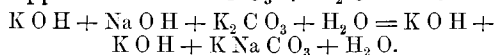


Wir halten das Verfahren für einfacher und mindestens für ebenso schnell wie dasjenige von Schaffner. Wir überlassen denjenigen unserer Collegen, welche häufig Zinkanalysen auszuführen haben, die Entscheidung, ob das eine Verfahren den Sieg über das andere davontragen soll, in der Hoffnung, dass man beide ohne Vorurtheil vergleichen werde.

Chemisch-analytisches Institut der Universität  
Lüttich. April 1896.

### Unorganische Stoffe.

Zur Herstellung von Ätzkali aus Schlempekohle u. dgl. wird nach W. Graff (D.R.P. No. 88 003) die Lösung von Schlempekohle oder Rübenasche mit Kalk vollkommen ätzend gemacht und zur Abscheidung des schwefelsauren Kalis und Chlorkaliums bis auf 50° Bé. eingedampft. Die erkaltete Lauge enthält, nachdem sie vom ausgeschiedenen schwefelsauren Kali und Chlorkalium getrennt ist, Kali- und Natronhydrat neben etwa 1 Proc. Chlorkalium. Der Gehalt an diesen Stoffen wird durch Analyse genau festgestellt und nun so viel einer concentrirten Lösung von kohlen-saurem Kali zugesetzt, dass das vorhandene Natronhydrat das Doppelsalz Kalium-natriumcarbonat ( $K Na C O_3$ ) bilden kann. Auf 40 Th. Natriumhydrat sind 138,26 Th. Kaliumcarbonat erforderlich. Durch Eindampfen und nachheriges Erkalten des Gemisches wird dann die Abscheidung des Doppelsalzes  $K Na C O_3 + H_2 O$  erreicht:



Die Lauge wird vom ausgeschiedenen Doppelsalz getrennt und entweder direct in den Handel gebracht oder auf festes Ätzkali verarbeitet.

Das zurückbleibende Doppelsalz wird wieder in Wasser gelöst und kohlen-saures Kali vom kohlen-sauren Natron in bekannter Weise getrennt, was bei Abwesenheit von Chlorkalium leicht auszuführen ist. Das kohlen-saure Natron scheidet ganz aus der Fabrikation aus, während das kohlen-saure Kali zu einer neuen Operation in die Fabrikation zurückkehrt.

Darstellung von Cyaniden aus Kohle, Alkali und Stickstoff der Luft. J. Pfleger (D.R.P. No. 88 115) hat beobachtet, dass unter gewissen Umständen die Gegenwart des Sauerstoffes der zu erzielenden Reaction wesentlich förderlich ist und dass die Cya-

nidbildung glatter und mit grösserer Ausbeute verläuft, wenn man dieselbe bei Gegenwart des Sauerstoffes der zugeführten Luft sich vollziehen und sie zu diesem Zwecke mit der Luftzufuhr und der Verbrennung zusammenfallen lässt.

Das auf diese Beobachtung gegründete Verfahren besteht darin, dass man die Luft unter freier Zuströmung innig und gleichmässig mit der Reaktionsmasse mischt oder in Berührung bringt und die Verbrennung in der ganzen Masse gleichmässig vor sich gehen lässt. Man bedient sich zu diesem Zwecke flacher, bedeckter, mit Magnesia gefütterter Pfannen, deren Boden mit dem Gemische aus Kohle und Alkali in dünner Schicht bedeckt ist und in welche die Luft seitlich frei zuströmen kann. Der freie Raum, welcher zwischen der Masse und der Decke der Pfanne verbleibt, wird so bemessen, dass nur so viel Luft Zutreten kann, als für die in der Masse stattfindenden localen Verbrennungen erforderlich ist. Die Pfannen werden äusserlich von unten gerade nur so stark geheizt, dass die auf dem Boden der Pfanne liegende Kohle bei Zutritt der Luft in Brand geräth. Während der Verbrennung geht alsdann die Cyanidbildung glatt und mit einer Ausbeute von 95 bis 98 Proc. der theoretischen vor sich. Die Cyanidbildung ist dabei nach 3 Stunden vollendet, während im sauerstofffreien Stickstoffstrom 8 bis 10 Stunden erforderlich sind. Ausserdem bedarf es im letzteren Falle für die Cyanidbildung einer weit höheren Temperatur wie bei dem vorliegenden Verfahren.

Darstellung von Cyanverbindungen. Nach N. Caro und A. Frank (D.R.P. No. 88 363) wird Stickstoff von Carbiden unter Bildung von Cyanverbindungen aufgenommen, wenn man denselben bei nicht zu hoher Temperatur (etwa in der Nähe der Rothglut) in Gegenwart von Wasserdampf über die in geschlossenen Gefässen befindlichen Carbide leitet. Es entstehen dann die entsprechenden Cyanide. Wendet man hierfür Carbide von Erdalkalien an, so erhält man die entsprechenden Cyanide, aus welchen man durch Umsetzung die Cyanalkalien herzustellen im Stande ist. Untersuchungen haben aber ergeben, dass man direct die Cyanalkalien gewinnen kann. Dieses kann geschehen, indem man die Carbide von Erdalkalien (wie Baryum, Strontium, Magnesium u. dgl.) in Mischung mit Alkalien oder Alkalisalzen unter Erhitzung der Einwirkung von Wasserdampf und Stickstoff unterwirft. Das hierbei entstehende

Alkalicarbid setzt sich in statu nascendi unter der Einwirkung des Stickstoffes und Wasserdampfes in Cyanalkali um, welches aus dem schliesslichen Reactionsproduct durch einfaches Auslaugen gewinnbar ist. Eine gleiche Wirkung erzielt man, wenn man das bereits fertige Alkalicarbid bei höherer Temperatur der Einwirkung von Wasserdampf und Stickstoff aussetzt. Es kommt hierbei lediglich darauf an, dass bei der Einwirkung von Wasserdampf und Stickstoff das Carbid oder aber die Bedingung für seine Bildung vorhanden ist. Die Bildung von Cyaniden auf solche Weise findet also statt sowohl bei Anwendung von Carbiden der Erdalkalimetalle, als auch der Alkalimetalle, wobei diese Carbide in Mischung mit einander oder in Mischung mit anderen Stoffen, wie z. B. Alkalien oder Erdalkalien oder deren Salzen, vorhanden sein können. Bei diesem Verfahren lassen sich auch Ferrocyanverbindungen herstellen, wenn die betreffenden Carbide mit fein zertheiltem metallischen Eisen oder Eisenverbindungen und eventuell mit Alkalisalzen bez. Alkalien gemischt in geschlossenen Gefässen bei höherer Temperatur der Einwirkung eines Stromes von Stickstoff und Wasserdampf ausgesetzt werden.

In bekannter Weise dargestelltes Baryumcarbid wird z. B. in zerkleinertem Zustande in eine aus feuerfestem Material (z. B. Thon) bestehende röhrenförmige Retorte eingefüllt. Diese Retorte ist mit einer Zuleitungs- und Ableitungsvorrichtung für die einzuleitenden und abzuleitenden Gase ausgestattet. Der zur Reaction zu benutzende Stickstoff, als welchen man auch ganz oder theilweise in bekannter Art von Sauerstoff befreite Luft anwenden kann, wird vollständig mit Wasserdampf gesättigt; dieses geschieht zweckmässig durch Hindurchleiten desselben durch ein Wasser enthaltendes Waschgefäss. Nachdem die Retorte etwa bis zur Rothglut erhitzt wurde, leitet man dieses so mit Feuchtigkeit beladene Gas in die Retorte ein. Für eine Beschickung von 15 bis 17 k Baryumcarbid genügen etwa 2 bis 2,5 cbm Stickstoff. Nach etwa 2 Stunden wird die Reaction beendet sein. Die erhaltene Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser behandelt; aus dem etwa unveränderten Carbid entwickelt sich Acetylen, welches für sich aufgefangen werden kann, während Baryumcyanid in Lösung geht, welches in bekannter Weise gewonnen bez. verarbeitet werden kann.

In analoger Weise verfährt man bei Anwendung von Calciumcarbid oder eines Gemenges von Calcium- und Baryumcarbid oder

eines mit Hülfe von Natronkalk und Kohle erhaltenen gemischten Carbids. Auch kann man das Erdalkalicarbid, mit z. B. Ätzkalkali oder Alkalicarbonat gemengt, dem gleichen Verfahren unterwerfen. Als vortheilhafte Temperatur hat sich die Dunkelrothglut erwiesen; bei der Anwendung niedrigerer Temperaturen ist im Allgemeinen die Wirkung des Stickstoffes eine zu träge, während bei wesentlich gesteigerter Temperatur die Ausbeuten infolge theilweiser Zersetzung leicht schwächer werden. Zwecks besserer Ausnutzung des Stickstoffes können mehrere hinter einander geschaltete Retorten zur Anwendung gelangen, auf welche Weise auch ein ununterbrochener Betrieb hergestellt werden kann.

Salpetersäureregulator. Nach C. Lehmann und J. Walter (D.R.P. No. 87 982) werden in dem mit Gaseinströmung *E* (Fig. 175 bis 178) und Ausströmung *A* versehenen, durch einen dichten Thonmantel *MM*<sub>1</sub> umgrenzten Raume eine Anzahl mit ziemlich

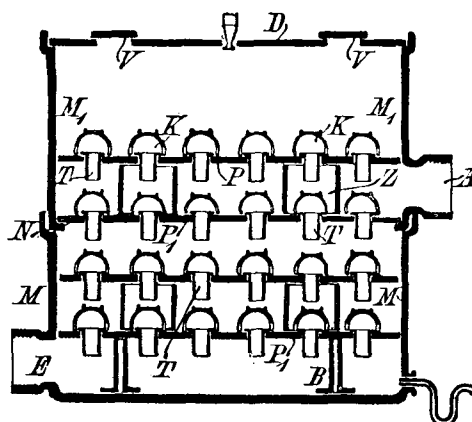


Fig. 175.



Fig. 176.



Fig. 177.



Fig. 178.

grossen runden Öffnungen versehener porös gebrannter Thonplatten *PP*<sub>1</sub> so über einander angebracht, dass die Öffnungen der verschiedenen Platten genau über einander zu liegen kommen. In den Plattenöffnungen, die einen lichten Durchmesser von 50 bis 80 mm haben, hängen cylindrische oder konische, aus porösem Material gefertigte Thonkörper, die Anhängsel *T*; überdeckt sind die Öffnungen durch die umgekehrten Tassen ähnlichen Kappen *K*, die ebenfalls porös hergestellt sind. Die oberste, in gleicher Weise wie die übrigen ausgestattete Platte wird durch

eine Streudüse, welche durch eine Mittelöffnung der dichten Deckplatte *D* in den oberen leeren Raum hineingeführt ist, mit Wasser gleichmässig benetzt; einige grössere Öffnungen *V*, welche mit Thon- oder Glasdeckeln verschlossen sind, dienen dazu, sich von der gleichmässigen Vertheilung des Wassers jederzeit leicht überzeugen zu können. Die tassenförmigen Kappen *K* sind am unteren Rande mit Ausschnitten versehen, durch welche die Flüssigkeit in der einen und die Gase in der entgegengesetzten Richtung hindurchgehen können; ihr oberer Rand, der Tassenfuss, ist entweder glatt oder erhält kleine Ausschnitte. Die äussere Oberfläche dieser Tassen ist glatt oder erhält halbkugelige oder kegelförmige Erhöhungen (Fig. 176) oder Längsrippen (Fig. 177); zur weiteren Vergrösserung der Oberfläche können auch rinnenförmige Rundrippen (Fig. 178) angebracht werden. Die unterste Platte jedes Abschnittes wird von dem nach innen gebogenen Rande *N* des Mantels getragen, die nach oben folgenden Platten aber durch grosse Ganz- oder Halbcylinder *Z* aus porösem Thon, die auf der unteren Platte ruhen; die unterste Platte liegt auf den Stützen *B*.

Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Rohphosphaten. Dr. v.

Grueber überreichte als Vorsitzender der analytischen Commission des Vereines deutscher Düngerfabrikanten dem internationalen Congress für angewandte Chemie in Paris eine bez. Denkschrift. Darnach schien es zum Beweise der Brauchbarkeit der Glaser'schen Methode für Handelszwecke sehr wichtig, ein reiches Zahlenmaterial, das durch Analysen verschiedener Chemiker aus denselben Untersuchungsmaterialien gewonnen sei, vorzuführen. Es wurden hierzu absichtlich nicht Lösungen, da in diesen ja naturgemäss eine absolute Gleichmässigkeit des Gehaltes vorhanden ist, gewählt, sondern, da es sich nicht mehr um die Prüfung der Methode, wohl aber um die Anwendbarkeit derselben bei der Untersuchung von Rohphosphaten handelte, 4 Rohphosphate des Handels gewählt und von denselben Muster an verschiedene chemische Laboratorien geschickt. An diesen Untersuchungen theiligten sich, ausser der analytischen Commission des Vereins, diejenigen landwirthschaftlichen Versuchsstationen, welche den Düngerausschuss in dem grossen Verbande der deutschen Versuchsstationen bilden. Die Untersuchungsergebnisse sind nach den analytischen Befunden geordnet. Es ist nach der einfachen Methode ohne Eindampfen der Phosphatlösung und ohne Auswaschen des schwefelsauren Kalkes gearbeitet.

I.	Belgisches Phosphat	II.	Florida-Phosphat I
Agriculturchemische Versuchsstation Münster i. W. Professor Dr. König .	5,32	Chemische Fabriken der „Union“, Stettin	4,40
J. C. Klamroth, Nienburg a. W. Director Dr. Lüddecke . . . . .	5,38	Landw. Versuchsstation für Rheinhessen, Bonn . . . . .	4,40
Landwirthschaftliche Versuchsstation Halle a. S. Geh. Rath Professor Dr. Maercker . . . . .	5,38	H. J. Merck & Co., Vienenburg . . . .	4,47
Agric.-chemische Versuchsstation für die Königl. Sächs. Oberlausitz, Pommritz. Professor Dr. Loges . . . . .	5,40	J. G. Klamroth, Nienburg a. W. . . . .	4,53
Superphosphatfabriken H. J. Merck & Co., Vienenburg. Director Dr. von Grueber	5,40	Emil Güssefeld, Hamburg . . . . .	4,53
Anglo-Continentale (vorm. Ohlendorffsche) Guano-Werke. Director Dr. F. Scheele, Emmerich . . . . .	5,40	Vereins-Laboratorium Hamburg-Eimsbüttel . . . . .	4,60
Emil Güssefeld, Hamburg. Dr. O. Güssefeld . . . . .	5,43	Anglo-Continentale (vorm. Ohlendorffsche) . . . . .	4,66
Müller, Packard & Co., Wetzlar. Director Dr. Brunner . . . . .	5,47	Landw. Versuchsstation Darmstadt . .	4,67
Chemische Fabriken der „Union“, Stettin. Director Dr. Klippert in Glienken . .	5,54	Müller, Packard & Co., Wetzlar . . . .	4,68
Vereins-Laboratorium Hamburg-Eimsbüttel. Dr. Martin Ullmann . . . . .	5,62	Agric. - chemische Versuchsstation Pommritz . . . . .	4,75
Landwirthschaftl. Versuchsstation Darmstadt. Professor Wagner . . . . .	5,70	Landw. Versuchsstation zu Halle a. S. .	4,78
Durchschnitt	5,46	Durchschnitt	4,59

III.	Florida- Phosphat II	IV.	Mona-Guano
Landw. Versuchsstation Bonn . . . . .	3,11	J. G. Klamroth, Nienburg a. W. . . . .	0,65
Agric.-chemische Versuchsstation Mün- ster i. W. . . . .	3,13	Agric. - chemische Versuchsstation Pommritz . . . . .	0,66
J. G. Klamroth, Nienburg a. W. . . . .	3,15	Vereins-Laboratorium Hamburg-Eims- büttel . . . . .	0,71
Vereins-Laboratorium Hamburg-Eims- büttel . . . . .	3,17	Chemische Fabriken der „Union“, Stettin	0,71
Landw. Versuchsstation Darmstadt . . .	3,18	Anglo-Continentale (vormals Ohlen- dorff'sche) . . . . .	0,72
Chemische Fabriken der „Union“, Stettin	3,19	Müller, Packard & Co., Wetzlar . . .	0,72
Agric. - chemische Versuchsstation Pommritz . . . . .	3,21	Landw. Versuchsstation Bonn . . . . .	0,73
Müller, Packard & Co., Wetzlar . . .	3,25	H. J. Merck & Co., Vienenburg . . .	0,82
Anglo-Continentale (vormals Ohlen- dorff'sche) . . . . .	3,29	Landw. Versuchsstation Darmstadt . . .	0,85
H. J. Merck & Co., Vienenburg . . . .	3,32	Emil Güssefeld, Hamburg . . . . .	0,87
Emil Güssefeld, Hamburg . . . . .	3,32	Landw. Versuchsstation zu Halle a. S. .	0,92
Landw. Versuchsstation zu Halle a. S. .	3,40		
Durchschnitt	3,23	Durchschnitt	0,76

Die Übereinstimmung der Analysen ist eine für Handelszwecke genügende, denn die grössten Differenzen betragen etwa 0,3 Proc. und dieser Spielraum pflegt bei Handelsgeschäften nie unterschritten zu werden. Da aber gewöhnlich für einen Streitfall der Durchschnitt der Untersuchungsergebnisse genommen wird, so scheint es auch hier gerechtfertigt, den Durchschnitt der Analysen zum Vergleich zu bringen, und von diesem ergeben die Höchst- und Niedrigstbefunde nur eine Differenz von 0,1 bis 0,2 Proc., ein Spielraum, den man jedenfalls als innerhalb der üblichen Fehlergrenzen liegend bezeichnen muss, wenn man bedenkt, dass verschiedene Chemiker an verschiedenen Laboratorien die Untersuchungen machten, wobei kleine Verschiedenheiten der Messgefässe und Wägungen, sowie die immerhin etwa mögliche Ungleichheit des Untersuchungsobjectes mitsprechen.

Wenn nun genügende Genauigkeit bei der Glaser'schen Methode erwiesen ist, so ist auch bei ihr die Bedingung der raschen und einfachen Handhabung zu finden, denn die in Brüssel vorgeschlagene Crispo'sche Methode hat 22 Operationen, während die einfache Glaser'sche deren nur 10 nöthig hat.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass England, Amerika und Deutschland eigentlich schon die Anwendung der Glaser'schen Methode im Handelsverkehr haben.

Chlor aus Luft und Salzsäure. Nach F. Quincke (D.R.P. No. 88002) arbeitet man beim Deaconprocess nicht mit Sauerstoff, da

dann die Reaction zu heftig wird, sondern mit Luft, wobei die Erhitzung des Contactmaterials höher sein musste (400 bis 600°), aber wenigstens für einige Zeit das Contactmaterial die Zersetzung bewerkstelligte; wollte man 50 bis 70 Proc. der mitgeführten Salzsäure zersetzen, so liess sich bei weitem nicht aller Sauerstoff der Luft ausnutzen, sondern es durfte, statt der theoretisch nach dem Sauerstoffgehalt der Luft möglichen 44 Volumproc., das Gemisch nur 20 bis 30 Volumproc. Salzsäure enthalten. Infolge dessen erzielt man bis jetzt ein sehr verdünntes 6 bis 9proc. Chlorgas, das in einer ausgedehnten Waschanlage von der Menge beigemischten unzersetzten Salzsäuregases befreit werden muss und bei seiner Verdünnung schwer zu verarbeiten ist.

Umgekehrt gelingt es, den relativen Gehalt der Gase an Salzsäure zu erhöhen und die Gesamtgasmenge zu verringern, wenn man durch Zugabe von reinem Sauerstoff zu dem Gemisch von Salzsäuregas und Luft die Zersetzungsbedingungen ändert. Hierbei verhindert einerseits der aus der Luft herührende Stickstoff das Zusammenbacken des Materials, andererseits wird der Sauerstoffgehalt erhöht, ohne zugleich ein Übermaass von Stickstoff zuzuführen und dadurch den absoluten Salzsäuregehalt des Gase unnöthig heruntersetzen zu müssen. Ferner braucht die Erhitzung des Metallsalzträgers nicht so hoch zu sein, da der stärkere Procentgehalt aufeinander wirkender Gase die Reaction bei niedrigerer Temperatur (150 bis 300°) eintreten lässt. Es steigt weiter die relative

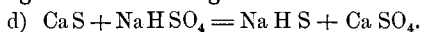
Menge des umgesetzten Salzsäuregases, d. h. es werden 90 bis 100 Proc. zersetzt, statt früher 50 bis 70 Proc.; die Chlorgase bedürfen nur noch einer kleinen Waschanlage zur Entfernung der wenigen unzersetzten Salzsäure in ihnen, und das Chlorgas wird, da sowohl die Volumproc. des Salzsäuregases im Anfangsgemisch höher genommen werden können, als auch die Zersetzungsprocente steigen, weit mehr Chlor enthalten (bis zu 15 Proc. statt jetzt 6 bis 9 Proc.).

Es bleibt sich im Princip gleich, ob man den Sauerstoff direct dem Salzsäureluftgemisch beifügt, oder ob man dies zuerst zu theilweiser Zersetzung über einen Theil der Contactsubstanz streichen lässt und dann den Sauerstoff zufügt, der es beim Passiren weiteren Contactmaterials weiter zersetzt; beispielsweise könnte man bei Entwicklung der Salzsäuregase durch Einfließen von wässriger Salzsäure in Schwefelsäure sogleich neben Luft Sauerstoff in diese Schwefelsäure einblasen.

Darstellung von Natriumhydrosulfid oder von Natriumsulfat und Schwefelwasserstoff aus Sodarückständen. Die Chemische Fabrik Griesheim (D.R.P. No. 88 227) hat gefunden, dass sich Calciumsulfid schon bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Anwendung von Druck mit Natriumsulfat umsetzt, wenn man Mononatriumsulfat verwendet. Es entsteht dann jedoch nicht Natriumsulfid, sondern Natriumhydrosulfid. Die Ursache dieser glatteren Umsetzung liegt in dem Umstande, dass der im ersten Moment entstehende Schwefelwasserstoff das Calciumsulfid in Form von Calciumhydrosulfid löslich und dadurch reactionsfähig macht, wie folgende Gleichungen zeigen:

- a)  $\text{CaS} + 2\text{NaHSO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$ ;
- b)  $\text{CaS} + \text{H}_2\text{S} = \text{CaH}_2\text{S}_2$ ;
- c)  $\text{CaH}_2\text{S}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\text{NaHS} + \text{CaSO}_4$ .

Der ganze Process verläuft somit im Sinne folgender Gleichung:

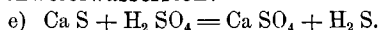


Ausser dem wesentlichen technischen Vorzug, dass dieser Process ohne äussere Wärmezufuhr und bei gewöhnlichem Druck verläuft, besitzt er vor jenem auch sehr erhebliche ökonomische Vortheile, denn er gestattet die gegenseitige Ausnutzung zweier sehr geringwerthiger Nebenproducte der chemischen Grossindustrie, nämlich der calciumsulfidhaltigen Sodarückstände und des unter dem Namen „Bisulfat“ bekannten Abfallproductes der Salpetersäurefabrikation.

Das bei dem neuen Process entstehende Natriumhydrosulfid kann man entweder nach bekannten Methoden in Natriumsulfid ver-

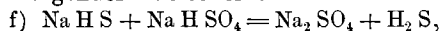
wandeln oder direct zu Reductionszwecken ebenso wie das Natriumsulfid verwenden. In manchen Fällen wirkt es durch seinen Wasserstoffgehalt noch etwas kräftiger als dieses.

Sollte das technische Bisulfat nicht aus reinem Mononatriumsulfat bestehen, sondern noch überflüssige Schwefelsäure enthalten, so entsteht bei seiner Verwendung neben dem Natriumhydrosulfid eine entsprechende Menge Schwefelwasserstoff:

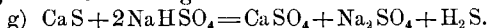


Dieser bleibt jedoch in der Natriumhydrosulfidlösung gelöst und kann dann ebenfalls als Reductionsmittel verwendet werden. Man kann ihn aber auch durch Erhitzen der Lösung austreiben und nach bekannten Methoden auf Schwefel verarbeiten.

Will man schliesslich den ganzen Schwefel des Calciumsulfids in Form von Schwefelwasserstoff bez. als freien Schwefel gewinnen, so gelingt dies, wenn man die zuerst angewendete Menge des Mononatriumsulfats verdoppelt. Diese zweite Partie wirkt dann auf das zuerst gebildete Natriumhydrosulfid in folgender Weise ein:



so dass der Gesamtprocess dann nach folgender Gleichung verläuft:



Man hat hierdurch den Vortheil, dass man auf eine sehr einfache, technisch leicht ausführbare Weise das geringwerthige Bisulfat in werthvolles Sulfat verwandeln kann. Diese Umwandlung der Sodarückstände in Schwefelwasserstoff bez. Schwefel besitzt vor derjenigen mittels Kohlensäure unter Druck erhebliche technische Vortheile, weil sie eine sehr einfache Apparatur gestattet; sie ist aber auch ökonomischer, weil die im Bisulfat gebundene Schwefelsäure einen sehr geringen Werth hat, während im anderen Falle eine reine und luftfreie und darum kostspielige Kohlensäure verwendet werden muss.

Man rührt das Calciumsulfid bez. den Sodaschlamm in grossen eisernen geschlossenen Gefässen mit Hülfe eines Rührwerkes mit etwas Wasser an und lässt allmählich eine concentrirte Bisulfatlösung hinzulaufen. Die Reaction tritt sofort unter Wärmeentwicklung ein. Nach Beendigung der Reaction trennt man das krystallinisch ausgeschiedene Calciumsulfat durch Abpressen oder Absaugen von der Lauge. Diese wird im ersten Falle entweder direct zu Reductionszwecken u. s. w. verwendet oder durch Eindampfen unter Luftabschluss, am besten im Vacuum, in Natriumhydrosulfid oder nach bekannten Methoden in Natriumsulfid verwandelt. Im zweiten Falle krystallisirt

das entstandene Natriumsulfat beim Erkalten der Lauge zum grössten Theile aus; das in der Mutterlauge verbleibende wird durch weiteres Eindampfen gewonnen. Der entstandene Schwefelwasserstoff wird durch ein am Rührapparat befindliches Rohr abgeleitet. Das in beiden Fällen zurückbleibende Calciumsulfat stellt eine krystallinisch gleichmässig feinkörnige Masse dar, welche in Form eines durch Koksreste grau gefärbten sandigen Pulvers in der Landwirthschaft Verwendung finden soll.

### Organische Verbindungen.

Geraniol und Rhodinol. J. Bertram und E. Gildemeister (J. prakt. 53, 225), sowie A. Hesse (das. S. 238) widerlegen die bez. Angaben von H. Erdmann und P. Huth (das. S. 42).

Prüfung von Chininsulfat. O. Hesse (Arch. Pharm. 234, 195) prüfte die von Kubli angegebenen Verfahren. Darnach gestattet die Kohlensäure- oder Carbodioxyprobe keine genaue Controlle der Resultate der Wasserprobe, und letztere selbst gibt zu Differenzen Veranlassung, die noch grösser sein können, als die bisherigen, durch die officiellen Proben erhaltenen. — A. Weller (Pharm. Ztg. 1896, 236) verwirft das Kubli'sche Verfahren ebenfalls.

Hyoscin bespricht O. Hesse (das. S. 1771); er empfiehlt den Namen „Scopolamin“ in der Literatur zu streichen.

Chinaalkaloide und deren Hydroderivate untersuchte F. K. v. Norwall (das. S. 801), — R. Wolffenstein (das. S. 1956) stereoisomere Coniine.

Cyclopentadien  $C_5H_6$  aus Steinkohlentheer siedet nach G. Krämer und A. Spilker (Ber. deutsch. 1896, 552) bei  $41^\circ$  unter 760 mm Druck. Es geht leicht in die dimoleculare Verbindung  $C_{10}H_{12}$  über, welche beim Erhitzen über den Siedepunkt wieder in Cyclopentadien zerfällt. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass auch in den hochsiedenden Petroleumfractionen derartige Körper angetroffen werden und dass der zumal in Nord-Amerika und Russland geübte sog. Cracking-Process, der die Spaltung der schwerer verwertbaren hochsiedenden Bestandtheile des Erdöls in niedriger siedende Leuchtöle bezweckt, zum kleinen Theil auch auf die Umwandlung derartiger polymolecularer in monomolecularer Verbindungen basirt. Es wird ferner darauf hin-

gewiesen, dass die Producte der pyrogenen Zersetzung vorzugsweise secundäre Rückbildungen aus den ursprünglich einfachen Spaltungsproducten sind. Methan, Äthylen, Acetylen, Formaldehyd, Ammoniak u. a. m. fügen sich zu poly-, vorzugsweise trimolecularen Verbindungen theilweise unter Wasserstoffaustritt zusammen, welche dann in einer gewissen Gesetzmässigkeit unter weiterer Wasserstoffabspaltung zur Entstehung höhermolecularer Gebilde Anlass geben. So nur erklärt sich im Steinkohlentheer die Anwesenheit aller dieser durch den schrittweisen Austausch eines oder mehrerer Acetylen- gegen Phenylenmoleküle entstehenden Körperreihen.

Kresochin, welches von Fritzsche & Cp. in Hamburg als Desinficiens für Instrumente und die grobe Desinfection empfohlen und in den Handel gebracht wird, besteht aus neutralem trikresylsulfonsaurem Chinolin und einer losen Verbindung von Chinolin mit Trikresol; es enthält 33 Proc. Chinolin und 17 Proc. Trikresol (Pharm. Centr. 1896, 248).

Gehaltsbestimmung von Benzidin und Tolidin geschieht nach W. Vaubel (Z. anal. 1896, 163) am besten mit Nitrit. Ausserdem dürfte der Schmelzpunkt maassgebend sein, der für Benzidin nicht unter  $125^\circ$ , für Tolidin nicht unter  $120^\circ$  liegen soll. Durch die alleinige Bestimmung mit Nitrit wird jedoch kein für die Fabrikation der Congofarbstoffe brauchbares Resultat erhalten, indem auch die im Benzidin und Tolidin noch als Verunreinigung enthaltenen Basen, die aus anderen Diphenylabkömmlingen bestehen werden und für die Reinheit der betreffenden Farbstoffe von Bedeutung sind, dadurch mit titirt werden. Zur Bestimmung dieser Basen, deren Diazo- bez. Tetrazoverbindungen mit Naphtionsäure keine direct färbenden Baumwollfarbstoffe liefern, wird die salzsaure Lösung des Benzidins oder Tolidins mit Schwefelsäure oder einem wasserlöslichen Sulfat gefällt und die im Filtrat bleibende Base mit Nitrit bestimmt.

### Farbstoffe.

Constitution der Safranine bespricht R. Nietzki (Ber. deutsch. 1896, 1442). Nach O. Fischer (das. S. 1870) sprechen zu Gunsten der Parachinonform der Safranine u. s. w.: 1. die Entstehung derselben aus den Indaminen; 2. die leichte Überführbarkeit in Anilide u. s. w., welche an den Übergang des p-Chinons in Chinonanilid erinnert;

3. Aposafraon enthält kein Hydroxyl; 4. Safranöl enthält nur ein einziges Hydroxyl; 5. Aposafraon ist eine schwache Base; 6. in den Salzen des Aposafraons lässt sich keine freie Amidogruppe nachweisen; 7. eine Anhydridisierung im Sinne der Nietzki'schen Annahme zwischen Ammoniumhydroxyd und Amidogruppe in der Metastellung ist unwahrscheinlich.

Die Beziehungen der Induline zu den Safraninen bespricht F. Kehrmann (Lieb. Ann. 290, 247).

Farbstoff aus dem Einwirkungsproduct von Schwefelsäure auf Mineralöle. Nach H. A. Frasch (D.R.P. No. 87974) werden 250 k Abfallsäure zur Beseitigung der freien Schwefelsäure mit kaltem Wasser gewaschen und darauf mit heissem Wasser behandelt. Die entstandene Lösung wird darauf mit etwa 25 k Kalk in Form von Kalkmilch versetzt und mehrere Stunden gekocht. Das Ganze lässt man alsdann absetzen und trennt den Niederschlag von der Lösung. Die Lösung wird darauf mit einer wässrigen Lösung von etwa 50 k Rohsoda versetzt, der erhaltene Calciumcarbonatniederschlag abfiltriert und das Filtrat zweckmässig bis auf etwa 10° B. eingedampft. Durch Zusatz von etwa 80 k Kochsalz zu der eingedampften Lösung wird der Farbstoff gefällt, welcher durch Filterpressen von der Flüssigkeit getrennt werden kann. Der Farbstoff wird in der Form eines gelben Pulvers erhalten, das in Wasser, Alkohol und Glycerin sowie auch in den meisten aromatischen Kohlenwasserstoffen löslich ist. Die Lösungen zeigen eine grünliche Fluoreszenz. Der Farbstoff färbt thierische Faser in angesauerter Lösung hellgelb. Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht aus diesem Farbstoff ein röthlich brauner Farbstoff.

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung eines thierische Faser gelb färbenden Farbstoffs, dadurch gekennzeichnet, dass man die bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralöl entstehende sogenannte Reinigungssäure mit kaltem Wasser wäscht, den Rückstand mit Wasser auskocht und aus dem mit Kalk neutralisirten Auszuge — bez. nach vorherigem Umsetzen mit Alkalicarbonaten — den Farbstoff mit Salz fällt.

Sulfosäuren von Alkylderivaten des Metaamidophenolphthaleins der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 87977).

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren bez. deren Salzen durch Behandeln des symmetrischen Diäthyl-m-amidophenolphthaleins und Triäthyl-m-amidophenolphthaleins mit

anhydridhaltiger Schwefelsäure von 10 bis 30 Proc. Anhydridgehalt bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur.

Azinfarbstoffe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D.R.P. No. 87975).

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von rothen bis violetten Azinfarbstoffen, darin bestehend, dass man in den Verfahren des Patentes No. 84 992 (Zusatz zu No. 81963) die dort verwendeten Alkyl-p-amidobenzyl-o-toluidine durch die entsprechenden Äthyl- bez. Methylsubstitutionsproducte ersetzt.

Azofarbstoffe der Benzidinreihe aus Monoazofarbstoffen nach Badische Anilin- und Sodafabrik (D.R.P. No. 87976).

*Patentanspruch:* In dem durch Anspruch 1 und 2 des Hauptpatentes (84 893) geschützten Verfahren die Verwendung derjenigen Azofarbstoffe, welche sich

- a) von Anilin und o-Toluidin und den nachfolgenden „zweiten Componenten“: Phenol, o-Kresol, Anilin, o-Toluidin,  $\alpha$ -Naphthol,  $\beta$ -Naphthol,  $\alpha_1$ -Naphthol- $\beta_2$ -sulfosäure,  $\beta_1$ -Naphthol- $\beta_4$ - und  $\alpha_4$ -sulfosäure,  $\alpha_1$ -Naphthol- $\beta_2$   $\beta_4$ - und  $\alpha_2$   $\alpha_4$ -disulfosäure,  $\beta_1$ -Naphthol- $\beta_2$   $\beta_4$ - und  $\beta_3$   $\alpha_4$ -disulfosäure, Phenyl- $\beta$ -naphthylamin,  $\alpha_1$ -Naphthylamin- $\alpha_3$ -sulfosäure,  $\alpha_1$ -Naphthylamin- $\beta_3$ -sulfosäure,  $\alpha_1$ -Naphthylamin- $\beta_4$ -sulfosäure,  $\beta_1$ -Naphthylamin- $\beta_4$ -sulfosäure, den Amidonaphtholsulfosäuren  $\alpha_1$   $\beta_1$   $\beta_3$ ,  $\alpha_1$   $\alpha_3$   $\beta_4$ ,  $\alpha_1$   $\alpha_4$   $\alpha_3$ ,  $\beta_1$   $\alpha_1$   $\beta_4$  und  $\beta_1$   $\alpha_1$   $\beta_3$ , den Amidonaphtholdisulfosäuren  $\alpha_1$   $\alpha_1$   $\beta_2$   $\beta_3$  und  $\alpha_1$   $\alpha_1$   $\alpha_3$   $\beta_1$ , der Benzoyl- $\alpha_1$ -Amido- $\alpha_4$ -naphthol- $\alpha_3$ -sulfosäure und der  $\alpha_1$   $\alpha_4$ -Dioxy-naphthalin- $\alpha_3$ -sulfosäure;
- b) von Anthranilsäure als erstem und  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthylamin als zweitem, sowie von Metanilsäure als erstem und Diphenylamin als zweitem Componenten ableiten.

Beizenfärbende Farbstoffe aus Dinthroanthrachinon derselben Fabrik (D.R.P. No. 88 083).

*Patentansprüche:* 1. Die Abänderung der Verfahren der Zusatzpatente No. 71 435 und 72 685, darin bestehend, dass man an Stelle der dort verwendeten wasserlöslichen blauen Farbstoffe hier die entsprechenden wasserlöslichen blauen Farbstoffe in isolirter Form in Verwendung bringt, welche nach dem durch Patent No. 87 729 geschützten Verfahren unter Einwirkung einer schwächer rauchenden Schwefelsäure von etwa 12 Proc. Gehalt an freiem Anhydrid dargestellt werden.

2. Die Abänderung des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass die Überführung der dort verwendeten wasserlöslichen in die in Wasser relativ unlöslichen blauen Farbstoffe, statt durch concentrirte Schwefelsäure, hier unter Benutzung des Verfahrens des Zusatzpatentes No. 76 941 durch andere, Sulfogruppen abspaltende Körper, insbesondere durch concentrirte Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure von 50° B. oder andere Säuren, wie concentrirte Phosphorsäure, sowie auch durch Wasser allein bewirkt wird.

### Nahrungs- und Genussmittel.

Sterilisirgefäss für Milch von A. Schmidt (D.R.P. No. 86518). — Sterilisirapparat mit ausziehbarem Wagen von K. Flaack (D.R.P. No. 86849).

Backpulver von C. H. Boehringer Sohn (D.R.P. No. 87235) besteht aus einer Mischung von Natriumbicarbonat und dem sauren Kalksalz der Milchsäure.

Amerikanische Ringäpfel enthielten nach A. Reissmann (Pharm. Centr. 1896, 248) 0,0114 bis 0,074 Proc. Zink und bis 0,012 Proc. Mangan; sie waren anscheinend mit einer manganhaltigen Zinkvitriollösung bespritzt.

Zur Herstellung eines Kaffeesurrogats wird nach A. Delcroix (D.R.P. No. 87501) von dem rohen Getreidemehl, welches dem rohen Kaffeemehl beigelegt werden soll, ein Theil durch Kochen mit Wasser in Kleister verwandelt und dieser Kleister alsdann mit der trockenen Mischung von Getreide und Kaffeemehl innig durchgeknetet. Diese so erhaltene homogene Masse wird zu einer Paste verarbeitet und letztere gebrannt, so dass die Röstgase in dem Kaffee-Getreidegemisch zurückgehalten werden.

Amerikanisches Schweineschmalz. Nach einem Berichte in der deutschen Fleischerz. 1896 No. 7 nennt man in Nordamerika das in offenen Kesseln mit Dampfheizung hergestellte Schweineschmalz „Kettle-rendered lard“, das in Kesseln unter Druck hergestellte „Steam lard“.

Je nach den Körpertheilen des Schweines, aus denen das Schmalz gewonnen wird, unterscheidet man:

1. Neutral lard, das als „kettle-rendered lard“ anzusprechen ist und fast ausschliesslich für die Margarinefabrikation verwendet wird.

2. Leaf lard (Liesenschmalz). Früher wurde diese Sorte durch Ausschmelzen der ganzen Linsen mit Dampf und Druck gewonnen. Jetzt verwendet man die Linsen meist zur Herstellung des „neutral lards“, das besser bezahlt wird; der Fettabfall wird dann auf Liesenschmalz verarbeitet.

3. Choice kettle-rendered lard oder Choice lard (ausgesuchtes Schmalz). Dieses Schmalz wird aus den Linsen, die nicht auf „neutral lard“ verarbeitet werden, und aus Rücken-speck gewonnen.

4. Prime steam lard (bestes Dampfschmalz) wird aus sämtlichen Fetttheilen des Schweines bereitet.

5. Butcher's lard (Schlächterschmalz), in New-York auch New-York City lard genannt, wird über freiem Feuer ausgelassen und im Inlande selbst verbraucht.

6. Off grade lard ist minderwerthiges Schmalz, weil es aus gesalzenem Speck bereitet wird.

7. Dead hog grease. Dasselbe wird von gefallenen Schweinen hergestellt. Aus den Eingeweiden wird „brown grease“, aus den sonstigen Theilen „white grease“ hergestellt.

8. Yellow grease; dies gelbe Fett wird aus den Abfällen der Packhäuser bereitet.

9. Pigs-foot grease (Schweinsfüssefett) wird in Leimfabriken gewonnen.

Für die Volksernährung ist das „prime steam lard“ am wichtigsten. Es ist aber ein Rohschmalz, weich, fast ölig, unansehnlich und bei niedriger Temperatur körnig hart, also nicht verkaufsfähig. Schon in den vierziger Jahren begann man es daher zu raffiniren, indem man ihm einen Theil seiner öligen Bestandtheile entzog. Das Rohschmalz wird geschmolzen und bei 10 bis 15° zum Krystallisiren aufgestellt. Dann wird es im Winter bei 7 bis 13°, im Sommer bei 13 bis 18° in der gleichen Weise wie der „premier jus“ ausgepresst. Das abfliessende Öl (lard oil) wird zu Beleuchtungszwecken verwandt. Das zurückbleibende Fett (lard stearine) wird dann mit gewöhnlichem Dampfschmalz so gemischt, dass die Mischung eine genügende Steifheit zeigt. Das Ganze kommt dann als „refined lard“ in den Handel. Dies Raffiniren ist umständlich und man machte sich in den achtziger Jahren die Arbeit wesentlich leichter, indem man an Stelle des Schmalzstearins einfach fremde feste Fette beimgabte. Damit begnügte man sich auf die Dauer jedoch auch nicht. Man gab allmählich mehr Presstalg hinzu und corrigirte dieses Mehr einfach durch Zusatz von Pflanzenölen (Baumwollsaamenöl). Schliesslich stellte man von Presstalg und Pflanzenöl einfach eine Mischung her, zu der man dann Dampfschmalz zusetzte. Alle diese Sorten wanderten als „refined lard“ (auch dressed lard) auf den Markt.

### Neue Bücher.

C. Arnold: Repetitorium der Chemie. 7. Aufl. (Hamburg, L. Voss.) Pr. 6 M.

Die praktische Brauchbarkeit und Beliebtheit dieses besonders für Mediciner und Pharmaceuten bestimmten Repetitoriums zeigen schon die rasch aufeinanderfolgenden Auflagen.

S. P. Thompson: Die dynamoelektrischen Maschinen; deutsch von Grauwinkel. (Halle, W. Knapp.)

Das vorliegende 1. Heft der 5. Auflage dieses empfehlenswerthen Buches ist von K. Strecker und F. Vesper besorgt. Nach dem vollständigen Erscheinen desselben wird darauf zurückgekommen.

F. Stohmann und B. Kerl: Muspratt's theoretische, praktische und analytische Chemie. (Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn.) Preis jeder Lieferung 1,20 M.

Das grosse und recht empfehlenswerthe Werk ist bis zum 6. Band fortgeschritten, dessen erste Lieferungen die eingehende Besprechung der Nahrungsmittel bringen.