des in die Längsachse des Ofens eingebauten Wärmespeichers und erhitzten die durch diesen einziehende Secundärluft vor ihrem Eintritt in die Verbrennungskammer auf eine

Temperatur von 300 bis 400°. Mit einem Aufwand von etwa 4500 k guter Steinkohlen können rund 2500 k Erz innerhalb 24 Stunden durchgesetzt werden.

Das Beschicken des Ofens erfolgt in der Art, dass zunächst $\frac{1}{3}$ der Tagesoperation auf der direct unter dem Fülltrichter gelegenen Terrasse ausgebreitet wird, von wo aus es nach 8 Stunden auf die mittlere Abtheilung und dann nach weiteren 8 Stunden auf die an die Feuerbrücke stossende Herdfläche gelangt, während der Rest der Post in entsprechender Weise nachgegeben wird. Durch das mit dem Überschieben verbundene Umwenden, sowie durch zeitweilige Bewegung der Masse mit eisernen Werkzeugen wird die Oxydation erheblich beschleunigt; das Ziehen der fertigen Post erfolgt, sobald eine abgewogene, mit verdünnter Säure behandelte Probe den entsprechenden Titer an Chromat anzeigt. Die Temperatur soll an der Stelle, an welcher die Gase nach dem unteren Kanal abziehen, annähernd die Aluminiumschmelzhitze erreichen, während sie direct hinter der Feuerbrücke nicht erheblich unterhalb der Goldschmelzhitze liegen darf. Unter diesen Bedingungen geht der Oxydationsprocess auch bei geringem Sauerstoffüberschuss der Feuergase ziemlich lebhaft von statten, und gelingt es bei sorgfältiger Arbeit verhältnissmässig leicht, ein Röstgut zu erzielen, welches nur noch etwa 1 Proc. unangegriffenes Erz enthält. Da in Folge der Reaction zwischen Chromeisenstein, Soda und Luft Kohlensäure frei wird, so ergibt die Bestimmung der letzteren in den Abgasen nur unsichere Anhaltspunkte für die Beurtheilung des Ganges der Feuerung; eine um so grössere Bedeutung kommt dagegen dem von Zeit zu Zeit zu ermittelnden Sauerstoffgehalt der Rauchgase zu. Die Ausbeute an fertigem Röstgut, welches Stücke von gleichförmiger, grünlich-gelber Farbe darstellt, beträgt ungefähr 5 Proc. weniger, als dem Gewicht der verwendeten Materialien entspricht, was sich durch den Verlust an Kohlensäure, Feuchtigkeit und Flugstaub erklärt.

Zum Zwecke der Trennung der Chromate von dem gleichzeitig entstandenen Eisenoxyd u. dgl. wird das Röstgut zunächst mit einer wässerigen Sodalösung ausgelaugt. Da die Umsetzung zwischen Calciumchromat und Natriumcarbonat nur bei Gegenwart von überschüssigem Alkali und einer 100° übersteigenden Temperatur rasch und vollständig vor sich geht, arbeitet man in der Art, dass man der Masse nach dem Übergiessen mit etwa dem doppelten Gewicht Wasser (bez. Waschwässern) ungefähr 5 Proc. mehr Soda

zusetzt, als für die Bildung des Natriumsalzes erforderlich ist, und dann das Ganze 2 bis 3 Stunden lang auf 120 bis 130° erhitzt. Die Operation wird in schmiedeisernen, stehenden oder liegenden Cylindern ausgeführt, welche mit Öffnungen zum Füllen und Entleeren, sowie mit einem kräftigen Rührwerk versehen sind. Das Erhitzen erfolgt durch Einleiten von directem Dampf, durch dessen Wirkung auch der breiige Kesselinhalt schliesslich in eine Filterpresse getrieben werden kann. Die Zusammensetzung des Rückstandes ist von verschiedenen Umständen abhängig; in einem Fall, in welchem Erz und Kalk im Verhältniss von 1 : 1,36 angewendet worden waren, ergab die Analyse des sorgfältig ausgewaschenen Presseninhalts nach dem Trocknen bei 100° folgende Werthe:

Na ₂ O	0,2 Proc.
Ca O	46,5
Mg O	12,2
Fe ₂ O ₃	7,5
Al ₂ O ₃	5,4
Cr ₂ O ₃	1,0
Cr O ₃	1,8
Si O ₂	1,4
CO ₂	5,2
H ₂ O	16,0
Unlösliches 1,2	

Der unlösliche Theil bestand aus Scharmette (von Ofenmaterial herrührend) und unverändertem Chromeisenstein; das mit Salzsäure ausziehbare Chromoxyd, sowie die in Salzsäure, nicht aber in Alkali lösliche Chromsäure, sind sehr wahrscheinlich in der Form von chromsaurem Chromoxyd, welches sowohl durch Reduction von Chromsäure als auch durch Oxydation aus Chromoxyd entstehen kann, vorhanden.

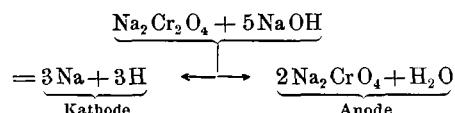
Die Aufarbeitung des Pressrückstandes erscheint wenigstens zur Zeit nicht lohnend und dient derselbe nur gelegentlich als Auffüllmaterial, zum Abstumpfen saurer Abwässer u. s. w. Die von der Filterpresse ablaufenden Flüssigkeiten, welche freies Natriumhydrat neben neutralem Chromat enthalten, werden, abgesehen von den dünnen, zum Auslaugen des Röstguts geeigneten Waschwässern, zunächst in eisernen Pfannen auf ein specifisches Gewicht von etwa 1,5 concentrirt. In diesem Zustande werden die noch heißen Laugen, aus welchen beim Erkalten die Verbindung Na₂CrO₄ + 10 H₂O auskrystallisiren würde, auf Dichromat verarbeitet. Die vorhergehende Abscheidung des überschüssigen Natriumhydrats als Bicarbonat hat sich bis jetzt nicht einzuführen vermocht, obwohl sie bei hohen Soda-preisen rentiren dürfte.

Die Säuerung besteht darin, dass zu der concentrirten Lauge eine zum Neutrali-

siren des Natronhydrats, sowie zum Überführen des neutralen Chromats in Dichromat ausreichende Menge Schwefelsäure von etwa 80 Proc. Gehalt an H_2SO_4 gegeben wird:
 $2Na_2CrO_4 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + Na_2Cr_2O_7 + H_2O$.

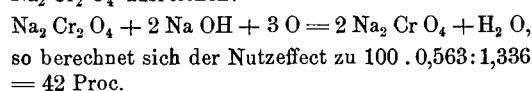
Unter den angegebenen Bedingungen scheidet sich der grösste Theil des Sulfats in wasserfreier Form als schwer löslicher Niederschlag ab, während das Dichromat in Lösung bleibt. Das Mischen der Lauge und der Schwefelsäure wird in eisernen, mit Dampfmantel versehenen und innen mit Blei ausgekleideten Gefässen vorgenommen. Vor dem Zugeben der Säure, welche möglichst frei von reducirenden Verunreinigungen, wie Arsenigsäure, Stickstoffoxyden u. s. w. sein muss, wenn Verluste an Chromsäure vermieden werden sollen, wird die Lauge erwärmt, um einer Ausscheidung von neutralem, in festem Zustand nur schwierig zersetzbarem Chromat vorzubeugen. Hierauf lässt man unter beständigem Umrühren so lange Schwefelsäure einfließen, bis eine herausgenommene Probe das Vorhandensein freier Chromsäure erkennen lässt, wozu man sich am besten des Jodkaliumstärkepapiers bedient. Der Säureüberschuss muss durch Neutralisiren mit alkalischer Lauge genau ausgeglichen werden, da bei Gegenwart freier Chromsäure das später folgende Concentriren der Flüssigkeit nicht ohne Nachtheil in Eisen vorgenommen werden kann. Nach dem Decantiren der auf etwa 50° abgekühlten Dichromatlösung wird das in dem Säuerungsgefäß zurückgebliebene Sulfat ausgeschleudert und durch Umkristallisiren u. s. w. von der noch anhängenden Mutterlauge befreit.

Um den zur Umwandlung von Natriumchromit in-chromat erforderlichen elektrischen Stromaufwand kennen zu lernen, wurde eine Lösung von Chromhydrat in überschüssiger concentrirter Natronlauge in einen Anodenraum bildende poröse Thonzelle eingegeben und letztere in ein mit Wasser gefülltes, den Kathodenraum darstellendes Glasgefäß eingesetzt. Als Anode diente ein Platin-, als Kathode ein Eisenblech von je 7×12 qe wirk-samer Oberfläche. Die anfänglich 12 Volt betragende Spannung am Bad ging schon nach kurzer Zeit zurück und blieb dann auf 5 Volt stehen; die Stromstärke wurde während der ganzen Dauer des zweistündigen Versuchs auf 2 Ampere gehalten. An der negativen Elektrode machte sich eine lebhafte und anhaltende Wasserstoffentwickelung bemerkbar, welche jedoch wenigstens theilweise secundärer Natur ist. An der positiven Elektrode wurde dagegen nur wenig Gas entbunden und nahm die Flüssigkeit allmählich eine in's Gelbe ziehende Farbe an. Der Versuch wurde unterbrochen, ehe das Chromit vollständig oxydiert war. Der durch die Elektrolyse bewirkte chemische Process wird durch die Gleichung:

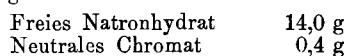


ausgedrückt. Die Menge des unter den angegebenen Bedingungen und ohne äussere Wärmezufuhr zum Bade gebildeten Chromats betrug 3,404 g Na_2CrO_4 , was 2,251 g thatsächlich oxydiertem Chromit entspricht.

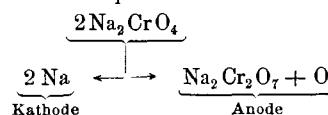
Durch 1 Stunden-Ampère waren somit 2,251:4 = 0,563 g der ursprünglichen Natriumverbindung in die sauerstoffreichere Stufe übergeführt worden. Da 1 Stunden-Ampère theoretisch 0,298 g Sauerstoff liefert, welche zur Oxydation von 1,336 g $Na_2Cr_2O_4$ ausreichen:



Um das neutrale Salz auf elektrolytischem Wege zu zerlegen, wurde unter Beibehaltung der Versuchsanordnung der Anodenraum mit einer Lösung von 58 g Na_2CrO_4 in 0,5 l Wasser beschickt, während in den Kathodenraum reines Wasser eingegeben wurde. Unmittelbar nach dem Schliessen des Stromkreises bot das Bad dem Durchgang des Stroms einen sehr hohen Widerstand dar, welcher sich jedoch schon nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde beträchtlich verringerte. Nach Ablauf von $\frac{1}{2}$ Stunde betrug die Spannung am Bad nur noch 8 Volt und ging dann auf 6 Volt zurück, auf welcher Höhe sie während des Restes der Versuchzeit stehen blieb. Die Stromstärke schwankte zwischen 2 bis 3,5 Ampère; nach insgesamt $8\frac{1}{2}$ stündigem Durchleiten des Stroms wurde das Bad ausgeschaltet. An der Anode war Sauerstoffentwickelung und Ozongeruch, an der Kathode lebhafte Wasserstoffentwicklung bemerkbar. Die Analyse der Kathodenflüssigkeit ergab folgende Resultate:



Die Anodenflüssigkeit lieferte nach dem Concentriren eine Krystallisation von über 40 g $Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$. Die durch die Elektrolyse bewirkte Zersetzung wird dementsprechend durch die Gleichung:



ausgedrückt (58 g Na_2CrO_4 liefern theoretisch 14,8 g $NaOH$ und 50 g $Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$).

Die durch die Diffusion in den Anodenraum gelangende Chromatmenge ist ohne Belang, falls die regenerirte Natronlauge wieder in den Kreislauf der Fabrikation — zum Ausziehen des Röstgutes — zurückgegeben wird. Überschüssiges Natronhydrat, wie solches immer in der beim fabrik-mässigen Betrieb erhaltenen Chromatlauge vorhanden ist, wirkt nicht störend auf den Verlauf des Pro-cesses, und kann somit die durch Auslaugen der gerösteten Masse gewonnene Flüssigkeit ohne Weiteres, eventuell nach dem Concentriren, der Elektrolyse unterworfen werden. Da das Verfahren die Rückgewinnung der Hälfte des in zwei Molekülen neutralen Chromats vorhandenen Natriums in werthvollerer Form als bisher erlaubt, so kann es die

„Sauerung“ mit Vortheil ersetzen. Dazu kommt noch, dass die mit seiner Anwendung verbundenen Verluste an „Chrom“ gleich Null sind, und dass direct sulfatfreie Dichromatlauge erzeugt wird, wodurch sich auch die „Fertigstellung“ erheblich vereinfacht. Die Einführung der Elektrolyse in die Fabrikation der Alkalidichromate ist ein erheblicher Fortschritt, und das beschriebene Verfahren (welches zum Patent angemeldet ist) dürfte in der Folge eine wichtige Rolle in der Technik zu spielen berufen sein.

Jodrubidium erhält man nach E. und H. Erdmann (D.R.P. No. 66 286) durch Behandlung von Rubidiumalaun mit Ätzkalk, -Baryt oder -Strontian und Jodcalcium, Jodbarium, Jodstrontium, Jodeisen oder Jodammonium.

unter Anwendung von Aluminiumacetat oder Ferriacetat als Beizen schön indigoblau.

Zur Herstellung von Chlor aus den Rückständen der Ammoniaksoda-fabrikation wird nach F. M. Lyte und O. J. Steinhart (D.R.P. No. 68 718) regenerirter Braunstein mit Calciummagnesiumchlorid zusammen erhitzt; die Neuerung besteht darin, dass der nach der Wechselwirkung von Mangansperoxyd, Magnesiumchlorid, Calciumchlorid und Wasser nun aus Manganchlorid, Magnesiumhydrat und Calciumchlorid bestehende Rückstand mit Wasser gekocht wird, damit sich das Manganoxyd und ein Theil der Magnesia abscheidet. Die hierbei erhaltene Lösung von Calcium- und

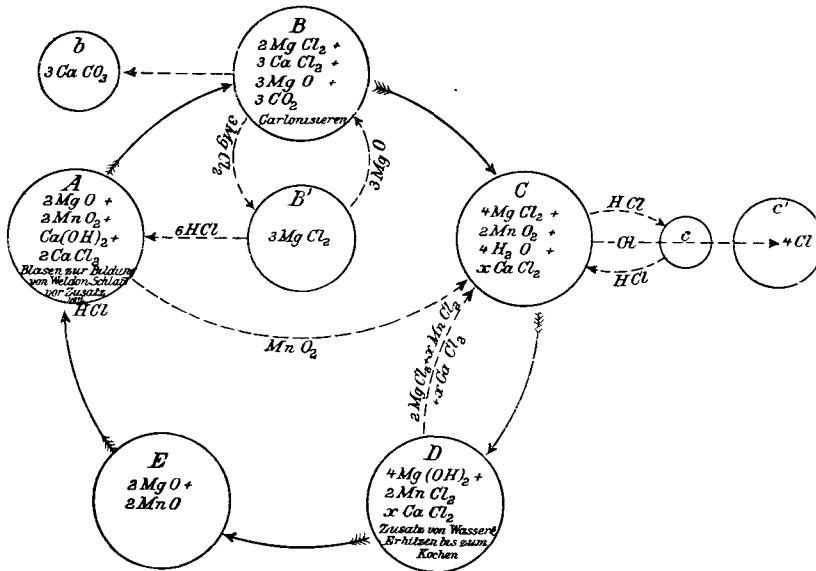


Fig. 177.

Zur Herstellung eines blauen Farbstoffes werden nach F. W. Schmidt (D.R.P. No. 69 410) 100 Th. molybdänsaures Ammoniak und 250 Th. Phosphorsäure für sich allein oder besser unter Zusatz geringer Mengen von Reductionsmitteln 4 bis 5 Stunden hindurch geschmolzen; es entsteht eine weisse bez. blassgelbe Schmelze. Der während des ganzen Prozesses farblos gebliebene und nach dem Erkalten gleichfalls farblos ausssehende Kuchen gibt bei vorsichtigem Behandeln mit Wasser eine tief indigoblau, zähe Flüssigkeit, aus welcher der in festem Zustande dunkelgrün gefärbte Farbstoff leicht zu erhalten ist. Der farblose Kuchen besteht aus Molybdäni-metaphosphat, der Farbstoff selbst aus Molybdäniphosphat. Letzterer löst sich in Wasser mit schön blauer Farbe und färbt Wolle, sowie Seide direct, Baumwolle

Magnesiumchlorid (mit wenig Manganchlorid) gelangt in den Chlorentwickler zurück und dient nach Zusatz von MnO₂ und einer neuen Menge Magnesiumchlorid, welche das Chlor der Abwässer enthält, zur weiteren Chlorgewinnung.

Das Verfahren wird an Hand eines Beispiels erläutert werden, welches die Verarbeitung von chloridhaltigen Abwässern bezeichnet und dessen Reihenfolge in Fig. 177 graphisch dargestellt ist, wobei die gefederten Pfeile den Lauf des Materials durch den Hauptkreis des Prozesses angeben und die federlosen, punktiert gezeichneten Pfeile die Seitenprozesse bedeuten. Überall, wo Calciumchlorid in Rede kommt, kann auch Magnesiumchlorid zur Herstellung des Chlors benutzt werden; der Carbonisierungsprozess ist dann unnötig.

Es werde angenommen, der Prozess be-

ginne mit Magnesia und Manganhydrat als Ausgangsmaterial, beide aus den Rückständen einer vorhergehenden Operation erhalten, und mit den Calciumchloridabwässern des Ammoniaksoda processes (wie bei A angegeben); dann muss zunächst das Manganoxyd in Calciummanganit und die Magnesia in Magnesiumchlorid verwandelt werden. Es wird deswegen Kalk oder eine andere Basis hinzugefügt und dann Luft in der gewohnten, zur Regeneration des Weldon-Schlammes gebräuchlichen Weise eingeblasen. Hierauf wird hinreichend verdünnte Salzsäure hinzugefügt, um den Kalk und die Magnesia in Lösung zu bekommen. Die Magnesium- und Calciumchlorid enthaltende Lösung wird nach B und der Niederschlag von Mangansperoxyd (2 Mn O_2) nach dem Chlorentwickelungsapparat C gebracht. Zu der Magnesium- und Calciumchloridlösung in B wird die schwach gebrannte Magnesia zugesetzt, welche aus der Zersetzung eines Theiles des Magnesiumchlorids herröhrt; hierauf wird mittels Kohlensäure, welche einem Kalkofen entnommen sein kann, kohlensaurer Kalk niedergeschlagen, welcher nach b gebracht wird, während gleichzeitig die Magnesiumchloridmenge vergrössert wird, so dass jetzt im Ganzen 5 Mg Cl₂ vorhanden sind.

Zwei Fünftel dieses Magnesiumchlorids werden mit einer gleichen, von einer vorhergehenden Operation (aus D) herrührenden Menge in den Chlorentwickelungsapparat C geführt, um mit dem Mangansperoxyd aus A ein frisches, zur Herstellung von Chlor geeignetes Material zu bilden. Zu diesem Gemisch von Magnesiumchlorid (4 Mg Cl₂) und Mangansperoxyd (2 Mn O_2) wird ein Chlorid, z. B. Kalium- oder Calciumchlorid, zugesetzt, welches mit dem Magnesiumchlorid ein hygroskopisches Doppelsalz bildet; hierdurch wird eine vollständige Umsetzung des Mangansperoxyds in Manganchlorid bewirkt.

Der Chlorentwickler C, welcher allmählich auf 300° erhitzt werden kann, ist mit einem Condensator c verbunden, wo die mitgerissene Salzsäure verflüssigt wird und aus welchem das entwickelte Chlor als starkes unvermischt Chlor nach c' geleitet wird. Die in dem Condensator c zurückgehaltene Salzsäure kann zu den Rückständen oder theils verbrauchten Massen, welche sich in dem Chlorentwickler befinden, gegossen und zur Chlorerzeugung wieder erhitzt werden; dieses Zurückführen der mit dem Chlor entwickelten Salzsäure zu den Rückständen und das Wiedererhitzen wird so oft wiederholt, bis sich kein Chlor mehr in nennens-

werthen Mengen entwickelt. Die aus C kommenden erschöpften Rückstände werden unter hinreichendem Zusatz von Wasser in D gekocht, wobei 80 bis 90 Proc. Manganchlorid unter theilweiser Umsetzung der Magnesia in Magnesiumchlorid als Manganhydrat aus der Lösung gefällt werden. In der Lösung sind daher etwa 2 Mol. Magnesiumchlorid in der Form des erwähnten Doppelsalzes und ein kleiner Procentsatz Manganchlorid vorhanden. Diese Lösung wird von dem Niederschlag abfiltrirt und wieder nach C zu einer weiteren Menge Magnesiumchlorid gebracht, welches von einer früheren Operation aus B herröhrt.

Der rückständige Niederschlag E aus D besteht aus Magnesia und dem ursprünglich in C als Superoxyd zur Verwendung gekommenen Manganhydroxyd abzüglich der 10 bis 20 Proc., welche nicht durch das Kochen in D niedergeschlagen sind und beständig als Manganchlorid zwischen C und D kreisen. Die Magnesia und das Manganhydrat aus D werden nach A gebracht und hiermit ist der vollständige Kreisprocess geschlossen; es fängt nun unter Zusatz einer weiteren Menge der Chlormalumabgangswässer und Kalk (oder anderer Basis) ein neuer Kreisprocess mit dem Regeneriren an, was den Zweck hat, eine frische Menge Mangansperoxyd auf nassem Wege in der üblichen Weise durch Blasen zu bilden. Die zurückbleibenden drei Fünftel des Magnesiumchlorids aus B werden nach B' gebracht, wo sie mit Dampf oder fein zertheiltem Wasser zusammengebracht und durch Hitze zersetzt werden. Die hierbei entstehende schwache Salzsäure wird nach A gebracht, um den Kalk und die Magnesia von dem regenerirten und damit verbundenen Mangansperoxyd abzuscheiden, während die dabei entstehende schwach gebrannte Magnesia nach B zurückgeschafft wird, um unter Vermittelung des Kohlensäureprocesses, wie oben erwähnt, den Gehalt an Magnesiumchlorid zu erhöhen, so dass die 3 Mol. Magnesia in dem Nebenkreise immer nur von B nach B' (als Chlorid) und von da wieder nach B (als Oxyd) zu wandern haben.

Nach jedem Kreisprocess wird eine frische Menge Calciumchlorid bei A in den Process gebracht, und nahezu sämmtliches Chlor dieses Calciumchlorids wird nach vorübergehender Bindung an Magnesia als solches in c' gewonnen, während diese Menge Magnesia beständig im Hauptkreise circulirt. In Formeln ausgedrückt, erhält man also folgende Processe:

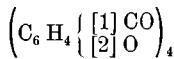
I.	2 Mg O (aus V) 2 Mn O (aus V) Ca(OH) ₂ 2 Ca Cl ₂ O ₂	2 Mg O Ca(OH) ₂ , 2 Mn O ₂ ; 2 Ca Cl ₂
II.	2 Mg O Ca(OH) ₂ , 2 Mn O ₂ 2 Ca Cl ₂ 6 H Cl (aus VI)	2 Mg Cl ₂ 3 Ca Cl ₂ ; 2 Mn O ₂ ; 4 H ₂ O
III.	2 Mg Cl ₂ 3 Ca Cl ₂ 3 Mg O (aus VI) 3 CO ₂	2 Mg Cl ₂ 3 Mg Cl ₂ ; 3 Ca C O ₃
IV.	2 Mg Cl ₂ 2 Mg Cl ₂ (aus V) 2 Mn O ₂ (aus II) x Ca Cl ₂ (aus V) 4 H ₂ O	2 Cl ₂ 4 Mg(OH) ₂ ; 2 Mn Cl ₂ x Ca Cl ₂ .
V.	4 Mg(OH) ₂ 2 Mn Cl ₂ x Ca Cl ₂	2 Mg Cl ₂ 2 Mg O 2 Mn O; x Ca Cl ₂ 4 H ₂ O
VI.	3 Mg Cl ₂ (aus IV) 3 H ₂ O	3 Mg O 6 H Cl.

Organische Verbindungen.

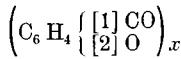
Monochloraceton erhält man nach P. Fritsch (D.R.P. No. 69 039) durch Zusatz von salzsäurebindenden Mitteln bei der Chlorirung.

Die Herstellung von Paraisobutylxylolsulfosäure von der Zusammensetzung C₁₂H₁₇SO₃ geschieht nach F. Valentinier (D.R.P. No. 69 072) aus Isobutylalkohol, Metaxylol, Schwefelsäure und Fällung derselben durch Chlornatrium.

Die Herstellung eines Gemenges des bei 260 bis 261° schmelzenden Salicylids:



und des bei 322 bis 325° schmelzenden Polysalicylids:

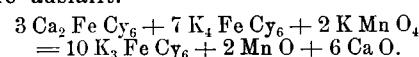


geschieht nach Angabe der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D.R.P. No. 68 960) durch Erhitzen von Salicylsäure mit Phosphoroxychlorid in einem indifferenten Lösungsmittel. Die Trennung des Gemisches in die beiden genannten Bestandtheile erfolgt mittels Chloroform.

Zur Darstellung von p-Äthoxymonoacetylaminochinolin soll man nach Dahl & Cp. (D.R.P. No. 69 035) an Stelle des im Hauptpatent (60 308) angewendeten o-Äthoxychinolins das p-Äthoxychinolin entweder als solches oder in Form des schwefelsauren bez. salpetersauren Salzes mit starker Sal-

petersäure oder mit Salpeterschwefelsäure in das p-Äthoxynitrochinolin überführen, diesen Nitrokörper mit Zinn bez. Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Eisen und Salzsäure oder anderen Reductionsmitteln zu der entsprechenden Amidoverbindung reduciren und dieses Amidoproduct entweder für sich mit Eisessig oder mit Eisessig und Essigsäureanhydrid oder in Form des salzsäuren bez. Zinndoppel-salzes mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und essigaurem Natrium acetyliren.

Ferricyansalze der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler (D.R.P. No. 69014). Bekanntlich werden die Ferricyanalkalisalze, wie rothes Blutlaugensalz, durch Oxydation der entsprechenden Ferrocyanalsalze gewonnen. Hierbei hat sich der Missstand herausgestellt, dass man das Ferrisalz zunächst in unreiner, fester oder gelöster Form erhält, da entweder das Oxydationsmittel mit in Lösung gelangt, wie bei Chlor oder Brom, oder sich, wie bei Anwendung des elektrischen Stromes, Ätzalkali bildet, welches selbstverständlich ebenfalls in Lösung bleibt. Um diesem Missstande abzuheilen, soll man die Oxydation in Gegenwart eines Erdalkalisalzes vollziehen und dadurch den oxydirenden Sauerstoff an Erdalkalimetall binden. Bei Durchführung der Oxydation mit dem elektrischen Strom, sowie mit Permanganat oder einem anderen Oxydationsmittel, welches an sich keine löslichen Verbindungen zurücklässt, erhält man sofort das Ferrisalz in reiner Lösung, wenn man nur die geringe Menge des etwa in Lösung gelangenden Ätzerdalkalis durch Kohlensäure, gegebenenfalls durch Schwefelsäure ausfällt.



Das Manganoxydul und die grösse Menge des Ätzkalkes bleiben ungelöst zurück und die beim Filtriren mit übergehende geringe Menge gelösten Ätzkalkes wird leicht durch Kohlensäure ausgeschieden. Selbstverständlich kann an Stelle des einfachen Erdalkalisalzes des Ferrocyan ein Erdalkali-Alkali-Doppelsalz desselben genommen werden. Auch bei Verwendung von Chlor als Oxydationsmittel verläuft in Gegenwart eines Erdalkalisalzes die Oxydation glatter mit besserer Ausbeute, wenn auch in diesem Falle anders wie bei Oxydationsmitteln, die an sich keine löslichen Verunreinigungen zurücklassen, reine Laugen nicht erzielt werden.

Das Verfahren zur Darstellung von Amidophenoläthern der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No.

69 006) besteht darin, dass man die Benzylidenverbindungen der Amidophenole nach bekannten Methoden in die entsprechenden Äther überführt und diese durch Behandeln mit verdünnten Säuren in Benzaldehyd und Amidophenoläther spaltet.

Homologe des Isochinolins erhalten dieselben Farbwerke (D.R.P. No. 69 138) dadurch, dass sie o-Cyanbenzylcyanid mit dem Anhydrid (bez. Chlorid) einer organischen Säure und durch darauf folgende Behandlung mit Alkali (bez. Ammoniak) in Cyanalkylisocarbostyryle überführen, letztere mit Säuren kochen und die so gewonnenen Alkylisocarbostyryle reduciren.

Fettindustrie, Leder u. dgl.

Zur Gewinnung von Olein und Stearin aus Talg verwenden J. Soler y Vila und E.J.B. Benoit (D.R.P. No. 67531) drei Bottiche ABC (Fig. 178 bis 180). Die beiden ersten Bottiche A und B sind in Holz ausgeführt und inwendig mit einem Bleibelag ausgekleidet. Mittels der Muffen m und n sind an die Dampfleitung die Schlangenrohre ab auswechselbar angehängt, welche sich auf dem Boden der Bottiche zu Spiralen winden und den Behältern die zur Erhaltung einer constanten Temperatur nötige Wärme mittels Wasserdampfes zuführen; das Condensationswasser tritt durch die Öffnungen o aus den Rohren ab und kann durch die Hähne kk¹ abgelassen werden. Mit Hilfe der Hähne kk¹ und der kurzen Rohrleitungen qq¹ ist man im Stande, den Inhalt des Bottichs A nach B und von dort nach C zu leiten. Der dritte Bottich C (Ruhebottich) ist in einer warmen Kammer G aufgestellt, welche auf einer Temperatur von etwa 30° erhalten wird. Dieser Bottich besitzt einen gewölbten, mit kegelförmigen Löchern c versehenen Boden. Durch mit conischen Enden versehene Holzstäbe d können die Ausflussoffnungen c nach Bedarf geregelt oder ganz verschlossen werden; dies wird durch die in dem Bügel i gelagerte Stellschraube h bewirkt, welche in eine Kupferschraube l eingeschraubt ist.

Man füllt den Bottich A mit Talg und erwärmt so lange, bis derselbe flüssig geworden ist. Hierauf fügt man zur Klärung des Tales 1 bis 3 Proc. Braunstein hinzu und lässt das Ganze $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde sieden. Nachdem das Gemisch noch 4 bis 5 Stunden bei gleichbleibender Temperatur ruhig gestanden hat, wird es in den Bottich B übergeleitet, wobei alle Fremdkörper auf dem Boden des Bottichs A bleiben. Im Bottich B

lässt man das Gemisch wiederum etwa $\frac{1}{2}$ Stunde sieden und fügt dann 2 bis 5 Proc. reinen Weinstein mit etwas Wasser hinzu; hierauf lässt man das Ganze 3 bis 4 Stunden stehen. Während der letzten Operation vollzieht sich die Scheidung des Oleins vom Talg; gegen Ende derselben leitet man die Flüssigkeit in den Bottich C über und lässt sie während 4 bis 6 Tagen abkühlen. Die Erwärmung des Raumes G und des Bot-

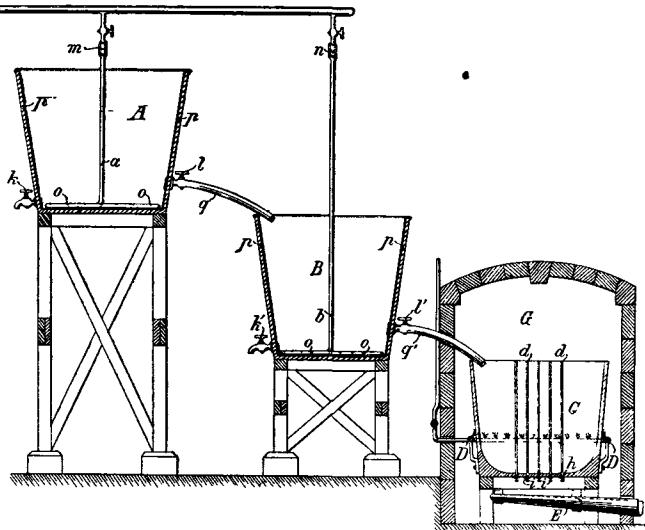


Fig. 178.

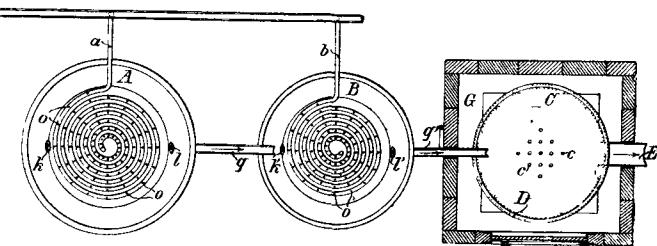


Fig. 179.

tichs C erfolgt durch die den letzteren umgebende Gasheizung D. Man erwärmt mit dieser den Bottich C auf 30°. Bei dieser Temperatur wird das Olein flüssig, während das Stearin erst bei 60° schmilzt. Das abgeschiedene Olein fliesst durch die Öffnungen c aus und fliesst in den Behälter E nieder; das Stearin bleibt im Bottich zurück, von wo es in festem Zustande entnommen wird.

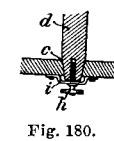


Fig. 180.

Zur Herstellung von Harzölfirniß löst man nach E. Pietzcker (D.R.P. No. 67 336) in Harzöl 3 bis 5 Proc. sog. harzsaurer oder leinölsaures Mangan oder Blei. Darauf vermengt man das so behandelte Harzöl mittels eines Rührwerkes bei einer Temperatur von 50° mit einer starken Lösung eines chlorsauren, chlorigsauren oder unter-

chlorigsauren Alkali- oder Erdalkalisalzes bez. mit einer Lösung der betreffenden Chlorwasserstoffsalze. Sodann lässt man bei gleicher Temperatur abstehen, bis Öl und Lösung sich getrennt haben und das Öl klar geworden ist.

Schmierölprüfung. Harzöle lösen sich nach E. Wiederholzl (J. pr. Ch. 47 S. 394) in 0,5 Vol. Aceton (95 bis 96 proc., wasserfrei). Dagegen bedarf zur klaren Lösung

Brenn-Petrol. von 0,830 spec. Gew. bei + 15° auf 1 Vol. 4 Vol. Aceton,

Russ. Spindelöl von 0,898 spec. Gew. bei + 15° auf 1 Vol. 40 bis 41 Vol. Aceton,

Oleonaphta von 0,908 spec. Gew. bei + 15° auf 1 Vol. 70 bis 71 Vol. Aceton.

Es genügt, wenn man zu den Untersuchungen auf 2 cc Öl 20 cc Aceton verwendet. Man erhält alsdann im Mischcyliner gut übereinstimmende Resultate, welche zu einer Vergleichung völlig ausreichen. Zur Orientirung mögen folgende Angaben dienen. Von:

	spec. Gew.	verbleiben bei + 15° ungelöst
1. Russ. Cylinderöl (Nobel)	von 0,913	1,7 8 cc
2. Russ., sog. Destillat (Nobel)	- 0,910	1,5 -
3. Mineralöl No. 1 (Schibaeff)	- 0,908	1,5 -
4. Caucasine I (Nobel)	- 0,908	1,5 -
5. Oleonaphta A. A. (W. Schlie- mann)	- 0,905 7	1,5 -
6. Bakunit (Deneys u. Co.)	- 0,905 9	1,5 -
7. Russ. Spindelöl (Nobel)	- 0,898	1,3 -
8. Pale Machinery Oil (Thompson u. Bedford)	- 0,905 10	1,1 -
9. Extra Spindelöl (Thompson u. Bedford)	- 0,885	0,8 -

Die amerikanischen Cylinderöle bleiben meist fast völlig ungelöst, wie z. B. Valvoline A. A. Cylinder von Leonard und Ellis, Steam-ref extra Cylinder und B. u. T. xxx Valve von Thompson u. Bedford. Es tritt nur eine leichte gelbliche oder bläuliche Färbung des Acetons ein.

Die Gewinnung von Wollfett aus den Abwässern der Wollwäschereien geschieht nach R. B. Griffin (D.R.P. No. 66754) dadurch, dass man diese durch Ein dampfen concentrirt, den Rückstand mit einem säurehaltigen, aufsaugend wirkenden Stoff (vorzugsweise saurem phosphorsauren Kalk) vermischt, dann das Gemenge erhitzt, um das Wasser zu entfernen, und endlich das Wollfett durch Pressen oder auf andere Weise von den festen Stoffen trennt, wobei die Rückstände als Düngemittel Verwendung finden können.

Flüssige Bronze. Nach J. Perl (D.R.P. No. 68356) werden 10 Th. Pyroxylin in 90 Th. Acetessigester gelöst. Mit der

Lösung werden 25 Th. Bronzepulver in einer Reibschale oder auf der Farbenreibmaschine gleichmässig verrieben. Anstatt des Acetessigesters kann man andere neutrale und wasserfreie, Pyroxylin lösende Stoffe wählen, z. B. Benzoësäure-, Oxalsäure-, Bernstein-säremethyl- oder äthylester, Essigäther, Amylacetat, Kampher und Gemische der selben.

Untersuchung verschiedener Blössen. Nach v. Schröder und J. Pässler (Dingl. 287 Hft. 11, Sonderabdr.) enthalten die nassen Blössen 68 bis 89 Proc. Wasser. Der Stickstoffgehalt der wasser-, asche- und fettfreien Blössensubstanz ist bei ein und demselben Thiere an den verschiedensten Stellen und bei Individuen derselben Thierart als constant zu betrachten. Es haben sogar mehrere Thierarten den gleichen Stickstoffgehalt. Die untersuchten Blössen lassen sich hinsichtlich ihres Stickstoffgehaltes in drei Gruppen theilen:

1. Blössen von Rind, Kips, Ross, Schwein, Kameel mit durchschnittlich 17,80 Proc. Stickstoff.
2. Blössen von der Ziege, vom Hirsch und Reh mit durchschnittlich 17,40 Proc. Stickstoff.
3. Blössen vom Schaf, Hund und von der Katze mit durchschnittlich 17,10 Proc. Stickstoff.

Wenn man weiss, von welchem Thiere ein Leder abstammt, was ja innerhalb dieser drei Gruppen bei den gerberisch wichtigen Blössen leicht zu entscheiden ist, so wird man demnach im Stande sein, aus dem Stickstoffgehalt der wasser-, asche- und fettfreien Ledersubstanz berechnen zu können, wie viel das Leder Blössentrockensubstanz und gerbende Stoffe enthält; man kann also auf diese Weise genau den Durchgerbunggrad eines Leders ermitteln.

Elementaranalyse verschiedener Blössen und von Gelatine ergaben (aschenfrei):

	C	H
Geschwitzte Rindsblösse (linker Croupon)	50,51	6,43 17,88
Gekälkte Rindsblösse (Croupon)	50,33	6,49 17,84
Kalbsblösse (I)	50,21	6,46 17,78
Rossblösse (Kern)	50,20	6,44 17,93
Kameelblösse	50,02	6,43 17,67
Schweineblösse	49,90	6,31 17,84
Rhinozerosblösse:		
a) Narbenseite	49,89	6,34 18,22
b) Fleischseite	50,39	6,40 17,93
Ganze Blösse	50,29	6,39 17,98
Ziegenblösse	50,31	6,35 17,48
Hirschblösse	50,34	6,38 17,42
Rehblösse	50,14	6,37 17,38
Schafblösse (Kern)	50,19	6,49 17,05
Katzenblösse	51,10	6,51 17,05
Hundeblösse	50,26	6,45 16,97
Gelatine	49,91	6,35 17,72

Der Schwefelgehalt beträgt nur 0,2 Proc. Es zeigt sich also, dass die verschiedenen Blössen hinsichtlich der procentischen Zusammensetzung im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte fast gar keine Unterschiede aufweisen und dass nur im Stickstoffgehalte — demnach aber auch im Sauerstoffgehalte, da dieser indirect aus der Differenz ermittelt wird — Unterschiede vorhanden sind. Wir können die Blössen wieder in dieselben Gruppen theilen, wie dies bereits geschehen ist, nur würde die dritte Gruppe eine weitere Spaltung erfahren, da die Katzenblösse einen abweichenden Kohlenstoffgehalt hat. In Folgendem ist die durchschnittliche elementare Zusammensetzung, einschliesslich des Sauerstoffs, für die einzelnen Gruppen berechnet worden, woraus wiederum die grosse Übereinstimmung im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte ersichtlich ist:

	C	H	N	O
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
1. Gruppe: Geschwitzte und gekählte Rindsblösse, Kalbsblösse, Rossblösse, Kameelblösse, Schweineblösse, Rhinocerosblösse.	50,21	6,42	17,84	25,53
2. Gruppe: Ziegenblösse, Hirschblösse, Rehblösse.	50,26	6,37	17,43	25,94
3. Gruppe: Schafblösse, Hundeblösse.	50,23	6,47	17,01	26,29
4. Gruppe: Katzenblösse.	51,10	6,51	17,05	25,34

Zum Schnellgerben will A. Fölsing (D.R.P. No. 66 762) Elektricität durch den Gerbbottich leiten.

Zum Beizen von Glacéleder werden nach H. Müller (D.R.P. No. 66 998) die Felle vor dem Färben statt wie bisher mit Urin, mit sehr stark verdünnter alkalischer Abfalllauge aus Melasse-Entzuckerungsanstalten oder Melasse-Brennereien überbürstet, wodurch sie grössere Glätte und stärkeren Glanz als durch Urin erhalten.

Dünger, Abfall.

Phosphor im Moorboden. Nach M. Schmöger (Ber. deutsch. G. 1893 S. 386) erhält man durch Ausziehen der Moorasche mit kalter Salzsäure die gesamte Phosphorsäure, aus dem unveraschten Moorbody aber nur etwa die Hälfte; der übrige Phosphor ist wahrscheinlich in Nucleinen zugegen.

Gewinnung von löslichem Kaliummetaphosphat und von Orthophosphat nach Salzbergwerk Neu-Stassfurt (D.R.P. No. 66 976). Das aus Kaliumcarbonat, Chlorkalium oder auf andere Weise dargestellte unlösliche Kaliummetaphosphat, das auch mit Thonerdephosphat gemischt sein kann, bringt man bei Glühhitze zum Schmelzen und lässt die Schmelze derart rasch erstarren, dass ein Übergang in den krystallinischen Zustand vermieden wird. Es empfiehlt sich, vor oder während der Schmelzoperation etwas Potasche, Soda oder Chlorkalium zuzusetzen, so dass nach derselben ein Gemisch von löslichen Kaliumsalzen der Meta- und Pyrophosphorsäure vorhanden ist.

Dieses wasserlösliche Kaliummeta- und -pyrophosphatgemisch wird dadurch in die entsprechenden Orthophosphate übergeführt, dass man seine concentrirte wässerige Lösung mit gespanntem Wasserdampf behandelt. Aus dem Gemisch erhält man Monokaliumorthophosphat, wenn man es mit so viel Phosphorsäure in wässriger Lösung erhitzt, dass auf 1 Mol. Kali 1 Mol. Phosphorsäure vorhanden ist.

Das Verfahren von Lagrange zur Abwasserreinigung für Zuckerfabriken (Rev. chim. ind. 1893 S. 23) besteht darin, zuerst durch phosphorsauren Kalk (1 k auf 1 cbm) die organischen Substanzen zu coagulieren und dann durch Zusatz von Kalk basischen phosphorsauren Kalk niederzuschlagen, welcher die Unreinigkeiten mitreißen soll. Die Fällung enthält etwa 22 Proc. Phosphorsäure und soll für 1,20 M. verkäuflich sein.

M.

Bestimmung des Stickstoffes nach der Sulfatmethode. Nach O. Böttcher (das. S. 110) ist zur Bestimmung des Stickstoffes in salpeterfreien Gemischen nach dem Verfahren von Kjeldahl-Wilfarth der Zusatz von Quecksilber dem von Kupfersulfat wesentlich vorzuziehen. Bei der Destillation genügt es dann, auf 1 g verwendetes Quecksilber etwa 1,5 g Zinkstaub zuzusetzen, um das gebildete Ammoniak vollständig abdestilliren zu können; Schwefelkalium wird dadurch entbehrlich.

Abwasserreinigung. L. Mitgau (V. öff. Ges. 1893 S. 161) beschreibt die Anlage der Rieselfelder für die Stadt Braunschweig. Die Reinigung des Abwassers nach Röckner-Rothe ist für Braunschweig ungeeignet.

Verschiedenes.

Weinstatistik Deutschlands, nach Angaben des stat. Amtes:

Jahr	Deutsches Reich		Deutsches Zollgebiet (hk netto)					
	Erntefläche ha	Erntemenge ha	Einfuhr			Ausfuhr		
			Wein und Most in Fässern	Schaumwein	Anderer Wein in Flaschen	Wein und Most in Fässern	Schaumwein	Anderer Wein in Flaschen
1890	120 300	2 974 593	708 022	21 330	7 780	125 451	15 820	52 450
1889	120 935	2 021 569	717 761	19 682	8 083	94 287	15 235	47 338
1888	120 588	2 859 998	650 555	15 602	7 579	119 739	15 740	43 386
1887	120 210	2 392 042	555 495	16 109	7 075	112 409	15 750	46 955
1886	120 301	1 503 072	535 220	15 917	7 419	201 275	13 400	45 111
1885	120 485	3 727 366	540 973	25 829	7 362	144 779	13 753	44 251
1884	119 974	2 973 916	537 368	38 439	8 462	106 784	13 812	50 287
1883	120 037	2 809 481	522 036	30 886	8 585	124 629	14 112	48 780
1882	118 675	1 596 854	509 513	30 401	8 338	104 571	13 762	48 406
1881	118 609	2 673 515	447 411	29 525	8 501	107 107	13 890	51 083
1880	115 640	523 560	437 574	26 410	10 156	97 699	14 908	53 233
1879	119 197	986 171	969 653	93 642		82 000		54 000
1878	118 964	3 061 201	499 953	63 995		81 000		51 000

Patentanmeldungen.

Klasse:

(R. A. 18. Mai 1893.)

22. C. 4304. Darstellung von p-Aminodiphenolsulfosäuren aus p-Nitrosophenol. (Zus z P. No. 65 236) J. R. Geigy & Co. in Basel. 11. Oct. 1892.
 — T. 3602. Herstellung einer haltbaren Leimgallerte für Anstrichfarben. — E. Tessen in Rostock 1. M. 11. Nov. 1892.
 — T. 3647. Herstellung gnatjakhartzähiger Polituren. — P. Theil in Kopenick. 11 Januar 1893.
 24. F. 6594. Gewinnung von Koks aus Verbrennungsrückständen. — L. Fuhrmann in Dortmund. 20. Februar 1893.
 26. F. 6677. Ofen-Anlage zum Erhitzen der Fixir- bez. Carburirretorten bei der Herstellung von Wasser-Ölgas. — H. Fourness in Manchester. 15 Nov. 1892.
 28. F. 6124. Gerbung unter Anwendung von Kohlensäure und elektrischem Strom. — E. J. Finot in Paris. 28. Juni 1892.
 53. K. 10397. Kaffeesurrogate aus Getreide und Malz. (Zus. z. P. No. 65 300) — Franz Kathreiner's Nachf. in München. 28. Januar 1893.
 — N. 2846. Apparat zur Gewinnung von destilliertem und von sterilisiertem Wasser. — J. Nagel in Chemnitz. 9. März 1893.
 75. S. 7100. Gewinnung des Ammoniaks und anderer flüchtiger, stickstoffhaltiger Basen aus Abwassern und dergl. — H. W. Seifert in Halle a S. 2. Februar 1893.

(R. A. 23. Mai 1893.)

12. H. 12848. Abscheidung von Thonerde und Eisen aus den damit verunreinigten weinsauren Längen. — Halenke und Moslinger in Speyer a. Rh. 9 Nov. 1892.
 22. F. 5495. Darstellung beizenfarbender Farbstoffe aus Anthradichinonen und Phenolen. (Zus. z. P.-Ann. F. 5346) — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. 2. Juli 1891.
 — L. 7707. Darstellung blauer basischer Farbstoffe aus Dimethyl amido-p-kresol (Zus z P.-Ann. L. 7312) — A. Leonhardt & Co. in Mülheim i H. 10. Nov. 1892.
 32. F. 6666. Herstellung von Kathedral-Glas. — A. Frey-stadt in Hannover. 17. März 1893.
 — L. 7716. Herstellung von Titangläsern. — G. Leuchs und K. Leuchs in Nürnberg. 14 Nov. 1892.
 53. K. 10341. Behandlung von Kaffebohnen mit einem Extract aus Kaffee- oder Cacaoschalen während des Rosten. — Franz Kathreiners Nachf. in München. 7. Jan. 1893.

(R. A. 25. Mai 1893.)

10. H. 12553. Herstellung von Briquetts aus Sägespänen. — W. Heimsoth in Hannover. 4 August 1892.
 12. F. 6437. Gewinnung von Kohlensäure durch Glühen

natürlicher Carbonate. — A. van Berkell und R. Flüss in Berlin. 12. Dec. 1892.

12. J. 2759. Filtervorrichtung. — H. J. E. Jensen und E. F. G. Busch in Hamburg. 22. März 1892.
 — K. 10109. Reinigen von Filterplatten. — H. Kanberg in Hamburg. 4. Oct. 1892.
 48. D. 5674. Überziehen von Aluminium mit Metallüberzügen. — M. Dennstedt in Berlin N W. 22. März 1893.

(R. A. 29. Mai 1893.)

12. B. 14047. Darstellung von p-Brom-m-oxybenzoësäure. — H. Baum in Frankfurt a. M. 6 Dec. 1892.
 — F. 6428. Darstellung von Amidoantipyrin und Acetamidoantipyrin — Farbwerke vorm Meister Lucius & Büning in Hochst a M. 9. Dec. 1892.
 — H. 12949. Auslaugeverfahren. (Zus. z. Pat. No. 68 998) — C. Heckmann in Berlin. 10 Dec. 1892.
 — H. 13 233. Verfahren zur Reinigung von Saccharin. — F. von Heyden Nachf. in Radebeul. 3. März 1893.
 18. W. 8969. Bestimmung einer zweckmässigen Nachblasezeit beim Enthosphoren des Eisens nach Patent No. 12700. — H. Wild in Peine. 25 Febi 1893.
 22. B. 14155. Darstellung einer α_1 -Amido- α_3 -naphtol β_4 -sulfosäure — Badische Anilin- & Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. 2. Januar 1893.
 — F. 4608. Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphthalin- α mono-sulfosäure. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. 24. Juni 1890.
 — F. 6113. Darstellung von Farbstoffen aus der Klasse der Alizarincyanine (Zus z. P. No. 62018). — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. 18. Juni 1892.
 — F. 6316. Darstellung beizenfarbender Nitrosoresorcin-azofarbstoffe, welche sich von Amidocabosäuren ableiten. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. 22. October 1892.
 48. H. 13 376. Elektrolytische Herstellung gelochter Metall-Hohleyhänder. — C. G. Hanbold jr in Chemnitz 14. April 1893.
 — S. 6455. Herstellung von Metalldrähten oder Metallband auf elektrolytischem Wege. — R. D. Sanders in Eastbourne. 15. Febr. 1892.
 75. S. 7217. Verdampf- und Concentrationsapparat insbesondere zur Concentration von Schwefelsäure. (Zus z. P. No. 67 863) — G. Siebert in Hanau a. M. 10 April 1893.
 85. D. 4716. Reinigen und Klären von Wasser. — A. Dervaux in Brussel. 18. April 1891.
 — D. 5128. Reinigen und Klären von Abwässern. — Durand et Cie. in Paris 3. März 1893.
 — F. 5855. Wasserreiniger. — Ch. Flori in Boulogne. 6 Februar 1892.
 89. H. 12 796. Vacuumkochapparat. — Hallesche Maschinenfabrik und Eisengiesserei in Halle a S. 21 Oct. 1892.