

säure oder mit einem der Entwickler gelingt.

Ich komme nunmehr zu der letzten Abtheilung der hierher gehörigen Farben, den Ingrainfarben des Primulins und ähnlichen Farbstoffen. Gemeinsam ist allen diesen Farbstoffen der Thiazolring als Chromophor und die Amidogruppe als Auxochrom. Diese schwefelhaltigen Basen entstehen durch kürzeres oder längeres Schmelzen von p-Toluidin oder seiner Homologen mit Schwefel bei Gegenwart oder Abwesenheit von Schwefelwasserstoff bindenden Mitteln.

Vor Allem gehören hierher das Primulin und das Chromin. Diese Farbstoffe haben die Eigenthümlichkeit, die Pflanzenfaser direct schwach gelb anzufärben und sich dann nach dem Diazotirverfahren entwickeln zu lassen. Die Mannigfaltigkeit der auf diese Weise zu erzielenden Farbtöne ist hier bemerkenswerth; so gibt das Primulin nach dem Diazotiren mit Phenol Gelb, mit Resorcin Orange, mit  $\beta$ -Naphtol Roth, mit  $\alpha$ -Naphtol Rubinroth, mit  $\beta$ -Naphtolsulfosäure S Scharlach, mit R-Salz Granatroth, mit Äthyl- $\beta$ -Naphtylamin Bordeauxroth, mit Amidoazobenzol Purpurroth, mit  $\alpha$ -Naphtylamin und Phenylendiamin Braun. Die so erzielten Farben sind billig, meist sehr widerstandsfähig gegen Alkalien, Säuren und Schweiss, aber nicht immer genügend lichtecht. Auch für Seide finden diese Farbstoffe Anwendung.

Wenn die vorstehende Skizze versucht hat, ein Bild zu geben von der grossen Zahl jener Farben, welche durch Erzeugung oder Umwandlung von Azofarbstoffen auf der Faser hervorgerufen werden, so darf dieser Versuch gerechtfertigt erscheinen durch die Wichtigkeit, welche diese Klasse von Farben sich für die verschiedenen Zweige der Färberei, besonders der Baumwollfärberei, erungen hat. Das beste Zeugniss für die hohe Bedeutung der Fibrazo-, Diazotir- und Ingrain-Farben legt der Eifer ab, mit welchem die Farbenfabriken sich bemühen, stets neue derartige Producte an den Markt zu bringen oder die einschlägigen Verfahren zu verbessern und zu vereinfachen.

### Elektrochemie.

Natriumpersulfat durch Elektrolyse. Nach R. Löwenherz (D.R.P. No. 81404) wird schwefelsaures Natron als Lösung in eine poröse Zelle, z. B. Thonzelle, eingebbracht, welche in einem mit Schwefel-

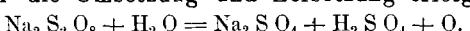
säure gefüllten Behälter steht. Der negative Pol der Leitung befindet sich in der Schwefelsäure, der positive Pol in der Lösung des schwefelsauren Salzes. Wird nun ein geeigneter elektrischer Strom hindurchgeführt, so bildet sich das überschwefelsaure Salz. Es kann das schwefelsaure bez. saure schwefelsaure Salz noch mit Schwefelsäure versetzt werden, doch ist dies deshalb nicht nothwendig, weil die Schwefelsäure aus dem die Thonzelle umgebenden Behälter durch die Wandung des letzteren diffundirt. Von Zeit zu Zeit wird zur Neutralisirung der in der Thonzelle nach Bildung des überschwefelsauren Salzes befindlichen Lösung kohlensaures Natron, und zwar in festem Zustande zugesetzt.

Für die Darstellung des Natriumpersulfats ist die erste Hauptbedingung die Bereitung einer für die Elektrolyse geeigneten Flüssigkeit, die schon an Natriumpersulfat gesättigt sein muss, so dass sich das bei der Elektrolyse neu bildende Natriumpersulfat abscheidet.

Die Stromverhältnisse sind etwa derart, dass 15 Volts und 3 Amp. auf 1 qc der positiven Elektrodenfläche angewendet werden. Bestimmte Grenzen sind indessen hierfür nicht gezogen. Es wurden z. B. auch mit 6 Amp. auf 1 qc noch gute Resultate erzielt. Ein poröser Thoncyylinder wird in ein Gefäss von gleicher Höhe und etwa dreifachem Inhalt gestellt. Der äussere Raum wird mit einer Schwefelsäure angefüllt, die ungefähr 1 Vol. Schwefelsäure auf 1 Vol. Wasser enthält; zu derselben wird zweckmässig von Zeit zu Zeit neue Säure gegossen bez. die ganze Säure erneuert. Die negative Elektrode wird durch das äussere Gefäss selbst gebildet, welches von aussen her gekühlt wird. In der Thonzelle befindet sich die positive Elektrode, die zweckmässig aus einem Platindraht oder einem kleinen Platinblech besteht. Der Inhalt der Thonzelle wird ebenfalls durch Rohre gekühlt, die von kaltem Wasser durchströmt sind. In die Thonzelle wird eine gesättigte Lösung von saurem schwefelsaurem Natron bez. schwefelsaurem Natron und etwas Schwefelsäure gegossen und dann der Strom geschlossen. Von Zeit zu Zeit wird mit festem kohlensauren Natron neutralisiert. Man kann so die Elektrolyse 12 Stunden und länger ohne Unterbrechung gehen lassen. Ist der untere Theil der Thonzelle von abgeschiedenem Natriumpersulfat angefüllt, so filtrirt man es ab bez. giesst die überstehende Flüssigkeit in eine andere Zelle. Man verwendet diese Flüssigkeit sofort für die Fortsetzung der Elektrolyse. Die Aus-

beute hängt ausser von dem Strom natürlich auch von der Temperatur ab. Es ist deshalb zweckmässig, wenn gekühlt wird, ohne dass es nöthig wäre, eine bestimmte Temperatur innezuhalten.

Das Natriumpersulfat hat die Eigenschaft, bei oxydationsfähigen Körpern die Oxydation einzuleiten, und ist insbesondere deshalb für diese Oxydationsprocesse von grossem Vortheil, weil das dabei entstehende Natriumsulfat keine schädlichen Einflüsse auf die zu oxydirende Masse ausübt und weil man durch entsprechenden Zusatz von Substanzen, wie Natriumcarbonat und Natriumacetat, die bei der Oxydation freiwerdende Schwefelsäure binden kann. Wegen der erwähnten Eigenschaften kann das Natriumpersulfat mit Vortheil für Bleicherei jeder Art, z. B. auch Zuckerbleichung, für Titrirzwecke und speciell für medicinische Zwecke sowie als Antisepticum verwendet werden. Zur Erläuterung dieser Wirkung sei die Formel angeführt, nach der die Umsetzung und Zersetzung erfolgt:



Elektrolytische Gewinnung von Zink aus seinen Salzlösungen war nach O. Lindemann (D.R.P. No. 81640) bislang mit Schwierigkeiten verbunden, und man erhielt in der Regel nur zu Anfang der Versuche eine feste, zusammenhängende, aber äusserst dünne Metallschicht an der Elektrode, während die späteren Niederschläge meist locker und dunkel gefärbt waren, oder bei grosser Stromdichte auch wohl blebaumähnliche, dendritische Auswüchse bildeten, in welcher Form das Metall für technische Zwecke keine Verwendung finden konnte.

Eine concentrirte, wässrige Zinkvitriolösung von 37 bis 38° Bé., entsprechend 50 Proc.  $\text{ZnSO}_4 + 7 \text{aq.}$ , welche keine durch metallisches Zink fällbaren Metalle enthalten darf bez. von diesen zuvor befreit werden muss, wird in einem mit Blei ausgekleideten Holzgefäß, das später auch als Zersetzungszelle dienen kann, zunächst mit Schwefelwasserstoff gründlich gesättigt, wodurch ein beträchtlicher weisser Niederschlag von Schwefelzink entsteht, welcher sich nach einiger Zeit zu Boden setzt. Sobald das Volumen dieses Niederschlaages sich nicht mehr merklich verändert und etwa  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{3}$  vom Rauminhalt des Behälters einnimmt, hebt man die über demselben befindliche saure Lauge ab und neutralisiert sie später auf bekannte Weise mit zinkoxydhaltigen Nebenproducten aus dem Schmelzhüttenprocess, wie zinkische Ofen-

ansätze (Ofengalmei) oder Flugstaub. Hierbei ist nicht ausser Acht zu lassen, dass schädliche Bestandtheile von der Lauge aufgenommen werden können, welche vor dem Gebrauch durch Zink wieder zu entfernen sind; denn von der Reinheit der Zinksulfatlauge ist auch die Reinheit des elektrolytischen Productes abhängig. Geringe Mengen von Eisen-, Mangan-, Nickel- und Kobaltvitriol wirken jedoch bei der Elektrolyse nicht nachtheilig und sind ohne Einfluss auf die Qualität des Zinks.

Auf den Schwefelzinkniederschlag in der Zelle bringt man nun neutrale Zinkvitriolösung von obiger Concentration, welche immer in genügender Menge vorhanden sein muss, und vertheilt den Niederschlag durch Umrühren gleichmässig in der Flüssigkeit. Alsdann hängt man in das so vorbereitete Bad die aus gewalztem Raffinatblei zugeschnittenen Elektroden. Dieselben sind mit schmalen, bandförmigen Bleistreifen versehen, um sie mit der Stromleitung in Contact bringen zu können. Die Anoden sind aus stärkerem, etwa 4 mm dickem Blei hergestellt und mit dem positiven Pol der Dynamomaschine leitend verbunden; ihre Entfernung von einander beträgt 10 cm. In den Zwischenräumen, möglichst gleich weit von jeder Anode entfernt, hängen die aus schwächerem Blei hergestellten, mit dem negativen Pol der Maschine in Contact gebrachten Kathoden, deren Ränder vor dem Einhängen zweckmässig mit Asphaltlack bestrichen sind, um den Zinkniederschlag, nachdem derselbe eine Stärke von 1 bis 1,5 mm erreicht hat, bequemer abnehmen zu können. Später werden die Bleikathoden durch die elektrolytischen, an den Rändern gleichmässig beschnittenen Zinkniederschläge ersetzt.

Während der Elektrolyse muss der Niederschlag im Bade bisweilen aufgewirbelt werden, was am besten durch Circulation der Lauge zu erreichen ist; denn die gute Beschaffenheit der Zinkausscheidungen wird vorzugsweise bedingt von dem im Elektrolyt suspendirten Schwefelzink.

Die Anoden werden allmählich an der Oberfläche in Bleisuperoxyd verwandelt, welches von selbst abblättern würde, wenn man es nicht vorzieht, sie von Zeit zu Zeit aus dem Bade zu nehmen, mit Wasser abzuspülen und von der dunklen lockeren Oxydschicht zu befreien, eventuell sie durch neue Bleiplatten zu ersetzen.

Das in der Lauge fein vertheilte Schwefelzink bewirkt, dass sich das Zink in tadeloser, fester Form niederschlägt; es verhindert jedoch nicht, dass während des elektrolytischen Prozesses ein Teil des Zinks in Lösung geht.

trolytischen Processes der Gehalt des Bades an freier Schwefelsäure beständig zunimmt, bis schliesslich eine Grenze erreicht ist, bei welcher kein Zink mehr ausgeschieden wird, weil durch den in der Zelle auftretenden Polarisationsstrom die Wirkung des Hauptstromes geschwächt wird. Dieser Punkt trat ein, als das Bad im Liter 55 bis 56 g freie Säure ( $H_2SO_4$ ) enthielt, und zwar bei einer Stromdichte von 108,5 Amp. auf 1 qm Kathodenfläche. Bevor diese äusserste Grenze jedoch erreicht ist, nimmt man sämmtliche Kathoden aus dem Bade und bringt sie unter Wasser, um sie von der Lauge und anhängendem Schwefelzink zu reinigen.

Die saure Lauge lässt man zum Absetzen des Niederschlages in einen Klärbehälter fliessen, beschickt die Zelle wieder mit neutraler Zinksulfatlösung und Schwefelzink und lässt bei eingebängten Elektroden den Strom auf's Neue wirken.

Nach und nach erleidet auch das Schwefelzink im Bade infolge der Einwirkung der frei gewordenen Säure eine Zersetzung, ohne dass dabei jedoch nennenswerthe Mengen von Schwefelwasserstoff in die Luft entweichen, welche die Gesundheit der Arbeiter schädigen könnten. Der Niederschlag verändert zunächst seine physikalischen Eigenschaften, er nimmt eine gelbliche Färbung an, wird dichter und schwerer und setzt sich in Folge dessen auch rascher zu Boden. Bei fortgesetzter Elektrolyse wird schliesslich alles Schwefelzink verbraucht unter Zurücklassung einer schmutzig gelb gefärbten Schicht von Schwefel auf der Oberfläche des Bades.

Das Auftreten des Schwefels erklärt sich aus dem Umstände, dass bei der Elektrolyse mit unlöslichen Anoden an diesen stets ozonisirter Sauerstoff auftritt, welcher zum Theil das Blei der Anode oberflächlich in Superoxyd verwandelt, zum Theil auf den aus der Zersetzung des Schwefelzinks hervorgehenden Schwefelwasserstoff wirkt und Schwefel abscheidet. Man muss daher dem Bade von Zeit zu Zeit frisches Schwefelzink zusetzen oder kann auch den elektrischen Strom auf die anfangs schwach saure Zinkvitriollösung nur so lange wirken lassen, als der Widerstandsfähigkeit des Schwefelzinks gegenüber der in der Lauge frei werdenden Säure entspricht. Für diese ergibt sich ein Anhaltspunkt bei der Darstellung des Niederschlages durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine 50 proc. Zinksulfatlösung. Die Fällung hört auf, wenn in der abfiltrirten Flüssigkeit etwa 18 g freie Säure im Liter enthalten sind;

dieselben entsprechen aber rund 12 g Zink, mithin wird man aus 1 cbm neutraler, mit Schwefelzink gemengter Lauge dieselbe Anzahl Kilogramm Zink durch Elektrolyse gewinnen können, bevor man nöthig hat, die Lauge zu wechseln. Setzt man aber den Process weiter fort, so lässt sich — allerdings auf Kosten des beigemengten Schwefelzinks — aus 1 cbm neutraler Lauge mindestens die dreifache Menge Metall reduciren, da nach Obigem die äusserste Grenze der Acidität erst bei 56 g im Liter erreicht ist.

Entscheidet man sich für das letztere, so ist es nöthig, immer einen genügenden Vorrath von Schwefelzink zu haben, zu dessen Darstellung man auch schwächere Laugen verwenden kann, wie solche durch Nachlaugung zinkarmer Rückstände erfolgen, nur müssen dieselben ebenfalls durch Behandlung mit metallischem Zink von etwa darin enthaltenen schädlichen Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe zuvor gereinigt werden.

Bezüglich der Reinheit des elektrolytischen Products wird bemerkt, dass durch die chemische Analyse ausser Spuren von anhaftendem Schwefelzink, dessen Fernhaltung durch gründliches Bürsten und Abspülen der Platten zu ermöglichen sein wird, keine fremden Bestandtheile darin nachgewiesen werden konnten.

**Alkylirte Amidophenolabkömmlinge durch elektrolytische Reduction.** Wendet man nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (D.R.P. No. 81 625) statt der im Pat. 75 260 (d. Z. 1894, 330) benutzten Nitroaniline die p-Nitro- oder auch die p-Nitrosoalkylaniline bez. Toluidine an, so gelangt man zu p-Amido-derivaten der alkylirten m-Oxyaniline bez. deren Homologen.

20 Th. Nitrosodiäthylanilin werden unter Kühlung in der 5 bis 10fachen Menge conc. Schwefelsäure von 66° B. gelöst und der reducirenden Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt unter Anwendung einer Stromdichte von 5 Amp. auf 1 qdc. An der durch ein Diaphragma getrennten Anode befindet sich conc. Schwefelsäure. Den Endpunkt der Reaction erkennt man daran, dass eine Probe des Elektrolyten beim Verdünnen mit Wasser nicht mehr die gelbe Farbe der Nitrosodiäthylanilinlösung zeigt.

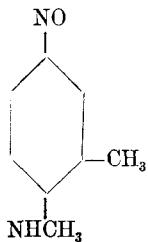
Wegen der Leichtlöslichkeit und Zersetzungsfähigkeit des entstandenen p-Amido-m-oxydiäthylanilins lässt sich dasselbe aus der sauren Lösung nur schwer isoliren. Die mit Wasser verdünnte Reactionsflüssigkeit ist indess direct für Farbstoffzwecke verwendbar.

Fügt man z. B. dieser Lösung  $\alpha$ -Naphtylamin und hierauf ein Oxydationsmittel zu, so bildet sich (nach Pat. 47 375) Nilblau.

Ersetzt man unter Beibehaltung sämmtlicher Arbeitsbedingungen im obigen Beispiel das Nitrosodiäthylanilin durch die gleiche Menge des Nitroderivates und reducirt so lange, bis eine mit Wasser verdünnte Probe beim Übersättigen mit Ammoniak und kurzem Stehen an der Luft eine rein blaue Farbe annimmt, so erhält man dasselbe Resultat wie bei Anwendung der Nitrooverbindung. Naturgemäß nimmt die Reduction hier etwas längere Zeit in Anspruch.

Beim Ersatz des p-Nitroso- bez. p-Nitrodiäthylanilins durch die Nitroso- bez. Nitroderivate anderer alkylirter Aniline oder der alkylirten o-Toluidine oder deren Sulfosäuren erhält man in genau der gleichen Weise die entsprechenden p-Amido-m-oxy-alkylaniline oder -o-toluidine bez. deren Sulfosäuren. Dieselben lassen sich ebenso wie das p-Amido-m-oxy-diäthylanilin nur schwer aus der Lösung isoliren.

Charakteristisch für die Reductionsproducte ist ihr Verhalten gegen Alkali, besonders Ammoniak. Wenn man z. B. die mit Wasser verdünnte Reductionslösung des p-Nitrosodimethyl- bez. -diäthylanilins mit überschüssigem Ammoniak versetzt, so färbt sich die Lösung an der Luft intensiv blau und nach kurzer Zeit scheiden sich metallisch glänzende Krystalle des asym. Dimethyl- bez. Diäthyldiamidochinoxazons aus. (Möhla, Ber. 25., 1061.) Der aus dem p-Amido-m-oxy-monomethyl-o-toluidin, z. B. gewonnen durch elektrolytische Reduction des Nitroso-monomethyl-o-toluidins



erhältliche Oxazonfarbstoff ist röther und scheidet sich wesentlich schneller ab. p-Amido-m-oxyäthylbenzylanilinsulfosäure, z. B. aus Nitrosoäthylbenzylanilinsulfosäure, gibt mit Ammoniak sehr schnell eine intensiv blauviolette Lösung, aus der sich mit Kochsalz der entsprechend leicht lösliche und Wolle aus saurem Bade blauviolett färbende Oxazonfarbstoff isoliren lässt.

Unterwirft man nach dem ferneren Zusatz Pat. 81 621 an Stelle der Nitrokohlenwasserstoffe deren Sulfosäuren der elektrolytischen

Reduction in schwefelsaurer Lösung, so entstehen Amidophenolsulfosäuren. Dieselben scheiden sich zum Theil direct aus der concentrirten Schwefelsäure in krystallinischer Form ab, häufig können sie durch Zusatz von Eis gefällt werden.

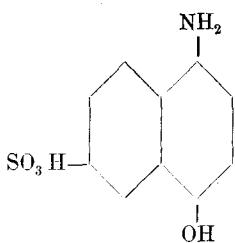
1. 15 k m-nitrobenzolsulfosaures Natrium werden in 150 k concentrirter Schwefelsäure gelöst und in der in dem Haupt-Patent angegebenen Weise elektrolytisch reducirt. Nach 12 bis 24 stündiger Einwirkung des Stromes ist der Zelleninhalt zu einem festen Brei von Amidophenolsulfosäure erstarrt, welche durch Abfiltriren rein erhalten werden kann. Dieselbe ist selbst in heissem Wasser schwer löslich und krystallisiert am besten aus einer Lösung von Natriumacetat, woraus sie in derben farblosen Krystallen sich abscheidet. Die ammoniakalische Lösung reducirt in der Kälte Silberlösung. Die freie Säure gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure unter Druck wird die Sulfogruppe abgespalten und man erhält salzaures p-Amidophenol.

2. Zur Reduction der o-Nitrotoluolsulfosäure ( $\text{CH}_3 : \text{NO}_2 : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 2 : 4$ ) werden 15 k des Natriumsalzes dieser Säure, in 150 k concentrirter Schwefelsäure gelöst, der Reduction unterworfen. Es findet hierbei nur eine geringe Abscheidung von Amidokresolsulfosäure statt. Man versetzt deshalb die schwefelsaure Lösung mit etwa 50 k Eis und lässt längere Zeit stehen. Es scheidet sich dann die neue Säure in farblosen Krystallen ab, welche in Wasser schwer löslich sind und am besten aus Natriumacetatlösung umkrystallisiert werden. Die freie Säure gibt mit Eisenchlorid keine violette Färbung. Die ammoniakalische Lösung reducirt Silbernitrat in der Kälte. Beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck erhält man das bekannte o-Amido-m-kresol ( $\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{OH} = 1 : 2 : 5$ ), welches durch sein Dibenzozat erkannt werden kann.

3. 10 k  $\alpha_1 \alpha_3$ -nitronaphthalinsulfosäures Natrium werden in 100 k concentrirter Schwefelsäure gelöst und in der bekannten Weise etwa 12 Stunden lang der elektrolytischen Reduction unterworfen. Nach dieser Zeit ist der Zelleninhalt erstarrt und man kann die Amidonaphtholsulfosäure durch Filtrieren über Asbest gewinnen. Sie ist in Wasser löslich, unlöslich in concentrirter Salzsäure und lässt sich aus verdünnter Salzsäure in Form farbloser Nadeln krystallisiert erhalten. In kaltem Alkohol ist sie unlöslich. In Ammoniak löst sie sich mit gelber Farbe; beim Stehen an der Luft färbt sich diese Lösung immer dunkler. Sie ist dadurch als Amidonaphtholsulfosäure charakteri-

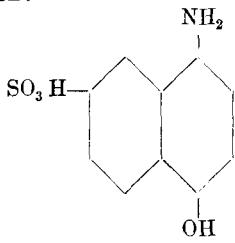
sirt, dass sie ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte reducirt, was bekanntlich die Naphtylaminsulfosäuren nicht zu thun vermögen. Das Bleisalz und das Baryum-salz sind in kaltem Wasser schwer löslich.

4. Die Reduction der  $\alpha_1$ -Nitronaphthalin- $\beta_3$ -sulfosäure erfolgt wie im vorhergehenden Falle: Die Säure scheidet sich nicht direct ab, sondern wird durch Zusatz von Eis nach längerem Stehen gefällt. In concentrirter Salzsäure ist die neue Säure unlöslich, sie krystallisiert aus verdünnter Salzsäure in Form farbloser Nadeln, die in kaltem Alkohol löslich sind. In Ammoniak lösen sie sich mit gelber Farbe. Die Säure reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Mit Chlorbaryum- und Bleiacetatlösung gibt sie keine Niederschläge. Es kommt ihr jedenfalls die Constitution:



zu.

5. Die Reduction der  $\alpha_1$ -Nitronaphthalin- $\beta_4$ -sulfosäure erfolgt wie bei 3. und 4. Die neue Säure wird durch Eis abgeschieden. Aus Salzsäure krystallisiert sie in farblosen Nadeln. In Ammoniak ist sie mit gelber Farbe löslich; sie reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Mit Chlorbaryum- oder Bleiacetatlösung gibt sie keine Niederschläge. In Alkohol ist sie in der Kälte löslich, aber etwas schwerer als die vorhergehende Säure; sie besitzt jedenfalls die Constitution:



Die aus diesen drei Nitronaphthalinmono-sulfosäuren erhaltenen Sulfosäuren des Amido-naphtols geben sämmtlich mit essigsaurem Anilin keine Niederschläge, mit essigsaurem Benzidin bez. o-Tolidin schwer lösliche, aus heissem Wasser unkrystallisirbare Niederschläge.

6. Bei Reduction der  $\alpha_1$ -Nitro- $\beta_3$ ,  $\beta_4$ -naphthalindisulfosäure scheidet sich das Reductionsproduct aus der schwefelsauren Lösung beim Verdünnen mit Wasser nach einiger Zeit

krystallinisch ab. Man reinigt die Säure durch Umkristallisiren aus einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und Salzsäure. Dass thattsächlich eine Amidonaphtolsulfosäure vorliegt und nicht das gewöhnliche Reductionsproduct entstanden ist, folgt aus dem Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung, die momentan reducirt wird, was die Amidosulfosäuren nicht vermögen. Die Farbe des Ammoniaksalzes ist gelb.

Eisenchlorid erzeugt in den Lösungen der Amidonaphtolsulfosäure eine rosarote Färbung, Kaliumbichromat färbt die wässerige Lösung braunrot, überschwefelsaures Ammon gibt eine dunkelrote Färbung, die beim Kochen verschwindet. Wird die salpetersaure Lösung mit Silbernitrat versetzt, so scheidet sich nach einigem Stehen Silber krystallinisch ab. Das Baryum- und Bleisalz sind schwer löslich. Auch mit Benzidin entsteht ein krystallinischer Niederschlag.

7. Die Reduction der  $\alpha_1$ -Nitronaphthalin- $\beta_3$ ,  $\beta_4$ -disulfosäure sowie die Abscheidung und Reinigung der gebildeten Amidonaphtolsulfosäure erfolgen wie im vorhergehendem Beispiele. Eisenchlorid gibt in der Lösung derselben eine dunkelrote Färbung, ebenso Chlorkalk und überschwefelsaures Ammon. Die Färbung entsteht schon in der Kälte und wird durch Kochen nicht verändert.

Nicht nur die ammoniakalische, sondern auch die salpetersaure Lösung der Säure reducirt Silberlösung momentan. In letzterem Falle färbt sich die Flüssigkeit tiefrot.

Acetylen für Gasanstalten. E. Schilling (J. Gasbel. 1895, 242) gibt folgende Berechnung:

Nehmen wir an, es seien 1000 cbm Gas von 16 Kerzen Leuchtkraft herzustellen. Das Leuchtgas (Rohgas) habe 12 Kerzen, das Acetylen (unter gleichen Verhältnissen gemessen) die 15fache Leuchtkraft des aufgebesserten Gases, also 240 Kerzen. Es geben alsdann:

$$\begin{array}{rcl} 1000-x \text{ cbm Leuchtgas à 12 Kerz.} & : & 12000-12x \text{ Kerz.} \\ x \text{ cbm Acetylen à 240 } & : & 240x \\ \hline 1000 \text{ cbm Gemisch} & : & 12000-12x \\ & + & 240x \text{ Kerzen.} \end{array}$$

Da die Mischung 16 Kerzen geben soll, so muss  $\frac{1000}{12000-228x} = 16$  sein. Hieraus ergiebt sich  $x = 17,5$  cbm.

Das Gemisch besteht also aus 982,5 cbm Leuchtgas und 17,5 cbm oder 1,8 Proc. Acetylen. Wie viel Calciumcarbid ist nun zur Herstellung von 17,5 cbm Acetylen nötig? Theoretisch gibt 1 englische Tonne Carbid ( $\equiv 907$  k) 316 cbm Gas. Nach Wyatt beträgt die praktische Ausbeute aus der gleichen Menge Carbid 297 cbm, d. i. 327 cbm für 100 k Carbid, für obige 17,5 cbm Acetylen sind also 53,5 k Carbid erforderlich, welche 26,75 M. kosten.

Zur Aufbesserung von 1000 cbm Leuchtgas um

4 Kerzen sind an Benzol  $4 \times 4 = 16$  k erforderlich, welche 4,80 M. kosten.

Es ist also nicht daran zu denken, dass das Calciumcarbid gegenüber dem Benzol als Carburationsmittel für die Gasanstalten zur Zeit in Frage kommen kann.

**Calciumcarbid und Acetylen.** Nach W. Wedding (J. Gasbel. 1894, 273) gab 1 k Calciumcarbid des Handels 65 l Acetylen, Carbid von Neuhausen 97 l, dagegen selbsthergestelltes Carbid 254 l Acetylen, während theoretisch 348 l hätten entwickelt werden müssen.

Ein Bray-Brenner liefert bei einem stündlichen Gasverbrauch von 400 l etwa 30 Hfl, gebraucht mithin für 1 Hfl etwa 13,3 l die Stunde. In diesem Brenner kam ein Gemisch von Acetylen und Luft zur Verbrennung. 42,5 l Acetylen + 47,4 l Luft lieferten eine nicht blakende, normal brennende Flamme. Eine geringere Luftzufuhr bewirkte eine Ausscheidung von Kohlenstoff in der Flamme, eine grössere Luftmenge gab über der Flamme einen schwach leuchtenden Mantel. Dieses Gemisch entwickelte 52,4 Hfl, gemessen rechtwinklig zu der flachen Seite der Flamme in horizontaler Richtung. So mit erfordert ein Gemisch von Acetylen mit Luft, im Bray-Brenner verbrannt, 0,81 l Acetylen für 1 Hfl. Das Gemisch enthielt 47,3 Proc. Acetylen. Im Zweilochbrenner ohne Luftpumpe waren für 1 Hfl nur 0,63 l Acetylen erforderlich.

Das reine, im Zweilochbrenner und Regenerativsystem verbrannte Acetylen erforderte 0,632 l für 1 Hfl. Da 96,8 l 50 Pf. kosten, mithin 1 l 0,517 Pf. kostet, so stellen sich die Kosten für 1 Hfl auf 0,326 Pf. Das Gasglühlicht hat einen Verbrauch von 2 l für 1 Hfl. Bei einem Gaspreis 1 cbm = 16 Pf. erfordert 1 Hfl für Gasglühlicht nur 0,032 Pf., mithin den zehnten Theil der Kosten, die die obige Acetylenflamme braucht.

Leuchtgas mit Acetylen gemischt lieferte im Bray-Brenner:

Stündlich verbr.		Hfl	Gas für 1 Hfl	Acetylen-gehalt Proc.
Leuchtgas l	Acetylen l			
393,5	0	25,6	15,4	0,00
401,2	0,4(?)	26,8	15,0	0,1(?)
391,4	2,07	30,2	13,1	0,53
389,6	4,65	34,2	11,5	1,18
381,4	10,33	44,7	8,76	2,64
360,6	17,9	55,6	6,81	4,73
366,9	21,7	64,0	6,08	5,60
370,6	29,4	72,0	5,56	7,34
360,6	45,8	94,5	4,30	11,29
352,1	62,7	109,6	3,78	15,15
343,3	70,5	123,8	3,34	17,05
327,9	87,9	135,9	3,06	21,15

### Demnach Kosten zur Erzeugung von 1 Hfl:

Acetylen-gehalt in Proc. des Gemisches	1 l Acetylen =			
	0,517 Pf.	0,316 Pf.	0,050 Pf.	0,027 Pf.
	1 l Leuchtgas = 0,016 Pf.			
0,00	0,246	0,246	0,246	0,246
0,1	0,248	0,245	0,241	0,240
0,53	0,243	0,229	0,211	0,209
1,18	0,256	0,225	0,189	0,186
2,64	0,257	0,209	0,148	0,143
4,73	0,272	0,206	0,120	0,113
5,60	0,268	0,199	0,109	0,101
7,34	0,293	0,211	0,103	0,094
11,29	0,312	0,215	0,086	0,074
15,15	0,347	0,252	0,080	0,067
17,05	0,339	0,225	0,073	0,060
21,15	0,372	0,243	0,071	0,056
Regenerativ-Lampe.	0,326	0,199	0,032	0,017

**Calciumcarbidpreise.** Die Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft in Neuhausen schreibt am 11. 5. auf eine Anfrage: „... dass wir vorderhand Calciumcarbid nur in Original-Blechbüchsen von etwa 8 bis 12 k Inhalt zum Preise von Mk. 0,50 per k loco Neuhausen, netto gegen Nachnahme abgeben und die Büchse mit Mk. 0,80 per Stück berechnen“.

Dagegen Eimer & Amend in New-York:

„The price of a single pound is 50 cents; in two pound lots, 45 cents a pound; 5 pound lots, 40 cents a pound; 10 pound lots, 35 cents a pound, and in 50 pound jars, 25 cents a pound, plain containers included.

The tins and jars must be closed tightly after taking out any  $\text{CaC}_2$ , because the article is more or less rapidly decomposed by the moisture of the air.

Besides the above, we also furnish

Alumin. Carbide	per lb.,	\$ 6,00,	per oz.,	60 cts.
Barium Carbide	"	5,00,	"	50 "
Boron Carbide	"	6,00,	"	60 "
Calcium Carbide	"	0,50,	"	
Silicon Carbide, blue				
or green variety	"	2,00,	"	20 "
Strontium Carbide	"	5,00,	"	50 "

**Kosten der Elektricität nach dem Betriebsbericht der Düsseldorfer Elektricitätswerke für 1893/94.**

	im Ganzem	für die erzeugte Kilowattst.	für die abgegebene Kilowattst.
	Mk.	Pf.	Pf.
für Betriebsarbeiterlöhne	17 421,57	3,468	4,953
„ Kohlen . . . . .	12 766,35	2,541	3,630
„ Maschinenunterhaltg.			
Putz- und Schmier-			
material . . . . .	2 083,54	0,415	0,592
„ Betriebsutensilien und			
Unkosten . . . . .	5 544,23	1,104	1,576
„ Gehälter . . . . .	14 895,84	2,965	4,235
„ General-Umkosten . .	4 651,54	0,926	1,323
„ Reparaturen . . . . .	658,76	0,131	0,187
„ Unterhaltg. der Accu-			
mulatoren . . . . .	11 059,90	2,202	3,145
zusammen ,	69 081,73	13,752	19,641

Die Stromerzeugung betrug 502315,2 Kilowattstunden, die Stromabgabe 351708,7 Kilowattstunden. Die Ausgaben auf Stromerzeugungsconto betrugen (s. v. S.):

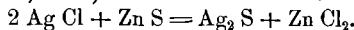
Zum Kesselbetrieb wurden verbraucht zusammen 1185193 k Kohlen, oder auf eine Pferdekraftstunde zu 660 Voltampèrerestunden der Stromerzeugung 1,557 k, der Stromabgabe 2,222 k. Stromerzeugung für 1 k Kohle 423,83 Voltampèrerestunden, Stromabgabe für 1 k Kohle 296,37 Voltampèrerestunden.

### Hüttenwesen.

**Schutzüberzug auf Eisen.** Nach P. H. Bertrand (D.R.P. No. 80 491) werden die Gegenstände mit einem beim Erwärmen Sauerstoff abgebenden Metalloxyd, z. B. Manganoxyd, bedeckt und auf etwa 800° erwärmt. Hierbei findet eine Umwandlung des Manganoxydes in Manganoxydul oxyd statt, während sich gleichzeitig auf dem Eisen eine Schicht von magnetischem Oxyde ( $Fe_3O_4$ ) bildet.

Zur Herstellung an citratlöslicher Phosphorsäure reicher Thomasschlacke werden nach E. Bartz (D.R.P. No. 81 752), so lange die Thomasschlacke noch nicht erstarrt ist, hochprozentige Phosphorite mit derselben gemischt, wobei ohne Anwendung von Säuren irgend welcher Art die Phosphorsäure citratlöslich wird. Nach dem Erkalten wird die so gewonnene Mischung gemahlen.

**Das Zurückgehen der Chlorinationen von Silbererzen in der Laugerei mit Thiosulfaten erklärt C. A. Stetefeldt (Bergh. Zg. 1895, 171) durch die Reaction:**



In der Laugerei ist diese Reaction sehr langsam; aber da das Waschen in tiefen Laugebottichen 24 Stunden und länger dauert, so ist volle Gelegenheit vorhanden für ihre Wirkung. In der Aspen-Mühle wurde z. B. eine Probe von geröstetem Erze 15 Minuten im Laboratorium mit Wasser gewaschen und gab eine Chlorination von 74,3 Proc. Dasselbe Erz, nachdem es 12 Stunden in Berührung mit Wasser geblieben war, gab eine Chlorination von nur 54,9 Proc., eine Differenz von 19,4 Proc.

Bei der gewöhnlichen Laugerei kann das Zurückgehen der Chlorinationen sehr nachtheilig auf die Extraction wirken; bei Anwendung vom Russell-Process hingegen wird das gebildete Schwefelsilber durch die Extrasolution wieder in Lösung gebracht. So z. B. beim Arbeiten von Erz in der Aspen-Mühle mit 3,74 Proc. Zn als Zinkblende war die Chlorination des gewaschenen Erzes nur 34,0 Proc., aber die Extrasolution extrahierte 83,1 Proc.

**Zur Phosphorbestimmung mit der Schleudermaschine** wurden nach H. v. Jüptner (Österr. Z. Bergh. 1895, 203) von den gewöhnlich vorkommenden Eisen- und Stahlproben 2 g (von solchen mit weniger Phosphor mehr, von Proben mit geringen Phosphorgehalten weniger) eingewogen, in 30 cc  $HNO_3$  (von 1,2 spec. G.) gelöst, mit Kaliumpermanganat vollständig oxydiert, das ausgeschiedene  $MnO_2$  durch Zusatz einiger Körnchen Oxalsäure in Lösung gebracht, 0,75 g Ammoniumnitrat zugesetzt, im Wasserbade auf 60° erwärmt und 50 cc Molybdänlösung hinzugefügt, gut gemischt und bei oben erwähnter Temperatur bis zum völligen Absetzen stehen gelassen. (Die nach Fresenius bereitete Molybdänlösung wird im Liter mit 20 g Weinsäure versetzt und im Wasserbade auf 70° erwärmt, um bei dieser Temperatur etwa sich ausscheidende Molybdänsäure zu entfernen.) Nach vollkommenem Absetzen des Phosphormolybdatniederschlagens wird die überstehende klare Flüssigkeit abgegossen und der Niederschlag in das Schleuderglas gebracht, in dem man den Rest desselben mit wenig ammoniumnitrathaltigem Wasser nachwäscht. Man setzt nun das Schleuderglas in die Centrifuge, schleudert bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 1000 Umdrehungen die Minute 4 Minuten lang und liest ab. Sollte die Oberfläche des Niederschlagens nach dem Schleudern nicht horizontal stehen, so liest man die Lage des höchsten und des tiefsten Punktes derselben ab und nimmt das Mittel, ein Verfahren, das durchaus nicht ungenauer ist, als das von Anderen empfohlene Aufstochern der Niederschlagsoberfläche mit einem Platindraht und Horizontalstellen derselben durch Aufklopfen der Schleudergefäße am Arbeitstische. Will man sehr genau verfahren, so nimmt man nicht das arithmetische Mittel beider Ablesungen, sondern schätzt die mittlere Oberflächenlage unter Berücksichtigung ihrer Krümmung etwas niedriger, als dem Mittel entspräche. Eine Schleuderzeit von 2 Minuten wurde nicht in allen Fällen genügend gefunden, während in 4 Minuten die Verdichtung wohl immer schon eine genügende ist (vgl. d. Z. 1890, 31).

Berechnung des Phosphorgehaltes für 1 g Einwage:

Vol.	Proc. Phosphor	Vol.	Proc. Phosphor
2	0,0160	13	0,0762
3	0,0234	14	0,0796
4	0,0312	15	0,0839
5	0,0355	16	0,0885
6	0,0396	17	0,0930
7	0,0444	18	0,0972
8	0,0534	19	0,1014
9	0,0586	20	0,1040
10	0,0645	21	0,1077
11	0,0688	22	0,1115
12	0,0726	23	0,1156

Vol.	Proc. Phosphor	Vol.	Proc. Phosphor
24	0,1196	28	0,1408
25	0,1250	29	0,1454
26	0,1302	30	0,1490
27	0,1367	31	0,1532

**Verhüttung geschwefelter Zinkerze  
nach R. Biewend (D.R.P. No. 81 358).**  
Des allgemeinen Interesses wegen möge die  
Patentschrift wörtlich folgen:

Unter dem Begriff „Schachtofen“ verstehen die Hüttenleute einen Ofen von der Gestalt eines Schachtes, in welchem die für den beabsichtigten Process erforderliche Wärme durch Verbrennung geeigneter Materialien erzeugt wird und welchem man zu diesem Zwecke Luft oder Gebläsewind zuführt, wobei indessen nicht ausgeschlossen bleibt, dass die Temperatur des Ofens gleichzeitig auch durch Vorwärmung der Luft und der Chargen erhöht werden kann.

Übereinstimmend hiermit ist auch in Nachstehendem nur von Schachtofen in obigem Sinne die Rede, also von Öfen, welche unter Zuführung von Luft oder Wind betrieben werden.

Der Vorschlag, Zinkerze in Schachtofen zu verhüttten, ist schon öfter gemacht worden, und man darf von einem wirklich rationellen Schachtofen erwarten, dass er im Vergleich zu den jetzigen noch sehr mangelhaften Verfahren der Zinkverhüttung wesentliche Vorzüge bieten werde.

Die bisher allein gebräuchliche Art der Zinkgewinnung besteht bekanntlich darin, das Zinkerz, insoweit es nicht schon aus Zinkoxyd besteht, durch Röstung behufs Austreibung von Kohlensäure oder Schwefel in solches zu verwandeln und dieses in der Muffel durch feste Kohle zu Metall zu reduciren. Infolgedessen legte man auch bei den bisher empfohlenen und patentirten Schachtofenprocesse dasselbe Verfahren zu Grunde, und die Erfinder dieser Processe beziehen sich ausdrücklich darauf, dass das Zinkerz, welches in ihren Öfen verschmolzen werden soll, nur oxydischer Natur sein darf und dass schwefelhaltige Erze zuvor vollständig abgeröstet werden sollen. Es ist somit der vom Erfinder gemachte Vorschlag, den Schachtofenbetrieb auf ungeröstetes Schwefelzink auszudehnen, als vollkommen neu anzusehen. Derselbe beabsichtigt, das Schwefelzink durch metallisches Eisen zu zerlegen, welches entweder im metallischen Zustande oder vortheilhafter in Gestalt von Eiseinoxiden, die erst im Schachtofen selbst durch Kohle zu Metall reducirt werden, den Zinkerzen zugeschlagen wird. Dass Schwefelzink bei hinreichend hoher Temperatur durch Bildung von Schwefeleisen und dampfförmigem Zink vollständig zersetzt wird, ist denjenigen Hüttenleuten, welche zinkblendehaltige Eisen-erze auf Roheisen zu schmelzen haben, keineswegs unbekannt, und es ist auffallend, dass man nicht früher darauf kam, diese Reaction für die Verhüttung von geschwefeltem Zinkerz praktisch zu verwerten. Es war ein englisches Patent No. 5029 vom Jahre 1887, welchem dieses Verfahren zuerst zu Grunde gelegt wurde, aber erklärlicherweise dachte der englische Erfinder zunächst nur daran, diesen Process in den zur Zeit noch für die Zinkgewinnung ausschliesslich gebräuchlichen Apparaten, nämlich in Retorten, auszuführen. Diese sollten zwar, ab-

weichend von den gebräuchlichen Destillationsmuffeln, stehend angeordnet werden, um oben chargiren und unten die geschmolzenen Massen abstechen und auf diese Weise einen continuirlichen Betrieb führen zu können, welcher nach der bisherigen Methode nicht möglich war. Aber wie nahe der Erfinder auch hierdurch dem Schachtofenprocesse gekommen ist, so unterscheidet sich sein Verfahren von dem vorliegenden Schachtofenprocesse doch scharf dadurch, dass nach dem englischen Patente die Beschickung der Retorte nur dann einen Zusatz von Kohle erhalten darf, wenn Eiseinoxid an Stelle des Eisens angewendet werden soll. Diese Kohle bezeichnet alsdann ausschliesslich die Reduction des Eiseinoxids zu Metall. Ihre Menge muss, wie auch in der englischen Patentschrift gefordert wird, auf das Genauste berechnet werden, was in der Praxis kaum ausführbar sein dürfte. Ist zu wenig Kohle vorhanden, so wird ein Theil des Eiseinoxids durch das entstehende Kohlensoxydgas reducirt, wobei sich Kohlensäure bildet, welche das Zink verbrennt und das Ausbringen verschlechtert. Gibt man hingegen sicherheitshalber einen Überschuss von Kohle, so mischt der unverbraucht bleibende Rest derselben sich mit der Schlacke und macht dieselbe so schwer schmelzbar, dass das beabsichtigte Abstechen derselben zur Unmöglichkeit wird. Beim Schachtofenbetriebe hingegen schadet ein Überschuss von Kohle nicht, weil dieselbe nicht zur Reduction etwa zugeschlagenen Eiseinoxids, sondern in erster Linie zur Wärmeerzeugung dienen soll. Es muss daher auch dann Kohle zugeschlagen werden, wenn an Stelle des Eiseinoxids metallisches Eisen zur Zersetzung des Zinksulfids Anwendung findet. Ein etwaiger Überschuss wird durch die zugeführte Luft verbrannt und führt nur dieselben Nachtheile mit sich, wie bei jedem anderen in einem Schachtofen aufgeführten Schmelzprocesse, nämlich unnötig hohen Brennmaterialverbrauch und langsameren Betrieb, weil die Verbrennung einer grösseren Menge des Brennstoffes längere Zeit in Anspruch nimmt.

Einer der wichtigsten Unterschiede dieses Verfahrens wie des Schachtofenprocesses überhaupt von der Muffeldestillation und von dem erwähnten, in England patentirten Retortenprocesse besteht darin, dass beim Schachtofen die Wandungen nur auf der inneren Seite mit den glühenden und schmelzenden Massen in Berührung kommen, während dieselben auf ihrer Aussenseite durch Luft und Wasser gekühlt und dadurch vor Zerstörung bewahrt werden. Bei Anwendung von Muffeln oder Retorten hingegen geschieht die Erhitzung von aussen, die Wärme kann nur durch die Wandungen hindurch zur Beschickung gelangen; die Wandungen werden dabei stets einer höheren Temperatur ausgesetzt als die Beschickung. Soll nun letztere zum Schmelzen gebracht werden, wie nach dem englischen Patente No. 5029 vom Jahre 1887, so ist es unvermeidlich, dass die Retortenwand in Berührung mit dem Geschmolzenen bald durchlöchert sein wird.

Nach dem Gesagten bestehen zwischen dem vorliegenden Verfahren zur Verhüttung geschwefelter Zinkerze und den bisher praktisch ausgeführten oder vorgeschlagenen Zinkhüttenprocessen folgende Unterschiede:

1. Die bekannten Schachtofenprocesse und die gebräuchliche Muffeldestillation erfordern eine vorherige vollständige Abröstung des Zinksulfids in besonderen Apparaten, auf welche sodann die Reduction des erhaltenen Zinkoxyds im Schachtofen erfolgt, während Erfinder ohne vorherige Röstung das Zinksulfid im Schachtofen durch Eisen zersetzt. Nach Analogie der betreffenden Bleihüttenprocesse kann man sowohl den bekannten Schachtofenprocess, insoweit derselbe auf geröstetes Zinksulfid Anwendung findet (s. D.R.P. No. 11 197), als auch die allein praktisch angewendete Muffeldestillation als Röstreductionsprocess, das vorliegende Verfahren hingegen als Niederschlagsprocess bezeichnen.

2. Die durch das englische Patent No. 5029 vom Jahre 1887 geschützte Verhüttung geschwefelter Zinkerze ist in chemischer Hinsicht dem vorliegenden Verfahren ähnlich; hier wie dort wird das Zinksulfid durch Eisen zersetzt, beide Fälle bilden somit einen Niederschlagsprocess. Aber die Apparate, in welchen dieser Niederschlagsprocess ausgeführt werden soll, sind gänzlich von einander verschieden. Der in England patentirte Process wird in Gefässen ausgeführt, welche von aussen erhitzt werden, der vorliegende aber in Schachtofen, in deren Innern die erforderliche Wärme erzeugt wird. Daraus ergeben sich auch chemische Verschiedenheiten, indem der englische Process bei Luftabschluss, der vorliegende aber bei Luftzutritt, jener — so lange das erforderliche Eisen metallisch angewendet wird — ganz ohne Kohle, dieser aber stets unter Zusatz reichlicher Mengen von Kohle ausgeführt wird.

Nachstehend mögen einige specielle Angaben über letzteren Process folgen.

Als Brennmaterial bez. zugleich als Reduktionsmittel für zugeschlagenes Eisenoxyd finden gewöhnlich Koks oder Holzkohle Anwendung.

Die Erze bedürfen nur dann einer Vorbereitung, wenn sie Kohlensäure enthalten. In diesem Falle empfiehlt es sich, diese durch Brennen der Erze in einem Schachtofen auszutreiben, wobei als Brennmaterial ein Theil der in den Condensatoren vom Zink befreiten Gase des Schachtofens dient.

Die sonst zum Zwecke der Röstung erforderliche Zerkleinerung der Erze zu Mehl findet nicht statt, weil stückenförmige Erze sich besser für den Schachtofen eignen.

Die Zersetzung des Zinksulfids erfordert hohe Temperaturen, weshalb auch die Schlacke nicht zu leicht schmelzbar sein darf. Dieselbe soll wie die Eisenhochofenschlacke im Wesentlichen ein Calcium-aluminiumsilicat sein. Auf ihre Silicirungsstufe kommt es weniger an als darauf, dass sie hinreichend dünnflüssig wird, ohne zugleich allzu hohen Schmelzpunkt zu haben.

Ausser dem Erz, den eisenhaltigen Zuschlägen und der Kohle sind andere Zuschläge nur dann erforderlich, wenn die vorhandenen Erden ihrer Menge und Beschaffenheit nach nicht zur Bildung einer geeigneten Schlacke ausreichen. Enthalten die Zuschläge Kohlensäure, wie z. B. Kalkstein, Dolomit u. s. w., so müssen sie von letzterer in erwähnter Weise durch Brennen befreit werden.

Die Schlacke wird, falls ihre Menge gering ist, von Zeit zu Zeit durch Abstreichen entfernt; in der Regel aber wird so viel Schlacke erfolgen, dass

man sie, ähnlich wie beim Eisenhochofen, continuirlich abfliessen lassen kann.

Das zur Zersetzung des Zinksulfids bestimmte Eisen muss etwas reichlicher bemessen werden, als zur Bildung von Fe S erforderlich ist. Sind außer dem Zn S in den Erzen noch andere Schwefelmetalle enthalten, so muss der Zuschlag an Eisen noch vergrössert werden. Besonders ist das der Fall, wenn die fremden Schwefelmetalle, wie Bleiglanz oder Wismuthglanz, unter Ausscheidung der betreffenden Metalle ebenfalls durch Eisen zersetzt werden. Kommen Gold, Silber oder Kupfer in den Erzen vor, so gehen diese Metalle in den Stein und können aus demselben in bekannter Weise gewonnen werden; oder man gibt bleihaltige Zuschläge, um den grössten Theil der edlen Metalle in dem erfolgenden Werkblei anzusammeln. Kobalt und Nickel gehen, wenn sie an Schwefel gebunden in den Erzen vorkommen, ebenfalls in den Stein und werden in üblicher Weise daraus gewonnen. Sind diese Metalle aber, wie es meist der Fall ist, an Arsen gebunden, so bilden sie mit demselben eine Speise. Enthalten die Erze außer Kobalt und Nickel auch Kupfer, so sorgt man, um das Kupfer von jenem zu trennen, durch Zuschlag von Arsenkies oder Arseneisen für die Bildung einer Speise, welche alles Kobalt und Nickel aufnimmt, während das gesamte Kupfer in den daneben erfolgenden Stein geht.

Stein, Speise und Metall (Blei, Wismuth) werden zusammen aus dem Ofen abgestochen und sondern sich vor dem Erstarren nach dem specificischen Gewichte, so dass sie leicht von einander getrennt werden können.

Das Verfahren dürfte sich hervorragend auch zur Verhüttung solcher geschwefelter Erze eignen, welche neben Zink noch andere werthvolle Metalle enthalten, zumal bisher der Zinkgehalt solcher Erze — wie der Mansfelder Kupferschiefer — meist nicht gewonnen werden konnte.

Die Gestalt und die Dimensionen der anzuwendenden Schachtofen hängen mehr von der wechselnden Zusammensetzung sowie von der Festigkeit, Dichtigkeit, Stückgrösse und den sonstigen physikalischen Eigenschaften der Erze, Zuschläge und Brennmaterialien ab als von den beabsichtigten chemischen Reactionen. Zur Bestätigung hierfür braucht man nur die verschiedenartigen Gestalten und Dimensionen der zur Roheisenerzeugung dienenden Eisenhochofen, vom Rachetteofen am Ural und den älteren, mit Holzkohlen betriebenen Hochöfen an bis zu den neuesten Riesenöfen in's Auge zu fassen.

Im Allgemeinen wird der Ofen bei senkrechter Achse einen kreisrunden Querschnitt erhalten. Er wird im Gestell mit mehreren Formen versehen sein, durch welche ihm Luft oder besser stark erhitzter Gebläsewind zugeführt wird. Das Gestell wird nach oben hin zu einer Rast sich erweitern. Die Höhe des Ofens wird erheblich grösser sein müssen, wenn das Eisen im Ofen selbst reducirt werden soll, als wenn es metallisch zugeschlagen wird, weil im ersten Falle die Reduction der Eisenoxyde im Schacht stattfinden muss.

Wird das Eisen metallisch zugesetzt, so verläuft der Process sehr einfach. Man hat in diesem Falle nur für hohe Temperatur im Gestell und da-

für zu sorgen, dass die vor den Formen erzeugte Kohlensäure während ihres Aufsteigens möglichst rasch und vollständig zu Kohlenoxyd reducirt wird, weil sie andernfalls das dampfförmige Zink zu Oxyd verbrennen würde. Die Reduction der Kohlensäure findet, ganz wie im unteren Theile des Eisenhochofens oder wie im Gasgenerator, durch glühende Kohlen nach der Formel  $\text{CO}_2 + \text{C} = 2 \text{CO}$  statt. Um die Kohlen auf genügende Höhe in starke Glut zu versetzen, ist reichlich Luft einzuführen, damit die vor den Formen entstehenden heissen Verbrennungsproducte rasch durch neue verdrängt werden und auf ihrem raschen Wege nach oben den von ihnen durchzogenen Kohleschichten ihre Wärme bis hoch hinauf mittheilen. Die Gase, welche nach beendeter Reduction der Kohlensäure aus Zinkdämpfen, Kohlenoxyd und Stickstoff bestehen, müssen in die neben dem Ofen stehenden Condensatoren mit einer Temperatur von mindestens  $800^\circ$  eintreten. Um das zu erreichen, dürfen sie nicht zu lange mit der ihnen Wärme entziehenden Beschickung in Berührung bleiben. Es empfiehlt sich deshalb, die Gase nicht zu weit oben zu entziehen, wodurch auch verhindert wird, dass Gasverluste infolge von Undichtigkeiten des Gichtverschlusses oder während der Begechtung vorkommen. Sollte infolgedessen die Beschickung zu kühl in die Schmelzzone gelangen, weil die Massen oberhalb der Gasabzugskanäle nicht mehr von den von unten kommenden heissen Gasen durchzogen werden, so wird dem Ofen ausser den im Gestell vorhandenen Formen solche auch im Oberschachte — nicht allzu nahe der Gicht — gegeben, durch welche ebenfalls Luft oder besser stark erhitzter Wind zugeführt wird, um auch hier durch Verbrennung von Kohle Wärme zu erzeugen. Von den oberen Formen durchziehen die Verbrennungsproducte die Beschickung in umgekehrter Richtung, also von oben nach unten, bis sie mit den vom Gestell aufsteigenden Gasen zusammen treffen, um mit diesen vereint durch in der Ofenwand angebrachte Öffnungen den Ofen zu verlassen und den Condensatoren zugeführt zu werden. Da auch vor den Formen des Oberschachtes Kohlensäure entsteht, welche aus mehrfach erwähnten Gründen mit den Zinkdämpfen nicht zusammentreffen darf, so müssen die von oben kommenden Gase auf ihrem Wege nach unten gleichfalls eine zur Reduction der Kohlensäure ausreichende Schicht glühender Kohlen passiren. Man erhält dieselbe dadurch, dass man einerseits die oben eingeführte Luft- oder Windmenge nicht zu gering bemisst und andererseits die oberen Formen nicht zu nahe den Ausströmungsöffnungen für die zinkhaltigen Gase anbringt, damit der Weg der kohlensäurehaltigen Gase durch die glühenden Kohlen nicht zu kurz wird.

Die Öfen mit Luftzuführung im Schacht erhalten eine grössere Höhe als diejenigen ohne solche.

Bei Anwendung des zur Zersetzung des Zinksulfids bestimmten Eisens in metallischem Zustande lassen sich beide Ofenarten verwenden, je nach der chemischen und physikalischen Beschaffenheit der Erze, Zuschläge und Brennmaterialien; will man hingegen das erforderliche Eisen im Ofen selbst aus Oxyd reduciren, so ist die Construction mit Lufteinführung im Gestell und Schacht ausschliesslich verwendbar.

In diesem Falle ist zu beachten, dass das Eisenoxyd durch seinen Sauerstoffgehalt die Zinkdämpfe zu Zinkoxyd verbrennt, wenn es mit demselben in Berührung kommt. Die Reduction des Eisens muss daher im Schachte des Ofens durch die von oben herabziehenden Gase und durch die von ihnen in Glut versetzten Kohlen so rasch bewerkstelligt werden, dass die Beschickung, wenn sie das Niveau erreicht hat, in welchem die Gasabzugskanäle angebracht sind, kein Oxyd, sondern nur metallisches Eisen enthält.

Die Einführung von Luft oder Wind in den Schacht hat demzufolge in diesem Falle nicht nur den Zweck, die Beschickung vorzuwärmern, sondern auch die Reduction des Eisenoxyds zu bewirken. Da hierbei, wie im Eisenhochofen, ausser der von den Oberschachtformen erzeugten Kohlensäure solche auch durch Einwirkung des Kohlenoxyds auf das Eisenoxyd entsteht, so muss die Reductionszone, d. h. der von der Gicht bis zu den Gasabzugskanälen reichende Theil des Ofens, bedeutend höher werden als bei der Verwendung von metallischem Eisen.

Der mit zweifacher Luftzuführung versehene Ofen erhält nach Analogie der Eisenhochöfen ein bauchiges, nach oben zusammengezogenes Profil mit Rast und Kohlensack und gleicht somit in jeder Hinsicht dem für die Verhüttung von oxydischen Zinkerzen vor einigen Jahren durch das D.R.P. No. 11197, Kl. 40, geschützten und in der bezüglichen Patentbeschreibung abgebildeten Schachtofen. Jedoch beabsichtigte der Erfinder, wie aus seinem Patent-Ansprache hervorgeht, in dem mit Windzuführung versehenen Schachte das Zinkoxyd zu Metall zu reduciren, welch letzteres im Gestell unter Schmelzung der Erden verflüchtigt werden sollte. Abgesehen davon, dass die Reduction und Verflüchtigung des Zinks sich kaum räumlich von einander trennen lassen werden, da beide bei nahezu gleicher Temperatur vor sich gehen, so ist der Zweck der Lufteinführung in den Schacht des vorliegenden Ofens durchaus verschieden von dem dort beabsichtigten.

Zum Schluss möge einiges über die weitere Behandlung der Producte des Schachtofenprocesses, nämlich der zinkhaltigen Gase, des Steins und der Schacke gesagt werden.

1. Die Verdichtung des Zinks. Es empfiehlt sich, die Öffnungen im Schachtofen, durch welche die Gase in die zu den Condensatoren führenden Kanäle gelangen und deren Anzahl mindestens zwei, besser drei oder mehr beträgt, in gleichen Zwischenräumen von einander an der Peripherie des Ofens zu vertheilen. Aus den Kanälen treten die Gase in einen oder mehrere senkrechte oder geneigte gemauerte Condensatoren ein, welche am oberen Ende mit einer verschliessbaren Öffnung versehen sind, durch welche sie mit Kohle oder Koks gefüllt werden. Man lässt die Gase von oben oder besser von unten in den Condensator eintreten und ihren Weg bis zum anderen Ende desselben nehmen, wo sie austreten, um eventuell, falls sie noch zinkhaltig sind, einen zweiten, dritten u. s. w. Condensator zu durchströmen. Die Kohlefüllung hat nicht allein den Zweck, etwa in den Gasen noch enthaltenes Zinkoxyd oder Kohlensäure zu reduciren, sondern sie soll auch mechanisch die Ablagerung der sich verdichtenden Zinktheil-

chen erleichtern und als Filter für die Gase dienen, damit dieselben völlig staubfrei austreten. Um das zu erreichen, empfiehlt es sich, die Gase zuletzt, wenn sie kein flüssiges metallisches Zink mehr abgeben, durch einen mit Koks gefüllten, senkrechten, gemauerten, nach oben stark sich erweiternden Schacht von kreisförmigem Querschnitt zu führen.

Dieser Schacht und die übrigen Condensatoren sind unten mit verschliessbaren Öffnungen versehen, durch welche die Kohlen zum Zwecke der Reinigung des Condensators ausgezogen werden können, um durch neue ersetzt zu werden. Die ausgezogenen Kohlen werden dem Schachtofenschmelzen zugesetzt. Um während der Reinigung der Condensatoren den Schachtofenbetrieb nicht unterbrechen zu müssen, sind Reservecondensatoren zu errichten. Das metallische Zink wird von Zeit zu Zeit in flüssigem Zustande aus dem Condensator abgestochen.

Die von ihrem Zinkgehalte befreiten Gase enthalten neben Stickstoff nur Kohlenoxydgas. Dieselben finden Anwendung als Brennmaterial zur Erhitzung des Windes, zur Dampferzeugung für den Gichtaufzug, zum Brennen kohlensäurehaltiger Erze, zur Herstellung von Eisenschwamm für den Schachtofen aus dem gerösteten Stein u. dergl.

2. Die Verwendung des Steins. Wenn das Erz nicht neben Zink noch andere Metalle enthält, welche in den Stein gehen, so besteht der Stein nur aus Schwefeleisen = FeS. Röstet man denselben in Kilns auf Schwefelsäure, so erhält man weit bessere Rötgase, als wenn man, wie bisher, das Erz selbst röstet. Es entfallen daher dann auch alle die kostspieligen Vorrichtungen, welche erforderlich sind, um die für die Schwefelsäurefabrikation ungeeigneten Flammenfengase von der Erzröstung unschädlich zu machen und den in dieser Hinsicht strengen Polizeivorschriften zu genügen. Aus demselben Grunde werden die sonst in der Regel für Devastationen zu zahlenden Vergütingen erspart, da arme Gase nicht entstehen, zumal der Stein nicht vollkommener, als es im Schachtofen möglich ist, abgeröstet zu werden braucht. Endlich hat die Röstung des Steins vor der bisher nicht zu umgehenden Röstung der geschwefelten Zinkerze noch den Vorzug der erheblich billigeren Röstapparate und der Ersparung jeglichen Brennmaterials, da bei der Steinröstung ausschliesslich der eigene Schwefel als Brennmaterial dient.

Besonders wertvoll für das neue Verfahren ist aber noch der Umstand, dass es nicht notwendig mit einer Schwefelsäurefabrik verbunden zu werden braucht, deren Anlage sehr kostspielig ist und in manchen Gegenden, wie schon erwähnt, die Zahlung hoher Entschädigungen bedingt. Man kann in solchem Falle den Stein entweder, da er nur einen geringen Werth repräsentiert, an die Halde absetzen, oder ihn verkaufen, oder endlich die Röstung ganz unabhängig von der Zinkerzverhüttung an eine günstiger gelegene Stelle verlegen und die Röststücke als Kiesabbrände an Eisenhochofenwerke verkaufen.

Am rationellsten verläuft allerdings der Process, wenn man das zur Zersetzung des Zinksulfids verwendete Eisen stets wieder circuliren lässt, so dass nur die geringen Mengen neu in den Process einzuführen sind, welche durch Verschlackung oder

Verzettelung verloren gehen. Zu diesem Zwecke röstet man den Stein in Kilns so weit ab, wie es möglich ist, ohne zu verdünne, für die Schwefelsäurefabrikation nicht mehr geeignete Gase zu erhalten. Ein im Stein verbleibender Rückhalt an Schwefel schadet nicht. Der geröstete Stein wird entweder direct dem Zinkerzschmelzen zugesetzt oder unter Verwendung der in den Condensatoren vom Zink befreiten Schachtofengase in einem besonderen Ofen zuvor zu Eisen reducirt.

Die Circulation des Eisens gestattet zugleich, wie aus dem Gesagten hervorgeht, die vollkommenste und billigste Ausnutzung des Schwefelgehaltes der Erze.

3. Verwerthung der Schlacken. Während die Rückstände von der Muffeldestillation so gut wie wertlos sind, lassen sich die Schlacken vom Schachtofen in Schlackengranalien, Schlackensteinen und Schlackencement, ganz wie die Schlacke von der Roheisenerzeugung, verwandeln. Die Schlacke vom Zinkschachtofen wird sich in um so höherem Maasse zu den verschiedensten Zwecken verwenden lassen, als man in der Lage ist, ihre Zusammensetzung innerhalb viel weiterer Grenzen als im Eisenhochofen abzuändern, ohne den Process selbst zu gefährden.

### Gährungsgewerbe.

Natürliche Hefenreinzucht bespricht M. Delbrück (W. Brauer. 1895, Sonderabdr. gef. einges.). Der sehr beachtenswerthen Abhandlung seien folgende Mittheilungen entnommen:

Die Gesetze der natürlichen Hefenreinzucht.

1. Die „natürliche Reinzucht“ ist die Folge der sich durch die Rasseneigenschaften und die gesammten Kulturverhältnisse ergebenden Sonderung der Mikroorganismen insbesondere der Hefenrasse von einander.

2. Der „natürlichen Reinzucht“ steht gegenüber die „künstliche“, das ist die durch mechanische Mittel bewirkte Absonderung einer einzelnen Zelle und Weiterentwicklung dieser unter mechanischem Ausschluss der Infection.

3. Nur die künstliche Reinzucht führt zur absoluten Reinkultur; ihre Erkenntniss ist die Voraussetzung der Erkenntniss der Gesetze der natürlichen Reinzucht, denn nur die erstere gibt die Sicherheit der Rasseneinheit und die Möglichkeit der Identifizirung.

4. Die „natürliche“ Reinzucht kann die absolute Rassenreinheit ergeben, meistentheils werden aber nur Gruppen von Heferasen mit gleichartigen Eigenschaften ausgesondert.

5. Die Gesetze der natürlichen Reinzucht sind abzuleiten aus dem Hefezuchtverfahren der verschiedenen Zweige der bestehenden Gährungsgewerbe, bei welchen sich im Laufe der Zeiten die Sonderung der Rassen ohne Mitwirkung der künstlichen Reinzucht mehr oder weniger vollkommen vollzogen hat.

6. Die Sonderung der Rassen erfolgt bei der natürlichen Reinzucht:

- a) durch Unterdrückung der unter bestimmten Kulturverhältnissen schwächeren Rasse vermöge schnellerer Entwicklung der stärkeren;
- b) durch als Folge der Kulturverhältnisse und der Rasseneigenthümlichkeiten sich ergebende, auch durch den Zeitverlauf bedingte räumliche Sonderung; diese tritt auf als
  - α) Localisirung (Atemungsfiguren, Beijerinck's Niveaubildungen),
  - β) Schichtenbildung nach oben (Ausstoss aus der Nährflüssigkeit),
  - γ) Schichtenbildung nach unten (Absitzen aus der Nährflüssigkeit),
- c) Absiebung (Einsetzen einer porösen Scheidewand in sterile Flüssigkeit; aus dem auf der einen Seite der Wand befindlichen Saatgemisch durchdringen bestimmte Rassen (die kleineren Zellen?) die Trennungswand).

7. Die in Betracht kommenden Kulturverhältnisse sind folgende:

- a) Art, Concentration und gegenseitiges Mengenverhältniss der Nährstoffe;
- b) Grad der Lüftung;
- c) Anhäufung von Umsatzstoffen:
  - α) aus Kohlenhydraten gebildet,
  - β) aus Eiweissstoffen gebildet;
- d) Temperatur (Vegetationstemperatur, Tödtungstemperatur);
- e) Belichtung;
- f) Elektrische Verhältnisse;
- g) Hydraulischer Druck;
- h) Gasdruck;
- i) Mechanischer Druck oder Stoss;
- k) Anwesenheit von Reizstoffen oder Giften (Säuren, Basen, Specifica);
- l) Gegenwart oder Abwesenheit von indifferen-ten Stoffen (treberhaltige, trubhaltige, klare Flüssigkeiten);
- m) Leben auf festen Nährböden (Fesselung);
- n) Hemmung oder Förderung der Bewegung in Flüssigkeiten (mechanische Rührwerke in den Gährflüssigkeiten);
- o) Gleichzeitige Entwicklung von zwei oder mehreren sich gegenseitig unterstützenden Heferassen, oder auch mit Spaltpilzen gemischten Heferassen (Symbiose).

8. Die in Betracht kommenden Rasseneigen-schaften sind folgende:

- a) Specifische Lebensenergie, sich zeigend als:
  - α) Wachstumskraft,
  - β) Gährkraft;
- b) Neigung, Spielarten zu bilden (Kukla);
- c) Fähigkeit, Dauerformen anzunehmen;
- d) Fähigkeit, verschiedene physiologische Zu-stände anzunehmen;
- e) Anpassungsfähigkeit (Effront);
- f) Grösse und Form der Zellen;
- g) Specifisches Gewicht der Zellen;
- h) Neigung zur Conglomerirung, Zoogloenbildung (Bruch);
- i) Neigung zur Bildung grosser Sprossverbände;
- k) Neigung, Bodensätze von bestimmter Be-schaffenheit zu bilden;
- l) Neigung zur Haut- und Deckenbildung (Auftrieb); Benetzungsfähigkeit;
- m) Fähigkeit, das Vegetationswasser festzuhalten;

- n) Specifische Gährwirkung (Bildung bestimmter Umsatzstoffe aus den Nahrungsmitteln);
- o) Bewegungsfähigkeit (bedingt durch Gasentwicklung und Gährungsenergie);
- p) Fähigkeit, besondere Vertheidigungsgiftstoffe auszusondern;
- q) Fähigkeit, an sich unverdauliche Nährstoffe durch Enzymwirkung verdaulich zu machen;
- r) Empfindlichkeit bezüglich der (unter 7) angegebenen Kulturverhältnisse und zwar
  - α) in Bezug auf Auskeimung,
  - β) in Bezug auf Wachsthum,
  - γ) in Bezug auf Gährthätigkeit.

Bereitung dersog. Kunsthefe im Brennerei-gewerbe. In der Brennerei kommen nicht Würzen, sondern treberhaltige Maischen zur Gährung. Diese dienen auch zur Hefezüchtung. In der Brennerei sind zwei Gährräume vorhanden: der erste, die Hefenkammer, zur fortlaufenden Züchtung der Hefe, der zweite, Hauptgährraum, enthaltend die grossen zur Vergährung der Brennereimaische bestimmten Gährbottiche.

Die Fortpflanzung der Hefe geschieht in folgender Weise:

In den offenen hölzernen Hefengährgefassen, welche  $\frac{1}{2}$  des Inhaltes der Hauptgährgefasse ausmachen, wird die Hefemaische bereitet.

Rohstoff: Malz (meist Grünmalz), Roggen- oder Maisschrot oder gedämpfte Kartoffelmasse. Abmaischtemperatur  $64^{\circ}$  ( $51^{\circ}$  R.).

Diese Hefemaische bleibt 20 Stunden unter Selbstabkühlung bis auf  $38^{\circ}$  R. stehen. Hierbei entwickelt sich der Milchsäurepilz, die Hefemaische wird sauer; sie heisst jetzt „saures Hefengut“; Säuregehalt = 2 bis 3 cc Normal-Natron auf 20 cc Maischfiltrat = 1,0 Proc. Milchsäure. Das saure Hefengut wird auf  $60^{\circ}$  R. wieder angewärmt (der Milchsäurepilz wird auf diese Weise ge-schwächt) und später abgekühlt auf  $15^{\circ}$  R., sobald mit Hefe angestellt werden soll.

Kühlzeit  $\frac{1}{2}$  Stunde.

Anstellhefe: aus Presshefefabriken bezogene Bäckerhefe, auf 100 Liter saures Hefengut 1 k gepresste Hefe.

Gährzeit 20 Stunden, Vergährung von 25 Proc. Saccharometeranzeige auf 5 = 80 Proc. scheinbarer Vergährung; Erwärmung von  $15^{\circ}$  R. auf  $25^{\circ}$  R.

Die Hefe heisst nunmehr reif;  $\frac{2}{3}$  der noch gährenden Maische werden den zu gleicher Zeit fertig gewordenen, der Spiritusgewinnung dienenden grossen Maischen im Hauptgährraum zugesetzt, ein Drittel wird zurückgehalten, um inzwischen neu bereitetem, saurem Hefengute als Mutterhefe zugegeben zu werden.

Die als Anstellhefe benutzte Bäckerhefe ist ein Gemisch von Hefenrassen, hat auch wohl manchmal einen Zusatz von Bierhefe erhalten. Die aus ihr gewonnene „Kunsthefe“ erreicht ihre volle Kraft durch Aussonderung dem Saatgut anhaftender schädlicher Spaltpilze und untüchtiger Hefenrassen, nachdem sie etwa sechsmal durchgegangen ist.

Folgende Gesetze der natürlichen Reinzucht stehen hier in Anwendung:

1. Es werden nicht Würzen, sondern treberhaltige Maischen verwendet; die Hefe wächst

unter Anregung durch indifferente Stoffe, sie setzt sich nicht, sondern bleibt vertheilt, es ist eine gemässigte Bewegung vorhanden.

2. Gelüftet wird nicht; der Sauerstoff, welcher der Hefe zu Gute kommt, beschränkt sich auf dasjenige Quantum, welches von dem gekühlten sauren Hefengut aus der Luft aufgenommen wird und beim Einführen der Presshefe oder Mutterhefe zutritt. Die Entwicklung von Kahm- und Essigpilz ist hierdurch ausgeschlossen.

3. Durch die Gegenwart der Milchsäure werden Brauereihesen und Fäulnisspilze zurückgehalten.

4. Die Temperaturen sind hohe; die entsprechenden Hefenrassen werden gefördert.

5. In der Mutterhefe ist durch die hohe Vergährung ein Alkoholgehalt von 11 Proc. erzeugt; da ein Drittel der Mutterhefenmäische zur Fortpflanzung mit zwei Dritteln saurem Hefengut gemischt wird, so ist bei der Neuanstellung der Hefe ein Alkoholgehalt von 3,5 Vol.-Proc. vorhanden.

Die Hefe wächst und gährt immer in Gegenwart grosser Mengen Alkohol, procentisch mit derjenigen beginnend, mit welcher im Brauereigewerbe die Gährung beendet wird.

Alle Hesen, welche einen hohen Alkoholgehalt nicht ertragen können, ebenso eine grosse Zahl von Spaltpilzen werden ausgeschlossen.

Fraglich erscheint, ob die Anwendung von Maischen statt Würzen eine Bedeutung hat, ob die geringe Lüftung etwa auch bestimmte Hefenrassen ausschliesst. So ist es denn auch Munsche gelungen, aus einer Hefenmischung, welche aus der Brennerei-Hefenrasse II und einer Brauereibetriebshefenrasse Typus Frohberg der Versuchsbrauerei bestand, nach viermaliger Führung die Brauereihefe vollkommen zu beseitigen. Dabei waren die Versuchsbedingungen keineswegs so, dass die Brauereihefe zu Grunde gehen musste; als Reinzucht, unter gleichen Umständen angewendet, hat sie sich wohl als nicht leistungsfähig erwiesen und ist degenerirt, ist aber keineswegs abgestorben.

In der Concurrenz beider Hefenrassen ist die eine vermöge der ihr angepassten Kulturbedingungen vollständig als Siegerin hervorgegangen. Sie wird daneben auch wohl noch ein stärkeres Sprossvermögen besessen haben; es kann auch sein, dass sie Umsatzstoffe erzeugt, welche für die Brauereihefe specifisch giftig sind; der Hauptsache nach aber ist die Wirkung meines Erachtens dadurch erzielt worden, dass die Brauereihefe den hohen Säure- und Alkoholgehalt nicht ertragen kann.

Nun wird man fragen, ist die Reinhefe System Hansen im Brennereigewerbe nothwendig? Diese Frage ist ohne Weiteres zu bejahen, denn es hat eine umfangreiche statistische Aufnahme in den deutschen Brennereien ergeben, dass trotz dieser „natürlichen Reinzucht“ in den Brennereien tatsächlich mangelhafte Hefenrassen benutzt werden.

Der Grund hierfür ist darin zu suchen, dass nicht überall mit Sicherheit die vorhin aufgestellten Regeln beobachtet werden. Ferner aber ist eben vielfach in den bezogenen Saathefe- und Presshefenfabriken eine wirklich leistungsfähige Hefenrasse überhaupt nicht vorhanden, konnte also auch nicht ausgesondert werden.

Allerdings ist sicher, dass in wirklich gut geleiteten Brennereien durch Ersetzung der vorhandenen Hefe durch Rasse II grosse Erfolge nicht errungen sind, trotzdem sind gerade diese Brennereien in der Anwendung der Reinhefe vorangegangen, weil sie sofort den ungeheuren Vortheil der Sicherheit, immer die bestimmte Rasse beziehen zu können und damit der Macht des Zufalls entzissen zu sein, erkannten. Das „künstliche System“ ist also nicht zu entbehren; es ist aber nichts werth, wenn es nicht durch das natürliche ergänzt wird: die Möglichkeit der Infection durch Hefen-, Kahm- und Spaltpilze ist in den Brennereibetrieben, besonders kleineren, eine so grosse, dass eine reine Aussaat, wenn man nicht versteht, sie rein zu halten, und wenn man nicht versteht, Verunreinigungen wieder hinauszuwerfen, ohne jegliche Bedeutung wäre.

Die natürliche Reinzucht in der Presshefenfabrikation. Die Presshefenfabrikation arbeitet nach zwei Verfahren, nach dem alten, bei welchem treberhaltige Maischen zur Gährung gestellt und der sich auf deren Oberfläche abscheidende Hefenschaum gesiebt, gewaschen und schliesslich abgepresst wird, und nach dem neuen, bei welchem mittels Läuterbottich eine Würze gezogen, diese mit Presshefe zur Gährung gestellt und während der 8ständigen Gährung mit einem heftigen Luftstrom durchblasen wird. Nach der Gährung wird die ganze Flüssigkeit auf Schiffe gebracht, die Hefe setzt sich, die Flüssigkeit wird abgelassen, der Hefensatz gewaschen und gepresst.

Bei dem alten Verfahren wird jede Gährung entweder mit Presshefe aus einer vorhergehenden Maischung oder mit Kunsthefe gemäss der Darlegung im vorhergehenden Abschnitt angestellt. In dieser Industrie wird der Säuregehalt in der Kunsthefebereitung noch höher genommen, wie früher angegeben, auch die Kunsthafen-Maischconcentration steigt bis auf 28 Proc. am Saccharometer und höher.

Dies ist die Stätte, an welcher bisher die natürliche Reinzucht für die übrigen Brennereien betrieben wurde, denn die aus ihnen hervorgehende Bäckerhefe war zugleich die Stellhefe für die Brennereien. Diese alten Betriebe wechselten wohl auch gelegentlich ihre Saathefe, nothwendig wurde der Wechsel, wenn die Kunsthefebereitung wegfiel und statt dessen direct mit selbstgewonnener Presshefe angestellt wurde. Denn die Gährung der grossen Maische, aus welcher die als Presshefe gewonnene Hefe sich ergab, stellt keineswegs ein Verfahren der natürlichen Reinzucht dar: diese Maischen haben nur eine Concentration von höchstens 14 Proc. am Saccharometer bis herab auf 10 Proc., der ihnen gegebene, meist mit Schwefelsäure hergestellte Säuregrad beträgt nur 0,3 bis 0,4 cc Normalnatron auf 20 cc Maischfiltrat. So fehlt in diesem Falle die schützende Wirkung des hohen Säuregehaltes und des Alkohols: es können sich leicht weniger gährkräftige Hesen an der Vermehrung betheiligen; jedenfalls findet eine Ausscheidung untüchtiger Hesen nicht statt.

Noch schlechter steht die Sache der natürlichen Reinzucht bei dem neuen Verfahren. Der Schutz des Alkohols und der Säure in den 10 proc.

Würzen fehlt; es kann auch eine Kunsthefemaische keine Verwendung finden, denn die Treber aus dieser Würze würden ja die Gewinnung der Hefe durch einfaches Absetzenlassen unmöglich machen. Es ist daher nothwendig, mit Presshefe und zwar aus dem eigenen Betriebe die Gährungen anzustellen, denn jedesmal neue Stellhefen aus anderen Fabriken zu beziehen, würde zu theuer werden. Die Folge ist aber eine sehr schnelle Verunreinigung der Hefe, die zunächst nothwendig macht, die zugeführte Luft zu filtriren. Aber auch dies gewährt eine Sicherheit nicht; die Lufthefefabriken — wegen der starken Lüftung so genannte Anstalten — sind gezwungen, fortgesetzte neue Stellhefe zu beziehen, oder zwei Fabriken — eine nach altem, eine nach neuem Verfahren — neben einander zu betreiben und aus der letzteren die Stellhefe zu nehmen, — oder endlich, und dies scheint das Rationellste, die Stellhefe aus Reinzuchtapparaten, wie in den Brauereien, zu ziehen. Gerade dies Beispiel ist äusserst instruktiv: die Verunreinigung, die hier sich ausbildet, besteht hauptsächlich aus Kahmhufen, die wegen des starken Luftzutrittes schnell zur Entwicklung kommen; in einzelnen Fällen ist ein Kahmgehalt von 30 Proc. festgestellt worden.

Die Verunreinigung würde noch stärker sein, wenn nicht durch sehr starke Aussaat und durch die Bewegung während der Gährung die Reinhaltung unterstützt würde. Besser werden die Resultate, wenn nicht frische Luft, sondern die aus den eigenen Bottichen stammende Kohlensäure von einer Pumpe angesogen und als Bewegungsmittel durchgeblasen wird.

Natürliche Reinzucht im Brauereibetriebe. Die Gährungsführung soll nicht nur Bier liefern, vielmehr auch die Stellhefe für die nächste Gährung; der Brauer ist also, indem er seine Gährungen stellt, immer zugleich Hefenzüchter.

Im Brennereibetriebe war man genötigt, eine besondere Hefeführung in besonderem Gährraum durchzuführen: in den Brauereien soll, da doch die Concentration der Bierwürzen, ihr Gehalt an Säure, der Vergährungsgrad und so fort sich nach dem Charakter des zu erzeugenden Bieres und nicht nach dem Bedürfniss der Hefe richten müssen, die Reinhaltung der Hefe gewissermaassen nebenbei betrieben werden.

Welches sind nun hier die Mittel der natürlichen Reinzucht? Zunächst gibt die Anwendung des Hopfens einen gewissen Schutz gegen einzelne Spaltpilze, vielleicht in der obergährigen Brauerei auch gegen gewisse Hefen. In der Weissbierbrauerei kommt hinzu die Wirkung des Milchsäurepilzes. Dieser, bekanntlich immer in der Weissbierhefe vorkommend und dem Weissbier durch Bildung für den Geschmack wesentlich in Betracht zu ziehender Menge Milchsäure einen Schutz gegen die Entwicklung von Fäulnissorganismen (Buttersäurepilz u. dgl.) gewährend, darf als mit Hefe in Symbiose arbeitend betrachtet werden. Die geringen Mengen Hopfen, welche verwandt werden, dürften schwerlich zulässig sein, wenn nicht gerade der nach Hayduck am stärksten durch diesen beeinflusste Pilz hier absichtlich zugelassen würde. Auch die im Laufe der Zeiten

erfolgte Aussonderung der Weissbierhefe aus ihren zahlreichen Collegen der obergährigen Brauerei wird, abgesehen von der eigenthümlichen Ernährung durch Weizenmalz, bedingt sein durch den Säuregehalt bez. die lebendige Mitwirkung des Milchsäurepilzes. Ich schliesse dies daraus, dass die Weissbierhefe eine gewisse Ähnlichkeit hat mit den Brennereihufen: sie vermag in concentrirten Zuckerlösungen eine ungemein starke Vergährung hervorzubringen; sie ist also fähig, grosse Mengen Alkohol zu ertragen; bei vergleichenden Versuchen im Laboratorium, die seiner Zeit bei uns ausgeführt sind, ergab sich sogar, dass sie zahlreichen aus dem Brennereibetrieb stammenden Rassen überlegen war, so dass ein (allerdings misslungener) Versuch gemacht wurde, sie im Brennereibetrieb praktisch auszunutzen.

Merkwürdig bleibt immerhin die Reinheit dieser Hefen. Schönfeld hat Untersuchungen in der Praxis ausgeführt und fand, dass jedenfalls wilde Hefen im Weissbierbrauerei-Betriebe keine erhebliche Rolle spielen, wahrscheinlich auch nicht beim Reifen dieses Bieres auf der Flasche. Im Übrigen vollzieht sich die Reinhaltung der Hefe durch Schichtenbildung, ebenso wie bei den anderen obergährigen Brauereibetrieben. Indem bestimmte Hefentriebe vorzugsweise zur Fortpflanzung der Gährung verwendet werden, wird man bestimmte Hefenrassen allmählich aussondern, denn die einzelnen obergährigen Hefenrassen unterscheiden sich auch dadurch von einander, dass sie zu verschiedenen Zeiten durch bestimmte mechanische, übrigens noch nicht genügend erkannte Verhältnisse dem Auftrieb verfallend von der Oberfläche als Hefenschaum abgenommen werden können.

Die obergährigen Hefen geben, wenn sie früh aufgetrieben werden, eine sehr geringe Vergährung. Diese Erscheinung ist keineswegs dadurch bedingt, dass eine solche Hefe mangelhafte Gährkraft besitzt, wie Windisch in einem Falle nachwies; eine betreffende Hefe, im Laboratorium untersucht, vergaß vielmehr eine obergährige Bierwürze durchaus normal, während sie in der Praxis, sich anders entwickelnd, aus der Flüssigkeit frühzeitig durch den Auftrieb bei einem Vergährungsgrad von etwa 30 Proc. ausgeschieden wurde.

Die Befreiung der Sätze von Untergährungshufen vollzieht sich in der Weise, dass letztere eben zu Boden gehen. Die Angewohnheit mancher Brauer, die Bodenhefe mit der Oberhefe zu mischen und diese Mischung als Stellhefe zu benutzen, scheint ein arger Missgriff zu sein; auf diese Weise wird eine Anreicherung mit Untergährungshufen hervorgerufen, welche früher oder später zu einem Hefewechsel führen, jedenfalls Unsicherheiten in der Beschaffenheit der gewonnenen Saathefe hervorbringen muss. Das Sonderungsverfahren der obergährigen Brauereien durch Schichtenbildung liefert natürlich nur geringe Vertheidigung gegen die Entwicklung von Spaltpilzen und Kahm — es ist auch unzweifelhaft, dass diese Brauereien mehr unter Infectionen dieser Art als durch Einschleichen ungeeigneter Heferassen leiden. Diese Verhältnisse sind auch die Ursache, dass die Verwendung von Reinhefe für Obergährung nicht die Bedeutung hat, welche ihr für Untergährung zukommt, denn wo einmal eine gute Hefenrasse,

Reinhefe, eingeführt ist, wird sie sich gegen wilde Hefe von selbst rein erhalten. Die Gründe liegen nicht nur in der Natur der obergährigen Hefe, vielmehr auch in den Gährungstemperaturen.

Ein Hefewechsel wegen Infizierung durch wilde Hefe wird sich also selten notwendig zeigen; die Hälften gegen andere Infectionen (Kahm, Spaltpilz) liegen auf anderen Gebieten; hier müssen weitere Gesetze: Vermeidung der „totten Punkte“, grosse Mengen Stellhefe und zugleich die aseptische Methode herangezogen werden.

Die untergährige Brauerei. Zwei Fragen verdienen bei dem gegenwärtigen Stand der Reinhefetechnik in der That eine ernsthafte Betrachtung, nämlich:

1. Ist es möglich, durch Anwendung der Regeln der natürlichen Reinzucht eine mit wilder Hefe infizierte Kulturhefe von der ersteren wieder zu befreien?

2. Ist es möglich, in der gleichen Weise Kulturheferassen von einander zu trennen?

Man wird je nach freierer oder unfreierer Stellung in der Reinhefe-Frage von vornherein zu bejahen oder zu verneinen bereit sein.

Man könnte auch ohne neue Forschung, lediglich in Erwägung der zur Verfügung stehenden gährungstechnischen Erfahrung den die Bejahung nahe legenden Gründen das Übergewicht zu erkennen. Man ist darüber einig, dass es auch vor Einführung der Reinzucht gelungen ist, durchaus reine Biere zu erzeugen; die Annahme, dass dieser frühere Zustand lediglich dadurch verloren gegangen sei, dass man zum Sommer- und Herbstbetrieb übergegangen ist und damit die dieser Jahreszeit eigentümliche Infection dem Bier zugeführt habe, ist nicht haltbar, denn noch jetzt arbeiten nicht wenige Brauereien ohne Hefereinzucht und setzen mit dem Betriebe keineswegs in der gefährlichen Jahreszeit aus. Man wird richtig urtheilen, wenn man annimmt, dass es in der That möglich ist, auch ohne Hefereinzucht eine Hefe rein zu erhalten und da sie doch einmal verunreinigt gewesen sein muss, durch constante richtige Behandlung zu reinigen.

Die Möglichkeit, so zu arbeiten, ist im Wachsen begriffen, denn in dem Maasse, wie das Küllschiff der Rumpelkammer zugeführt ist und die Technik der Desinfektion von Gährgefassen und Rohrleitungen vorgeschritten ist, verschwindet auch die Gefahr der Infection.

Die Vorzüge der Reinhefe, deren Anwendung tatsächlich keineswegs in der Abnahme, vielmehr in fortgesetzter Zunahme begriffen ist, liegen in der Sicherheit des Betriebes, Sicherheit sowohl in der Erzeugung bestimmten Geschmackes und Vergärung unter bestimmten Betriebsverhältnissen und der Möglichkeit, mit Hilfe systematisch fest bestimmter Regeln nach den Ursachen etwaiger Misserfolge zu forschen, und endlich diese, wenn sie in der Unreinheit der Saathefe gefunden sind, auf einen Schlag durch Anwendung einer aus sicherer Quelle bezogenen Originalreinkultur zu beseitigen.

Die Frage ist lediglich die, wie die Segnungen der Reinkultur weiter zu vervollkommen und auszubauen sind. Die zweite Frage betrifft die Sonderung der Kulturhefen untereinander. Es hat

auch vor der Reinhefe im praktischen Brauereibetrieb Hefen gegeben, welche einen erheblich verschiedenen Verärungsgrad erzeugten; auch vor Hansen war nachgewiesen, dass der stärkste Einfluss auf den Vergärungsgrad durch die Auswahl der Stellhefe ausgeübt werden könne. Es hat in der Praxis immer schon Hefen Typus Saaz und Hefen Typus Frohberg gegeben und zwar in dem Grade der Reinheit, dass sie ihre typischen Vergärungsgrade erzeugten.

Welches sind nun hier die vorzugsweise in Betracht kommenden Regeln der natürlichen Hefereinzucht? Welchen Einfluss hat die niedere Gährtemperatur?

Delbrück's Erfahrungen hierüber lehren, dass die niedere Gährtemperatur kein Mittel ist, um Kulturhefen von wilden Hefen zu trennen; im Gegentheil muss in der niederen Gährtemperatur der untergährigen Brauerei geradezu die Ursache der vielfachen und beklagenswerthen Infectionen mit wilden Hefen gesucht werden.

Hierfür hat Munsche den directen experimentellen Beweis erbracht. Bei Zimmertemperatur (11° R.) gelang es, aus einem Gemisch, bestehend aus 90 Proc. Frohberg und 10 Proc. einer in der Versuchsbrauerei vorkommenden wilden Hefe, nach dreimaliger Umzüchtung den Gehalt an wilder Hefe auf 0,9 Proc. herunterzudrücken. Ein zweiter in gleicher Weise angestellter Versuch ergab nach dreimaliger Umzüchtung die Frohberg vollkommen befreit von wilder Hefe.

Die Versuchsbedingungen in der Weise geändert, dass statt Zimmertemperatur die Temperatur des Gährkellers (3 bis 4° R.) angewendet wurde, ergab das Gegentheil: der Gehalt an wilder Hefe sank nicht, erhob sich vielmehr sehr schnell auf 30,7 Proc., auf 37,5 Proc. und in einem Falle auf 59,7 Proc.

Hefe Saaz konnte bei einer Gährtemperatur von 7° R. gleichfalls von dem ursprünglichen Gehalt von 10 Proc. wilder Hefe vollständig befreit werden.

Dass das Gesetz der Temperaturwirkung auch für die Verhältnisse der Praxis Geltung hat, schliesse ich aus mehrfachen Gründen.

Von alter Zeit stammt die Behauptung, dass die böhmischen Brauereien gezwungen seien, die Hefe vielfach zu wechseln, und geneigt wären, sie durch aus Bayern bezogene zu ersetzen. Als Grund wurde angegeben dass die übliche sehr kalte Gährtemperatur die Hefe degenerieren lasse: es scheint, dass diese Degeneration im Überwuchern von wilder Hefe bestanden hat. Die bayerische Hefe wird reiner gewesen sein, weil dort die Gährungen durchschnittlich wärmer geführt werden.

Die Infection mit wilder Hefe zeigt sich bei fallender Gährung. Ein Grund hierfür ist das Absetzen der Haupthefe, ein anderer aber ist der, dass nunmehr längere Zeit sehr niedere Temperaturen herrschen. Die Infection mit wilder Hefe ist selten schlimm im Gährbottich; man kann hier vollkommen normale Verhältnisse haben; die Stellhefe, auch die abgesetzte Hefe, auch das Bier, welches geschlaucht wird, ist rein, aber hier im Lagerkeller, vielleicht in Folge einer Infection in dem Bierschlauch, entwickelt sich die wilde Hefe bei einer Temperatur von vielleicht 1° R.

Die für die untergährigen Brauereien gefährlichen wilden Hefen sind diejenigen, welche charakterisiert sind durch die Fähigkeit, sehr tiefe Temperaturen zu ertragen und sich auch bei diesen zu vermehren. Die Gepflogenheit mancher Brauereien, die Lagerkellertemperatur keineswegs zu tief zu halten, kann hiermit zusammenhängen.

Das Prinzip des Grünwald'schen Gährverfahrens ist, dass die Hefe bei  $12^{\circ}$  R. hergeführt wird, die Anstellungstemperatur  $10^{\circ}$  R. beträgt und dass nunmehr ein allmähliches Abkühlen folgt, so dass während der Wachstumsperiode der Hefe eine Temperatur herrscht, welche der Kulturhefe die angenehmere ist.

Wiederholt möge auch noch einmal werden, dass in den obergährigen Brauereien die wilden Hefen eine sehr geringe Rolle spielen, und zwar offenbar deshalb, weil sie bei der Obergährungstemperatur den Kampf mit der Kulturhefe überhaupt nicht aufnehmen können.

Wie empfindlich gewisse Hefen gegen zu niedere Temperaturen sind, das geht auch aus einer Beobachtung hervor, welche von Schönfeld in der Versuchsbrauerei gemacht werden konnte. Durch eine Verwechslung wurde vor einigen Jahren eine Brennereihefe in den Brauereibetrieb eingeführt! Das Resultat war eine ungemein mangelhafte Angährung, schliesslich aber die Erzeugung eines ganz schönen und haltbaren Bieres; die durchaus an hohe Temperatur gewöhnte Brennereihefe, weit entfernt, eine Krankheitshefe im Brauereibetriebe zu sein, war völlig zu Grunde gegangen.

Es ist nothwendig, an die praktische Prüfung der Fragen heranzugehen:

1. Ob es nicht zweckmässig ist, mit den Gährtemperaturen durchweg etwas höher zu gehen.
2. Es ist eine wissenschaftliche Aufgabe von höchster praktischer Bedeutung, die verschiedenen Heferassen in der Weise zu prüfen, dass ihre Widerstandskraft gegen wilde Hefen bei verschiedenen Temperaturen geprüft wird.

Diejenige Kulturhefe wird die brauchbarste sein, welche bei niederster Temperatur den Kampf siegreich besteht.

3. Das Herführen bei höheren Temperaturen sollte wieder mehr in Übung kommen, oder es sollte beim Drauflassen die erste Würze wärmer angestellt werden. Es wäre weiter zu prüfen, ob das Grünwald'sche Gährverfahren mit allmählich fallenden Temperaturen nicht in der That die ernsteste Beachtung verdient.
4. Die Temperatur spielt auch sicherlich eine grosse Rolle bei der Concurrenz von Kulturhefen miteinander, auch für diese müssten Concurrenzversuche mit feineren Temperaturunterschieden angestellt werden.

Die Schichtenbildung. Der Verlauf des Hefenlebens im Gährbottich gestaltet sich, wie folgt:

Unmittelbar nach der Anstellung beginnt die Hefenthäufigkeit; die Hefe setzt sich nicht, die von ihr alsbald entwickelte Kohlensäure genügt, sie schwabend zu erhalten. Zu Boden sinken nur

diejenigen Hefezellen, welche nicht mehr genügend Lebenskraft besitzen, oder mechanisch durch Verschmierung mit Hopfenharz an der Gährthäufigkeit behindert sind. Aber auch Hefenarten, welchen die Ernährungsverhältnisse, das Hopfenharz, die Temperatur, die Lüftungsverhältnisse nicht zusagen, werden zu Boden gehen — diese zusammen mit sich setzendem Trub bilden die Bodenschicht.

Inzwischen entwickelt sich die Hefe, es bilden sich mehrere Generationen neuer Hefe, sie reift, das Stadium der hohen Kräusen ist da, die Hefe beginnt sich zusammenzuballen, Bruch tritt ein und endlich Klärung. Die zweite Schicht, die Kernhefe, hat sich gebildet.

Endlich die fallende Gährung: Hefevermehrung findet nicht mehr statt, aber wilde Arten, wenn sie vorhanden sein sollten, welche, nachdem die Haupthefe sich gesetzt, zum Sprossen gelangen, entwickeln sich vermischt mit Zellen der normalen Hefe, welche durch ungenügendes Ballen nicht zum Absetzen gekommen sind, bis auch diese Nachzügler zu Boden gehen, und die dritte Schicht leichter Hefen hat sich gebildet.

Indem nun das Bier abgelassen wird, ist die Hefe in vier Theile zerlegt: der letzte unreinste besteht aus den im Bier verbliebenen Zellen; sie werden mit in das Lagergefäß genommen und haben hier die Nachgährung zu besorgen. Die leichte, auf der Kernhefe sitzende Schicht wird abgeschoben, alsdann wird die Kernhefe zur weiteren Vermehrung entnommen und der am Boden haftende unreine Rest beseitigt.

In diesem System liegt ein Prinzip der natürlichen Reinzucht, welches in der That die reinste Hefe zur Fortpflanzung verwendet, aber den unreinsten Theil merkwürdiger Weise zur wichtigsten Periode der Gährung, der Nachgährung im Lagerkeller, zuführt. Aber, abgesehen von diesem Fehler: würde nicht die Schichtenbildung benutzt, sondern etwa regelmässig durch in voller Gährung stehendes Bier die Hefe von einem Bottich auf den anderen übertragen, also eine continuirliche Gährung durchgeführt, so würde eine starke Vermehrung der Infectionen eintreten: die Schichtenbildung ist das System der natürlichen Reinzucht.

Sie ist auch zu den Versuchen Munsche's, wilde und Kulturhefe von einander zu sondern, benutzt worden. Es wird eine Gährung angesetzt, nach 24 Stunden das Bier in ein frisches Gährgefäß vom Bodensatz abgegossen, hier der Gährung bis zur Bildung neuen Hefensatzes überlassen, von diesem Satz das Bier (II) abgegossen und der Satz zur Neuanstellung einer Gährung benutzt. Dieses Verfahren, bei richtiger Temperatur wiederholt, ergibt im Bodensatz die Kulturhefe.

Das Bier II wird der weiteren Gährung überlassen bis zum Setzen der Hauptmasse der Hefe, von dem dann verbleibenden Bier ein Theil zur Anstellung einer neuen Gährung benutzt. Die mit dem Bier angestellten Gährungen enthalten sehr bald ausschliesslich wilde Hefe.

Auf diese Weise lässt sich also ganz mechanisch eine Trennung der Hefenrassen vornehmen und zwar bei Gährflüssigkeiten in den geringen Mengen von 1 Liter.

Die Ursachen, dass Hefen verschiedener

Rassen sich zu verschiedener Zeit setzen, sind vielgestaltig. Im Allgemeinen kann man annehmen, dass die Hefen, welche früh Bruch geben, also sich ballen, auch frühzeitig zum Absitzen kommen. Die Hefen, die früh zum Absitzen kommen, sind aber auch diejenigen, welche festliegen, und gleichzeitig diejenigen, welche einen geringen Vergärungsgrad geben.

Hat man es daher nicht nur mit dem Gegensatz zwischen wilden Hefen und Kulturhefen zu thun, sondern mit dem Kampf bez. der Sonderung von Kulturhefen untereinander, so liegt die Sache so, dass die Kernhefe ihrerseits auch mehrere Schichten Hefe enthält. Zu unterst in ihr liegen die Hefen, welche einen geringen, zu oberst diejenigen, welche einen hohen Vergärungsgrad geben.

Geht man daher in der Praxis so vor, dass bei Abschiebung der leichten Hefe etwas scharf eingegriffen und etwas Kernhefe mitgenommen wird, so muss bei consequenter Durchführung dieses Systems durch Campagnen innerhalb der Kernhefe allmählich die Hefe mit geringem Vergärungsgrad das Übergewicht erlangen.

Umgekehrt, wenn nach Abschiebung der leichten die obere Schicht der Kernhefe zur Fortpflanzung verwendet wird, müssen allmählich die Hefen mit hohem Vergärungsgrad vorwiegen.

Diese Wirkung wird um so vollständiger sein, je grösser die Gährbottiche sind, je dicker also auch die Hefenschichten und deshalb trennbarer ausfallen, wenn ferner die Gährbottiche mehr hoch als breit sind, und wenn endlich die Gährung ruhig und ungestört, ohne Nachschieben u. s. w. verläuft, so dass die Schichten sich ordnungsgemäss nach einander bilden können. Zum System wird jedoch erst dann diese Art der natürlichen Reinzucht erhoben, wenn die Gährung nicht in einem Gefäss verläuft, wenn vielmehr durch wiederholtes Umpumpen jeder Schicht ein besonderes Gefäss zum Absitzen überwiesen wird.

Das aber ist das Gährsystem der Amerikaner, und aus der Innehaltung dieses schliesst man, dass dort in der That aus Hefengemischen Gruppen von Hefenrassen mit gleichartigen Eigenschaften zur vorwiegenden Fortpflanzung gelangen, dass sich bestimmte Charaktere herausbilden und von etwa eintretender Infection auch selbstthätig wieder befreit werden.

Die Kellerei besteht dort aus mindestens fünf Stockwerken übereinander, im obersten der Kühlapparat, im vierten stehen die Anstellbottiche, aus diesen wird das eben an kommende Bier (nach 24 bis 48 Stunden) abgelassen in den dritten Stock, dort verbleibt es bis zum Setzen der Haupthefe, fast bis zur Endvergärung; von dort wird es abgelassen in die in dem zweiten Stock stehenden Ruhbütten, wo das Absetzen der leichten Hefen erfolgt, und endlich fliesst das Bier in die Spahnfässer, wo es, mit Kräusen versetzt, fertig zum Versand gemacht wird. Alle Gährgefässe sind von riesigen Dimensionen, so dass die Hefeschichten sehr dicke und daher leicht trennbare werden.

Das Angenehme dieser Arbeitsweise liegt darin, dass die Kernhefe im Hauptgährbottich zum Absitzen gebracht wird, dass das Absetzen der

leichten Hefen in besonderem Gefäss geschieht, und dass endlich das Bier zum Fertigmachen aufgekräust, d. h. mit der in den Kräusen befindlichen sehr reinen Hefe gewissermaassen wieder ange stellt wird.

Des Ferneren ist wichtig, dass bei dieser Arbeit das Bier selbstthätig von Stock zu Stock ohne Mitwirkung von Pumpen fliesst, es würden andernfalls sich die Übelstände des Gefässwechsels und der hierbei möglichen Infection stark geltend machen; das ist ja überhaupt der wunde Punkt hier, dass die vielfachen Gefässer einer ausserordentlich scharfen Controle unterworfen werden müssen; der Vorzug des deutschen „Einbottichsystems“ liegt darin, dass das Bier nur zwei Stationen hat, Gährbottich und Lagerfass.

Übrigens ist das Umpumpen von einem Bottich zum andern ja auch deutsche Mode, und das Arbeiten mit Bruchfass darf gerade von diesem Gesichtspunkte aus als rationell gelten. Auch bei der Ale-Brauerei spielt das Umpumpen in den Vereinigten Staaten eine grosse Rolle.

Sehr merkwürdig ist das Einschalten einer fünften Station. In einer amerikanischen Brauerei traf D. das Verfahren, dass die Biere umgepumpt wurden, nicht nach dem Ankommen, sondern nach dem Stadium der hohen Kräusen —, so dass hier schon ein Theil der Hefe mit niedrigem Vergärungsgrad in dem Stellbottich festgehalten wurde. Die Hefen in den Vereinigten Staaten sind für das dortige Standard-Bier hochvergährend, und man erstrebt dort bei sehr hoch gehenden Temperaturen, wie D. schon verschiedentlich bemerkte, gleich auf Anhieb möglichst die Endvergärung zu erreichen. Das letztgescilderte Verfahren bringt denn auch eine hochvergährende Hefe zum Übergewicht.

Um die Hefe möglichst von leichten, keinen Bruch gebenden und wilden Hefen zu befreien, könnte man auch vorschlagen, die Biere vor allzu starkem Durchfallen zu bewahren und sehr grün noch einmal unzupumpen, um so das Absitzen der wilden Hefe gänzlich zu verhindern.

In der That soll dieses Verfahren in praktischer Anwendung stehen; so wird von einer Münchener Brauerei erzählt, dass sie das Bier 1 bis 2 Tage vor dem Schlauchen noch einmal umpumpt: es kann das nur auf ein unbewusstes Arbeiten auf natürliche Reinzucht erklärt werden.

Hierher gehört auch noch eine Betrachtung über das „grün“ oder „lauter“ Schlauchen. Wer grün schlaucht, betreibt natürliche Reinzucht; wer lauter schlaucht, nimmt in den Satz die wilde Hefe mit hinein. Wer grün schlaucht, kann unter Umständen den Hefen mit niedrigem Vergärungsgrad den Vorrang geben.

Hefen Saaz und Frohberg. Natürlich hat auf diese Verhältnisse nicht allein die Fähigkeit, sich zu ballen und Bruch zu geben einen Einfluss: der Lüftungsgrad, in Folge dessen auch die Grösse der Gährbottiche, trubhaltige oder trubfreie Würze, die Grösse der Hefengabe, die Temperaturführung u. dgl. sind ebenfalls von Bedeutung.

Mit einem Wort, wird in der Brauerei consequent ein bestimmtes Gährverfahren unabänderlich durchgeführt, so muss sich unter allen Um

ständen, bald schneller, bald langsamer, eine Gruppe von Hefe mit gleichartigen Eigenschaften als Kernhefe absetzen und so eine Art Reinzucht, nicht absolute selbstverständlich, entstehen.

Das Alles wird aber nun noch unterstützt durch die Beschaffenheit der Würze, durch ihren je nach Rohstoff (Gerstenmalz verschiedener Art, auch Rohfrucht), je nach Maischmethode endlich auch Hopfengabe und Kochprocess verschiedenen Gehalt an Hefennährstoffen. Obgleich die von Hanow und Delbrück gefundene verschiedene Verdaulichkeit der Eiweissgruppen für Hefe Saaz und Frohberg noch nicht unzweifelhaft festgestellt ist (Hanow hat bei Wiederholung der Versuche zu gleichen Resultaten nicht wieder gelangen können), so ist es doch sicher, dass für die einzelnen Hefenrassen das wesentliche und charakteristische Gruppenmerkmal der Gehalt an bestimmten Enzymen ist.

Die Unterschiede des *S. apiculatis*, der Hefen Typus Saaz und Typus Frohberg beruhen eben auf ihrem Vermögen, bestimmte Kohlenhydrate in für sie verwerthbare Zucker umzuwandeln, auf ihrem Gehalt an von einander verschiedenen Invertinen. Ebenso wird das Vermögen, Eiweissstoffe abzubauen, verschieden sein.

Diese Verhältnisse, besonders die ersten, aber bedingen, dass die Gesetze der natürlichen Reinzucht für derartig verschiedene Hefen eine ganz besondere Anwendung finden: denn diejenigen Hefen, welche, vermöge ihrer mangelnden Fähigkeit, bestimmte Stoffe als Nahrungsmittel aufzunehmen, früher in ihrer Ernährung Noth leiden, müssen nothwendiger Weise in der Vermehrung hinter den stärkeren Genossen zurückstehen.

Hefe Frohberg wird daher unter sonst gleichen Umständen sehr bald das Übergewicht erlangen müssen; denn sie vermag die ganze Isomaltose zur Ernährung zu verwenden, welche Saaz unberührt lässt, sie vermag auch mehr an Eiweissstoffen aufzunehmen.

Ja noch mehr, indem Hefe Saaz lediglich auf den Verzehr von Maltose (die  $\alpha$ -Isomaltose lasse ich hierbei unberücksichtigt) angewiesen ist, fehlen ihr nicht nur früher als Frohberg die Nahrungsmittel, sie entbehrt auch des Bewegungsmittels, indem sie Isomaltose nicht vergären kann, entwickelt sie aus sich, nach Verbrauch der Maltose, auch keine Kohlensäure mehr; hat sie zugleich die Fähigkeit, sich zu ballen, so muss sie nothwendig früher zum Absitzen kommen. Als allgemeines Gesetz dürfte daher aufzustellen sein:

Die Hefen vom Typus *S. apiculatus*, welche nur Traubenzucker zu vergären vermögen, von welchem Stoffe in der Bierwürze nur wenig vorhanden ist, verlieren zuerst die Bewegungsfähigkeit und setzen sich.

Dann folgen die Hefen, welche Traubenzucker und Rohrzucker zu vergären vermögen, dann diejenigen (Saaz), welche die genannten Zucker und Maltose, auch  $\alpha$ -Isomaltose vergären, jetzt erst folgt Typus Frohberg mit der Vergärung bis auf das Dextrin. Zum Schluss kommen die Dextrinhefen, von denen eine mit Bestimmtheit als solche von Rothenbach festgestellt ist.

Versuche von Munsche, auf Grund der Schichtenbildung Hefe Saaz und Frohberg zu sondern, sind nicht so vollkommen gelungen, wie erwartet wurde, obgleich das Prinzip, dass sich Saaz zunächst setzt, unzweifelhaft festgelegt ist. Die erste Andeutung hierüber erfolgte vor einigen Jahren, als Gährungen von Hefe Saaz und Frohberg angestellt wurden. Zur peinlichen Überraschung stellte sich heraus, dass beide Hefen diesmal die gleichen Vergärungen ergaben. Der erste Gedanke war der, dass eine Verunreinigung der Hefe Saaz durch Frohberg vorliegen müsse, dass aus diesem Grunde die Gährung der Hefe Saaz zu weit gegangen sei.

Die Sporenbildungsmethode ist hier nicht anwendbar; man suchte die Entscheidung durch Lindner's Riesenkolturen zu gewinnen; doch ergab eine aus dem Bodensatz der Gährflasche mit Hefe Saaz entnommene Probe ausschliesslich die für diese Hefe typische Riesenkolonie, während der Bodensatz aus der Gährflasche mit Frohberg auch hier das entsprechende richtige Bild ergab.

Die Entscheidung gelang erst, als D. aus der Saaz-Gährung nicht vom Bodensatz, sondern von den noch schwebenden Zellen eine Colonie ansetzen liess. Als bald zeigte sich der Typus Frohberg, und die Verunreinigung mit dieser war nachgewiesen.

In der Arbeit von Irmisch ist nachgewiesen, dass gerade Hefe Saaz eine sehr starke Angärkraft besitzt und erst ganz allmählich von Frohberg eingeholt und dann überholt wird. Diese ihre starke Gärkraft hängt wahrscheinlich mit ihrer geringen Vermehrungsfähigkeit zusammen, denn bei geringer Vermehrung mästen sich die Hefen; sie nehmen zu an Stickstoffgehalt und damit auch an Gärkraft.

Nach dem weiteren allgemein gültigen Züchtungsgesetz, dass die in starker Gärthätigkeit befindliche Hefe Nebenorganismen nicht aufkommen lässt — die das Hefenwachsthum hemmende Kohlensäure, der schnell entstehende Alkohol, wahrscheinlich auch Eiweissumatzstoffe spielen hier eine Rolle —, wird gerade diese Eigenschaft zu einer Fähigkeit der schwachen Hefen, sich gegen Feinde zu behaupten.

Die Schwierigkeit, welche sich bei der Arbeit Munsche's, Saaz und Frohberg durch Schichtenbildung im Laboratoriumsversuch zu trennen, herausstellte, beweist für den Verlauf in der Praxis noch nichts; denn es ist klar, dass hier Massenwirkung eine grosse Rolle spielt; die Schwierigkeit, durch Schichtung zu trennen, wächst mit Verringerung der gährenden Flüssigkeitsmengen. Immerhin führt dies Beispiel dazu, sich doch der Grenzen der Leistungsfähigkeit des Prinzip der natürlichen Reinzucht bewusst zu werden. Man sieht, dass hier zwei Gesetze der natürlichen Hefereinzucht einander entgegenstehen.

Der Frohberg mit stärkerem Sprossvermögen, grösserer Kraft, Nahrungsmittel sich dienstbar zu machen, wird die Waage gehalten durch die schwächere, aber den Gegner durch Giftstoffe angreifende Saaz. Möglich ist, dass diese beiden Wirkungen sich so gleichmässig entgegenstehen, dass die Trennung ausserordentlich erschwert wird.

Man wird aber bei Benutzung der Temperaturempfindlichkeit auch hier schliesslich im Kleinen zum Ziel gelangen.

Delbrück hat darauf hingewiesen, dass auch die geschickteste Handhabung der Gesetze der natürlichen Reinzucht nicht im Stande sein wird, die künstliche, absolute überflüssig zu machen, noch viel weniger, sie aus dem Gebiete, welches sie bereits besitzt, zu verdrängen. Die in der Praxis auf Grund dieser Mittheilungen zu machenden Beobachtungen werden auch nicht so zahlreich und so schlagend sein, wie sie vielleicht vor einem Jahrzehnt gewesen wären. Denn die absolute Reinkultur hat in den europäischen Brauereien bereits einen derartigen Umfang erreicht, dass es nicht viele natürliche Mischhefen, sofern man nicht absichtlich Mischungen herstellt, mehr geben wird. Durch den üblichen Hefewechsel sind die „Einzellhefen“ überall verbreitet.

Bei ungünstigen Gährerscheinungen, welche auf eine Verunreinigung der Hefe zurückzuführen sind, soll man nicht gleich an den Hefewechsel denken, denn hierbei kommt man vielleicht aus dem Regen in die Traufe. Man kann es gelten lassen, dass man aus einer zuverlässigen Hefenzüchtungsanstalt sich eine absolute Reinkultur beschafft; dies Verfahren verdient es, öfter angewendet zu werden, als es zur Zeit geschieht. Man kann durch passende Gährführung einen bestimmten physiologischen Zustand der Hefe herstellen und dadurch Bruch und Vergärungsgrad beeinflussen. Nun kommt dazu: die natürliche Reinzucht wird lehren, eine vorhandene Infection wieder zu beseitigen.

So kommt man denn zu dem Satz: eine bezogene Hefe darf sich (gute Brauereieinrichtungen natürlich vorausgesetzt) im praktischen Betrieb nicht verschlechtern, im Gegentheil, sie muss durch wiederholte Benutzung reiner und besser werden.

**Enzyme von Schizo-Saccharomyces octosporus und Saccharomyces Marxianus** untersuchten E. Fischer und P. Lindner (Ber. deutsch. G. 1895, 984). Sie zeigen, dass *Schizo-Saccharomyces octosporus*, welcher nach Beyerinck zwar die Maltose, aber nicht den Rohrzucker vergährt, kein Invertin, wohl aber eine Glucase bereitet. *Saccharomyces Marxianus* verhält sich umgekehrt wie *S. octosporus*, denn er vergährt nach der Beobachtung von E. Ch. Hansen den Rohrzucker, aber nicht die Maltose.

### Verschiedenes.

Zusammensetzung der Prüfungs-Commissionen für Nahrungsmittel-Chemiker in Preussen. Vom 10. Mai 1895. (Reichs-Anz. No. 115.)

Im Anschluss an die Bekanntmachungen vom 6. Februar und 17. April d. J., betreffend die Einsetzung von Commissionen zur Prüfung von Nahrungsmittel-Chemikern und die Bezeich-

nung der Anstalten, an welchen die nach der Prüfungsordnung nachzuweisende praktische Ausbildung erworben werden kann, bestimme ich zur weiteren Ausführung des Bundesrathsbeschlusses vom 22. Februar 1894 Folgendes:

1. Den Prüfungen sind die (d. Z. 1894, 281) veröffentlichten Vorschriften zu Grunde zu legen. Mit denselben wird zugleich das vollständige Verzeichniß der Mitglieder der in Function getretenen Vorprüfungs- und Hauptprüfungscommissionen bekannt gegeben.

2. Den als Leiter öffentlicher Anstalten zur Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln bereits angestellten Sachverständigen kann bis zum 1. October d. J. der Befähigungsausweis unter Verzicht auf die vorgesehenen Prüfungen und deren Vorbedingungen ertheilt werden; Leitern anderer als staatlicher Anstalten der vorbezeichneten Art kann diese Vergünstigung nur zu Theil werden, wenn sie nicht mit ihrem Einkommen ganz oder zum Theil auf die Einnahmen aus den Untersuchungsgebühren angewiesen sind.

Anderen als den vorgedachten Sachverständigen kann der Befähigungsausweis unter gänzlichem oder theilweisem Verzicht auf die vorgesehenen Prüfungen und deren Vorbedingungen ertheilt werden, sofern diese Sachverständigen nach dem Gutachten einer der für die Prüfung von Nahrungsmittel-Chemikern eingesetzten Commissionen nach ihrer wissenschaftlichen Vorbildung und praktischen Übung im Wesentlichen den Anforderungen genügen, welche die neuen Bestimmungen an geprüfte Nahrungsmittel-Chemiker stellen.

3. Der Befähigungsausweis in den Fällen unter No. 2 wird von mir ertheilt.

4. Diejenigen Chemiker, welche den Befähigungsausweis erworben haben, sollen vorzugsweise berücksichtigt werden und zwar vornehmlich:

a) bei der öffentlichen Bestellung (§ 36 der Gewerbeordnung) von Sachverständigen für Nahrungsmittelchemie,

b) bei der Auswahl von Gutachtern für die mit der Handhabung des Nahrungsmittelgesetzes in Verbindung stehenden chemischen Fragen, sowie

c) bei der Auswahl der Arbeitskräfte für die öffentlichen Anstalten zur technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln (§ 17 des Nahrungsmittelgesetzes).

Berlin, den 10. Mai 1895.

Der  
Minister der geistl., Unterrichts- u. Med.-Angeleg.  
Bosse.

Verzeichniß der bis Ende März 1896 ernannten Commissionen für die Prüfung der Nahrungsmittel-Chemiker.

#### A. Vorprüfung.

1. Prüfungscommission an der Königlichen Technischen Hochschule in **Aachen**:

Vorsitzender: Ober-Regierungsrath v. Bremer.

Examinatoren: die Professoren der Chemie, Geheimer Regierungsrath Dr. Classen und Dr. Claisen, der Docent der Botanik Dr. Wieler und der Professor der Physik, Geheimer Regierungsrath Dr. Wüllner.

2. Prüfungscommission an der Königlichen Universität in **Berlin**:

Vorsitzender: der Verwaltungs-Director des Königlichen Klinikums, Geheime Ober-Regierungsrath **Spinola**.

Examinatoren: die ordentlichen Professoren der Chemie Dr. E. Fischer und Geheimer Regierungsrath Dr. Landolt, der ordentliche Professor der Botanik Dr. Engler und der ordentliche Professor der Physik Dr. Warburg.

3. Prüfungscommission an der Königlichen Technischen Hochschule in **Berlin**:

Vorsitzender: der Ober-Verwaltungsgerichtsrath, **Syndikus Arnold**.

Examinatoren: die Professoren der Chemie Dr. Rüdorff und Dr. Liebermann, der Docent der Botanik Dr. Carl Müller und der Professor der Physik Dr. Paalzow.

4. Prüfungscommission an der Königlichen Universität in **Bonn**:

Vorsitzender: der Königliche Universitäts-Curator, Geheime Ober-Regierungsrath Dr. **Gandtner**.

Examinatoren: der ordentliche Professor der Chemie, Geheimer Regierungsrath Dr. Kekulé von Stradonitz, der ausserordentliche Professor der Chemie Dr. Klinger, der ordentliche Professor der Botanik, Geheimer Regierungsrath Dr. Strasburger und der ordentliche Professor der Physik Dr. Kayser.

5. Prüfungscommission an der Königlichen Universität in **Breslau**:

Vorsitzender: der Universitäts-Curatorialrath, Geheimer Regierungsrath von Frankenberg-Proschlitz.

Examinatoren: die ordentlichen Professoren der Chemie, Geheimer Regierungsräthe Dr. Ladenburg und Dr. Poleck, der ordentliche Professor der Botanik Dr. Pax und der ordentliche Professor der Physik, Geheimer Regierungsrath Dr. O. E. Meyer.

6. Prüfungscommission an der Königlichen Universität in **Göttingen**:

Vorsitzender: der Königliche Universitäts-Curator, Geheime Ober-Regierungsrath Dr. Höpfner.

Examinatoren: der ordentliche Professor der Chemie Dr. Wallach, der ausserordentliche Professor der Chemie Dr. Tollens, der ordentliche Professor der Botanik Dr. Peter und der ordentliche Professor der Physik Dr. Riecke.

7. Prüfungscommission an der Königlichen Universität in **Greifswald**:

Vorsitzender: der Königliche Universitäts-Curator, Geheimer Regierungsrath von Hausen.

Examinatoren: die ordentlichen Professoren der Chemie, Geheimer Regierungsrath Dr. Limpricht und Dr. Schwanert, der ordentliche Professor der Physik Dr. Oberbeck, sowie vertretungsweise für Botanik der Privatdocent Dr. Möller.

8. Prüfungscommission an der Königlichen Universität in **Halle a. S.**:

Vorsitzender: der Kreisphysikus, Sanitätsrath und Privatdocent Dr. Risel.

Examinatoren: der ordentliche Professor der Chemie Dr. Volhard, der ausserordentliche Professor der Chemie Dr. Doeber, der ordentliche Professor der Botanik Dr. Kraus und der ordentliche Professor der Physik Dr. Dorn.

9. Prüfungscommission an der Königlichen Technischen Hochschule in **Hannover**:

Vorsitzender: der Regierungs- und Medicinalrath Dr. Becker.

Examinatoren: der Professor der Chemie, Geheimer Regierungsrath Dr. Kraut, der Docent der Chemie Dr. Behrend, der Professor der Botanik Dr. Hess und der Professor der Physik Dr. Dieterici.

10. Prüfungscommission an der Königlichen Universität in **Kiel**:

Vorsitzender: der Geheime Regierungs- und Medicinalrath und ausserordentliche Professor Dr. Bockendahl.

Examinatoren: der ordentliche Professor der Chemie Dr. Curtius, der ausserordentliche Professor der Chemie Dr. Rügheimer, der ordentliche Professor der Botanik Dr. Reinke und der ordentliche Professor der Physik Dr. Ebert.

11. Prüfungscommission an der Königlichen Universität in **Königsberg i. Pr.**:

Vorsitzender: der Geheime Medicinalrath Dr. Nath.

Examinatoren: die ordentlichen Professoren der Chemie Dr. Lossen und Dr. Spiegatis, der ordentliche Professor der Botanik Dr. Lürssen und der ordentliche Professor der Physik Dr. Pape.

12. Prüfungscommission an der Königlichen Universität in **Marburg**:

Vorsitzender: der Königliche Universitäts-Curator, Geheimer Ober-Regierungsrath Steinmetz.

Examinatoren: die ordentlichen Professoren der Chemie, Geheimer Regierungsrath Dr. Schmidt und Dr. Zincke, der ordentliche Professor der Botanik Dr. A. Meyer und der ordentliche Professor der Physik, Geheimer Regierungsrath Dr. Melde.

13. Prüfungscommission an der Königlichen Akademie in **Münster i. W.**:

Vorsitzender: der Regierungs- und Medicinalrath Dr. Hölker.

Examinatoren: der ordentliche Professor der Chemie Dr. Salkowski, der ordentliche Honorar-Professor der Chemie Dr. König, der ordentliche Professor der Botanik Dr. Brefeld und der ordentliche Professor der Physik Dr. Ketteler.

*B. Hauptprüfung.*1. Prüfungscommission in **Berlin**:

Vorsitzender: der ärztliche Director der Königlichen Charité, Generalarzt, Geheime Ober-Medicinalrath Dr. Schaper.

Examinatoren: der Docent der Nahrungsmittelchemie an der Königlichen Technischen Hochschule, Geheimer Regierungsrath, Professor Dr. Sell, der Professor der chemischen Technologie an dieser Anstalt Dr. Witt und der Professor der Botanik an der Königlichen Universität, Geheimer Regierungsrath Dr. Schwendener.

2. Prüfungscommission in **Bonn**:

Vorsitzender: der ausserordentliche Universitäts-Professor, Medicinalrath Dr. Ungar.

Examinatoren: der Vorsteher der landwirtschaftlichen Versuchsstation des landwirtschaftlichen Vereins für Rheinpreussen, Professor Dr. Stutzer, der ausserordentliche Professor der Chemie

Dr. Anschütz und der ausserordentliche Professor der Botanik Dr. Schimper.

3. Prüfungscommission in **Breslau**:

Vorsitzender: der Stadtpysikus und Sanitätsrath Dr. Jacobi.

Examintoren: der ausserordentliche Professor der Chemie Dr. Weiske, der Director des städtischen chemischen Untersuchungsamts Dr. Fischer und der ordentliche Professor der Botanik, Geheime Regierungs rath Dr. Cohn.

4. Prüfungscommission in **Göttingen**:

Vorsitzender: der Königliche Universitäts-Curator, Geheime Ober-Regierungs rath Dr. Höpfner.

Examintoren: der ordentliche Professor der Chemie Dr. Polstorff, der Dirigent der Controlstation des land- und forstwirthschaftlichen Hauptvereins Dr. Kalb und der ordentliche Professor der Botanik Dr. Berthold.

5. Prüfungscommission in **Hannover**:

Vorsitzender: der Regierungs- und Medicinalrath Dr. Becker.

Examintoren: der Leiter des städtischen Lebensmittel-Untersuchungsamts Dr. Schwartz, der Professor der technischen Chemie an der Königlichen Technischen Hochschule Dr. Ost und der Professor der Botanik an dieser Anstalt Dr. Hess.

6. Prüfungscommission in **Königsberg i. Pr.**:

Vorsitzender: der Geheime Medicinalrath Dr. Nath.

Examintoren: der ordentliche Professor der Chemie Dr. Ritt hause n, der Vorsteher der Versuchsstation des Ostpreussischen landwirthschaftlichen Centralvereins Dr. Klien und der ordentliche Professor der Botanik Dr. Lürssen.

7. Prüfungscommission in **Münster i. W.**:

Vorsitzender: der Ober-Präsidialrath v. Vie bahn.

Examintoren: der ordentliche Honorar-Professor der Chemie Dr. König, der ausserordentliche Professor für pharmaceutische Chemie Dr. Kassner und der ordentliche Professor der Botanik Dr. Brefeld.

**Nene Bücher.**

**Ferd. Fischer:** Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie für das Jahr 1894. 1260 S. mit 206 Abbild. (Leipzig, Otto Wigand).

Im vorliegenden 40. Jahresberichte ist der Elektrochemie eine besondere Gruppe gewidmet; der Jahresbericht enthält dementsprechend:

1. Chem. Technologie der Brennstoffe (S. 5 bis 134),
2. Chem. Metallurgie (S. 135 bis 343),
3. Elektrochemie (S. 344 bis 429),
4. Chem. Fabrikindustrie; unorganisch (S. 430 bis 567),
5. Chem. Fabrikindustrie; organisch (S. 568 bis 734),
6. Glas, Thon, Cement (S. 735 bis 789),
7. Nahrungs- und Genussmittel (S. 790 bis 977),
8. Chem. Technologie der Faserstoffe (S. 978 bis 1065),

9. Sonstige org. chem. Gewerbe (S. 1066 bis 1150),
10. Inhaltsverzeichniss, Register, Patente.

**Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte. 11. Bd., Heft 2 (Berlin, Julius Springer). Pr. 10 M.**

Vorliegendes Heft enthält verschiedene bakteriologische Arbeiten und besonders eine sehr eingehende Untersuchung von K. Windisch über Kirschbranntwein. Die „Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte“ sind daher auch für Chemiker wichtig und empfehlenswerth.

F.

**Patentanmeldungen.**

**Klasse:**

(R. A. 16. Mai 1895.)

8. O. 2165. Herstellung von **Zeugdruckfarben** aus basischen Theerfarbstoffen. — A. Oesinger & Co., Strassburg i. E. 10. 9. 94.
10. R. 9434. Verarbeitung von **Torf**. — M. M. Rotten, Berlin N.W. 27. 3. 95.
12. T. 3776. Darstellung von **Halogenmetallen**. — H. Tho fehr, Paris. 23. 5. 93.
- W. 9957. Darstellung einer geschmacklosen Verbindung der **Salicysäure** mit Isovaleryl-Chinon. — G. Wendt, Berlin C. 16. 4. 94.
22. F. 7909. Darstellung eines braunschwarzen **Küpenfarbstoffs** aus Anthrachryson. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 19. 11. 94.
75. R. 9236. Reindarstellung von kohlensaarem **Ammoniak**. — C. Raspe, Weissensee b. Berlin. 3. 1. 95.

(R. A. 20. Mai 1895.)

12. F. 7892. Darstellung von **m-Amidophenoldisulfosäure** aus Resorcindisulfosäure. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 9. 11. 94.
- G. 9323. **Auslaungeapparat**. — C. E. Grote, Barmen. 29. 10. 94.
22. K. 12283. Darstellung von echten **Wollfarbstoffen**. — Kalle & Co., Elberfeld a. Rh. 8. 11. 94.
40. E. 4415. Verarbeitung von **Kupfernickelstein**. — Elektricitäts-Actiengesellschaft vorm. Schuckert & Co., Nürnberg. 2. 1. 95.
75. P. 6949. Verarbeitung von stickstoffhaltigen Substanzen auf **Ammoniak** und Koks. — C. Pieper, Berlin N.W. 27. 6. 94.

(R. A. 24. Mai 1895.)

12. B. 17217. Gewinnung von **Aceton** aus Acetonölen. — R. Jürgensen u. A. Bauschlicher, Prag. 11. 7. 94.
- T. 4381. **Ozonerzeugung**. — H. Tindal, Amsterdam. 29. 11. 94.
22. A. 3707. Darstellung von **Disazofarbstoffen** mit Amido-napholsulfosäuren. — Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin S.O. 19. 12. 93.
- C. 5344. Darstellung von **Oxyanthrachinonen**. — L. Wacker, München. 8. 11. 94.
- C. 5491. Darstellung von **Oxyanthrachinonen**; Zus. z. Anm. C. 5344. — L. Wacker, München. 14. 1. 95.
- F. 7617. Darstellung beizenfär bender **Farbstoffe** aus Dinitroanthracinon; Zus. z. Pat. 79 768. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 20. 6. 94.
- G. 8810. Darstellung von schwarzen **Polyazofarbstoffen** aus Dioxynaphthoëmonosulfosäure; Zus. z. Pat. 75 258. — Gesellschaft für chemische Industrie, Basel. 10. 3. 94.
- Z. 1722. Herstellung farbiger **Stiefelewichse**. — A. Zehra, Wien V. 2. 8. 1. 95.
- K. 11 991. Herstellung harter **Harzseifen**. — J. O. Klinsch, Wien V. 6. 8. 94.
30. H. 15 401. Herstellung **elektrolysirter** Desinfectionsflüssigkeiten zum Hausgebrauch. — E. Hormite, J. Paterson u. Ch. Fred. Cooper, Paris. 22. 8. 94.
75. K. 12 161. Concentrationsapparat für **Schwefelsäure**. — G. Krell, Hüsten. 2. 10. 94.
- S. 8147. **Elektrolyse**. — E. Solvay, Brüssel. 4. 8. 94.

(R. A. 27. Mai 1895.)

22. B. 17 374. Darstellung von **Rhodaminen**; Zus. z. Anm. B. 16 962. — Baseler Chemische Fabrik Bindschedler. 13. 3. 95.