

**A. Classen: Quantitative Analyse durch Elektrolyse.** 4. Aufl. (Berlin, Julius Springer). Pr. 8 M.

Die vorliegende neue Bearbeitung erfreute sich der Mitwirkung von W. Löb; die praktische Brauchbarkeit des Buches ist ja bekannt. Besonders lobenswerth sind die Literaturangaben und die neuen Abbildungen.

**Ferd. Fischer: Das Studium der technischen Chemie an den Universitäten und technischen Hochschulen Deutschlands und das Chemikerexamen** (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn).

Möglichst vollständige Sammlung der in der Literatur zerstreuten Arbeiten und eigenen Ermittlungen. Für Ergänzungen oder etwaige Berichtigungen wäre Verf. dankbar.

**L. Medicus: Kurzes Lehrbuch der chemischen Technologie** (Tübingen, Laupp'sche Buchhandl.). Pr. 24 M.

Das Buch ist bestimmt „zum Gebrauch bei Vorlesungen auf Hochschulen“. Diesem Zweck entspricht dasselbe recht gut; es sei daher bestens empfohlen.

**G. W. A. Kahlbaum: Monographien aus der Geschichte der Chemie** (Leipzig, J. A. Barth).

Das vorliegende 1. Heft enthält zwei werthvolle Abhandlungen von Kahlbaum und A. Hoffmann über die Einführung der Lavoisier'schen Theorie in Deutschland und den Antheil Lavoisier's an der Feststellung der das Wasser zusammensetzenden Gase. Ref. kann dasselbe zum Studium sehr empfehlen.

### Patentanmeldungen.

Klasse:

(R. A. 4. März 1897.)

12. A. 4799. Analyse von **Gasgemischen**. — M. Arndt, Aachen. 18. 6. 96.  
— G. 9938. Darstellung von **Dijodsalicylsäureestern**. — A. Galfinek und E. Courant, Berlin. 24. 7. 95.

12. K. 13 965. Darstellung haltbarer **Diazverbindungen für Druckfarben**. — Kinzberger & Co., Prag. 7. 5. 96.  
— K. 14 276. Darstellung von **1. 3-Naphtodiketon**. — Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 7. 8. 96.  
22. J. 4088. Bereitung von **Bleiwelsölfarbe**. — Ch. D. Ismay, Newcastle on Tyne. 22. 9. 96.  
48. L. 9197. Herstellung löslicher **Anoden**. — P. Limpricht und H. Schmidt, Hamburg-Uhlenhorst. 16. 11. 94.

(R. A. 8. März 1897.)

12. F. 9535. Darstellung der **Tetraalkylbarnsäuren** aus Harnsäure; Zus. z. Anm. F. 8957. — E. Fischer, Berlin. 15. 10. 96.  
22. F. 9347. Darstellung von stickstoffhaltigen **Leukofarbstoffen** der Anthracenreihe; Zus. z. Anm. F. 9089. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 18. 9. 96.

(R. A. 11. März 1897.)

8. B. 19 195. Erzeugung eines schwarzen **Disazofarbstoffs** auf Baumwolle aus  $\alpha_1\alpha_2$ -Naphtylendiamin. — Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 8. 6. 96.  
10. N. 3877. **Verkokten** von Braunkohle. — D. Nagy, Budapest. 8. 10. 96.  
12. B. 19 733. Darstellung von **Goldschwefel**. — Bertsch & Harmsen, Lüneburg. 10. 10. 96.  
— P. 8198. Destillationsverfahren für **Sägemehl** und Theer. — H. Proppe, Mannheim. 22. 5. 96.  
— P. 8571. Darstellung von **Alkalicyaniden**. — G. Petschow, Danzig. 7. 12. 96.  
22. F. 8922. Darstellung von Sulfosäuren stickstoffhaltiger **Anthracenfarbstoffe**; Zus. z. Pat. 84 509. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 11. 3. 96.  
— W. 12 167. Darstellung von **Azofarbstoffen** aus Acidyl-derivaten des  $\alpha_1$ -Amido- $\alpha_2$ -naphtols. — O. N. Witt, Berlin. 11. 9. 96.  
26. Sch. 11 973. **Acetylgaserzeuger**. — W. Schroers jr., Leipzig-Entritzsch. 16. 10. 96.  
40. S. 10 052. Darstellung von **Phosphorkupfer** auf nassem Wege. — J. L. Seyboth, München. 21. 1. 97.  
78. K. 14 072. Herstellung von **Sprengstoffen** aus Ammoniaksalpeter und Seifen. — L. Keibetz, Wiener Neustadt. 12. 6. 96.

(R. A. 15. März 1897.)

12. F. 8303. Darstellung von Salzen von **Diazo- und Tetrazoverbindungen** mit  $\beta$ -Naphtolsulfosäuren; Zus. z. Anm. F. 8245. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 14. 5. 95.  
— F. 9224. Darstellung von **Diacetyl-p-äthylamido- und -methyramidophenol**. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 16. 7. 96.  
— H. 17 570. Herstellung von **Zinkoxyd**. — W. Hampe und C. Schnabel, Klausthal. 17. 7. 96.  
— M. 13 305. Darstellung von **o-Toluolsulfochlorid** aus einem Gemisch von **o- und p-Toluolsulfochlorid**. — Majert & Ebers, Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Grünau-Berlin. 13. 10. 96.

## Verein deutscher Chemiker.

### Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

#### Berliner Bezirksverein.

Dritte ordentliche Sitzung am Dienstag, 2. Februar 1897 im Wirthshaus von Neumann, Rosenthalerstr. 36. Vorsitzender Prof. Dr. Delbrück, Schriftführer Dr. Herzberg.

Das Protokoll in der Fassung des in der Vereinszeitschrift veröffentlichten Referats wird genehmigt. Vom Bezirksverein Hannover ist ein Glückwanschreiben eingegangen, welches zur Kenntniss genommen wird. Das neue Vereinslocal entspricht den Anforderungen und wird bis auf Weiteres beibehalten.

Herr Regierungsrath Dr. Rhenius hält einen Vortrag: Einiges über Waarenzeichen, der bereits in der Vereinszeitschrift zum Abdruck kam (S. 180).

Dann folgt:

#### Über die Vorgänge bei der Krystallisation von Zuckerlösungen.

Vorgetragen von Prof. Dr. A. Herzfeld.

Der Zucker krystallisirt bekanntlich im monoklinen System, beim Zerschlagen von Zuckerstücken im Dunkeln oder dem Zerknirschen zwischen den Zähnen findet ein

schwaches Aufleuchten statt, welches mit dem pyroelektrischen Verhalten des Zuckers im Zusammenhang steht. Durch Erwärmen eines Zuckerkristalles auf 50 bis 60° kann man nach Wulff bewirken, dass der Schwefel einer aufgestreuten feinpulverigen Mischung von solchem mit Mennige am linken, die Mennige am rechten Pole haften bleibt, wenn man den Krystall schwachen Erschütterungen aussetzt.

Zucker ist Nichtelektrolyt, das specifische Gewicht mit 1,6 ist insofern bemerkenswerth, als es gestattet, die Krystalle in der wenig leichteren Mutterlauge schon durch mässige künstliche Bewegung schwebend zu erhalten.

Zuckerlösungen lenken bekanntlich das polarisirte Licht ab, der krystallisirte feste Zucker aber ist inactiv, vorsichtig bereitete amorphe Zucker (Bonbon), erhalten durch Eindampfen von Zuckerlösungen und Erhitzen bis 160°, dagegen lenkt das polarisirte Licht ab.

Übergiesst man gepulverte Bonbonmasse mit Wasser und schüttelt, so tritt Erwärmung ein, während bei raschem Lösen von krystallisiertem Zuckerpulver die Flüssigkeit sich abkühlt.

Wulff nimmt an, dass der Zucker in Lösung stets amorph vorhanden sei, um diese Verschiedenheiten im polarimetrischen Verhalten, sowie einige andere Erscheinungen zu erklären; meiner Ansicht nach genügt es, einen Unterschied zwischen gelöstem und ungelöstem Zucker anzunehmen und die Bonbonmasse als „feste Lösung“ in chemisch-physikalischem Sinne zu betrachten, doch genügt zur Erklärung der meisten Erscheinungen die Wulff'sche Theorie.

Zucker bildet ausserordentlich leicht übersättigte Lösungen, welche sich im zugeschmolzenen Rohr Wochen, ja Monate lang halten, ohne zu krystallisiren. Wirft man aber nach dem Öffnen des Rohres nur einen einzigen Zuckerkristall in die Flüssigkeit, so erstarrt sie momentan. Diese Eigenschaft des Zuckers setzte der Bestimmung seiner Löslichkeit in Wasser erhebliche Schwierigkeiten entgegen.

Die Löslichkeit wurde von mir für verschiedene Temperaturen bestimmt, indem entweder in untersättigten Lösungen Zucker aufgelöst oder aus den übersättigten Lösungen durch Anwendung von viel Einwurf zur Krystallisation gebracht wurde. Da die Löslichkeit des Zuckers in sehr hohem Grade von der Temperatur abhängt, so wurde, wie dies auch sonst bei Löslichkeitsversuchen üblich, die Flüssigkeit durch ein in das Gemisch eingesenktes Filter von der beifolgenden Form vom festen Zucker getrennt. Derartige Filter

empfehlen sich überall da, wo man, wie zur Polarisation grössere, Mengen Filtrat nöthig hat.

Bekanntlich treibt man in der Praxis die Krystallisation von Alters her auf verschiedene Weise, indem man die Ausbildung der Krystalle entweder während des Verkochprocesses vor sich gehen lässt — Kochen auf Korn — oder blank kocht, d. h. eine übersättigte Lösung herstellt, welche allmählich in der Kälte oder besser bei einer Temperatur von 30 bis 40° krystallisirt. Neuerdings ist zu diesem Verfahren die sog. Krystallisation in Bewegung gekommen, unter welcher man in der Praxis das Wachsenlassen von Krystallen von bestimmter Grösse unter Zuhilfenahme eines Rührwerkes versteht

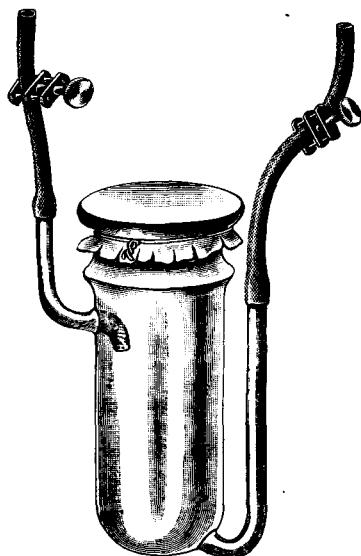


Fig. 68.

Das Kochen auf Korn wird so gehandhabt, dass man in einem Vacuumapparat unter allmählichem Hinzufügen Dicksaft zunächst soweit eindickt, dass derselbe Krystalle auszuscheiden beginnt. Je früher man diese Ausscheidung herbeiführt, desto grösseres Korn kann man erzielen. Nachdem nämlich diese Kornbildung einmal vor sich gegangen ist, giesst man in kurzen Intervallen neue Mengen Dicksaft nach, ohne dabei den Sättigungszustand merklich zu verändern, d. h. man sorgt dafür, dass die Flüssigkeit eben ganz schwach übersättigt bleibt, sodass der zur Ausscheidung kommende Zucker an das bereits vorhandene Korn anwachsen kann, ohne dass entweder Feinmehl entsteht infolge von Überconcentration, oder infolge von zu starker Verdünnung die bereits gebildeten Krystalle sich wieder lösen. Man erreicht dies in

der Praxis leicht, da nach jedem Nachziehen von ungesättigtem Dicksaft infolge von Concentration von Dampf das Vacuum zunimmt, die Temperatur also fällt und die Löslichkeit des Zuckers verringert wird, während mit eintretender Verdampfung und Concentration umgekehrt Siedepunkt und Temperatur der Flüssigkeit etwas steigt. Man kann daher bei genügender Theilung der Nachzüge das Vacuum füllen, ohne den Sättigungszustand der Flüssigkeit zu verändern.

Die Krystallisation in Bewegung ist durch Wulff theoretisch in einer Reihe von interessanten Abhandlungen begründet worden. Um sich zu vergegenwärtigen, dass dieselbe rascher zur Erzielung grosser Krystalle führen muss als Krystallisation ohne künstliche Bewegung, stellt man am besten die Betrachtung an, dass wie dem Zuckerkry stall, so auch den gelösten Zuckermoleculen ein positiver und ein negativer Pol zukommt und dass die einzelnen Moleculen nur dann an einen vorhandenen Zuckerkry stall anwachsen können, wenn sie in genügender Nähe auch richtig zu dem Kry stall orientirt sind, d. h. die entgegengesetzten Pole einander zugekehrt sind. Es ist klar, dass, wenn der Kry stall oder die Moleculen oder besser beide künstlich bewegt werden, viel häufiger und viel mehr Moleculen in diejenige Lage kommen werden, in welcher sie ankrystallisiren können, als wenn in der Flüssigkeit nur die einseitigen schwachen Strömungen herrschen, welche ohne künstliche Bewegung infolge von Ausscheiden von Zucker oder Temperatureinflüssen eintreten. Die Krystallisation in Bewegung wird uns deshalb nicht nur gestatten, eine übersättigte krystallhaltige Zuckerlösung rascher abzukühlen als in Ruhe, ohne Bildung von Neukorn fürchten zu müssen, sondern sie wird auch zu einem regelmässigen Wachstum vorhandener Krystalle führen.

Redner geht näher auf seine eigenen Versuche über Krystallisation in Bewegung ein, erläutert die von ihm dazu construirten Apparate, welche im Saale in Thätigkeit sind, und meint, dass seine Versuche sämmtlich die Ansichten von Wulff bestätigt und zum Theil noch zu einem schärferen Ausdruck derselben geführt haben. Insbesondere lasse sich sagen, dass unter sonst gleichen Bedingungen die anregende Masse und die Zeit von einander abhängige Grössen seien. Wenn man also z. B. einen Ablaufsyrup zur Krystallisation bringe, welcher 20 Proc. Zuckerkorn von bestimmter Grösse enthalte, so würden 40 Proc. desselben Korn bewirken, dass in wesentlich kürzerer Zeit aller kry-

stallisirbarer Zucker aus diesem Ablauf auskrystallisire. Werfe man ferner z. B. in ein Probeglas des Apparates 1000 Krystalle von einer bestimmten Grösse ein, so werde dadurch sich die Bildung von Neukorn vermeiden lassen, wenn man genügend langsam abkühle. Werfe man dagegen 2000 Krystalle von derselben Grösse ein, so könne man entsprechend rascher abkühlen, ohne Neubildung befürchten zu müssen.

In der Praxis der Zuckerfabrikation suchte Wulff zunächst die Krystallisation in Bewegung dadurch zu verwerthen, dass er blank gekochte Syrupe von unten in die Nachproductenkästen leitet. Ein blank gekochter Syrup ist stets schwerer als wie die auskrystallisirte Mutterlauge. Leitet man neue Syrupmengen in ein älteres Bassin von oben, so mischt sich deshalb nach Wulff die Mutterlauge mit dem Syrup und es findet eine Verdünnung statt, welche beim Zuleiten der specifisch schwereren Flüssigkeit von unten vermieden wird. Bei letzterer Arbeit kommt auch der frisch zugeführte Syrup sogleich mit den vorhandenen Krystallen in Berührung. Diese Krystallisation durch Unterleitung bewährte sich indessen praktisch nicht, offenbar weil doch die Bewegung nicht genügend stark war.

In einer Anzahl Verfahren, welche meist patentirt sind — auf Patentfragen gehe ich jedoch hier absichtlich nicht ein —, wurden sodann aber die von Wulff aufgestellten Gesetze äusserst fruchtbringend verwerthet. Insbesondere gelang es in der Rohzuckerfabrikation, durch anhaltendes Rühren der letzten Abläufe und später auch ersten Füllmassen bei Gegenwart von möglichst viel Anregungskry stallen die Zeitdauer der Krystallisation ganz wesentlich abzukürzen, und zwar vielfach von 8 Tagen auf vielleicht 19 Stunden und bei Nachproducten statt früher Wochen und Monate auf vielleicht 13 bis 15 Tage. In der Raffinerie verwerthete man die Erfindung auch in der Richtung, dass man die eigenen Nachproductsyrupe an vorhandenen Rohzucker oder Füllmasse ankrystallisiren liess, wie dies z. B. die Verfahren von Steffen — Verkochung von Syrupen von fallender Reinheit — und Langen bezwecken.

Aufgemuntert durch die Erfolge in der Abkürzung der Nachproductenarbeit fing man an, dem Ideal nachzustreben, unter Zuhilfenahme der Krystallisation in Bewegung nur ein einziges Product in der Rohzuckerfabrikation herzustellen. Dies wollte z. B. ein Verfahren von Manoury erreichen haben, bei welchem die Abläufe sämmtlich immer wieder an geeigneten Stellen in die I. Producte

zurückgeführt werden. Allein es ist klar, dass man auf diese Weise die Menge der Mutterlauge schliesslich zu sehr vermehren wird und deshalb nicht mehr rationell arbeiten kann.

Weit mehr Aussicht scheinen mir diejenigen Verfahren zu bieten, welche sich damit begnügen, 2 Producte zu erzeugen, indem sie die Nachproducte nicht mehr blank, sondern auf Korn kochen. Da das Kornkochen weiter nichts als eine Krystallisation in Bewegung ist, so kann dadurch die Ausarbeitung dieser Nachproducte sehr beschleunigt werden.

Um Nachproducte auf Korn verkochen zu können, dürfen dieselben aber nicht zu unrein sein. Man entzuckert für eine solche Arbeitsweise deshalb die ersten Abläufe absichtlich ungenügend und kann dann durch Kornkochen des Nachproductes mit nachfolgendem Rühren in der Sudmaische direct innerhalb weniger Tage zu II. Product und Melasse gelangen, ohne noch ein III. Product erzeugen zu müssen. Derartige Verfahren sind in der letzten Campagne in Russland und Oesterreich ausgeübt worden und ich habe mich von ihrer Ausführbarkeit unter russischen Verhältnissen selbst überzeugt.

Sollten diese Verfahren, wie ich hoffe, sich auch bei uns bewähren, so würden wir dadurch in die Lage versetzt werden, mit der Rübenampagne auch den gesammten Rohzuckerfabrikbetrieb mit einem Schlage beendigen zu können. Dieser Fortschritt würde der Anwendung der zuerst theoretisch begründeten Regeln der Krystallisation in Bewegung in der Praxis zu danken sein.

Vierte Sitzung am Montag, 1. März 1897 in demselben Local. Vorsitzender Prof. Dr. Delbrück.

Nach der geschäftlichen Mittheilung, durch welche die erfolgte Auslegung der Statuten des österreichischen Chemikervereins zur Kenntnissnahme der Mitglieder gebracht wurde, hält Herr Fabrikdirector Hausbrand einen Vortrag: Einiges über Destillir- und Rectificir-Apparate. Der Vortrag wird später in dieser Zeitschrift erscheinen.

Es folgte der Vortrag des Herrn Dr. A. Lange:

### Über die Untersuchung des technischen flüssigen Ammoniaks.

Von A. Lange und J. Hertz.

Trotzdem verflüssigtes Ammoniak bereits seit einer Reihe von Jahren in der Kälteindustrie Verwendung findet und im grossen Maassstabe in Deutschland hergestellt wird, ist doch bisher noch nichts darüber veröffentlicht mit Ausnahme einer Arbeit

von K. v. Strombeck über amerikanisches Ammoniak<sup>1)</sup>.

Wir haben nun eine Reihe von deutschen Producten auf ihre Verunreinigungen untersucht, ohne nennenswerthe Unterschiede in der Art derselben zu finden. Wir haben darauf verzichtet, diese Verunreinigungen in ihre einzelnen Theile quantitativ zu trennen, einmal weil die Tagesproducte der verschiedenen Fabriken an sich ungleichartig sind, sodass die genaue Bestimmung irgend eines zufällig herausgegriffenen Musters nicht maassgebend sein kann, andererseits weil der Natur der Verunreinigungen nach, diese Bestimmungen immer doch nur annähernd genau sein können. Wir wollen zunächst diese qualitative Untersuchung beschreiben, werden dann weiter die in einigen Fabriken gebräuchliche Untersuchungsmethode anführen, sie auf ihre Brauchbarkeit prüfen und schliesslich einen Vorschlag zu einer rasch auszuführenden, genügend genauen volumetrischen Methode machen.

Lässt man eine grössere Menge — den etwa 20 k betragenden Inhalt einer Versandflasche — von der Grossindustrie gelieferten Ammoniaks freiwillig verdunsten, so bleibt ein meist gelblich bis dunkelbraun gefärbter Rückstand, der neben mineralischen Verunreinigungen (Eisenoxyd) häufig auch eine kleine Menge Maschinenöl enthält, die oben auf schwimmt und im Scheidetrichter abgehoben werden kann; fast immer ist auch Ammoncarbonat darin enthalten, welches manchmal in feinen Nadeln auskrystallisirt erscheint. Der Rückstand enthält natürlich auch je nach der Temperatur und je nach der Art seiner Zusammensetzung grössere oder geringere Mengen  $\text{NH}_3$  gelöst. Durch Behandeln mit trockenem Kaliumcarbonat wurde der Flüssigkeit das Wasser entzogen und der grösste Theil des  $\text{NH}_3$  verjagt; den Rest entfernten wir durch Erhitzen am aufsteigenden Kühler. Die zurückgebliebene

<sup>1)</sup> Journal of the Frankland Institute 134 (1892), S. 58 u. 165.

Neuerdings ist in dem Journ. f. Gasbel. vom 13. März 1897 eine Untersuchungsmethode von Bunte u. Eitner veröffentlicht. Diese verwenden eine an jedem Ende mit einem eingeschlifften Hahn versehene Pipette, in welche sie flüssiges Ammoniak aus der Versandflasche unter Druck übertreten lassen. Sie bestimmen den bei langsamer Verdunstung bleibenden Rückstand einschliesslich der Zunahme mehrerer vorgelegter Kaliröhren. Die Methode kann gelegentlich werthvoll sein zur Controle der im Nachfolgenden beschriebenen technischen Analyse, für häufiger auszuführende Analysen ist sie zu zeitraubend und, wie wir bewiesen zu haben glauben, auch überflüssig, da man auf einfacherem Wege zum Ziele kommen kann. Über die Zusammensetzung des Verdunstungsrückstandes sind in der Arbeit keine Angaben gemacht.

Flüssigkeit wurde durch einmaliges Destilliren von den sie braunfärbenden Bestandtheilen gereinigt. Sie destillirte zwischen 70 und 150°. Zur Trennung der einzelnen Bestandtheile wurde sie darauf der fractionirten Destillation unterworfen und dadurch in 2 Hauptfractionen von 70 bis 90° und von 116 bis 130° siedend geschieden. Die verhältnissmässig kleine Zwischenfraction 90 bis 116° besteht aus einem Gemenge der beiden Hauptfractionen.

Die zwischen 116 und 130° siedende Fraction besteht der Hauptsache nach aus Pyridin, verunreinigt durch höhere Homologe. Durch einmalige Rectification erhält man den allergrössten Theil als reines Pyridin zwischen 113 und 120° siedend. Die höher siedenden Theile verbrauchen beträchtliche Mengen Permanganat, enthalten also Seitenketten; der über 140° siedende Antheil riecht stark nach Nicotin. Gelegentlich schieden sich aus dem noch etwas Maschinenöl enthaltenden Destillationsrückstände Blättchen aus, die durch Umkrystallisiren als Naphtalin S.P. 80° identificirt wurden.

Die von 70 bis 90° siedende Fraction riecht noch recht deutlich nach Pyridin, das durch wiederholte Destillation nicht vollständig entfernt werden kann. Ist viel davon vorhanden, so wird in der Flüssigkeit der Pyridingehalt durch Titiren mit  $\frac{1}{2}$  N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Methylorange als Indicator ermittelt. Unter starker Abkühlung wird die nach der Titration berechnete Menge concentrirter Schwefelsäure zugegeben und die leichtere Flüssigkeit von der schwereren Schicht der Sulfate, der sie sich deutlich scheidet, abgehoben. Bei geringerem Pyridingehalt, oder überhaupt um die letzten Reste desselben zu entfernen, wird die Flüssigkeit mit frisch geschmolzenem Chlorzink geschüttelt, filtrirt und dann nochmals durch Destillation rectificirt. Sie siedet jetzt bei 74 bis 77°, erscheint also einheitlich. Sie ist stickstoffhaltig und wird durch kochendes Alkali in Ammoniak und Essigsäure zerlegt. Der Stickstoffgehalt wurde zu 23,9 bez. 24,1 Proc. ermittelt, während das nach dem chemischen Verhalten vermuthete Acetonitril 34,1 Proc. Stickstoff enthält. Es musste also, trotz des einheitlichen Siedepunktes, noch ein anderer Körper als Beimischung vorhanden sein. Nun kommt im Steinkohlentheer das Acetonitril stets in Begleitung von Äthylalkohol vor, von dem es sich durch fractionirte Destillation nicht trennen lässt. Vincent und Delachanel<sup>2)</sup> haben diese Gemische auf ihre physikalischen Constanten

untersucht und gefunden, dass ein Gemisch von 56 Alkohol und 44 Acetonitril den niedrigsten Siedepunkt hat, dass derselbe also sowohl bei erhöhtem Alkoholgehalt als auch bei höherem Gehalt an Acetonitril steigt. Sie fanden in dem aus dem Steinkohlentheer erhaltenen Gemisch 30 Proc. Alkohol bei einem Siedepunkt von 73,8°. Dieses Gemisch würde 23,9 Proc. Stickstoff enthalten, was genau mit dem von uns gefundenen Stickstoffgehalt übereinstimmt, sodass also auch das von uns isolirte, bei 74 bis 77° siedende Product aus 70 Proc. Acetonitril und 30 Proc. Äthylalkohol besteht. Die beiden Verbindungen wurden noch weiter chemisch identificirt. Durch dreistündiges Erhitzen der Flüssigkeit mit Eisessig im geschlossenen Rohr bei 200° wurde ein Reactionsproduct erhalten, welches bei 70° anfang zu sieden. Das zuerst Übergehende hatte den Geruch von Essigester, dann folgte unverbrauchte Essigsäure, zum Schluss, über 210°, ein Gemisch von Diacetamid und Acetamid. Während letzteres sich durch den Geruch kenntlich machte, wurde das erstere durch den Schmelzpunkt (78° gegen 82° der Theorie), das Aussehen und seine unter Erwärmung eintretende Zersetzung durch Ätznatron (in NH<sub>3</sub> und CH<sub>3</sub>COOH) identificirt.

Gelegentlich wurde in der leicht siedenden Fraction des Ammoniakrückstandes auch Benzol nachgewiesen und zwar durch den Geruch und durch Überführung desselben in Nitrobenzol. Der Verdunstungsrückstand des deutschen flüssigen Ammoniaks besteht also der Hauptsache nach aus Wasser, Pyridinen, Acetonitril, Äthylalkohol und wenig Maschinenöl; Ammoncarbonat, Benzol und Naphtalin sind gelegentlich darin enthalten. Für das amerikanische Ammoniak hat Strombeck in der citirten Abhandlung als Verunreinigungen — allerdings ohne genaue Identificirung — angegeben Methylalkohol, Aceton, Äthyl- und Isopropylalkohol, ferner Ammoncarbonat, Sulfat, Chlorid und Sulfid. Es ist uns nicht gelungen, andere Alkohole als Äthylalkohol in den von uns untersuchten Verdunstungsrückständen nachzuweisen; ebensowenig haben wir Aceton und Ammonsalze finden können.

In der Praxis begnügt man sich meist, für die Werthbestimmung des verflüssigten Ammoniaks eine Bestimmung des Verdunstungsrückstandes zu machen, ohne Werth auf dessen Zusammensetzung zu legen. Zu dem Zwecke wird die Versandflasche, deren Inhalt untersucht werden soll, horizontal auf einen Bock gelegt und an das Ventil ein offenes Stahlröhrchen angeschraubt. Durch Öffnen des Ventils lässt man etwa 20 bis

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. (1880) 33, 405.

50 g in einen daruntergestellten Erlenmeyer-Kolben einfließen. Der vorher tarirte Kolben wird dann mit dem Ammoniak und dem aufgesetzten Stopfen rasch gewogen. Der Stopfen ist zweimal durchbohrt und trägt ein Kaliröhrchen (*a*) und ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr; ersteres ist geschlossen, letzteres geöffnet, sodass das verdunstende Ammoniak das Kaliröhrchen passieren muss. Bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ist in 2 bis 3 Stunden der ganze Kolbeninhalt verdunstet, ev. wird die Verdunstung durch gelegentliches Umschütteln etwas beschleunigt. Der Rückstand, der je nach seiner Zusammensetzung grössere oder geringere Mengen Ammoniak gelöst enthält, wird auf höchstens 40° erwärmt und dann trockene Luft durch *b* hindurchgeleitet. Nach Verstopfung beider Rohre wird der Apparat wieder gewogen und so der Rückstand bestimmt. Die Tarirung und die letzte Wägung werden auf einer chemischen Wage, die mittlere Wägung auf einer Wage vorgenommen, die auf 0,1 g genau wiegt.

Gegen die so erhaltenen Resultate könnte zunächst angeführt werden, dass der Inhalt einer Versandflasche durchaus nicht gleichmässig zu sein brauche, vielmehr aus verschiedenen schweren, also geschichteten Theilen bestehen könne und dass man also aus der liegenden Flasche nur Proben von dem leichteren, also reineren Theile entnehme. Dem widersprechen die folgenden Untersuchungen. 3 Proben, der liegenden Flasche entnommen, ergaben 0,9, 0,9 und 1,0 Proc. Rückstand, 2 Proben, derselben auf den Kopf gestellten und längere Zeit der Ruhe überlassenen Flasche entnommen, ergaben beide 0,9 Proc. Zum weiteren Beweise wurden stark gekühlter Salmiakgeist, Alkohol und Pyridin — die hauptsächlichsten nachgewiesenen Verunreinigungen — in den wechselndsten Verhältnissen mit flüssigem Ammoniak im offenen Glase versetzt. Stets entstanden gleichmässige Flüssigkeitsgemische bez. Lösungen, niemals trat eine Schichtung ein. Bei dem Versuche, Benzol mit flüssigem Ammoniak im offenen Gefässe zu versetzen, wurde ein Theil des Benzols fest; in der klar abgegossenen Flüssigkeit waren 6 Proc. Benzol gelöst. Also auch für Benzol ist selbst bei der im offenen Gefäss herrschenden Versuchstemperatur von —38° eine die Grenzen der möglichen Verunreinigung weit überschreitende Lösungsfähigkeit des flüssigen Ammoniaks vorhanden. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Versuchen gelang es bei der Temperatur von unter —30° nicht, Maschinenöl im flüssigen Ammoniak zu lösen.

Trotzdem nun festgestellt war, dass durch die Entnahme der Probe, wenn nicht gerade Schmieröl durch unvollständige Apparatur der Compressionsanlage in die Versandflasche gekommen war, ein Versuchsfehler ausgeschlossen war, konnte man den erhaltenen Resultaten doch nur relativen Werth beimesen, da ja in der Zeit, während welcher man die benötigten 20 bis 50 g auffing, eine nicht unbeträchtliche Menge Ammoniak gasförmig werden musste, damit der flüssig aufgefangene Theil die für sein Bestehen ohne Überdruck nöthige Temperatur von —38° erlangen konnte. Da nun durch Versuche festgestellt wurde, dass bei der gewöhnlichen Manipulation etwa das Doppelte von der Menge, welche man in dem Erlenmeyerkolben wog, der Flasche entnommen war, so hätte die Rückstandsbestimmung auch doppelt so hoch ausfallen sollen, als den eigentlichen Verunreinigungen entspräche. Dem ist aber nicht so, die Bestimmung ist vielmehr so genau, wie man es von einer technischen Methode verlangen kann; zwar vermögen wir einstweilen nicht dafür eine stichhaltige theoretische Erklärung anzugeben, können aber die erhaltenen Versuchsergebnisse als Beweise für unsere Behauptung anführen. Wir haben aus derselben Versandflasche Proben von je 33 g in  $\frac{1}{4}$ , in 1 und in 5 Minuten entnommen und 0,9, 0,9, 1 Proc. Rückstand gefunden. Wir haben dann den gesammten Inhalt der Flasche — 19,5 k — innerhalb von etwa 36 Stunden freiwillig verdunsten gelassen und einen Rückstand von 185 cc von 0,87 spec. Gew. erhalten; das entspricht 0,84 Proc. (der Rückstand verlor am stark gespeisten Rückflusskühler beim Kochen nur 3 Proc.  $\text{NH}_3$ , so dass das Resultat dadurch nicht geändert wird). Damit ist also bewiesen, dass die Untersuchungsergebnisse mit denen der Verdunstung unter Druck abgewogener grösserer Mengen recht gut übereinstimmen. Offen blieb aber noch die Frage, ob nicht etwa bei der freiwilligen Verdunstung grössere Mengen, ebenso wie bei der Untersuchung der Proben, Theile der Verunreinigungen, sei es auch nur mechanisch, mit fortgerissen werden können. Wir glauben auch diesen Einwand beseitigt zu haben, indem wir uns Ammoniak von bekanntem Verdunstungsrückstand herstellten. Wir wollen durch diese Versuche zugleich nochmals zeigen, dass die vorher beschriebene, im offenen Gefässe bei sehr niedriger Temperatur entstehende, gleichmässige Mischung des Ammoniaks mit den Verunreinigungen auch in den unter Druck stehenden verflüssigten Gasen vorhanden ist.

Zu 90 g Wasser wurden in einer kleinen

eisernen Flasche 3,2 k Ammoniak, dessen Verdunstungsrückstand vorher zu 0,1 Proc. bestimmt war, hinzugegeben. Nachdem der Inhalt durchgeschüttelt war und die Flasche dann längere Zeit horizontal gelegen hatte, wurde in der üblichen Weise Probe genommen. Gefunden 4,1 Proc. Rückstand, der 24,6 Proc.  $\text{NH}_3$  enthielt; mithin 3,1 Proc. ammoniakfreier Rückstand, während nach der Berechnung 2,8 Proc. hätten gefunden werden müssen.

Zu 90 g Alkohol wurden 3,2 k desselben Ammoniaks hinzugesetzt. Nach dem Durchschütteln ergaben 34 g der wie vorher entnommenen Probe 1,05 g Rückstand, in dem 0,07 g  $\text{NH}_3$  gelöst waren, also 2,9 Proc. ammoniakfreien Rückstand.

Genau dasselbe Resultat wurde mit Benzol erhalten. Erwähnt sei hier noch, obgleich nicht ganz hergehörig, ein Versuch, 90 g Compressoröl mit 3 k  $\text{NH}_3$  zu mischen. Die aus der liegenden Flasche abgelassene Probe erschien grünlich milchig und liess 0,1 Proc. Rückstand, also nicht mehr als in dem verwendeten Ammoniak überhaupt vorhanden gewesen war.

Aus der auf den Kopf gestellten Flasche konnte das nicht gelöste Öl direct abgelassen werden. Auch in dem folgenden Versuch wird man einen Beweis gegen den erwähnten Einwand, Theile der Verunreinigung könnten während der Verdunstung mit fortgerissen werden, finden müssen. Etwa 400 g Ammoniak, das vorher in der beschriebenen Weise auf 0,4 Proc. Verdunstungsrückstand untersucht war, wurden der freiwilligen Verdunstung so überlassen, dass die entwickelten Gase einen sehr langen, stark gekühlten Liebig'schen Kühler passiren mussten; es wurden auch hier nach dem Erwärmen des Rückstandes 0,4 Proc. als ammoniakfreier Rückstand gefunden.

Nachdem so bewiesen war, dass Ammoniak und etwa vorhandene Verunreinigungen in der Versandflasche als einheitliche Flüssigkeit vorhanden sind, und ferner, dass die durch einfaches Ablassen in ein offenes Gefäss genommene Probe der Zusammensetzung nach wirklich der Füllung entspricht, lag der Gedanke nahe, an die Stelle der Gewichtsanalyse die volumetrische Bestimmung zu setzen, die, weil überall leicht ausführbar, auch den mit flüssigem Ammoniak arbeitenden Ingenieur oder Maschinenführer in die Lage versetzt, die Güte des in der Eismaschine vorhandenen oder ihm gelieferten verflüssigten Gases rasch beurtheilen zu können.

Die Gesellschaft für Linde's Eismaschinen hat den Versuch der volumetrischen

Bestimmung wohl zuerst gemacht. Ihr Untersuchungsapparat besteht aus einem 27 mm weiten, mit einem Henkel versehenen Rohre, an das sich ein 9 mm weites unteres Rohr anschliesst. Das Gefäss fasst bis zu der Stelle, wo sich im weiteren Rohr ein kleines Löchelchen befindet, 30 cc, im unteren Rohr sind 3 cc in 10 Theile getheilt. Das Rohr soll mit flüssigem Ammoniak in der früher geschilderten Weise gefüllt werden, bis die Flüssigkeit aus dem Loch abläuft, dann der freiwilligen Verdunstung überlassen bleiben und schliesslich soll der Rückstand als Procente der Füllung abgelesen werden. Es ist theoretisch sofort klar, dass die Angaben nur einigermaassen mit der Gewichtsanalyse übereinstimmen könnten, wenn die specifischen Gewichte des flüssigen Ammoniaks und des Rückstandes gleiche wären. Praktisch treten noch zwei Bedenken hinzu. Lässt man das Gläschen offen, so kann bei der sehr langsamen Verdunstung und bei feuchter Aussenluft leicht Wasser an der innern Rohrwandung niedergeschlagen werden und natürlich die Rückstandsmenge vergrössern. Verschliesst man aber das Gefäss so, dass nur eine kleine Öffnung bleibt, so werden durch leicht eintretenden Siedeverzug nicht unbedeutliche Mengen flüssigen Ammoniaks durch das Überlaufloch mit Gewalt hinausgeschleudert und dadurch das Resultat im umgekehrten Sinne ungenau.

Ohne Kenntniss des Linde'schen Untersuchungsapparates haben wir eine ganz ähnliche Röhre anfertigen lassen, welche die verschiedenen specifischen Gewichte berücksichtigt. Wir haben festgestellt, dass das spec. Gew. des flüssigen Ammoniaks bei der in Frage kommenden Temperatur von  $-38^{\circ}$  etwa 0,68 ist. Bezüglich des spec. Gew. des Rückstandes lässt sich allerdings wegen der wechselnden Zusammensetzung desselben nichts Genaueres angeben, 0,9 dürfte aber eine für die meisten Bestimmungen genügende Mittelzahl darstellen.

An ein Glasrohr von 30 bis 40 mm lichter Weite ist ein enges, mindestens 1,1 cc fassendes Rohr von etwa 5 mm lichter Weite angeschmolzen. Das Rohr fasst im Ganzen etwa 100 cc, bis zur Marke 49 cc entsprechend 33,3 g Ammoniak; für den unteren engen Theil sind 1,1 cc in 15 Theile getheilt, so dass jeder Theil 0,2 Proc. entspricht. Um dem Ganzen eine handliche Form zu geben, ist unten ein Stück Glasstab angeschmolzen, der sich in einen Holzfuss einschiebt. Oben ist noch ein mattes Täfelchen angeätzt, welches das Aufschreiben der Flaschennummer erleichtert. Nachdem das Glas bis zur Marke mit flüssigem Ammoniak gefüllt ist, wird ein mit

einem Korb versehener Korkstöpsel aufgesetzt und dann der Inhalt der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es tritt ein meist ganz gleichmässiges Sieden vom unteren Theil aus durch die Flüssigkeitsschicht ein und in etwa 3 Stunden ist der Versuch beendet. Man kann auch die Verdunstung durch Einsetzen des Rohres mit seinem engen Theile in Wasser ohne Gefahr für die Genauigkeit so beschleunigen, dass schon in  $\frac{1}{2}$  Stunde die ganze Flüssigkeitsmenge verdunstet ist.

Ein Fehler der Methode liegt darin, dass in dem Rückstande Ammoniak gelöst bleibt. Dieser Fehler kommt aber nur dann in Frage, wenn das untersuchte flüssige Ammoniak stark wasserhaltig war, weil dann etwa 25 Proc. im Rückstande bleiben; besteht derselbe aus den sonstigen anfänglich genannten Körpern, so ist die gelöste Ammoniakmenge so gering, dass sie für diese immerhin nur annähernde Bestimmung vernachlässigt werden kann.

Wir hoffen, dass die beschriebene Methode nicht nur für die Beurtheilung des flüssigen Ammoniaks gute Dienste leisten soll, sondern glauben auch, dass sie gestatten wird, die Ursache gewisser Störungen in dem Betriebe der Eismaschinen durch öftere Untersuchung und event. Ausschaltung der Ammoniak-Füllung rechtzeitig zu erkennen und ohne Zeitverlust zu beseitigen. Versuche in der Richtung sollen demnächst gemacht werden.

Schliesslich wollen wir noch erwähnen, dass sich in dem flüssigen Ammoniak geringe Mengen von Gasen, mit deren Untersuchung wir noch beschäftigt sind, lösen, und dass diese bei der Verdunstung nicht in dem flüssigen Rückstande gelöst bleiben, sondern mit dem gasförmigen Ammoniak entweichen.

An den Vortrag schloss sich eine lebhafte Discussion.

### Rheinisch-Westfälischer Bezirksverein.

Gemeinsame Versammlung des Rheinischen und des Rheinisch-Westfälischen Bezirksvereins.

Sitzung am 21. Februar. Vorsitzender Prof. Bredt aus Bonn. Dr. **Karl Goldschmidt** aus Essen spricht über die Concurrenzklausele des Entwurfs zum neuen Handelsgesetzbuch.

Nachdem das Gesetz über den unlauteren Wettbewerb den Schutz des geistigen Eigenthums in der Industrie wesentlich vervollständigt hat, bringt der Entwurf des Handelsgesetzbuchs mit den Bestimmungen über die den Angestellten gegenüber zulässige Carenzzeit nach deren Austritt die wünschenswerthe Ergänzung. Da namentlich viele Beamte, auch Chemiker, der in Rede stehenden Gewerbe heute schon als Handlungsgehülfen angestellt sind und zu erwarten ist, dass entsprechende Vorschriften auch in die Gewerbeordnung Eingang finden werden, so hat das che-

misch-technische Gewerbe ein bedeutendes Interesse zur Sache. Wenn auch Einzelheiten des Entwurfs so gefasst sind, dass sie der Verbesserung noch bedürftig sind, so betonte Redner unter Zustimmung der Versammlung doch, dass die Hauptpunkte glücklich gefasst seien. Vor allem sei ein zu grosses Eingehen in Einzelvorschriften vermieden, was in der beigegebenen Begründung zutreffend auseinandergesetzt werde; die gegenseitigen Rechte und Pflichten von Arbeitgeber und Angestellten seien gebührend abgewogen und es sei zu wünschen, dass der Entwurf mit den nothwendigen Verbesserungen zum Gesetz werde.

Hieran anschliessend sprach Herr Dr. **C. Duisberg** aus Elberfeld über die Chemische Industrie in Amerika. Er gab in gedrängter Kürze eine Übersicht über die chemische Grossindustrie überhaupt, vom chemisch-technischen und auch vom wirthschaftlichen Standpunkt aus.

Sitzung in Gelsenkirchen am 11. März. Anwesend 18 Mitglieder. Vorsitzender Dr. Karl Goldschmidt.

Nach Erledigung des geschäftlichen Theils hielt Herr Dr. Liebrich einen Vortrag über Bauxit und verwandte Bildungen. Dieser Vortrag wird in der Zeitschrift für praktische Geologie erscheinen. Im Anschluss hieran folgte der Vortrag:

### Die Verwendung des Bauxits in der chemischen Technik.

Von **Gustav Rauter**.

Der Bauxit, im Wesentlichen aus Thonerdehydrat, Eisenhydroxyd, Kieselsäure und Titansäure bestehend, wurde gegen das Jahr 1820 entdeckt. Anfangs kannte man nur ziemlich eisenreiche Arten, weshalb man ihn als Eisenerz zu verarbeiten suchte. Erst Ende der funfziger Jahre ging man dazu über, seine Thonerde nutzbar zu machen, zunächst zur Darstellung ihres schwefelsauren Salzes.

Das einfachste und am nächsten liegende Verfahren hierzu ist das unmittelbare Aufschliessen mit Schwefelsäure, die den Bauxit in der Wärme leicht angreift. Die in vielen Arten enthaltenen organischen Stoffe geben jedoch hierbei Anlass zu Braunfärbungen des Productes und müssen deshalb erst durch gelindes Glühen vor dem Aufschliessen entfernt werden. Die erhaltene Masse, Alaunkuchen genannt, kann als solche zum Klären von Abwässern verwandt werden, während sie für die Papierfabrikation zu eisenreich ist. Zur Darstellung des reinen Salzes muss aber nicht nur der unlösliche Rückstand, sondern insbesondere auch das in Lösung gegangene Eisen entfernt werden, das meistens mit Blutlaugensalz als Berliner Blau gefällt wird<sup>1)</sup>. Ist dieser Niederschlag

<sup>1)</sup> Vgl. die Beschreibung der Aluminiumsulfatdarstellung in der St. Helens Chemical Co., Chem. Ind. 3 (1880), 383.

nicht vollständig abgeklärt gewesen, so erhält das fertige Erzeugniss einen Stich ins Bläuliche. Aus stärker eisenhaltigen Laugen stellt man auch Alaun dar, der ja auch heute noch vielfache Anwendung findet. Verschiedene Verfahren, das Eisen schon aus dem Bauxit selbst auszuziehen, sind vorgeschlagen, jedoch ohne wirklich ausgeführt zu werden.

Enthält ein Bauxit viel Eisen, dagegen wenig Kieselsäure, so wird man, falls Kohlen und Soda billig zu haben sind, erst reines Thonerdehydrat aus ihm darstellen, das ferner auch das Zwischenproduct zur Gewinnung von Aluminium bildet. Man kann hierbei auf feurigem oder auf nassem Wege vorgehen. Bei beiden wird der Bauxit erst zerkleinert, dann schwach gebrannt und hierauf fein gemahlen.

Beim Aufschliessen auf trockenem Wege wird er mit soviel Soda gemischt, dass auf 1 Mol. Thonerde oder Eisenoxyd 1 bis  $1\frac{1}{5}$  Mol. Soda kommt; enthält er viel Kieselsäure, so muss entsprechend mehr Soda genommen werden. Die Masse wird im Flammofen erhitzt, wobei je nach der Beschaffenheit des Bauxits schwächeres oder stärkeres Glühen nothwendig ist. Ein französischer Bauxit von der Zusammensetzung

60 Proc.  $Al_2O_3$ , 20 Proc.  $Fe_2O_3$ , 2 Proc.  $SiO_2$ ,  
15 bis 18 Proc.  $H_2O$

erforderte Weissglut, ohne dass jedoch die Masse ins Schmelzen kommen durfte<sup>2)</sup>, während amerikanischer Bauxit, der

59 Proc.  $Al_2O_3$ , 2 Proc.  $Fe_2O_3$ , 3 Proc.  $SiO_2$ ,  
4 Proc.  $TiO_2$ , 32 Proc.  $H_2O$

enthielt, mit der Soda nur schwach gebrannt zu werden brauchte<sup>3)</sup>. Die Schmelze wird mit verdünnter Natronlauge ausgezogen, worauf der Rückstand abgepresst wird. Dies Auslaugen und Pressen hat möglichst rasch zu geschehen, da sonst die noch ungelöst gebliebene Thonerde auf das gelöste Aluminat wieder zersetzend einwirken würde. Der Rückstand enthält die Hauptmengen Eisenoxyd, Kieselsäure und Titansäure, sowie einen Theil des Natrons und noch etwa  $\frac{1}{4}$  der Thonerde. In den Presskuchen des eben erwähnten französischen Bauxits überwiegt das Eisenoxyd, weshalb sie unter Umständen zum Reinigen des Leuchtgases verwendet werden können; in denen von dem amerikanischen Bauxit befindet sich eine bedeutende Menge Titansäure, was vielleicht später ein-

mal ausgenützt werden wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch fein vertheiltes Eisenoxyd schwebend, das durch Klären oder durch Cellulosefilter von ihr getrennt wird.

Ein Theil des Natronaluminates findet als solches in verschiedenen Industriezweigen Verwendung; jedoch das meiste wird auf Thonerde weiter verarbeitet, die nun entweder durch Einleiten von Kohlensäure oder durch Einrühren von Thonerdehydrat selbst aus der Aluminatlauge ausgefällt wird. Bei ersterem Verfahren ist es geboten, eine genügend warme und starke Lösung dazu anzuwenden, damit wenigstens der grösste Theil des noch gelösten Eisenoxyds und der Kieselsäure nicht mit ausfällt. Der Niederschlag wird abgepresst und ausgewaschen. Aus der Mutterlauge kann man calcinirte oder Krystallsoda herstellen, oder man kann sie mit dem Kalk causticiren, den man bei der Erzeugung der nöthigen Kohlensäure erhält.

Das andere Verfahren, das sich K. J. Bayer<sup>4)</sup> hat patentiren lassen, beruht darauf, dass gefälltes Thonerdehydrat die Eigenschaft besitzt, eine Aluminatlösung, in die es eingebracht wird, in Alkali zu zersetzen, das in Lösung bleibt, und in Thonerde, die ausfällt. Man muss aber 36 Stunden rühren, um 70 Proc. der Thonerde niederzuschlagen, was jedenfalls einen grösseren Aufwand an Arbeit gegenüber dem Einpumpen von Kohlensäure erfordert; das Kalkbrennen erspart man doch nicht, da man Kalk zum Causticiren der Soda auch so nöthig hat. Da der Niederschlag schwierig von der entstandenen Ätznatronlauge auszuwaschen ist, schlagen Bradburn und Penock<sup>5)</sup> vor, ihn mit Salmiaklösung zu erhitzen, wodurch das Ätznatron in Kochsalz verwandelt würde, das dann leicht auszuwaschen sei.

Das Filtrat wird entweder trocken eingedampft, und das erhaltene Gemisch von Natron und Aluminat der Rohmischung wieder zugesetzt, oder es wird nur concentrirt und zum Aufschliessen auf nassem Wege benutzt. Hierbei<sup>6)</sup> wird das Bauxitmehl unter etwa 5 bis 7 Atm. Druck und bei 150 bis 170° mit Natronlauge ausgezogen, wodurch eine Aluminatlösung erhalten wird, die dann, wie vorhin beschrieben, weiter behandelt werden kann. Das fertig ausgewaschene Thonerdehydrat kann zur Dar-

<sup>2)</sup> In der Chem. Fabrik Goldschmieden, nach Jurisch, Chem. Ind. 17 (1894), 89 und Fabrication der schwefelsauren Thonerde, Berlin 1894.

<sup>3)</sup> In den Aluminiumwerken der Pittsburg Reduction Co., nach Z. ang. Chem. 1896, 265.

<sup>4)</sup> D.R.P. No. 43 977, Z. ang. Chem. 1888, 498. D.R.P. No. 65 604, Z. ang. Chem. 1892, 710.

<sup>5)</sup> D.R.P. No. 67 504, Z. ang. Chem. 1893, 153.

<sup>6)</sup> Beschreibung der Thonerdefabrik zu Larne Harbor, Z. f. Elektrochem. 3 (1896/97), 155.

stellung von schwefelsaurer Thonerde gleich in Schwefelsäure gelöst werden; will man jedoch Aluminium daraus darstellen, so muss man es erst so scharf glühen, dass es die Fähigkeit verliert, an der Luft wieder Feuchtigkeit anzuziehen. Ein Theil wird auch als solches oder zur Darstellung verschiedener anderer Salze, insbesondere der essigsäuren Thonerde verwendet.

Ausser diesen Verfahren, den Bauxit nutzbar zu machen, sind noch viele andere vorgeschlagen worden, von denen jedoch keines bis jetzt eine weitere Verbreitung gefunden zu haben scheint. In der Sodaindustrie<sup>7)</sup> wollte man ihn mit Kochsalz oder Sulfat mischen und über die glühende Masse Wasserdampf leiten, oder man wollte ihn mit Kohle und Sulfat oder mit Sulfiden glühen, oder seine Mischung mit Sulfat im Wassergasstrom erhitzen. Bei all diesen Verfahren sollte Aluminat entstehen, aus dem dann weiter Soda gewonnen werden sollte. Auch sollte er als Zusatz beim Carbonisiren der Soda verwendet werden, um freie Kieselsäure als Silicat zu fällen. G. und F. Löwig<sup>8)</sup> wollten die Darstellung von caustischer Soda mit der von Erdaluminaten aus Bauxit vereinigen.

Die Gutehoffnungshütte benutzt ihn gemischt mit Thon, Kalk oder gebranntem Dolomit zur Ausfütterung der Bessemerbirnen<sup>9)</sup>; L. Roth will aus ihm in Verbindung mit Hochofenschlacke und Kalkstein Cement darstellen<sup>10)</sup>.

H. und W. Pataky<sup>11)</sup>, sowie F. O. Matthiessen<sup>12)</sup> wollen ihn zur Ammoniakgewinnung aus stickstoffhaltigen organischen Verbindungen anwenden.

Dürschmidt<sup>13)</sup> calcinirte ihn mit verschiedenen Zusätzen, um künstlichen Smirgel daraus herzustellen, während A. Liebrich<sup>14)</sup> fand, dass der gebrannte Bauxit allein schon hierfür anwendbar sei.

Die Production an Bauxit scheint stetig zu wachsen, wenn auch darüber nur sehr unvollständige Angaben vorliegen. Sie betrug in Frankreich 1892 23 000 t; in Grossbritannien 1891 11 000 t; in Canada 1890 5000 t; aus Amerika, wo 1891 ausgedehnte Lager sehr guten Bauxites entdeckt worden sind, wurden 1892 9000 t ausgeführt. Über

den Verbrauch an österreichischem Bauxit, dem sogenannten Wocheinit, liegen keine Zahlen vor; doch sollen davon auch ziemliche Mengen verarbeitet werden. Der deutsche Bauxit scheint keine Anwendung zu finden; an ausländischem<sup>15)</sup> wurden in Deutschland mehr eingeführt als ausgeführt: 1885 etwa 3000 t, 1894 etwa 20 000 t, 1895 etwa 8000 t; diese Zahlen steigen im Ganzen, jedoch mit ziemlich starken Schwankungen in den einzelnen Jahren.

### Hannoverscher Bezirksverein.

Erste Vereinssitzung des Jahres 1897, Sonnabend den 9. Januar.

Vorsitzender: Professor Dr. Ost, Schriftführer: Dr. Süllwald. Anwesend 20 Mitglieder, 3 Gäste.

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung mit einer Begrüssung der Anwesenden in dem neuen Vereinslocale. Er führt aus: Der Chemiker bedürfe der wissenschaftlichen Anregung, um den vielen neuen Aufgaben, welche Praxis und Forschung jedes Jahr stellen, gerecht zu werden. Unsere Industrie sei durchtränkt mit wissenschaftlichem Geiste, welchen andere Länder zu wecken sich bemühten, wie z. B. die Begründung des Davy-Faraday-Laboratoriums in London zeige. Jedes Vereinsmitglied könne sein Scherflein zur Förderung dieses guten Geistes beitragen, wenn es durch Vorträge, oder wo dazu die Zeit fehle, durch zwanglose kürzere Mittheilungen aus der eignen Praxis oder aus Studiengebieten den Anderen Belehrung und Anregung schaffe.

Nachdem darauf Herr Dr. Schwarz einen Überblick über die Beurtheilung der Süssweine, speciell der Medicinalweine in längerer Ausführung gegeben hatte, machte Herr Professor Ost eine Mittheilung

über den Schwefelsäuregehalt in Rauchgasen.

Eine grosse Papier- und Cellulosefabrik Mitteldeutschlands brennt unter ihren Dampfkesseln böhmische Braunkohlen mittels mechanischer Streubeschickung (Leach-Feuerung). Die Kohlen enthalten neben 25 Proc. Wasser etwa 0,5 Proc. flüchtigen Schwefel, wonach in den Rauchgasen mit 12 Vol.-Proc. Kohlensäure etwa 0,03 Vol.-Proc. schwefelige Säure zu erwarten sind. Es finden sich aber mit Jodlösung meist nur 0,003 Vol.-Proc., oft noch weniger, schwefelige Säure, während bei weitem die Hauptmenge des flüchtigen Schwefels zu Schwefelsäure verbrennt.

Es lag nahe, diese Schwefelsäurebildung auf die Contactwirkung der eisenhaltigen Asche der Kohlen zurückzuführen, welche bei der vorliegenden Streufeuerung lange mit den heissen Rauchgasen in Berührung bleibt, indessen trifft diese Annahme nicht zu, denn die Rauchgase der sehr asche- und eisenhaltige Deisterkohle (Steinkohle), welche Red-

<sup>7)</sup> s. Lunge's Sodaindustrie.

<sup>8)</sup> D.R.P. No. 93, 1650, 2248; Chem. Ind. 1 (1878), 48, 226, 330.

<sup>9)</sup> D.R.P. No. 9701; Chem. Ind. 3 (1880), 209.

<sup>10)</sup> D.R.P. No. 19 800; Chem. Ind. 5 (1882), 358.

<sup>11)</sup> D.R.P. No. 86 400; Z. ang. Chem. 1896, 272.

<sup>12)</sup> D.R.P. No. 89 147; Z. ang. Chem. 1896, 670.

<sup>13)</sup> Österr.-ung. Priv. 15. 7. 1880; Chem. Ind. 4 (1881) 422.

<sup>14)</sup> D.R.P. No. 70 087 vom 23. 12. 1891.

<sup>15)</sup> Einschliesslich Kryoliths; jedoch wurden von diesem in Deutschland nur ganz geringe Mengen verbraucht.

ner in zwei hiesigen Fabriken zu untersuchen Gelegenheit hatte, enthielten nur schweflige Säure. Ebenso fand er in den Rauchgasen einer Kessel- feuerung, welche westfälische Steinkohlen mit 10 Proc. Asche brennt, gar keine Schwefelsäure, sondern nur schweflige Säure. Vermuthlich steht die Schwefelsäurebildung bei den obigen Braunkohlen mit dem hohen Wassergehalt derselben im Zusammenhang, worüber Erfahrungen zu sammeln unsere deutschen sehr wasserreichen Braunkohlen hoffentlich bald Gelegenheit geben. Da die Schwefelsäure, ebenso Salzsäure und Flusssäure, leichter Rauchschäden anrichten als schweflige Säure, weil sie an der Luft Nebel bilden und rascher und concentrirter von der Essenmündung zur Erde gelangen, als die in der Regel rasch diffundirende schweflige Säure, so muss bei Rauchgasanalysen Werth auf die Bestimmung der Schwefelsäure (und Salzsäure) neben derjenigen der schwefligen Säure gelegt werden. In England gilt mit Recht der Gehalt der Rauchgase an „Gesamtsäure“, als  $\text{SO}_3$  berechnet, als maassgebend.

Leider gibt es keine einfache, maassanalytische Bestimmung beider Säuren des Schwefels mittels titrirter Alkalilauge neben Kohlensäure; zweckmässig analysirt man Rauchgase so, dass man ein grösseres Volumen derselben langsam durch ein mit überschüssiger titrirter Jodlösung gefülltes Lunge'sches 10-Kugelrohr streichen lässt und in der einen Hälfte der Lösung die schweflige Säure titrirt, in der andern Hälfte die Gesamtschwefelsäure durch Chlorbaryum fällt.

Cl. Winkler hat jüngst einen interessanten Rauchschaden bei einer Ringofen-Ziegelei beschrieben (d. Z. 1896, 370), welchen er ebenfalls mit dem hohen Wassergehalt der Rauchgase in Zusammenhang bringt.

Es geht aber aus Winkler's Mittheilung nicht bestimmt hervor, ob die Rauchgase nur schweflige Säure, oder auch Schwefelsäure enthielten.

In der sich anschliessenden Discussion wurde u. a. auf den sehr wechselnden Gehalt der Abgase der Schwefelsäure-systeme an Säuren hingewiesen und betont, dass diese entweichenden Säuren oft, namentlich im Sommer, grösstentheils aus Schwefelsäure bestehen, welche aus den Gay-Lussacs mechanisch fortgeführt wird und verhältnissmässig leicht condensirt werden kann. Bei einer Probenahme sollte man daher die Gase nicht direct hinter dem Gay-Lussac absaugen, sondern am Ende eines längeren Kanals oder dort, wo sie die Fabrik verlassen. Wenn, wie es scheint, gesetzliche Bestimmungen über die Abgase von Schwefelsäurefabriken vorbereitet werden, so müsste dies Berücksichtigung finden.

Zweite Vereinssitzung des Jahres 1897, Sonnabend den 6. Februar. Vorsitzender Prof. Dr. Ost, Schriftführer Dr. Süllwald. Anwesend 17 Mitglieder, 2 Gäste.

Zunächst wurden die Satzungen des Vereins einer eingehenden Besprechung unterzogen. Von den veränderten Paragraphen ist der vierte hervorzuheben, welcher nunmehr heisst: „Der Jahresbeitrag für die ordentlichen und ausserordentlichen

Mitglieder beträgt 5 Mark, davon werden für die ordentlichen Mitglieder 3 Mark durch den Hauptverein gezahlt“.

Herr **Wöscher** referirte sodann über das Verfahren von Thomas und Prévost, D.R.P. No. 85 564, zur Erzielung von Seidenglanz auf Baumwolle.

Mercer fand 1844, dass Baumwolle, mit Natronlauge von 20 bis 30° Bé. behandelt, sich zusammenzieht und eine veränderte Structur annimmt. Die bandförmige Form der Baumwollfaser wird in eine cylindrische verwandelt und die inneren Höhlungen verschwinden fast vollständig durch die eingetretene Verdickung der Zellwände. Die mercerirte Baumwolle ist durchsichtiger, stärker und elastischer wie die gewöhnliche. Mercer stellte auch schon eine bedeutendere Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe fest. Ein besonderer Glanz ist jedoch an der mercerirten Baumwolle nicht wahrnehmbar. Erst die Erfindung von Thomas und Prévost machte die Beobachtungen Mercer's für die Praxis verwerthbar. Wird nämlich die Baumwolle in gestrecktem Zustand mercerirt oder wird sie nach der Merceration auf die ursprüngliche Länge gestreckt, so tritt ein reicher Seidenglanz hervor, der auch nach dem Färbeprocess bleibt. Durch das Ausstrecken der mercerirten Baumwolle wird eine rein cylindrische, seidenartige Structur der Faser hervorgerufen, die Durchsichtigkeit wird erhöht, wodurch die vorzügliche Lichtbrechung bedingt ist. Die Erfindung ist für die Textilindustrie von eminenter Bedeutung und erregt berechtigtes Aufsehen. Referent verspricht, in einer der nächsten Sitzungen seine Ausführungen durch Vorlegung von Mustern zu vervollständigen.

Hierauf berichtet Herr Dr. Keiser über Eduard Buchner: „Alkoholische Gährung ohne Hefenzellen“. (Ber. deutsch. 30, 117.) Dem Verfasser ist es gelungen, eine Gährung ohne lebende Hefezellen zu erzeugen. Als Gährungserreger dient ihm ein Gährsaft, den er erhält, indem er einen aus Brauereibierhefe, Quarzsand und Kieselguhr innig gemischten Teig mit Wasser versetzt und mit etwa 500 Atmosphären auspresst. Dieser Saft, eine klare gelbe Flüssigkeit, vermag, selbst durch ein sterilisirtes Berkefeldt-Kieselguhrfilter filtrirt, Zuckerlösungen in Gährung zu versetzen, ausgenommen Milchzucker- und Mannitlösungen, die ja auch durch lebende Zellen nicht vergohren werden. Ein Zusatz von Chloroform verhindert die Gährung nicht, lebende Organismen konnten in dem Gährungsgemisch nicht entdeckt werden.

Über die Natur der wirksamen Substanz sind die Versuche noch nicht abgeschlossen. Träger der Gährwirkung scheint dem Verfasser eine gelöste Substanz, ein Eiweisskörper zu sein, den er „Zymase“ nennt, welcher, wie ein dahin zielender Versuch zu beweisen scheint, durch Pergamentpapier zu diosmiren vermag.

Zu bemerken ist noch, dass die Gährung schon bei niederer Temperatur eintritt, ferner, dass das Gährungsvermögen des Presssaftes mit der Zeit sich verliert.

Schluss der Sitzung gegen 11 Uhr.

## Hauptversammlung

des

### Vereins Deutscher Chemiker in Hamburg.

9. bis 13. Juni 1897.

Mittwoch, den 9. Juni.

Vormittags 11 $\frac{1}{2}$  Uhr: Sitzung des Gesamt-Vorstandes im Patriotischen Gebäude, Trostbrücke.  
Abends 8 Uhr: Begrüssung der Theilnehmer in der Alsterlust, Lombardsbrücke.

Donnerstag, den 10. Juni.

Vormittags 9 $\frac{1}{2}$  Uhr: Hauptversammlung (Bürgerschafts-Saal im Patriotischen Gebäude). Ansprache und Vorträge daselbst<sup>1)</sup>.

1 Uhr: Frühstückspause.

2 Uhr: Geschäftliche Sitzung.

6 Uhr: Festessen im Zoologischen Garten.

Abends: Gesellige Vereinigung im Zoologischen Garten, Concert (event. Feuerwerk).

Freitag, den 11. Juni.

Vormittags 9 $\frac{1}{2}$  Uhr bis 12 Uhr: Vorträge 1. im Naturhistorischen Museum, Steinthorwall; 2. im Hörsaal des Johanneums; 3. u. U. im Bürgerschafts-Saal im Patriotischen Gebäude.

Nachmittags 2 Uhr: In 3 Gruppen Besichtigungen: 1. Wasserfiltrationsanlagen, Quaianlagen, Müll-Verbrennungs-Anstalt, Desinfections-Anstalt; 2. Elektrizitätswerke, Seewarte; 3. Presshefe-, Malton-Wein-Fabrik Wandsbeck.

Abends 8 Uhr: Commers, gegeben vom Hamburger Bezirksverein und Chemiker-Verein im weissen Saal bei Sagebiel, Gr. Drehbahn.

Sonnabend, den 12. Juni.

Vormittags 10 Uhr: Rundfahrt durch den Hafen und Besichtigung des 5 Mast-Segler Potosi, der Schiffswerfte von Blohm & Voss, eines Schnelldampfers in Brunshausen (wenn ein solcher anwesend ist).

Nachmittags 5 Uhr: Gemeinschaftliches Mittagessen in Blankenese bei Sagebiel.

Abends 7 Uhr: Rückfahrt mit Dampfer nach St. Pauli und Besichtigung der Gartenbau-Ausstellung.

Sonntag, den 13. Juni.

Bei genügender Betheiligung: Fahrt nach Helgoland.

<sup>1)</sup> Tagesordnung erfolgt im 1. Maiheft.

### Zum Mitgliederverzeichniss.

Als Mitglieder des Vereins deutscher Chemiker werden vorgeschlagen:

**Adolf Bauer**, Chemiker, Dahlhausen a. d. Ruhr (durch Dr. Bogdahn). Rh. W.

**Gustav Berger**, Inhaber eines chemisch-techn. Laboratoriums, Cannstatt, Carlstr. 12 (durch Dr. Philip). W.

**Dr. B. H. Ciani**, Chemiker, Düsseldorf (durch A. Schmidt). Rh.

**Dr. Fr. J. Herz**, Vorstand der Milchwirthschaftlichen Untersuchungsanstalt im Allgäu, Memmingen (durch Prof. Medicus).

**Dr. Hermann Kahlenberg**, Fabrikant, Chemische Fabrik Eisenberg i. Böhmen (durch Dr. E. Ziegele).

**Carl v. d. Linde**, Fabrikbesitzer, Crefeld (durch Dr. A. Goldschmidt). Rh.

**Der Vorstand.**