

P ₂ O ₅ -Citratlöslichkeit				Gesamt-Citratlöslichkeit			
a)	5 g Ges.-P ₂ O ₅	20,75 Proc.	73,78 Proc.	5 g hinterliessen	1,31 g		
	Citr. -	15,31 -		es wurden also gelöst	3,69 g	= 73,80 Proc.	
b)	10 g Ges.-P ₂ O ₅	20,75 -	44,72 -	10 g hinterliessen	5,555 g	= 44,45 -	
	Citr. -	9,28 -		es wurden gelöst	4,445 g		
c)	15 g Ges.-P ₂ O ₅	20,75 -	27,73 -	15 g hinterliessen	11,70 g		
	Citr. -	5,76 -		es wurden gelöst	4,3 g	= 28,66 -	
letzter Fall wiederholt:				15 g hinterliessen	11,62 g		
				es wurden gelöst	4,38 g	= 29,2 -	

Aus diesen Zahlen gehen die oben erwähnten Beziehungen noch besonders deutlich hervor und scheint es beinahe, als ob man aus der Gesamtcitratlöslichkeit der Thomasmehle die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure berechnen könnte. Es wäre vielleicht nicht unlohnend, wenn der Verband der deutschen landwirthschaftl. Versuchsstationen die Sache aufnahme und eine grosse Reihe von Thomasmehlen mit aller analytischen Sorgfalt auf diese Beziehungen hin untersuchen würde, es würde vielleicht dies auch eine Methode abgeben, die bei einer Garantie der Gesamtposphorsäure und 75 Proc. Löslichkeit angewandt werden könnte, besonders wenn man hierbei den Gebrauch der Gooch-Porzellantiegel einführen würde, wenngleich ich ohne weiteres gern zugebe, dass so wie die Dinge jetzt noch stehen, es vor der Hand allein sicher ist, lediglich die citratlösliche Phosphorsäure zu bestimmen.

Ich habe nach anderer Richtung weitere Forschungen mit Thomasmehlen angestellt und noch viele und häufig recht interessante Beziehungen entdeckt und hoffe bald in der Lage zu sein, sie alle zu einer Theorie der Citratlöslichkeit der Thomasmehle zusammenfassen zu können.

Elektrochemie.

Elektrolytischer Apparat. Cannelirte Kohlenplatten empfiehlt C. Höpfner (D.R.P. No. 89 782) für die Zersetzung von Alkalisalzen. Die Platten aus künstlicher Kohle sind etwa 1 m im Quadrat und 5 cm dick. Sie sind auf einer oder auf beiden Seiten mit parallelen Nuthen versehen, die sich in geringer Entfernung von einander befinden, möglichst tief sind und sich nach innen bez. hinten z. B. schwalbenschwanzförmig erweitern. Fig. 18, 19 u. 22 zeigen Platten solcher Art im Querschnitt; Fig. 20 zeigt eine Platte nach Fig. 18 von der Fläche aus gesehen. Um aus solchen Elektroden für genannte Zwecke einen einfachen Apparat herzustellen, legt man mehrere solcher Elektrodenplatten unter Zwischenlage von Membranen mit ihren Nuthen auf einander und

presst sie durch eine passende Vorrichtung, etwa mittels zweier oder mehrerer Bolzen, zusammen, so dass dieser so hergestellte Apparat aus den Platten *a* (Fig. 21), den dazwischen befindlichen Membranen *b* und den Bolzen *c* besteht. Diese Bolzen können gleichzeitig zur Zuführung des Stromes zu den beiden äusseren Platten dienen. Sonstige Contacts, sowie kostspielige Zellen sind überflüssig.

Fig. 18.

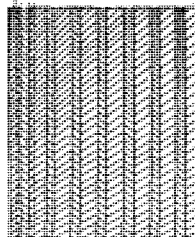


Fig. 20.

Fig. 19.

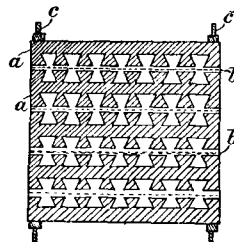


Fig. 21.



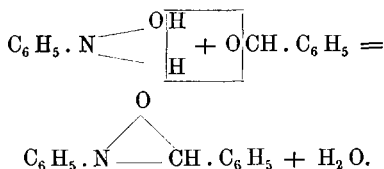
Fig. 22.

Es ist wesentlich, dass an den Elektroden im wesentlichen nur die inneren Flächen ihrer Nuthen elektrolytisch zur Wirksamkeit kommen sollen; deshalb sollen die letzteren möglichst tief sein und ihre Oberflächen möglichst vergrössert werden, wozu auch die Riffelung zu Hülfe genommen werden kann. Die übriggebliebene, zwischen den Nuthen befindliche Aussenfläche aber kann unwirksam gemacht werden, was z. B. durch Lackiren geschehen kann. Die zu elektrolysirende Flüssigkeit befindet sich in den durch die Nuthen gebildeten Kanälen. Durch geeignete Anbringung von Glasröhren oder durch Aussparungen in den Kohlen können die Apparate ununterbrochen oder zeitweilig gespeist bez. entleert, sowie die Kanäle zwecks Circulation der Flüssigkeit mit einander verbunden werden.

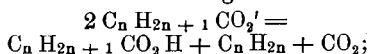
Elektrolytische Reduction aromatischer Nitroverbindungen. L. Gattermann (Ber. deutsch. 1896, 3034) hat gezeigt,

dass Nitrokohlenwasserstoffe, Nitroamine, Nitrocarbonsäuren, Nitrosulfosäuren u. a. bei der elektrolytischen Reduction in schwefelsaurer Lösung in Derivate des p-Amidophenols übergehen. In gleicher Weise wurden Nitroketone untersucht. Bei Nitroaldehyden wurde die Bildung eines Hydroxylaminderivates beobachtet.

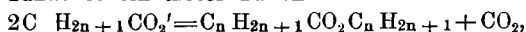
Eine Mischung von 18 g Nitrobenzol mit 20 g Benzaldehyd wurde in 40 g Eisessig gelöst und mit 40 g concentrirter Schwefelsäure versetzt. Die Mischung befand sich in einer Pukall'schen Thonzelle, in welche die aus einem Platinbleche bestehende negative Elektrode eintauchte. Die Thonzelle befand sich in einem dickwandigen Becherglase, welches mit verdünnter Schwefelsäure (3 Vol. conc. Schwefelsäure, 1 Vol. Wasser) gefüllt war, und in welches die ebenfalls aus einem Platinbleche bestehende positive Elektrode eintauchte. Zur Vermeidung von Erwärmung wurde der ganze Apparat in ein mit Wasser gefülltes Gefäß gestellt. Die Spannung des Stromes betrug 5 bis 6 Volt, die Stromstärke je nach den Umständen 1 bis 2 Ampère. Nach etwa eintägiger Einwirkung des Stromes wurde der Inhalt der Thonzelle auf Eis gegossen, wobei sich ein farbloser, krystallinischer Niederschlag abschied, der zur Entfernung von geringen Mengen öligter Producte auf einem Thonteller abgepresst und sodann aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Das Reactionsproduct schied sich hieraus in derben, schwach gelblich gefärbten Krystallen aus, welche von 108 bis 109° schmolzen und sich in allen Eigenschaften mit der von Bamberger aus Phenylhydroxylamin und Benzaldehyd nach der folgenden Gleichung erhaltenen Verbindung identisch erwiesen:



Elektrolyse der Fettsäuren. Nach J. Hamonet (C. r. 123, 252) bildet sich bei der Elektrolyse der wässrigen Lösungen der Kaliumsalze von Fettsäuren hauptsächlich ein ungesättigter Kohlenwasserstoff neben freier Säure nach der Gleichung:



ferner ein Alkohol, welcher ein Kohlenstoffatom weniger enthält als die Säure, deren Kaliumsalz elektrolysiert wird. Es scheint zunächst ein Ester zu entstehen:



und aus diesem durch Verseifung oder aus dem ungesättigten Kohlenwasserstoff durch Wasseraufnahme wieder Alkohol.

Elektrische Rübensaftreinigung. Engst (Z. Böhmen 20, 764) hat mit der elektrischen Saftreinigung so mangelhafte Erfolge erzielt, dass die Einrichtung wieder entfernt wurde. Dagegen hat sich nach H. Moudry (das. S. 767) in der Fabrik Stepanovka das Schollmeyer'sche Verfahren bewährt. Der Saft geht von den Diffuseuren in die Messgefäße, gelangt in den Vorwärmer und geht dann in die Elektrodengefäße. In diesen sind Zinkelektroden isolirt angebracht, so dass der Saft einen wellenförmigen Weg nehmen muss, damit er fortwährend mit den inneren Flächen der Elektroden in Berührung kommt. Dann geht es an die Filtration; es ist sehr wesentlich, dass nach der Elektrolyse die zugesetzten 0,5 Proc. Kalk ausgeschieden und abgeführt werden. Dann kommt die Saturation und die Verarbeitung, dieselbe, wie sie üblich ist.

Brennstoffe, Feuerungen.

Torfund Mineralkohlen. Nach E. Rammann (Z. Geolog. 1896, 423) entspricht die Bildung der Kohlenlager der des Torfes; die meisten Kohlenbildungen sind autochthoner Entstehung (vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 566).

Das oberschlesische Steinkohlenbecken und die Verjüngungsverhältnisse seiner Schichten bespricht C. Gaebler (Z. Geol. 1896, 457).

Schmelzofen für hohe Temperaturen von L. Gantt (Frankl. Inst. 142, 458) ist nach Siemens'scher Art mit Wechsel der Gaszu- und -ableitung versehen, nur stehen die Wärmespeicher neben dem Schmelzofen.

Liegender Koksöfen. Um nach F. Brunck (D.R.P. No. 89775) bei liegenden Koksöfen eine intensive Luftvorwärmung zu erreichen, werden zur Abführung der Abhitze zwei Fuchse neben einander angeordnet. Die dazwischenliegende Trennungswand ist in ihrem Innern gitterartig durchbrochen; das so gebildete Steingitter, durch welches behufs Vorwärmung frische Verbrennungsluft strömt, wird von beiden Seiten durch die Abgase der Fuchse ununterbrochen erhitzt. Die Frischluft tritt in die Kühlkanäle α (Fig. 23 u. 24) unter den Fuchsen ein, streicht durch das heisse Gitterwerk nach oben und erfährt eine weitere Temperatur-

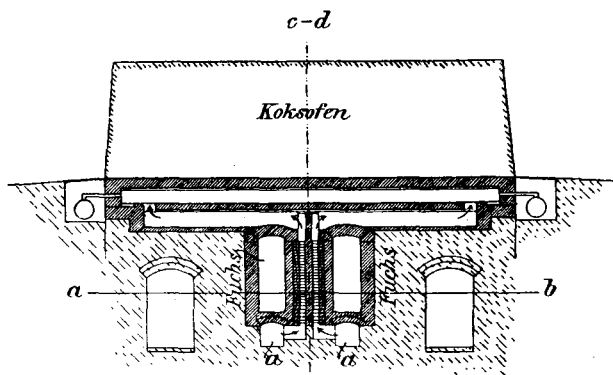


Fig. 23.

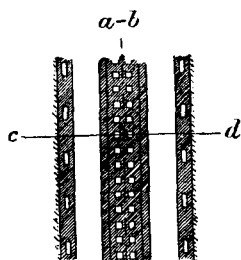


Fig. 24.

erhöhung auf ihrem Wege über das Deckengewölbe der Füchse durch deren Wärmeausstrahlung nach oben. Hierdurch wird eine Überhitzung des feuerfesten Mauerwerks vermieden und die Leistungsfähigkeit des Ofens in Bezug auf raschere Garung der Kohlenfüllung beträchtlich erhöht.

Apparate.

Flaschenverschluss. Nach A. Welter (D.R.P. No. 89 731) hat sich in der Laboratoriumspraxis ergeben, dass die Standflaschen mit eingeschliffenem Stopfen und aufgeschliffener Glaskappe doch keinen genügenden Schutz gegen die Zersetzung gewisser Chemikalien bieten. Vor Allem sind es die Phosphorpräparate und Säurechloride, welche trotz dieser Schutzvorrichtung schon nach wenigen Wochen aus der Atmosphäre Feuchtigkeit anziehen und hierdurch zersetzt werden, womit oft ein nicht unbedeutender materieller Verlust verbunden ist. Welter hat nun gefunden, dass, wenn man den inneren Stopfen mit wasseranziehenden Mitteln, wie Ätzkali, Chlorcalcium, concentrirte Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd u. s. w., füllt, wodurch also ein Eindringen von Feuchtigkeit in die Flaschen ausgeschlossen ist, sich die erwähnten Präparate ungleich länger halten und sogar bei rechtzeitiger Erneuerung der wasserentziehenden Mittel eine unbegrenzte Haltbarkeit erzielt werden kann. Die inneren Gefäßstopfen werden entweder gepresst, gegossen oder geblasen und sind unten flach, damit sie nach dem Öffnen der Flasche auf den Arbeitstisch gestellt werden können. (Vgl. Fig. 25 bis 28.) Auch für Chemikalien, welche unangenehm riechen oder rauchende

und gesundheitsschädliche Dämpfe selbst durch die dichtesten Stopfen von sich geben, wie z. B. Buttersäure, Valeriansäure, Brom, Chlorwasser, rauchende Salz- oder Salpetersäure u. s. w., leisten die Standflaschen bei richtiger zweckentsprechender Füllung des

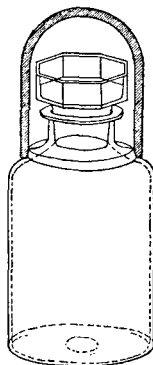


Fig. 25.



Fig. 26.

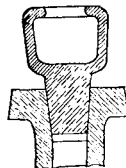


Fig. 27.

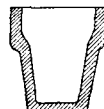


Fig. 28.

Stopfens gute Dienste. Für den ersten Fall eignet sich eine 40 proc. wässrige Formaldehydlösung, für den letzten Fall beispielsweise Ätzkali, fest oder in Lösung, vortrefflich. Ferner eignen sich die Gefäße zur Aufbewahrung von Normallösungen für analytische Zwecke.

Unorganische Stoffe.

Die Entwicklung der Sodafabrikation und der damit in Zusammenhang stehenden Industriezweige in den letzten 25 Jahren bespricht R. Hasenclever (Ber. deutsch. 1896, 2861). Der sehr beachtenswerthen Arbeit sei Folgendes entnommen. Der besprochene Zeitabschnitt beginnt mit der Entwicklung der Ammoniak-Sodafabrikation, reicht bis zum Anfang der Herstellung von Soda auf elektrolytischem Wege und ist als ein überaus wichtiger zu bezeichnen. Die Fortschritte der einzelnen Jahre sind am vollständigsten in dem (früheren Wagner'schen, jetzt) Fischer'schen Jahresbericht enthalten, während man über die einzelnen Fabrikationen im Zusammenhang in Lunge's Handbuch der Sodaindustrie reichste Belehrung findet.

Für die Schwefelsäurefabrikation bildet der Schwefelkies immer noch das Hauptrohmaterial für die Fabrikation derselben. Die Production des deutschen Kiesel ist ziemlich constant geblieben, während spanischer Kies immer mehr und mehr eingeführt wird. (Vgl. Fischer's J. 1881, 173; 1886, 257.)

Der deutsche Kies, welcher zinkblendehaltig ist, wird nach der Röstung neuerdings extrahiert, um das Zink auf elektro-

lytischem Wege zu gewinnen, während der kupferhaltige spanische Kies nach der ersten Röstung für die Schwefelsäurefabrikation mit Kochsalz gemahlen und einer chlorirenden Röstung unterworfen wird. Entweder verkaufen die Grubenbesitzer nur den Schwefel im Erz und erhalten die ausgebrannten Kiese zurück, oder die chemischen Fabriken kaufen die spanischen Erze und vereinigen sich, um an Centralstellen für gemeinschaftliche Rechnung Kupferhütten zu betreiben. So verarbeitet man die Rückstände der Schwefelkiesröstung von 9 Fabriken in Duisburg, in Hamburg und in Oberschlesien und gewinnt für 1 t Rio Tinto-Kiese 610 k Eisenerze, 34 k Kupfer, sowie 29,5 g Silber und 0,1 g Gold. Da der Verkauf solcher Eisenerze neuerdings Schwierigkeiten verursacht, ist die Duisburger Kupferhütte dazu übergegangen, eigene Hochöfen zu bauen und zu betreiben.

Neben der Verarbeitung von Schwefelkies hat sich auch die Anwendung von Zinkblende zur Schwefelsäurefabrikation in den letzten 20 Jahren weiter entwickelt. Es ist das Verdienst Hasenclever's bez. der Chemischen Fabrik Rhenania, diese Frage zuerst aufgegriffen, durchgeführt und gelöst zu haben.

Die Constructionen der Bleikammern sind seit den letzten 25 Jahren viel rationeller geworden. Während früher die Ausführungen ausschliesslich nach den Angaben von Chemikern erfolgten, einzelne Holztheile zu schwach, andere viel zu stark gewählt waren, zieht man jetzt den Ingenieur zu Rathe, der die Hölzer auf ihre Tragfähigkeit und Belastung vorher berechnet. Die Luftpumpen zum Heben der Säuren sind besser geworden, und neue Anlagen von Schwefelsäurefabriken, bei welchen der Ingenieur, Maschinenbauer und Chemiker zusammen wirkten, machen einen vorzüglichen Eindruck.

Der chemische Process für die Schwefelsäurefabrikation ist von verschiedenen Gelehrten und Fachleuten erforscht worden, so vor allen von Lunge¹⁾ (zum Theil mit Naef), dann von Hurter (Fischer's J. 1882, 240), Schertel (Chem. Ind. 1891, 249), Sorel (d. Z. 1889, 271), Raschig und Andern. Durch das von Lunge erfundene Nitrometer, seine Modification der Chamäleon-titrirung u. s. w. sind die Analysen der für den Schwefelsäureprocess nutzbaren complicirten Stickstoffverbindungen wesentlich gefördert worden.

Lunge stellte auf Grund eingehender Beobachtungen und wissenschaftlicher Untersuchungen die Bildung von Schwefelsäure

als Condensationsvorgang von salpetriger und schwefliger Säure hin. Er nimmt die Nitrosylschwefelsäure im normalen Bleikammerbetrieb als intermediäres Condensationsproduct an, während Raschig (Lieb. Ann. 241, 161) die Dihydroxylaminsulfonsäure annahm. Die Existenz der letzteren Verbindung wurde jedoch nicht nachgewiesen, während die Nitrosylschwefelsäure zwar nur ausnahmsweise in festem Zustande, aber unter allen Umständen aufgelöst in nebel förmiger Schwefelsäure in den Bleikammern in grosser Menge vorkommt und vorkommen muss, wenn ein geregelter Betrieb stattfinden soll. Wenn man die Möglichkeit des Vorhandenseins der verschiedenen Oxydationsstufen des Stickstoffes in der Bleikammer neben Wasserdampf und Schwefligsäure in Betracht zieht, so kann man noch eine grosse Reihe von Reactionen aufstellen. Es fragt sich aber, ob man nicht häufig möglicherweise auftretende Nebenreactionen mit denjenigen verwechselt, welche die Bildung von Schwefelsäure hauptsächlich bewirken. (Vgl. Fischer's J. 1895, 393.) Die eigentliche Schwefelsäurebildung beruht also darauf, dass die in den Kammern in Form von feinen Nebeltröpfchen schwebende „Nitrose“ mit flüssigem Wasser oder verdünnter Schwefelsäure zusammentrifft. Dieses Zusammentreffen wird in dem weiten Kammerraum nur ganz allmählich eintreten, wird aber durch den Stoss an festen Flächen, durch gute Durchmischung der Gase u. dgl. sehr beschleunigt. Zugleich muss auch die bei der Reaction frei werdende Wärme immer weggeführt werden, weil sonst die Bildung von Nitrose nicht in genügendem Maasse auftritt, und für die Zersetzung derselben das nöthige flüssige Wasser fehlt.

Lunge schlägt vor, anstatt in Bleikammern die Schwefelsäure zu fabriciren, zum Theil Thonthürme einzuführen, welche mit durchlöchernten Platten ausgesetzt sind. Unterstützt wird die Ausführung solcher Vorschläge durch die Fortschritte, welche die Herstellung von Thonwaaren in den letzten 20 Jahren gemacht hat. Leider kann über die Betriebsergebnisse der Schwefelsäurefabrikation in Thonthürmen noch nichts Abschliessendes berichtet werden. (Vgl. d. Z. 1889, 385; 1895, 407.)

Für die Concentration von Kammer-säure auf 60° sind die in Betrieb befindlichen Apparate nicht wesentlich verbessert worden. Ein grosser Theil der Kammer-säure wird im Gloverthurme concentrirt. Die längst bekannten Apparate für das Eindampfen der Schwefelsäure, bestehend aus Bleipfannen, die auf eisernen Platten stehen und von unten geheizt werden, sind auch

¹⁾ Lunge's Handbuch, 2. Aufl. Bd. 1, S. 135 u. 558; vgl. d. Z. 1888, 661; 1890, 447.

jetzt noch vielfach in Gebrauch. Wo es sich um Eindampfen grosser Massen von Schwefelsäure handelt, werden Abdampföfen mit überschlägigem Feuer verwandt. Endlich concentrirt man auch noch mit Hülfe von Wasserdampf, der indirect zugeführt wird.

Die Concentration auf 66° Bé. ist insofern verbessert worden, als es gelungen ist, die Leistungsfähigkeit der Apparate zu erhöhen und den Verschleiss derselben zu vermindern. In England sind noch vielfach Glas-, auf dem Continent meist Platingefässe in Anwendung. Letztere sind besonders dadurch leistungsfähiger gemacht worden, dass man mit ganz dünnen Säureschichten arbeitet; so in dem Apparate nach Prentice²⁾, der ausserdem gewellten Boden besitzt, nach Delpace (das. S. 636) sowie nach Faure und Kessler (das. S. 648), bei dem dadurch Platin gespart wird, dass er einen aus Blei hergestellten Hut besitzt.

Eine wesentliche Verringerung des Apparatenverschleisses ist durch Heraeus (d. Z. 1892, 300) dadurch erzielt worden, dass das Platinblech auf der von der Säure berührten Seite mit einer fest anhaftenden Goldschicht überzogen wird. Das Gold wird etwa $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{10}$ weniger abgenutzt als Platin unter gleichen Umständen, was besonders bei der Erzeugung hochprocentiger Säure stark ins Gewicht fällt.

Ausser Glas und Platin wird auch vereinzelt Gusseisen (besonders von Scheurer-Kestner, vgl. d. Z. 1892, 213) verwandt, und ist ausserdem von L. Kessler (d. Z. 1893, 403) ein neues Princip für das Concentriren dadurch eingeführt worden, dass man heisse Luft in die Säure bläst, welche in diesem Falle durch einen besonders construirten Apparat aus säurefestem Stein fliesst.

Nach Lunge's deutschem Patent No. 24 402 ist es auch gelungen, durch Krystallisiren in der Kälte aus 66° Säure, von mindestens 97 Proc. Monohydrat, reines Monohydrat zu gewinnen. Man kühlt hierzu mittels einer Eismaschine Chlorcalciumlauge auf etwa — 20° ab und taucht in diese Lauge Gefrierzellen ein, welche die 66° Säure enthalten, wodurch H_2SO_4 in Krystallen ausgeschieden wird, und schwächere 66° Säure als Mutterlauge zurückbleibt.

Ferner sind erhebliche Fortschritte gemacht worden in der Herstellung von Schwefelsäureanhydrid, welches vor 20 Jahren noch ausschliesslich von der böhmischen Firma Joh. David Starck geliefert und mit 2 bis 3 Mark pro Kilo berechnet wurde. Den

Hauptanstoss zur Beseitigung des von jener Firma besessenen Monopols gab Clemens Winkler durch eine i. J. 1875 erschienene Arbeit, in der er ein Verfahren angab, Schwefelsäureanhydrid direct aus Schwefligsäure und Sauerstoff durch Contactwirkung zu erzeugen. Als Contactsubstanz empfahl er platinirten Asbest (D.R.P. No. 4566) und als Mittel zur Erzeugung des richtigen Gasgemenges von Schwefligsäure und Sauerstoff die Zerlegung von gewöhnlicher Schwefelsäure in starker Glühhitze mit nachfolgender Beseitigung des Wasserdampfes. Letzterer Theil der Erfindung wurde wegen zu grosser Schwierigkeiten in der praktischen Ausführung aufgegeben und an manchen Orten dafür der einfachere Weg gewählt, direct Kiesofengase über die Contactsubstanz zu leiten, was allerdings einen geringeren Procentsatz von Vereinigung bedingte. Letzterer Übelstand wurde durch das Verfahren von Schröder und Hänisch (D.R.P. No. 42 215) beseitigt, bei dem zuerst Schwefligsäure aus Röstgasen mit Wasser absorbirt und durch Erwärmen ein Gemisch dieser Schwefligsäure mit Luft unter höherem Druck über die glühende Contactsubstanz geleitet wird.

Die Verwendung von Sauerstoff zur Mischung mit reiner Schwefligsäure würde den letzten Schritt in dieser Entwicklungsreihe bedeuten, wenn es erst gelänge, Sauerstoff genügend billig herzustellen. Die nach anderer Richtung gemachten Versuche, Schwefelsäureanhydrid zu erzeugen, sind nur insofern nicht ohne Erfolg geblieben, als sie von der Zersetzung gewisser Sulfate ausgingen, welche in höherer Temperatur Schwefelsäureanhydrid entwickeln; so hat sich besonders Wolters (D.R.P. No. 3110, 6091, 12 295, 15 639) bemüht, Anhydrid herzustellen.

Bei der Sulfatfabrikation sind die Handöfen vielfach durch mechanische ersetzt worden, und zwar sowohl durch den Jones-Ofen, als die Construction von Mactear. (Vgl. Lunge: Handbuch 2 S. 180 und 184). Die Sulfatfabrikation nach Hargreaves (das. S. 203) hat im Allgemeinen keine grosse Verbreitung gefunden. In England ist der Hargreavesprocess mehrfach in Betrieb, in Frankreich bei Marseille und in Hautmont, in Österreich gar nicht, während er in Deutschland von der Chemischen Fabrik Rhenania in Stolberg und in Rheinau ausgeführt worden ist. Diese Fabrikationsweise gewährt den Vortheil, dass sie weniger Reparaturen verursacht als die Herstellung in Bleikammern und Sulfatöfen. In der Anlage ist sie indessen gerade so kostspielig, wie die ge-

²⁾ Lunge's Handbuch, 2. Aufl. I, S. 634.

trennte Fabrikation, und bringt den Nachtheil mit sich, dass eine Einschränkung des Betriebes nicht möglich ist. Man ist gezwungen, bestimmte Mengen Sulfat herzustellen, auch wenn man lieber weniger fabriciren und statt dessen beispielsweise Schwefelsäure verkaufen wollte.

Bei der mit der Sulfatfabrikation zusammenhängenden Gewinnung von Salzsäure ist die Condensation verbessert worden. Hier haben sich die Lunge-Rohrman'n'schen Plattenthürme²⁾ (ebenso wie bei der Salpetersäurefabrikation) vorzüglich bewährt (d. Z. 1895, 374). Seit mehreren Jahren hat man gute Pumpen, sowie automatisch wirkende Druckcylinder construirt, um Salzsäure zu heben, und finden solche sowohl bei der Condensation (zum Heben schwacher Salzsäure) als bei den Versendungen zum Füllen von Topfwagen vielfach Anwendung.

In dem Maasse, als die Fabrikation der Ammoniaksoda an Ausdehnung gewonnen hat, erhielt die Salzsäure einen höheren Werth, während sie bekanntlich früher als schädliches Nebenproduct vielfach zu Vegetationsschäden Veranlassung gab. In England, wo man bisher mehr Salz zur Leblanc'schen Sodafabrikation als zur Herstellung von Ammoniaksoda brauchte, also noch relativ viel Salzsäure producirte, ist der Verkaufspreis für Salzsäure nicht so sehr gestiegen, als beispielsweise in Frankreich. In Deutschland ist der Erlös für Salzsäure nur ein mässiger geblieben, weil durch Zersetzung des Chlorkaliums zur Darstellung von Potasche Salzsäure gewonnen, auch aus Chlormagnesium solche in Stassfurt hergestellt wird, und in der Zuckerindustrie der Gebrauch von Salzsäure nahezu in Wegfall gekommen ist. Auch gewisse Fabrikationen, wie die Schwefelregeneration aus Sodarückständen und die Verarbeitung von Thomaschlacke auf präcipitirten, phosphorsauren Kalk, hat man des hohen Salzsäurepreises wegen meist einstellen müssen. Endlich hat der Verbrauch von Salzsäure auch nachgelassen, weil man dieselbe durch die billigere Schwefelsäure vielfach ersetzt hat, sowie durch Schwefligsäure (z. B. bei der Extraction der Knochen für die Fabrikation von Leim).

Wo der Verkauf erheblicher Mengen von Salzsäure als solcher möglich war, wie in Frankreich und Deutschland, hat sich im Gegensatz zu England das Deacon-Verfahren der Chlorbereitung mehr Eingang verschafft. In England wurde bis vor wenigen Jahren meistens nach Weldon gearbeitet, weil

bei der jährlichen Zersetzung von 700 000 t Salz in Sulfat hinreichende Mengen Salzsäure zur Verfügung standen (vgl. Lunge, Handbuch, 3. S. 329 u. 287).

Neuerdings hat sich mit der Zunahme der Ammoniakfabrikation auch dort das Deacon'sche Verfahren ausgedehnt. Bekanntlich entstand dieses Verfahren der Chlorkalkbereitung wenige Jahre nach dem Weldon'schen, ohne jedoch eine rasche Verbreitung zu finden. Vielfach war Überfluss an Salzsäure vorhanden und lag kein Grund vor, den complicirten Process (nach Deacon) statt des eben erst errichteten einfacheren (nach Weldon) einzuführen. Auch die Schwierigkeit, mit verdünntem Chlor starken Chlorkalk zu machen, und die dadurch bedingte kostspielige Anlage von grossen Chlorkalk-Kammern erschwerten die Einführung des Deacon'schen Verfahrens. Man hielt auch deshalb den Process für weniger vortheilhaft, weil in der Fabrik von Gaskell, Deacon & Co. in Widnes neben dem Betrieb nach der eigenen Erfindung erhebliche Mengen Chlorkalk nach Weldon hergestellt wurden. Der gleichzeitige Betrieb nach beiden Verfahren war indess früher ganz begreiflich und wohl begründet. Beim Deacon-Process ist die Zersetzung der Salzsäure eine unvollständige, und neben Wasser und Chlor ist Chlorwasserstoff noch in erheblichen Mengen in den Gasen, welche den Zersetzer verlassen, enthalten. Der zu wässriger Salzsäure condensirte Chlorwasserstoff wurde so lange für den Weldon-Process benutzt, bis die Zweckmässigkeit des von der Rhenania (d. Z. 1889, 526) zuerst eingeführten Verfahrens, wässrige Salzsäure mit Schwefelsäure zu entgasen, anerkannt und auch in England eingeführt wurde. Diese Zersetzung beruhte auf der hygroskopischen Eigenschaft der Schwefelsäure, welche P. W. Hofmann bereits im Jahre 1870 in Vorschlag brachte, um reine Salzsäure zu gewinnen. (Sein Verfahren hat sich für diesen Zweck nicht ganz bewährt, da z. B. Salzsäure, welche Arsen enthält, von dieser Beimengung durch Schwefelsäure nicht befreit wird.)

Für die Entwicklung des gasförmigen Chlorwasserstoffes aus der wässrigen Salzsäure und die Überführung desselben in Chlor ist die Anwendung von Schwefelsäure unter Umständen zu empfehlen, und haben sich die von der Rhenania eingeführten Apparate bewährt und auch anderweitig Verwendung gefunden. Man braucht allerdings auf 100 Th. wässrige Salzsäure von 20° Bé. 550 bis 600 Th. Schwefelsäure von 60° Bé. Der eigentliche Deacon-Process wird natürlich durch das Eindampfen der verdünnten

²⁾ Lunge's Handbuch, Bd. 2 S. 330, 791 und Bd. 3, 691.

Schwefelsäure gegenüber der directen Anwendung des Chlorwasserstoffes aus den Sulfatöfen vertheuert, aber er konnte doch an Ausdehnung gewinnen. Neuerdings scheint allerdings die elektrolytische Herstellung von Chlor allen bestehenden Fabrikationsmethoden erfolgreiche Concurrenz zu bereiten.

Bei der Ausdehnung der Ammoniakfabrikation gegenüber der Sodafabrikation nach Leblanc waren sowohl Solvay als Mond bemüht, auch Chlorkalk herzustellen, um das alte Verfahren weiter zurückzudrängen. Solvay (Fischer's J. 1881, 277) ging dabei vom Chlorcalcium aus, welches als Nebenproduct der Ammoniakfabrikation gewonnen wird, während Mond (D.R.P. No. 28 063; vgl. Fischer's J. 1888, 542) das Zwischenproduct Chlorammonium verwendet. Solvay machte die ersten Versuche in Dombasle und trat, als das Princip der Fabrikation festgestellt war, mit dem grossen Papierfabrikanten de Naeyer in Willebroeck bei Malines in Belgien in Verbindung. Man erhitze in Thonhöfen von 1 m Durchmesser dort Chlorcalcium mit gebranntem Thon auf 1200 bis 1400°; es entwich hierbei neben Chlor auch Salzsäure, namentlich bei feuchten Gasen. Erst nach langwierigen und kostspieligen Versuchen, bei welchen flüssiger Chlorkalk gewonnen wurde, ist das Verfahren als zu theuer wieder aufgegeben worden. Bei Brunner, Mond & Co. in Northwich werden für die Chlorkalkfabrikation die mechanischen Apparate angewandt, welche von Langer³⁾ construirt sind (Fischer's J. 1887, 549).

Andere mechanische Chlorkalkapparate wurden bereits 1883 in Stolberg von der Chemischen Fabrik Rhenania eingeführt. Sie sind im Laufe der Jahre wesentlich verbessert worden und haben in vielen anderen Fabriken des In- und Auslandes Verbreitung gefunden. Der Hauptvorteil besteht in der viel leichteren und gesünderen Arbeit für die bei der Chlorkalkfabrikation beschäftigten Leute. Der von der Rhenania construirte Apparat besteht aus einer Reihe horizontal übereinander liegender Röhren, in welchen sich Transportschnecken befinden. In das obere Rohr wird der Kalk aufgegeben und von einem Rohr zum andern durch Schaufeln weiterbewegt. Unten tritt frisches Chlorgas ein und gelangt in umgekehrter Richtung wie der Kalk durch den Apparat. Der fertige Chlorkalk sammelt sich in einem Trichter unterhalb des letzten Rohres an, von wo er in Fässer gepackt wird. Es gelang bisher nicht, concentrirtes Chlorgas in

mechanischen Apparaten auf Chlorkalk zu verarbeiten. Die Temperatur stieg durch die heftige Reaction so sehr, dass der Chlorkalk sich zersetzte. Wenn man mit verdünntem Deacon-Gas arbeitet oder Weldon-Gas mit Luft mischt, hat sich die Anwendung des mechanischen Apparates gut bewährt. (Vgl. d. Z. 1891, 404.)

Nach vergeblichen Versuchen von Deacon, Gossage, Bowker, Muspratt, Schloessing, Rolland u. A. hat Ernest Solvay zuerst Ammoniakfabrikation in grossem Maassstabe fabricirt. Solvay beschäftigte sich in Brüssel mit der Herstellung von Ammoniakfabrikation, als er in der dortigen Gasanstalt angestellt war, und man wegen Benutzung der Gaswasser in Verlegenheit war. Als seine Versuche beendet waren und Aussicht auf Erfolg versprochen, begann er 1863 in Couillet die Fabrikation, welche anfangs viel Mühe und Arbeit verursachte, sich dann aber von Jahr zu Jahr ausdehnte. Auf der Pariser Ausstellung 1867 erhielt Solvay nur eine Bronce-Medaille, was beweist, dass man sein Verfahren noch nicht zu würdigen wusste. Im Jahre 1873 auf der Wiener Ausstellung dagegen hat die Jury die Bedeutung dieses Fabrikationszweiges richtig erkannt und Solvay das Ehrendiplom zugesprochen.

Auch Mond hatte 1883, wie aus dem engl. Patent 1683 hervorgeht, zuerst die Idee, aus der Chlorcalciumlauge Bleichflüssigkeit herzustellen, und zwar wollte er zunächst Calciumsuperoxyd und daraus Wasserstoffsuperoxyd gewinnen. Die in grossem Maassstabe wohl kaum ausgeführten Versuche ermunterten zur weiteren Durchführung dieses Verfahrens nicht, und nahm Mond 1886 Patente auf andere Verfahren. Er benutzte den Salmiak der Mutterlaugen, ohne ihn vorher mit Kalk zur Ammoniakgewinnung umzusetzen. Diesem Zwecke sollten die beiden unter seinem Namen bekannt gewordenen Verfahren dienen; beim ersten sollte Nickeloxyd, beim zweiten Magnesia als Contactsubstanz benutzt werden. Nach dem Nickelverfahren (D.R.P. 40 685, 40 686) wurden in einem Ofen liegende, ausgemauerte Retorten mit Nickeloxydulstücken oder mit Kugeln aus Thon und Nickeloxyd oder mit Bimstein gefüllt, welcher mit Nickelsalzlösung zuerst getränkt und hierauf durch Erhitzen an der Luft mit der Metalloxydschicht bedeckt war. Bei 350° wurde dann Salmiak in die Retorten eingetragen, aus dessen Dämpfen die Salzsäure unter Chloridbildung vom Nickel aufgenommen wurde, während das entweichende Ammoniak condensirt werden konnte. Der Rest der Ammoniakdämpfe wurde durch Einleiten sauerstofffreien Generatorgases ent-

³⁾ Chem. Industr. 1887, S. 496. Engl. Patent 17 012 von 1888.

fernt und dann bei erhöhter Temperatur von 5 bis 600° durch trockene Luft aus dem Chlorid unter Regenerirung des Oxydes Chlor erzeugt. Der Grund, dass diese Contactsubstanz sich nicht bewährte, liegt wohl, ausser in einer Verflüchtigung des Nickelchlorids, in der Eigenschaft des Nickels, jede Menge von Kohlenoxyd, welches in den Generatorgasen enthalten war, unter Kohlen säurebildung zu zersetzen, wobei sich immer grössere Quantitäten von Kohle auf dem Nickel abscheiden, und dieses zu einem kohlenstoffhaltigen Pulver zerfällt.

Während dieses Verfahren über das Versuchsstadium nicht hinausgekommen ist, hat das Mond'sche Magnesiaverfahren⁴⁾, wenn auch nicht in sehr grossem Maassstabe, bereits mehrere Jahre gearbeitet; der Process verläuft in 5 Phasen: 1. Die Darstellung des Salmiaks durch Ausfrieren aus den Abfalllaugen der Ammoniak soda, wozu nach einem Patente von Jarmay Kältemaschinen benutzt werden. 2. Vergasung des Salmiaks in senkrechten, von aussen geheizten Retorten aus Gusseisen, die mit feuerfesten Steinen ausgefüllt sind, und in welche der Salmiak chargenweise eingetragen wird. 3. Abscheidung des Chlors aus den Salmiakdämpfen bei 300° durch kaolin- und chlorcalciumhaltige Magnesiakugeln in schmiedeisernen, aufrechten Cylindern, deren Wände mit starkem Mauerwerk verkleidet sind, während Ammoniak und Wasserdampf zu Condensationsanlagen fortgehen, und die Temperatur steigt. 4. Austreibung der Ammoniakreste durch die sauerstofffreien Abgase der Sodacarbonisirapparate, welche zugleich, durch Siemens-Cowper-Erhitzer vorgewärmt, die Temperatur der Magnesiazer-setzer auf 600° erhöhen. 5. Zersetzung der entstandenen Chlorverbindung durch Einleiten von 600° heisser Luft unter Erzielung eines Gases von 18 bis 20 Vol.-Proc. Chlor, vermischt mit wenig Salzsäure, wobei der Chlorgehalt schliesslich auf 3 Proc. sinkt und dieses Endgas nach erneuter Erwärmung dann einen neuen Magnesiazer-setzer passirt, während zugleich kalte Luft den Zersetzer auf 350° abkühlt, sodass von Neuem Salmiakdämpfe eingeleitet werden können.

Die Vergasung des Salmiaks soll jetzt ohne Hilfe einer geschmolzenen, den Boden der Retorte bedeckenden Zinkchloridschicht vorgenommen und die Retorten nur sehr langsam durch Rückstände verunreinigt werden; die sämtlichen Leitungen bestehen aus mit Steinen ausgesetzten Eisenrohren, die in Steinkanälen liegen, um eine Verdich-

tung der Dämpfe zu verhindern; die Anwendung von Antimonlegirungen scheint aufgegeben zu sein.

Die technischen Schwierigkeiten des Processes, der stets gasdichte Apparate bei Temperaturen, welche zwischen 300° und 700° schwanken, verlangt, müssen sehr bedeutend sein; Anlagekosten, Reparaturen, Brennstoffmaterialverbrauch sind ohne Frage sehr hoch. Ebenso verlangt der Process eine stete Temperatur- und Gascontrole, häufiges Umsetzen der Gase und also sehr aufmerksame Arbeiter. Mond (address to the chemical section Liverpool 1896) selbst gab in der British association for the advancement of science eine interessante Übersicht über die Geschichte der Chlorfabrikation und bezeichnet am Schluss die auftauchenden elektrochemischen Verfahren als Grund dafür, dass er seinem Magnesiaprocess noch keine weitere Ausdehnung gegeben habe.

Von der Rhenania wird in Rheinau bei Mannheim nach einem Verfahren der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigs-hafen a. Rh. auch flüssiges Chlor fabricirt und in eisernen Bomben (wie solche für Kohlensäure, Schwefligsäure und Ammoniak Ammoniak in Anwendung sind) versandt. (Vgl. d. Z. 1890, 185.)

Die Fabrikation der Soda hat entsprechend dem Verbrauch in den verschiedensten Industriezweigen stetig zugenommen und ist jährlich im Durchschnitt um 4 Proc. gewachsen. Während seit Anfang des Jahrhunderts bis etwa zum Jahre 1865 ausschliesslich Soda nach dem Leblanc'schen Verfahren fabricirt wurde, trat seit 30 Jahren die Ammoniak sodafabrikation concurrirend auf. Bekanntlich ist die Reaction, nach welcher Ammoniak soda fabricirt wird, seit 1838 durch das engl. Patent No. 7713 von Dyar & Hemming veröffentlicht. In Deutschland hat zuerst Moritz Honigmann nach eigenem Verfahren unabhängig von Solvay Ammoniak soda fabricirt. Honigmann hatte sich 1869 in Stolberg damit beschäftigt, Kohlensäure in Leblanc-Rohlaug einzuleiten, um einerseits reine Soda zu gewinnen und anderseits das Eindampfen der Rohlaug zu vermeiden. Durch die Löslichkeit des Bicarbonats waren aber die Verluste zu gross, und musste der Versuch, den er in Stolberg bei der Rhenania anstellte, aufgegeben werden. Er gründete dann, nachdem er sich einmal mit der Einleitung von Kohlensäure durch Pumpen eingehend beschäftigt hatte, auf der Kohlengrube seines Vaters in Grevenberg bei Aachen im Jahre 1870 eine Ammoniak soda-Fabrik, die bald grössere Dimensionen annahm.

⁴⁾ Engl. Patent 65, 66, 1049, 3238 u. 8308 von 1886. Lunge's Handbuch, 2 Aufl., 3, S. 533.

Die von beiden Erfindern an den zuerst gewählten Plätzen errichteten Fabriken erwiesen sich nicht besonders ausdehnungsfähig, weil nur festes Salz zur Verfügung stand. Es wurden indessen auf Grund der gemachten Erfahrungen von Honigmann die Fabriken in Duisburg, Nürnberg, Rothenfelde, Inowrazlaw und Buckau ins Leben gerufen, während Solvay zunächst 1872 in Dombâsle bei Nancy ein grösseres Werk auf Basis von Salzsoole errichtete, dem dann bald andere Fabriken 1874 in Northwich, in Wyhlen 1880, in Bernburg 1883, in Beresniki (Russland) 1883, in Syracus (Amerika) 1884, in Ebensee 1885 (von Schaffner errichtet) und in Saarlalben 1885, folgten. Alle diese Werke sind in grossartigem Maassstabe angelegt, und wird heute über 90 Proc. der Ammoniaksoda-Production der Welt von den nach Solvay arbeitenden Fabriken geliefert. Mit den wachsenden Productionszahlen Solvay's, welche in dem Pariser Ausstellungsbericht vom Jahre 1889 angegeben sind, nahm auch die Ammoniaksoda-Fabrikation in der von Mond errichteten Anlage in Northwich (Cheshire), entsprechend dem vom Gründer des Werkes gewählten Fabrikzeichen \odot , von Jahr zu Jahr zu. Die englischen Soda-Fabrikanten hatten anfangs die Bedeutung des neuen Verfahrens unterschätzt.

In Deutschland entwickelte sich die Ammoniaksoda-Fabrikation an verschiedenen Stellen, nahm dann besonders zu, als im Jahre 1880 Solvay das Salzwerk in Wyhlen kaufte und später in Bernburg und Saarlalben neue Fabriken errichtete. Infolge dessen entstand in Deutschland und in anderen Ländern eine Überproduction, welche vielen alten Fabriken verlustbringende Jahre brachte, bis ein Verkaufssyndicat die Preise wieder einigermaassen regelte. Die raschen Fortschritte in der Ammoniaksoda-Fabrikation wurden hauptsächlich dadurch hervorgerufen, dass in den zu einem Element oder System verbundenen Apparaten von Jahr zu Jahr mehr fabricirt wurde, und dass man den Ammoniakverlust immer mehr zu verringern lernte (vgl. Lunge's Handbuch, 3 S. 3 bis 129).

In Deutschland wird etwa 13 Proc. der gesammten Sodafabrikation nach dem alten Verfahren dargestellt, in Frankreich 16 Proc., in Österreich 36 Proc., und dehnt sich die Fabrikation von Solvay-Soda auch in Russland und Amerika mehr und mehr aus. In England beschränkte sich die Ammoniak-soda-Fabrikation lange auf die von Mond errichtete Fabrik, und Weldon erwähnt 1883, dass die Bedeutung dieses Industriezweiges den bestehenden chemischen Fabriken wie

„ein Blitz aus heiterem Himmel“ kam. Auch jetzt werden in Grossbritannien noch etwa 50 Proc. der Soda nach Leblanc und nur 50 Proc. nach dem Ammoniaksodaverfahren hergestellt.

Der Hauptfortschritt des Leblanc'schen Verfahrens besteht darin, dass statt der vor 20 Jahren ausschliesslich üblichen Handarbeit für das Schmelzen der rohen Soda, für das Eindampfen und Calciniren mechanische Apparate eingeführt wurden. Die mechanischen Schmelzöfen wurden zuerst in England ausgeführt. Die besten Eindampf- und Calcirapparate hat J. Thelen in Stolberg erfunden.

Die Fabrikation des Schwefels aus den Sodarückständen war nach den combinirten Verfahren von Mond und Schaffner viele Jahre hindurch eine recht vortheilhafte. Anstatt (wie dies anfänglich von beiden Erfindern geschah) die Rückstände an der Luft wiederholt oxydiren zu lassen und auszulaugen, gelang es Mond, durch mechanisches Einblasen von Luft in die Auslaugekasten eine Schwefellauge zu erzielen, in welcher die Polysulfurete und unterschwefligsauren Salze im richtigen Verhältniss vertheilt waren, um auf Zusatz von Salzsäure (gypshaltigen) Schwefel auszufallen. Nach Schaffner's Vorschlag wurde dann die Trennung des gefällten Schwefels von Gyps unter Dampfdruck von $2\frac{1}{2}$ Atm. nach dem in Aussig zuerst eingeführten Verfahren bewirkt. Etwa 20 Jahre hindurch wurde die beschriebene Schwefelregeneration in den meisten Leblanc'schen Sodafabriken betrieben. Bei der dann eintretenden Nothwendigkeit, die Salzsäure besser zu verwerthen, konnte indessen diese Art der Schwefelgewinnung nicht mehr überall fortgesetzt werden. Rechnet man die Salzsäure nur zu 2 M. für 100 k und bedenkt, dass auf 100 k Schwefel nahezu 400 k Salzsäure verwendet werden, so ergibt sich hierfür eine Ausgabe von 8 M. auf 100 k Schwefel, während derselbe nur zu etwa 9 M. verkauft werden kann, und da für Laugen, Maschinenbetrieb, Dampf, Arbeitslöhne, Verpackung u. dgl. auch erhebliche Kosten zu rechnen sind, würde also bei dieser Art der Schwefelregeneration nur mit Verlust gearbeitet werden können. Inzwischen tauchte 1882 das Verfahren von Schaffner & Helbig auf, welche vorschlugen, mit Hilfe von Chlormagnesium die Schwefellauge zu zersetzen. Nachdem in Aussig dieses Verfahren ausgearbeitet worden war, hatte Chance 1883 in Oldbury bei Birmingham eine Fabrik darauf gebaut, ohne jedoch vortheilhafte Betriebsresultate zu erzielen. Chance behielt jedoch die Absicht, Schwefel

aus Sodarückständen zu gewinnen, unausgesetzt im Auge und versuchte, eigenen Ideen oder den Anregungen, die bereits Gossage oder Opl (D.R.P. No. 28 067 und 30 746) gegeben hatten, folgend, mit Hilfe von Kohlensäure die Sodarückstände zu zersetzen. Seine Versuche waren von Erfolg gekrönt, und in Frankreich sowohl als auch namentlich in England bestehen Fabriken nach Chance's Verfahren. Bei der Zersetzung der in Wasser suspendirten Sodarückstände durch Kohlensäure entsteht Calciumcarbonat und Schwefelwasserstoff, und wird aus letzterem Schwefel gewonnen. Die Einzelheiten dieser Wiedergewinnung des Schwefels sind eingehend beschrieben⁵⁾. Inzwischen sind einige Modificationen eingetreten, welche von dem ursprünglichen Vorschlag abweichen. Das aus den Sodarückständen sich entwickelnde Gas wird nicht mehr in ein an Schwefelwasserstoff reiches (mit 33 Vol. - Proc. Schwefelwasserstoff) und in ein stickstoffreiches getrennt, und nur ersteres im sogenannten Claus-Ofen bei beschränkter Luftzuführung zu Wasser und Schwefel verbrannt; man kann vielmehr ein Gemenge von Schwefelwasserstoff mit Kohlensäure und Stickstoff, welches nur 25 Vol.-Proc. Schwefelwasserstoff enthält, also ein Gas, wie es direct bei Behandlung der Sodarückstände mit Kohlensäure aus dem Chance'schen Apparate gewonnen wird, im Claus-Ofen verbrennen. Wurde nach dem ersten Vorschlag der Stickstoff abgeblasen, so entwich mit demselben stets Schwefelwasserstoff, der die Nachbarschaft belästigte. Ferner sind die anfänglich beim Chance-Verfahren allenthalben eingeführten Gasometer und Gasuhren bei neueren Anlagen fortgeblieben, bei den älteren jedoch beibehalten worden. Interessant ist es ferner, dass Chance neuerdings seine frühere Idee, aus dem gefällten Calciumcarbonat Cement zu fabriciren, durchgeführt hat. Wenn trotz dieses geistreichen Verfahrens der Wiedergewinnung des Schwefels, welches die bisherige Lücke in dem Ring der einzelnen Fabrikationen, welche den nun 100 Jahre alten Sodaprocess bilden, vollständig ausfüllt und die Bestrebungen so vieler Chemiker seit Gossage (1835) endlich zum Abschluss brachte, das Chance'sche Verfahren keine allgemeine Verbreitung findet und namentlich in Deutschland noch gar nicht ausgeführt worden ist, so liegt dies einestheils darin, dass die Anlage theuer ist und man bei dem fortwährenden Zurückdrängen des Leblanc'schen Verfahrens die grosse Aus-

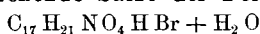
gabe scheut, und anderentheils in dem bei uns stets steigenden Preis für Brennmaterial.

Fasst man die Fortschritte in der Sodafabrikation und in den damit im Zusammenhange stehenden Industriezweigen zusammen, so sind dieselben in den letzten 25 Jahren für deutsche Verhältnisse vor Allem durch die rationellere Arbeit, durch die stabilere Zollpolitik, die Existenz eines deutschen Patentgesetzes und die Zuhilfenahme von Ingenieuren im Fabrikbetriebe erzielt worden. Der anscheinend rohe Hüttenbetrieb einer Sodafabrik wird vielfach wissenschaftlich geprüft und überwacht. Es kommen hauptsächlich Titrimethoden und Gasanalysen, welche von Chemikern controlirt, von Empirikern ausgeführt werden, zur Anwendung, und belaufen sich diese täglichen Untersuchungen in einer Fabrik von mässigem Umfange auf einige Hundert des Tages. Werden die Leistungen der deutschen chemischen Industrie gerade in neuester Zeit auch im Auslande rühmend hervorgehoben, so bezieht sich diese Anerkennung auf die Fortschritte in der Herstellung von Fabrikaten aus der organischen Chemie. Indessen hat sich auch die Sodafabrikation bei uns in den letzten Jahren dem Auslande gegenüber unverkennbar mehr hervorgethan, als es früher der Fall war. Die Production ist von 42 500 t i. J. 1877 auf etwa 210 000 t i. J. 1895 gestiegen. Die Ammoniak-soda-Fabrikation, sowie die elektrolytische Darstellung von Chlorkalk hat sich in Deutschland mehr als anderwärts selbstständig entwickelt, und während früher die meisten Verfahren und Apparate vom Auslande stammten, sind in den letzten 20 Jahren auch hier eine Reihe von Apparaten construirt worden, welche von ausländischen Fabriken gerne eingeführt wurden.

Organische Verbindungen.

Stachydrin, $C_{17}H_{13}NO_2 \cdot H_2O$, fand E. Jahns (Ber. deutsch. 1896, 2065) in den Blättern von *Citrus vulgaris*.

Scopolamin. E. Schmidt (Ber. deutsch. 1896, 2009) zeigt, dass — entgegen den Angaben von Hesse — auch heute keine Veranlassung vorliegt, den Namen Scopolamin für die Base $C_{17}H_{21}NO_4$ aus der Literatur zu streichen und durch die Bezeichnung Hyoscin, worunter man noch immer ein Isomeres des Atropins und Hyoscyamins der Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ versteht, zu ersetzen. Gerade der Umstand, dass jetzt im Handel schwach drehende Salze der Formel



⁵⁾ The recovery of sulphur from alkali waste by means of lime-kilngases by Alexander M. Chance of Birmingham.

vorkommen, macht die Beibehaltung der Bezeichnung Scopolamin für die normal drehende Base $C_{17}H_{21}NO_4$, deren Hydrobromid ein Drehungsvermögen von $\alpha_D = -25^\circ 43'$ besitzt, besonders nothwendig.

Bebirin, aus der Rinde von Nectandra Rodici, entspricht nach M. Scholtz (Ber. deutsch. 1896, 2054) der Formel $C_{18}H_{21}NO_3$. Heute kommt unter dem Namen Bebeerinum purum ein braunes Pulver in den Handel, das nur zum kleinsten Theil aus der reinen Base besteht und in der Hauptmasse jedenfalls Oxydationsproducte derselben darstellt. Durch Auslaugen mit Äther erhält man daraus Beberin.

Bestimmung von Alkaloiden. C. Kippenberger (Z. anal. 1896, 407) fällt die Alkaloide in saurer Lösung mit Jodkalium; auch die maassanalytische Bestimmung der Alkaloide wird mit Jodlösung ausgeführt.

Derivate des Isonarcotins untersuchte C. Liebermann (Ber. deutsch. 1896, 2040).

Umlagerung von Cinchonin in Cinchonidin durch Kochen mit Kali in Amylalkohol beobachteten W. Königs und A. Husmann (Ber. deutsch. 1896, 2185).

Cocaïn. Nach R. Willstätter (Ber. deutsch. 1896, 2216) lässt sich aus dem Tropinon, dem bei gemässiger Oxydation von Tropin entstehenden Keton, auf dem Wege der Blausäureanlagerung eine Reihe von Verbindungen darstellen, welche isomer sind mit den Spaltungsproducten des Cocaïns und mit diesem Alkaloid selbst.

Sublimationstemperaturen beim Vacuum des Kathodenlichtes bestimmten F. Krafft und H. Weilandt (Ber. deutsch. 1896, 2240):

Anthracen subl. bei	103 bis 104°
Alizarin	153
Phenanthren	95 bis 96
Chrysen	169
Salicylsäure	75 bis 76
Coffein	116
Theobromin	156
Antipyrin	141
Codein	179
Chinin	170 bis 180
Morphin	191 bis 193

Prüfung des zur Denaturirung von Spiritus bestimmten Holzgeistes. Nach Bundesrathsbeschluss vom 2. Juli ist die Anleitung zur Prüfung des zur Branntweindenaturirung bestimmten Holzgeistes

dahin abgeändert worden, dass No. I 6 der Anleitung folgende Fassung gegeben ist:

„6. Aufnahmefähigkeit für Brom. 100 cc einer Lösung von Kaliumbromat und Kaliumbromid, welche nach der unten folgenden Anweisung hergestellt ist, werden mit 20 cc einer in der gleichfalls unten angegebenen Weise verdünnten Schwefelsäure versetzt. Zu diesem Gemisch, das eine Lösung von 0,703 g Brom darstellt, wird aus einer in 0,1 cc getheilten Bürette mit einer genügend (im Lichten etwa 2 mm) weiten Ausflussspitze tropfenweise unter fortwährendem Umrühren so lange Holzgeist hinzugesetzt, bis dauernde Entfärbung eintritt; das Tropfen soll so geregelt werden, dass in einer Minute annähernd 10 cc Holzgeist ausfliessen. Zur Entfärbung sollen nicht mehr als 30 cc und nicht weniger als 20 cc Holzgeist erforderlich sein.

Die Prüfungen der Aufnahmefähigkeit für Brom sind stets bei vollem Tageslicht auszuführen; die Temperatur der Flüssigkeiten soll 20° nicht übersteigen.“

Der Finanzminister hat die Directivbehörden unter dem 18 v. M. aufgefordert, die ihnen unterstehenden Hauptämter mit entsprechender Anweisung zu versehen und obigen Bundesrathsbeschluss in geeigneter Weise zur Kenntniss der betheiligten Gewerbetreibenden bringen zu lassen.

Löslichkeit von Saccharin. Nach R. Hefelmann (Pharm. Centr. 1896, 279) löst sich 1 g Saccharin in 132 cc Äther, 1 g des Gemisches aus 65 Proc. Saccharin und 35 Proc. Parasäure in 2900 cc Äther, 1 g Parasäure noch nicht in 7800 cc Äther. Die Unterschiede in den Löslichkeitsverhältnissen des Saccharins und der Parasäure sind so gross, dass man durch Bestimmung der Löslichkeit eines Mischproductes in Äther in Verbindung mit den Schmelzpunktsbestimmungen des gelösten und ungelösten Antheils einen annähernd zutreffenden Aufschluss über die Qualität in kurzer Zeit erlangen kann.

Wurzel von Rumex nepalensis, welche in Indien zum Färben und zu Medicin verwendet wird, enthält nach O. Hesse (Lieb. Ann. 291, 305) Rumicin, $C_{15}H_{10}O_4$, Nepalin, $C_{17}H_{14}O_4$ und Nepodin, $C_{18}H_{16}O_4$.

Terpene und ätherische Öle. O. Wallach (Lieb. Ann. 291, 342) untersuchte eingehend die Oxydationsproducte des Terpeneols, die Überführung von Terpeneol in Carvon und neue Verbindungen der Pinolreihe.

Ätherisches Öl der Buccoblätter. Nach J. Kondakow (J. prakt. 54, 433) ist das Stearopten des untersuchten Öles als Phenolaldehyd zu betrachten, während in

Eläopten ein Keton und ein Kohlenwasserstoff enthalten ist.

Guajakharz enthält nach O. Doebner und E. Lückner (Arch. Pharm. 234, 590):

in Alkohol löslicher Theil (Extract)	Guajakharzsäure	11,15 Th.
	Guajakonsäure	50,00
	Guajacinsäure (β -Harz)	11,75
in Alkohol unlöslicher Theil	Rückstand	
	hiervon Asche	2,10 Th.
	Gummi	9,64
	Verlust	2,14

Patentanmeldungen.

Klasse:

(R. A. 31. December 1896.)

12. F. 8245. Darstellung von Salzen der Tetrazoverbindungen der **Diphenylreihe** mit β -Naptoltrisulfosäuren. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Elberfeld. 20. 4. 95.
75. C. 6433. Gewinnung von **Ammoniumnitrat** aus solches enthaltenden Salzmischungen. — G. Craig, Glasgow. 7. 11. 96.

(R. A. 4. Januar 1897.)

12. K. 14221. Darstellung von **m-Diamidonaphtolsulfosäuren**. — Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 22. 7. 96.
- M. 12376. Heben von **Flüssigkeiten** in offenen Gefässen durch schwach gepresste Luft oder Wasserdampf. — H. Müller, Morsbach bei Aachen. 9. 12. 95.
- Sch. 10349. Reinigung von **Abwässern**; Zus. z. Pat. 87417. — O. Schmidt, Berlin N. 14. 3. 95.
22. B. 18537. Herstellung eines schnell trocknenden **Bernsteinlackes**. — A. Beck, Berlin W. 8. 1. 96.

22. W. 11924. Herstellung von **Aquarellfarben**. — Günther Wagner, Hannover. 5. 9. 96.

(R. A. 7. Januar 1897.)

12. F. 8351. Darstellung von aromatischem **Phenolen** mit der im Kern sitzenden Gruppe: $-\text{CH}_2 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 6. 6. 95.
- F. 8702. Darstellung einer alkalilöslichen **Benzoylverbindung** des Gallussäureanhydrids; Zus. z. Pat. 78879. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 26. 11. 95.
22. C. 6210. Darstellung blauvioletter Farbstoffe der **Rosanilinreihe**. — Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel. 24. 6. 96.
- F. 8961. Darstellung von stickstoffhaltigen **Leukofarbstoffen** der Anthracenreihe; Zus. z. Anm. F. 9089. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 23. 3. 96.
- G. 10519. Darstellung eines Farbstoffes aus **Methylal** und as-Methylphenylhydrazin. C. Goldschmidt, Frankfurt a. M. 21. 4. 96.
23. W. 12170. Kühlvorrichtung zur Gewinnung des **Paraffins** aus seinen Lösungen. — E. Wernecke, Fabrik Gerstewitz bei Weissenfels a. S. 12. 9. 96.

(R. A. 11. Januar 1897.)

8. F. 9200. Herstellung alkali-, wass- und lichtechter **Farbstoffe** auf der Wollfaser. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 6. 7. 96.
22. F. 9055. **Monoazofarbstoffe**, welche sich von der 1:8 Dioxynaphtalin 4:6 (3:5) disulfosäure ableiten; Zus. z. Anm. F. 8626. — Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M. 18. 11. 95.
- K. 12888. Darstellung von echten **Wollfarbstoffen**; Zus. z. Pat. 87484. — Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 15. 5. 95.
40. R. 10699. **Elektrolytisches** Bad zur Zinkfällung aus alkalischer Lösung. — W. St. Rawson, London. 20. 11. 96.

Verein deutscher Chemiker.

Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

Berliner Bezirksverein.

Zweite ordentliche Sitzung am Dienstag, 5. Januar 1897, im Bavaria-Hause, Friedrichstr. 184¹⁾.

Der Vorsitzende, Herr Professor **Delbrück**, eröffnet um 8 $\frac{1}{2}$ Uhr die von mehr als 125 Mitgliedern und Gästen besuchte Versammlung mit einer Ansprache über die Wünsche und Ziele der neuen Vereinigung. Das Programm, auf welches hin der Bezirksverein gegründet sei (d. Z. 1896, 753), zeige deutlich genug, dass man neue Bahnen einschlagen wolle und nicht daran denke, die Wege irgend eines schon bestehenden Vereines, z. B. der deutschen chemischen Gesellschaft zu kreuzen; die grosse Mitgliederzahl — gross für die kurze Zeit des Bestehens und bei den grossen Anforderungen, die seitens der recht zahlreichen Berliner Vereine für Techniker und Chemiker an deren Zeit und Geld gestellt werden — beweise genügend, dass die Gründung einem Bedürfnisse entsprochen habe. Möge der Bezirksverein sich so günstig weiterentwickeln, wie er ins Leben getreten ist.

¹⁾ Die nächste Sitzung — am 2. Februar — findet nicht mehr im Bavaria-Hause, sondern im Wirthshaus von Neumann, Rosenthalerstr. 36 (dicht beim Bahnhof Börse und Hackeschen Märkte) statt, worauf ganz besonders aufmerksam gemacht wird.

Der Vorsitzende theilt mit, dass er infolge eines Missverständnisses des Schriftführers in den letzten Veröffentlichungen des Vereines als Geh. Regierungsrath bezeichnet worden sei; er besitze aber diesen Titel nicht und bitte, den Fehler auf den Drucksachen u. s. w. zu verbessern.

Es wird ein Schreiben des Herrn Geheimrat **Volhard**, des stellvertretenden Vorsitzenden des Hauptvereines, mitgetheilt: „Der Vorstandsrath habe die am 1. December 1896 durch den Bezirksverein angenommenen Satzungen genehmigt.“

Der Schriftführer gibt Nachricht von einer grösseren Anzahl Mitgliedschaftsmeldungen, die seit der Drucklegung des Ende December versandten Mitgliederzeichnisses und des Heftes 1 der Zeitschrift 1897 eingelaufen sind. Der Bezirksverein hat nunmehr über 150 Angehörige; die in und um Berlin wohnenden älteren Mitglieder des Vereines deutscher Chemiker haben sich mit nur wenigen Ausnahmen der Abtheilung angeschlossen.

Adressen- und Titelländerungen sind dem Schriftführer baldigst mitzuthellen, damit sie in der Mitgliederliste des Hauptvereines, die demnächst erscheint, berücksichtigt werden können.

Die Kasse des Bezirksvereines, die sich während der Vorbereitungszeit bis zur Wahl des jetzigen Kassenwartes, Herrn Dr. **Sauer**, in den Händen des nunmehrigen Schriftführers befand, ist mit