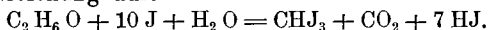


In dieser Verbindung wollen wir noch erwähnen, dass die grosse Zuckerraffinerie von Arbuckle Bros., den bekannten Kaffeehändlern, am 1. April 98 in Betrieb treten wird. Die Raffinerie wird im Stande sein, 4000 Fass Zucker täglich auf den Markt zu bringen. Diese Raffinerie verdankt bekanntlich ihre Entstehung dem Kampfe, den diese Kaffee Könige gegen den „Sugar Trust“ veranstalteten, der damit endete, dass der „Sugar Trust“ das Kaffeegeschäft aufnahm, und die Kaffeehändler eine Zuckerraffinerie gründeten.

### Elektrochemie.

Herstellung von Jodoform auf elektrolytischem Wege prüften F. Förster und W. Meves (Z. prakt. 56, 353). A. Neubert fand, dass man bei Anwendung der Schering'schen Vorschrift (Fischer's J. 1884, 1329) Alkalicarbonat zugesetzt und die Temperatur auf 60 bis 67° gehalten werden muss. Geeignet ist eine Lösung von 100 cc Wasser, 5 g Soda, 16 g Jodkalium, 10 g Alkohol, Stromdichte 3 Amp./qdm, unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure. Elbs und Herz (Z. Elektrochem. 4, 113) halten letzteres für überflüssig, sie stellen folgende Gleichung auf:



Förster und Meves benutzten als Gefäss für die Elektrolyse einen etwa 500 cc fassenden kleinen Batteriebecher, in welchem sich 400 cc des 60 g Jodkalium, 20 g Soda und 80 cc Alkohol enthaltenden Elektrolyten befanden. Er war von einem stets auf 60 bis 65° gehaltenen Wasserbade umgeben und mit einem grossen Gummistopfen dicht abzuschliessen. Durch diesen hindurch gingen die in Glasröhren eingeschmolzenen Zuleitungsdrähte zu den senkrecht einander parallel aufgehängten Platinelektroden, von denen die mittlere mit einer wirksamen Oberfläche von 85 qc als Anode diente. Die Kathoden wurden mit Pergamentpapier umhüllt. Zwischen den Elektroden waren zwei Gasleitungsrohre angebracht und ferner trug der Gummistopfen noch ein Gasableitungsrohr. An diese Zersetzungszelle waren ausser Strom- und Spannungsmesser ein Knallgasvoltameter nach Oettel und ein Kupfervoltameter angeschlossen; durch letzteres wurde die verbrauchte Strommenge bestimmt, und ersteres gestattete in jedem Augenblick durch Vergleich der von ihm mit der in der Zelle entwickelten Wasserstoffmenge den Vorgang zu überwachen. Verläuft derselbe

ganz glatt, so wird in der Zelle und im Knallgasvoltameter in derselben Zeit genau die gleiche Menge Wasserstoff auftreten; ein Fehlbetrag des letzteren in der Zelle deutet auf eine stattfindende Reduction hin; derselbe soll stets in Hunderttheilen des vom Knallgasvoltameter gelieferten Wasserstoffs angegeben werden. Der wesentliche Unterschied unserer Versuchsanordnung gegenüber derjenigen der Herren Elbs und Herz besteht darin, dass wir von der Anwendung einer die Anode vom Kathodenraum abschliessenden Thonzelle ganz absehen und nur die Kathoden mit Pergamentpapier umhüllen. Unterbleibt diese Vorsichtsmaassregel, so dringen nicht unerhebliche Antheile des an der Anode freiwerdenden Jods nach der Kathode und setzen sich mit dem hier entstandenen Kalihydrat um, ehe sie Zeit und Gelegenheit gefunden haben, an der Bildung von Jodoform theilzunehmen. Eine Reduction des letzteren an der Kathode dürfte, wenn sie überhaupt eintritt, nur in sehr untergeordnetem Maasse stattfinden.

Hinsichtlich seiner Dauerhaftigkeit hat sich das Pergamentpapier für den in Rede stehenden Zweck ganz ausgezeichnet bewährt. Der grosse Vortheil der gewählten Anordnung besteht darin, dass man mit derselben die gleiche Jodoformmenge mit erheblich geringerem Aufwande an elektrischer Energie darzustellen vermag als Elbs und Herz mit der ihrigen. Da nämlich eine Zwischenschaltung von Pergamentpapier den Widerstand einer Zersetzungszelle nur unerheblich erhöht, kann man in diesem Falle mit viel geringeren Spannungen auskommen, als sie für die gleichen Stromstärken bei Anwendung einer Thonzelle nothwendig waren. Die Oberfläche der Anode war bei den Versuchen von Elbs und Herz der vorliegenden etwa gleich; es wurden bei ihnen zur Erzielung einer Stromstärke bis zu 2 Amp. 4 Volt, von 2,5 bis 3 Amp. 6 Volt Spannung gebraucht, während diese für die genannten Stromstärken bei dieser Versuchsanordnung nur 2 bis 2,5 Volt betrug, was eine Ersparnis von 50 bis 60 Proc. an elektrischer Energie bedeutet. Das an der Kathode freiwerdende Alkalihydrat wird bei der grossen Wanderungsgeschwindigkeit der Hydroxylionen sicherlich nach einiger Zeit auch in einer die Anode abschliessenden Thonzelle auftreten. Zunächst aber muss, um die bei dem Vorgange entstehenden Mengen freier Säuren abzustumpfen und der Anodenflüssigkeit eine gewisse geringe Alkalität zu bewahren, ihr dauernd Soda zugeführt werden, wie es Elbs und Herz auch empfehlen. Lässt man aber die Thonzelle fort, so hin-

dert nichts das an der Kathode entstehende freie Kalihydrat, sich mit der Anodenflüssigkeit zu vermischen und die Entstehung freier Säure zu verhindern. Es treten aber auf 10 an der Anode abgeschiedene Äq. Jod nur 9 Äq. Säure auf, wenn dieses mit dem Alkohol unter Jodoformbildung sich umsetzt, während an der Kathode ja gleichzeitig auch 10 Äq. freies Kali sich bilden. Es wird also bei der Art, wie hier die elektrolytische Darstellung des Jodoforms vorgenommen wird, freies Alkalihydrat in der Lösung erscheinen. Da aber auch dieses die Stromausbeuten an Jodoform beeinträchtigt, so ist es nöthig, dasselbe durch Einleiten eines Kohlensäurestromes in den Elektrolyten in dem Maasse, wie es sich bildet, in Carbonat überzuführen.

Elektrolytische Scheidung von Zink-Silberlegirungen. E. Hasse (Z. Bergh. 1897, 322) beschreibt die Versuchsanlage der Friedrichshütte. Die Zinkentsilberung wird nach dem Rössler'schen Verfahren (Z. 1891, 57) unter Zusatz von Aluminium ausgeführt. Dabei muss das Einrühren des Zinks rasch ausgeführt werden, am besten mit Hilfe eines kleinen, elektrisch angetriebenen Rührwerkes, wobei die Oberfläche des Bleibades möglichst wenig bewegt wird.

Die verwendete Dynamomaschine liefert mit 8 Pfd. 320 Amp. und 15 Volt.

Die Bäder zur Elektrolyse sind viereckige Gefässe aus 25 mm starkem Kiefernholz von 75 cm Länge, 60 cm Breite und 70 cm Tiefe. Dieselben sind mit 2 mm Bleiblech ausgeschlagen. Im Innern ist eine Auskleidung aus schwachen kiefern Brettern angebracht, welche dazu dienen soll, einerseits Beschädigungen des Bleibelages beim Einhängen der Elektroden zu verhindern, andererseits das Auftreten von vagabundirenden Strömen zu vermindern. An der oberen Kopfseite ist die Holzauskleidung einige cm von der Wandung abgerückt, in den hierdurch entstehenden Zwischenraum fällt die anlaufende Lauge, sodass sie in der eigentlichen Zelle aufsteigen muss. Der Einsatz lässt unten einen 15 cm hohen Raum frei, in welchem sich die Anodenschlämme ansammeln. Die 8 Badzellen sind in zwei Batterien terrassenförmig aufgestellt, um den Laugenumlauf zu ermöglichen. Am unteren Ende einer jeden Batterie ist eine Reinigungstreppe angebracht. Über die Stufen dieser Treppe rieselt der Elektrolyt in beständigem, gleichmässigem und dünnem Strom herab, nachdem er die Bäder verlassen hat. Hierdurch wird eine fortwährende, sehr innige

Berührung mit der Luft hervorgebracht, wie sie besser durch Einblasen von Luft auch nicht erzeugt werden kann. Die oberste und unterste Stufe dieser Treppe sind zu flachen Bassins ausgebildet, in welchen sich etwas Zinkoxyd befindet, ausserdem liegen auf der Treppe Abfälle von Zinkblech. Es müssen also die etwa in der Zinkvitriollauge auf dem Wege durch die Bäder gelösten kleinen Mengen schädlicher Metalle hier abgeschieden werden, und da die Laugen über diese Treppe immer wieder geführt werden, behalten dieselben eine vorzügliche Reinheit. So einfach diese Vorrichtung erscheint, so wichtig ist sie für das Gelingen des ganzen Verfahrens gewesen; ein dauernd befriedigendes Ergebniss wurde erst erzielt, nachdem diese Treppen eingeführt waren. Nach den hiesigen Erfahrungen liegt der Kernpunkt der ganzen elektrolytischen Zinkraffination in Bezug auf Vermeidung von Schwammbildung in der Erhaltung eines peinlich sauberen Elektrolyten, d. h. eines solchen, in welchem fremde Bestandtheile, namentlich Eisen, Kupfer und Arsen sich nicht gelöst vorfinden; in mässiger Menge suspendirte Theile von ausgefällten Metallen, z. B. Eisen, schaden wenig oder gar nicht.

Die gereinigten Laugen fallen in einen Sammel- oder Klärsumpf, in welchem sie zunächst ab- und dann aufsteigend die ausgefällten Bestandtheile absetzen, und kehren dann durch ein Laugengerinne zum Pumpensumpf zurück. Von hier aus werden sie durch eine Döhne'sche Membranpumpe in einen Hochbehälter gehoben, von wo sie den Umlauf von Neuem beginnen. Unterhalb dieses letzteren Behälters hat eine Filterpresse Aufstellung gefunden, welche in den Kreislauf in solchen Fällen eingeschaltet werden kann, wo etwa der Klärsumpf nicht genügend wirkt, oder wenn bei Erneuerung der Laugen diese erst gereinigt und grössere Mengen von Niederschlägen abgeschieden werden müssen. In dem Hochbehälter ist ein Rost aus Bleiröhren angebracht, durch welchen man bei den Versuchen sowohl Dampf als kaltes Wasser aus der Wasserleitung führen und so die Laugen nach Belieben erwärmen oder abkühlen kann. — Bez. der Abbildungen muss aufs Original verwiesen werden.

Zur Herstellung der Anoden wird die Zinksilberlegirung in 1 cm dicke und 20 bis 30 k schwere Platten gegossen. Ein Ohr sitzt hierbei 1 cm höher als das andere, damit auf der negativen Schiene eine Unterlage gegeben werden kann, ohne dass die Platte schief in der Zelle hängt. Zwei zu verschiedenen Zeiten angefertigte Analysen

haben folgende Zusammensetzung der Anodenlegirung ergeben:

I.	
Ag	6,30 Proc.
Pb	1,96
Cu	8,58
Bi, As, Sb	Sp.
Ni und Co	0,98
Al	0,56
Fe	0,24
Cd	0,10
Zn (Rest)	81,28
II.	
Ag	11,32 Proc.
Pb	3,13
Cu	6,16
Fe	0,24
Ni	0,51
As und Sb	Sp.
Zn (Rest)	78,64

Man lässt die Anode solange in dem Bade hängen, bis sie gänzlich zu zerfallen droht; die Rückfälle werden dann sorgfältig von anhaftenden Schlämmen befreit und beim Giessen von neuen Platten wieder mit eingeschmolzen. Die Kathoden sind entsprechend der elektrolytischen Kupferraffinerie dünne Häute von Elektrolytzink, welche besonders zu diesem Zwecke auf sog. Mutterblechen niedergeschlagen werden. Es ist aus gewalztem Zinkblech geschnitten, an welchem man oben zwei Streifen zur Aufhängung an eine Kathodenleiste stehen lässt. Dies ist eine hölzerne Leiste von 25 mm quadratischem Querschnitt, die an ihrer Unterseite einen Kupferblechstreifen trägt, welcher an einer Seite bis zum Ende, an der anderen Seite nicht so weit reicht. Die Leiste wird so aufgehängt, dass auf der negativen Leitungsschiene Kupfer, auf der positiven Holz aufliegt. Um das Herumwachsen des Niederschlages um die Kanten der Mutterbleche zu verhindern und ein leichtes Abziehen der Kathoden zu ermöglichen, werden jene mit einem Rahmen aus geschlitzten Holzleisten umsteckt. Ein Einfetten der Mutterbleche, wie dies bei der Kupferraffination geschieht, ist nicht erforderlich, da ein dichter Niederschlag auf dem gewöhnlichen Walzzink nicht fest haftet, sich bei Erreichung einer gewissen Stärke sogar von selbst ablöst. Die Streifen zum Anhängen werden aus Zinkblech geschnitten, gebogen und in eingehauene Schlitzte oder Zinkhäute eingehakt. In jeder Zelle finden 6 Anoden und 5 Kathoden in Abständen von etwa 5 cm Platz, die Mutterbleche werden beliebig an Stelle der letzteren in der erforderlichen Anzahl eingehängt. Der Elektrolyt besteht aus einer Lösung von Zinkvitriol. Versuche zeigten jedoch, dass Schwammbildung bei den verschiedenen angewandten Doppelsalzelektrolyten (D.R.P. No. 24 682, 26 091 u. 33 107) ebenso, wie bei einfacher Zinkvitriollauge

auftrat, sobald die Verunreinigungen in den Laugen zunahmen. Von dem Gesichtspunkte der Verbesserung der Leitfähigkeit sind solche Zusätze aber berechtigt und wirken so indirect auf einen günstigen Verlauf des Processes. Die angewandte Stromdichte beträgt 80 bis 90 Amp. auf 1 qm Kathodenfläche; diese aufrechtzuerhalten, ist bei gewöhnlicher Temperatur eine elektromotorische Kraft von 1,25 bis 1,45 Volt in jeder Zelle erforderlich. Es wurde aber auch schon bei Stromdichten von durchschnittlich 30 Amp. auf 1 qm ein durchaus einwandfreies Zink erhalten. Damit ist die mehrfach aufgestellte Behauptung widerlegt, dass Schwammbildung nur bei Stromdichten von über 100 Amp. auf 1 qm vermieden werden könne. Bei der im Vergleiche zur deutschen Kupferraffination hohen Stromdichte und der dadurch bedingten schnellen Arbeit ist der erforderliche Metallstock in den Bädern nicht gross. Die Anoden hängen 4 bis 6 Tage, die Kathoden 3 bis 4 Tage in den Bädern. Die Entfernung der Schlämme aus den Bädern erfolgt alle 8 bis 14 Tage. Die Anodenschlämme enthalten alle neben dem Zink in der Legirung enthaltenen Bestandtheile in entsprechend angereichertem Maasse. Auch etwas Zink, bez. Zinkoxyd, welches von den zerfallenden Platten abgebröckelt ist, ist noch darin vorhanden. Zur Entfernung desselben werden die Schlämme zunächst mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Hierbei gehen alle in dieser löslichen Bestandtheile in Lösung, so dass schliesslich im Wesentlichen Blei und Kupfer zurückbleiben. Aus den oben angeführten Analysen der Anodenlegirung würde sich demnach die Zusammensetzung der entzinkten Schlämme folgendermaassen berechnen:

	I.	II.
Ag	37,41 Proc.	51,92 Proc.
Pb	11,64	15,19
Cu	50,95	29,89

Doch schwanken die Gehalte nicht unbedeutend, diejenigen an Silber bewegen sich nach Einzelbestimmungen zwischen 30 und 60 Proc. Die beim Auslaugen gewonnenen wenigen Zinkvitriollaugen können nach vorgängiger Reinigung zur Zinkvitriolgewinnung benutzt werden.

### Brennstoffe, Feuerungen.

Acetylenexplosion. Am 27. December, abends 6 Uhr, erfolgte in dem Gebäude der Synagoge in Schlüchtern eine gewaltige Explosion; ein zu Beleuchtungszwecken aufgestellter Pariser Acetyलगasapparat, der zur Probebeleuchtung in Thätigkeit gesetzt

war, zersprang in zahllose Stücke. Menschen wurden nicht verletzt.

Diese Explosion zeigt, dass noch immer Acetylenentwickler in den Verkehr kommen, deren Handhabung sehr gefährlich ist.

Von den im letzten Jahre patentirten Apparaten sind die meisten recht bedenklich. So lassen Cornaille (D.R.P. No. 88783), Rousset (D.R.P. No. 89892), Bragrock (D.R.P. No. 91607), R. Turr (D.R.P. No. 93188) Wasser auf das Calciumcarbid tropfen. Dasselbe geschieht bei dem Apparate von Butzke & Cp. (Fischer's J. 1897, 101). Andere verwenden das Princip des Döbereiner'schen Feuerzeuges, indem sie das Calciumcarbid nach Bedarf in das Wasser eintauchen oder durch das entwickelte Gas bei zu lebhafter Entwicklung das Wasser durch das Gas verdrängen lassen, so Kiesevalter (D.R.P. No. 89778, 89814, 89900), G. Kern (D.R.P. No. 91511). H. Gabe (D.R.P. No. 88842) bringt das Carbid zwischen wasserichte Scheiben, um den Zutritt des Wassers zu mässigen, Turney (D.R.P. No. 93393) empfiehlt ausserdem als Entwicklungsflüssigkeit ein Gemisch von 1 Th. Holzgeist und 9 Th. Wasser; H. Schneider (D.R.P. 87386) will Salzlösungen verwenden. Alle diese Apparate sind mehr oder weniger bedenklich, wie nachfolgende Mittheilungen ergeben.

P. Wolff (Z. Beleucht. 1897) macht besonders auf die Nachentwicklung von Acetylen aufmerksam. Einmal wird durch die Reactionswärme eine Menge Wasser verdampft, so dass der Raum des Carbidbehälters mit Dampf gesättigt ist; bei dem allmählichen Abkühlen wird derselbe condensirt und reagirt von Neuem mit dem Carbid. Zweitens wird ein Theil des Wassers von dem erwärmten Kalk aufgenommen und beim Erkalten von demselben wieder abgegeben. Diese beiden Ursachen der Nachentwicklung sind niemals zu beseitigen, sobald Wasser zu dem Carbid tritt, aber diese Nachentwicklung ist beendet, sobald alle vorhandene Feuchtigkeit in Gas umgesetzt ist. Bei den Apparaten, welche dem Döbereiner'schen ähneln, zeigt sich ausserdem eine dritte Form der Nachentwicklung, die viel schwerwiegender ist, da sie niemals begrenzt werden kann. Das über Wasser hängende Carbid zieht nämlich fortwährend Feuchtigkeit an, so dass eine zwar langsame, aber stetige Nachentwicklung stattfindet. Diese Nachentwicklung betrug bei entsprechenden Versuchen in der ersten halben Stunde 7,5 l, in den ersten 24 Stunden 25 l und nach drei Tagen 50 l. Dieselbe ist aber dann nicht beendet, sondern geht gleichmässig weiter und beträgt für je 24 Stunden etwa 5 bis 6 l, so lange

überhaupt noch ein Stück Carbid vorhanden ist. Das Carbid lässt sich, wenn auch viel langsamer, so doch in vollkommener Weise mit Wasserdämpfen entwickeln, genau wie mit Wasser, es zieht begierig aus der umgebenden Atmosphäre jede Spur von Feuchtigkeit an und setzt sie in Acetylen um. Nimmt man einen derartigen Apparat in Gebrauch, so wird derselbe gut arbeiten, so lange das entwickelte Acetylen fortbrennen kann. Wird aber der Gasausströmungsbahn geschlossen, so wird das weiter entstehende Acetylen zuerst den Gasraum füllen; ist dies geschehen, so wird das Gas entweder durch das Absperrwasser oder durch ein Sicherheitsventil entweichen, oder, wenn es nicht die Möglichkeit zu entweichen hat, wie z. B. bei einzelnen Lampenconstructionen, so wird eine Pressung entstehen, die zu einer Explosion führen kann. Je kleiner der Apparat ist, um so grösser ist natürlich die Gefahr und um so geringer die Zeit, die zum Füllen des Reserverraums genügt; bei einer Tischlampe würde schon eine kurze Zeit ausreichen, so dass eine sichere und gefahrlose Verwendung ausgeschlossen erscheinen dürfte. Bei einem grösseren Apparat werden die Übelstände zwar nicht so schnell eintreten, wird derselbe aber, wie es im Sommer öfters vorkommt, längere Zeit ohne Benutzung gefüllt stehen bleiben, so wird man auch hier den beiden Möglichkeiten der Gefahr oder des Gasverlustes ausgesetzt sein. Arsonval hat in seinem Apparat das Wasser mit einer Ölschicht bedeckt, um die Wasserdämpfe zurückzuhalten. Leider ist die Ausführung nicht möglich; ist die Ölschicht dünn, so zieht das Carbid durch dieselbe hindurch die Wasserdämpfe an; ist sie dagegen stärker, so wird das Carbid mit Öl getränkt und wird dann nicht mehr vom Wasser angegriffen. Hierzu genügt es schon, wenn das Stück durch eine etwas dicke Ölschicht hindurchfällt. Dasselbe soll nach einer Angabe von A. Ladignac auch für das unter dem Namen „Acetylith“ von Serpollet und Létang empfohlene Präparat zutreffen. Acetylith ist ein mit Glucose präparirtes Calciumcarbid, welches durch dies Mittel unempfindlicher gegen Wasser werden soll. Leider wird aber auch hier die Unempfindlichkeit so gross, dass das Acetylith gar nicht oder doch nur in unvollkommener Weise angegriffen wird. Was Arsonval sowohl wie Serpollet und Létang auf chemischem Wege vergeblich zu erreichen suchten, versuchten Sez & Co. durch mechanische Mittel, indem sie die Oberfläche des Wassers möglichst verringerten. Während bisher das den Carbidkorb enthaltende Gefäss

unten offen war, lässt Sez dasselbe in eine Röhre auslaufen, welche mit dem Wasserbehälter in Verbindung steht. Dadurch wird bewirkt, dass jedesmal nur wenig Wasser an das Carbid herantritt und nur eine sehr kleine Oberfläche zur Verdunstung gelangt. Wenn hierdurch die Nachvergasung auch voraussichtlich verkleinert wird, so ist sie doch nicht ganz aufgehoben und es können bei genügend langer Zeit noch dieselben Übelstände eintreten.

**Acetylenexplosion.** Teichmann (J. Gasb. 1897, 253) meint, Explosionen bei der Herstellung von Acetylen seien auf Phosphorcalcium in Calciumcarbid zurückzuführen. Ausserdem sollte auf die Abwesenheit von metallischem Kupfer in Carbid geachtet werden. Zur Beantwortung der Frage der explosiven Eigenschaften des verflüssigten Acetylens muss festgestellt werden, dass nach den in Rheinau gemachten Erfahrungen kein Grund zu der Annahme eines freiwilligen Zerfalls des flüssigen Acetylens unter Spaltung in seine Elemente vorliegt, wenn die bei der Compression und dem Aufbewahren von Gasen im Allgemeinen gemachten Erfahrungen gewissenhaft befolgt werden und ferner auf die Reinheit des zu verflüssigenden Acetylens die grösste Sorgfalt verwendet wird. Die Annahme, dass Acetylen durch Reinigung in einen Zustand übergeführt werden kann, der die Verwendung von Kupfer zulässt, muss entschieden verneint werden.

**Gefahren des Acetylens.** Aus den Verhandlungen einer Conferenz ist folgendes beachtenswerth (Chem. Ind. 1897, 53). Versuche von A. Frank und Weyl haben ergeben, dass selbst ein bis zu 9 Vol.-Proc. steigender Gehalt der Luft an Acetylen von warmblütigen Thieren längere Zeit ohne Beschwerden und auch ohne spätere nachtheilige Folgen ertragen werden konnte, während ein gleicher Gehalt der Luft an Leuchtgas, schon wegen des darin enthaltenen Kohlenoxyds, direct giftig wirkt. Die unangenehme Wirkung, welche das gewöhnliche Acetylen ausübt, beruht im Wesentlichen auf seinem Gehalt an Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und zeitweise auch Arsenwasserstoff; namentlich sind die beiden ersteren Verunreinigungen bei der jetzt allgemein üblichen Darstellungsweise der Carbide im electrischen Ofen garnicht zu vermeiden, da sowohl der Kalk als die Kohle stets Phosphorsäure und Schwefel in verschiedenen Verbindungen enthalten, die dann nach Reduction zu Phosphorcalcium bez. Schwefelcalcium unter Einwirkung des Wassers die

genannten übelriechenden Beimischungen des Acetylens ergeben. — Versuche, die Frank anstellte, haben jedoch ergeben, dass der Gehalt des rohen Acetylgases an Phosphor und Schwefelwasserstoff bis auf ein Minimum reducirt werden kann, wenn das Gas mit sauren Metallsalzlösungen gewaschen wird. Nach diesem Waschprocess ist der Geruch des Acetylgases ein angenehm ätherischer, bez. aldehydartiger, wie dies auch von Moissan und Berthelot für reines Acetylen angegeben wird. Beim Durchleiten des Acetylens durch saure Lösungen vereinigt sich dasselbe mit einer Reihe von Metallen, mit denen es in ammoniakalischer Lösung explosive Verbindungen bildet, überhaupt nicht, eine Ausnahme hiervon macht eine saure Silbernitratlösung, in welcher zwar ein Niederschlag entsteht, welcher jedoch in weit geringerem Maasse explosiv ist, als die aus ammoniakalischer Silberlösung erhaltenen, äusserst brisanten Acetylenide.

Nach R. Pictet darf die Entwicklung nur in der Weise geschehen, dass das Carbid allmählich in eine entsprechend grosse und stark gekühlte Menge Wasser hineingegeben wird. Die bei der Reaction entstehende Wärme muss durch eine äussere Kühlung absorbirt werden. Wird die Fabrikation im Kleinen ausgeführt, so genügt schon eine Eiskühlung, bei einer Fabrikation im Grossen dagegen muss die Kühlung durch ein Schlangensystem, welches mit einer Eismaschine verbunden ist, ausgeführt werden. Bevor das Gas im Gasometer angesammelt wird, muss es unbedingt gereinigt werden. Er gebraucht dazu ein System von folgenden Flüssigkeiten: 1. eine stark concentrirte Lösung von Chlorcalcium, 2. Bleiverbindungen, 3. Schwefelsäure. Diese Waschflüssigkeiten werden bei seiner Fabrikation stark abgekühlt, und zwar bis auf  $-16^{\circ}$ . Es hat sich nämlich gezeigt, dass die Waschflüssigkeiten bei dieser Temperatur nur die Verunreinigungen absorbiren und sich mit denselben u. U. verbinden, nicht aber das Acetylen selbst. Das so gereinigte Gas wird in einem Gasometer gesammelt. Die Pressung und Verflüssigung des Acetylens kann nur bei starken Abkühlungen und zwar bei  $-60^{\circ}$  geschehen. Aus dem Gasometer wird das Gas durch zwei mit Dampf betriebene Pumpen zunächst in einen sog. Vorkühler geleitet, in welchem es durch die Kälte der im Vacuum verdampfenden „Flüssigkeit Pictet“ (einer Mischung von  $\text{SO}_2$  und  $\text{CO}_2$ ) bereits vorher auf eine niedrige Temperatur, etwa  $-20^{\circ}$  gebracht worden ist. Dieser Vorkühler ist innen mit Putzwolle angefüllt, um das Acetylen von den letzten Spuren der mit-

gerissenen Feuchtigkeit zu reinigen, und kommt das Gas ganz trocken aus diesem Apparat heraus. Das so bereits abgekühlte und gereinigte Gas geht von da zunächst in den Saug- und dann in den Druckcylinder der beiden vorerwähnten Pumpen, welche letztere auf dasselbe einen Druck von etwa 8 Atm. ausüben. Die Pumpen drücken das Gas darauf in ein langes Rohr, welches ebenfalls von einem „Flüssigkeit Pictet“ enthaltenden Kühlmantel umgeben ist, in welchem die Temperatur auf 80° unter Null erniedrigt wird. Bei dieser Kälte genügt schon ein Druck von 8 Atm., um das Acetylen in den flüssigen Zustand überzuführen. Nunmehr kann das verflüssigte Acetylen in die mit dem Rohr verbundenen, ebenso auf —80° abgekühlten eisernen Flaschen gefüllt werden, deren Inhalt durch eine an den letzteren befindliche Wage regulirt wird. Das nach dieser Methode gereinigte und verflüssigte Acetylen verbindet sich weder mit Kupfer, noch mit anderen Metallen. Gegen die mit reinem verflüssigten Acetylen gefüllten Bomben, welche mit Messingventilen versehen waren, hat man Flintenschüsse bis zur Durchlöcherung der Bomben abgefeuert, ohne dass eine Explosion erhalten werden konnte. Diese Bomben wurden mit Handrammen bearbeitet, auf Felsen geschleudert und in kräftigster Weise gestossen, ohne dass in irgend einem Falle eine Explosion des verflüssigten Acetylens erfolgte.

M. Altschul macht darauf aufmerksam, dass auch dann, wenn man von allen Apparaten, die mit Acetylen in Berührung kommen, Kupfer und Kupferlegierungen ausschliesst, eine Reinigung des Acetylens unbedingt nothwendig ist. Es zeigt sich nämlich, dass sich fast immer bei der Herstellung von Acetylen Phosphorwasserstoff bildet und es liegt die Gefahr nahe, dass bei Berührung mit Spuren von mitgerissener Luft der Phosphorwasserstoff sich von selbst entzündet und eine weitere Zersetzung des Acetylens unter Explosion veranlasst. Bei der Fabrikation von flüssigem Acetylen muss der Condensator sofort nach Beendigung der Comprimirung entlastet werden; es muss also eine Einrichtung angebracht werden, welche es ermöglicht, das nicht verflüssigte Acetylen wieder in den Gasometer zurück oder in die Luft zu lassen. Die gefüllten Flaschen dürfen nur unter der Bedingung in andere abgefüllt werden, wenn diese letzteren vorher auf —60° abgekühlt sind. Die Bomben, die auf einen Druck von 250 Atm. geprüft sein müssen, sollen nur bis ungefähr  $\frac{2}{3}$  ihres Volumens gefüllt werden. Die Explosion in der Spenerstrasse scheint nur durch eine

Überfüllung des Condensators, wie auch der damit verbundenen Flasche hervorgerufen worden zu sein.

Giftigkeit des Acetylens ist nach N. Gréhant und L. Brociner (C. r. 121, 564 u. 773) geringer als Leuchtgas.

Verbrennung des Acetylens. Nach H. Le Chatelier (C. r. 121, 1144) sind alle Gemische von Acetylen und Luft entzündbar, welche 2,8 bis 65 Proc. Acetylen enthalten. Mit gleichen Theilen Sauerstoff verbrannt, würde eine Temperatur von 4000° entstehen.

### Hüttenwesen.

Gewinnung von Nickel mittels Kohlenoxyd. Nach L. Mond (D.R.P. No. 95 417) wird das in den nickelhaltigen Erzen enthaltene Nickel zunächst durch „Rösten“ in Oxyd übergeführt, welches dann durch „Reduction“ in den metallischen Zustand übergeführt werden muss, um eine Vereinigung desselben mit Kohlenoxyd zu ermöglichen. Die Schnelligkeit und Vollständigkeit, mit welcher das Nickel im Kohlenoxydstrom verflüchtigt werden kann, hängt im Wesentlichen von der Temperatur ab, bei welcher das Nickel aus seinem Oxyde reducirt worden ist, und der Temperatur, bei welcher die Behandlung mit Kohlenoxyd stattfindet. Da die Temperatur, bei welcher die Reduction ausgeführt werden muss, bedeutend höher (300° bis 400°) liegt als diejenige, bei welcher die Behandlung mit Kohlenoxyd zu geschehen hat, so muss das Material nach der Reduction möglichst schnell (um einen ununterbrochenen Betrieb zu ermöglichen) auf eine ganz bestimmte Temperatur (50 bis 60°) abgekühlt werden, bevor es der Einwirkung des Kohlenoxydes ausgesetzt werden kann.

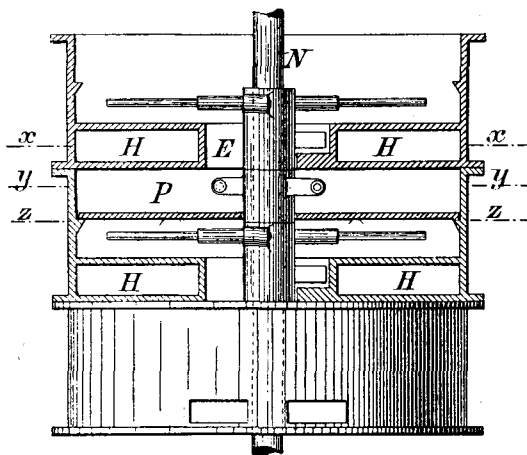
Die Reduction des Nickeloxydes durch Generator- oder Wassergas beginnt bei etwa 300°, bei 350° findet die Reduction mit mässiger Schnelligkeit statt und wird das bei dieser Temperatur reducirte Nickel vom Kohlenoxyd bei 50 bis 60° sehr leicht und fast vollständig aufgenommen. Bei 400 bis 450° reducirtes Nickel hingegen ist nicht mehr so fein vertheilt, die Aufnahme desselben durch das Kohlenoxyd geschieht infolge dessen langsamer, da ein Theil des Nickels schon inactiv geworden ist, sodass die Verflüchtigung nicht mehr vollständig stattfindet. Die Verflüchtigung des Nickels findet am schnellsten und vollständigsten bei 50 bis 60° statt, wird diese Temperatur überschritten,

so findet sofort eine Zersetzung des anfänglich gebildeten Nickelkohlenoxyds statt; es erfolgt eine Abscheidung von metallischem Nickel, sodass die Verflüchtigung wiederum nur eine theilweise wird.

Der Apparat, welcher die Erfüllung dieser Bedingungen bei der technischen Anwendung des Verfahrens gestattet, besteht aus zwei Haupttheilen, dem „Reducirer“ und dem „Verflüchtiger“, beides stehende, neben- oder

gehalten werden kann. Um dies zu ermöglichen, wird der „Reducirer“ aus einzelnen kurzen Cylindern zusammengesetzt, deren jeder für sich allein von aussen erhitzt oder abgekühlt werden kann, um eine vollständige unabhängige Controlle über die Temperatur des Materials in jedem einzelnen Cylinder desselben zu ermöglichen.

Das Erhitzen oder Abkühlen der einzelnen Cylinder oder Abtheilungen findet im



Schnitt x-x

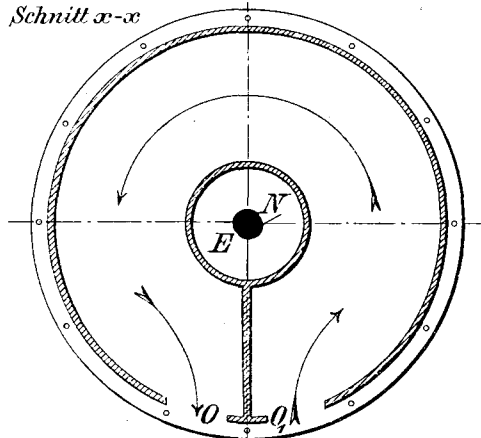
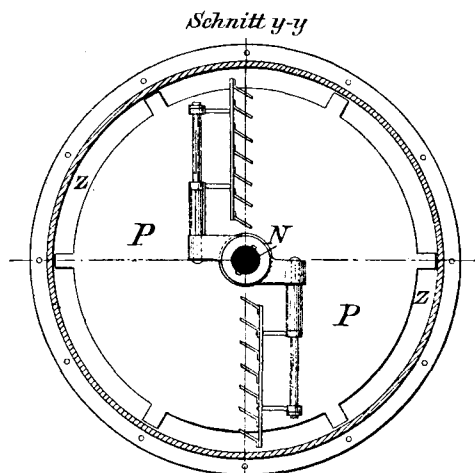


Fig. 12 und 13.



Schnitt z-z

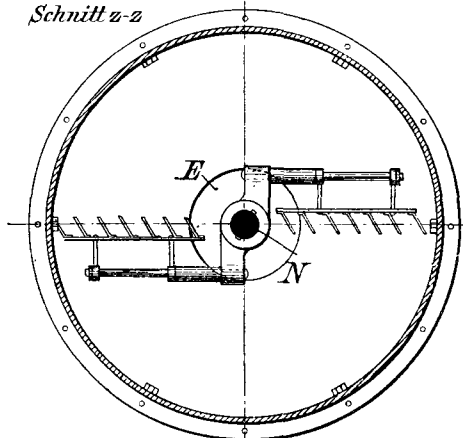


Fig. 14 und 15.

übereinander angeordnete Cylinder, welche Abtheilungen enthalten, die miteinander in Verbindung stehen. Im „Verflüchtiger“ findet die Behandlung des reducirten und auf eine bestimmte Temperatur abgekühlten nickelhaltigen Materials mit Kohlenoxyd statt. Im „Reducirer“ erfolgt hingegen die Überführung des Nickeloxydes in den metallischen Zustand und Abkühlung desselben auf die für die Behandlung mit Kohlenoxyd geeignetste Temperatur.

Der „Reducirer“ muss so eingerichtet sein, dass in allen Theilen desselben die Temperatur des in Behandlung befindlichen Materials je nach Bedarf verändert und inne-

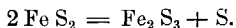
gehalten werden kann. Um dies zu ermöglichen, wird der „Reducirer“ aus einzelnen kurzen Cylindern zusammengesetzt, deren jeder für sich allein von aussen erhitzt oder abgekühlt werden kann, um eine vollständige unabhängige Controlle über die Temperatur des Materials in jedem einzelnen Cylinder desselben zu ermöglichen. Das Erhitzen oder Abkühlen der einzelnen Cylinder oder Abtheilungen findet im

so aufeinander gesetzt, dass der Boden des einen den Deckel des darunter befindlichen bildet.

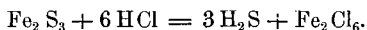
Um eine gleichmässige Vertheilung und ununterbrochene Fortbewegung des in Behandlung befindlichen Materials über die erhitzten oder abgekühlten Böden der einzelnen Cylinder zu ermöglichen, bringt man im oberen Theil des Cylinders eine Platte *P* an, welche an die Triebwelle zwar anschliesst, deren freie Bewegung jedoch nicht hindert. Die Platte hat einen kleineren Durchmesser als der Cylinder, sodass ein Zwischenraum *z* freibleibt, durch welchen das Material auf den Boden des Cylinders fallen kann. Die Triebwelle *N* trägt in jedem Cylinder zwei Rührer, welche das Material auf der Platte *P* von der Mitte gegen den Umfang derselben und am Boden des Cylinders vom Umfang gegen die Mitte desselben schaffen, wo es durch die Öffnung *E*, welche vom Heizraume *H* abgeschlossen ist, auf die im benachbarten unteren Cylinder befindliche Platte *P* fällt.

Die obersten zwei bis drei Abtheilungen des Reducirers dienen zum Erhitzen des nickeloxydhaltigen Materials auf die zur Einleitung der Reduction nöthige Temperatur (300°). In den nächstfolgenden Abtheilungen findet die Reduction statt, dabei wird viel Wärme frei, sodass die Zuführung der Heizgase in die Heizkammern hier allmählich verringert werden muss, um die Temperatur des Materials nicht über 400° steigen zu lassen; die noch weiter unten befindlichen Abtheilungen werden weder geheizt noch gekühlt, da die Reactionswärme genügt, um die Temperatur im Apparat auf 300 bis 400° zu erhalten. In den untersten Abtheilungen hingegen wird das reducirte Material durch Einführen von kalter Luft oder Wasser in die Kammern *H* so weit abgekühlt, dass die Temperatur des in den „Verflüchtiger“ gelangenden Materials 50 bis 60° beträgt.

Zur Gewinnung von Ferromangan oder Kupfermangan werden nach C. Schwarz und A. Weishut (D.R.P. No. 95 443) geschwefelte Eisen- oder Kupfererze destillirt:

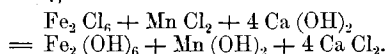


Der Rückstand wird mit Salzsäure zersetzt:



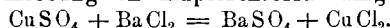
Das entstandene Eisenchlorid lässt man in Bottiche fliessen und setzt sodann die von der Chlorfabrikation herstammenden geklärten sauren Manganlaugen, welche vorwiegend Manganchlorür ( $\text{MnCl}_2$ ) enthalten, in wechselnden Mengen (je nachdem man den Procentgehalt des Ferromangans oder

der Manganschlacke, die man erzeugen will, an Mangan feststellt) hinzu. Die gemischten, Mangan und Eisen enthaltenden Laugen werden mit Kreide abgesättigt, dann mit gelöschtem Kalk gefällt und durch Stehen abklären gelassen.



Die Chlorcalciumlaugen lässt man abfliessen, dann wird der Niederschlag mit Wasser gewaschen und in bekannter Weise mit Kohle reducirt.

Das Verfahren kann in gleicher Weise auch mittels Kupferkies ausgeführt werden, nur wird der Schwefel hierbei nicht abdestillirt wie bei dem Eisenkies, sondern der Kupferkies wird geröstet, dann mit Salzsäure zersetzt, das gelöste Kupferchlorid mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das gefällte Kupfersulfid wird zu Kupfersulfür geröstet und wie der durch die Salzsäure unangegriffene Röstrückstand in Schwefelsäure gelöst, durch Umsetzung mit heisser Chlorbaryumlösung in Kupferchlorid umgesetzt:



Das Baryumsulfat wird absetzen gelassen, vom löslichen Kupferchlorid getrennt. Zu letzterem werden dann die Chlormanganlaugen zufließen gelassen und, wie oben beim Eisen beschrieben wurde, auf Kupfermangan verarbeitet.

Röstreactionsverfahren für Schwefelbleierze. Nach Th. Huntington und F. Heberlein (D.R.P. No. 95 601) soll man ein pulverförmiges Gemenge des Erzes mit einem Erdalkali oder Eisen- oder Manganoxydul zunächst bei heller Rothglut (700°) der Einwirkung von Luft aussetzen, dann auf Dunkelrothglut (500°) abkühlen lassen und die hierbei eintretende entschwefelnde Reaction dadurch aufrecht erhalten, dass man Luft durch das Erz hindurchleitet, wobei von äusserer Wärmezufuhr abgesehen werden kann.

Zum Auslaugen von Gold und Silber aus Golderzen empfiehlt F. W. Dupré (D.R.P. No. 95 444) Thiosulfatlösung, versetzt mit Eisenoxydacetat oder mit Eisenchlorid oder Bromeisen. Versetzt man z. B. eine Natriumthiosulfatlösung mit einer Lösung von Eisenchlorid oder Bromeisen, so erzeugt jeder Tropfen dieser Lösungen eine tief schwarzviolette Färbung, welche durch Umschütteln sofort wieder verschwindet. Die so erhaltene farblose Flüssigkeit löst Gold, doch ist diese Flüssigkeit einer schnellen Zersetzung unter Ausscheidung von Schwefel unterworfen. Durch Zusatz von immer



neuen Mengen Eisenchlorids erreicht man einen Punkt, wo ein weiterer Zusatz ohne Einwirkung ist, die Flüssigkeit nimmt die Farbe des zugesetzten Eisenchlorids an und hat nun auch die goldlösende Kraft eingebüsst.

Versetzt man aber die Lösung des Natriumthiosulfats mit einer Lösung von Eisenoxydacetat, oder mit einem anderen Acetat und Eisenchlorid oder Eisenbromid, so erhält man sogleich dunkelblutrothe Lösungen (bekannte Reaction für Essigsäure), die durch weiteren Zusatz der Eisenverbindungen eine immer dunklere Färbung annehmen. Die so erhaltenen Flüssigkeiten lösen Gold mit Leichtigkeit, und zwar wahrscheinlich in der Form des bekannten Salzes Thiosulfatgoldoxydulnatrium, da das Gold aus diesen Lösungen durch die gewöhnlichen Reductionsmittel, wie Eisenvitriol, schweflige Säure u. s. w., nicht gefällt wird, dagegen sofort durch Salpetersäure, Zink oder Elektrolyse, also genau das gleiche Verhalten zeigt, wie eine Thiosulfatgoldoxydulnatriumlösung.

Der chemische Vorgang, wodurch das Gold hierbei gelöst wird, kann vielleicht wie folgt seine Erklärung finden: die Oxydation eines Theiles der Thioschwefelsäure inducirt die Oxydation des Goldes zu Goldoxydul, welches sich nun mit noch unzersetzter Thioschwefelsäure und unzersetztem Natriumthiosulfat zu obigem Doppelsalze verbindet. Je nach Concentration und Zusammensetzung erstarren diese Lösungen mit der Zeit zu einer gallertartigen Masse, das Gold scheidet sich aber hierbei nicht aus. Zusatz einer freien Säure, freie Essigsäure, verhindert diese Erstarrung. Zusatz von Oxydationsmitteln, z. B. von Natriumbichromat, erhöhen noch die goldlösende Kraft dieser Flüssigkeiten, bewirken aber eine langsame Zersetzung unter Schwefelausscheidung.

Auf die natürlichen Schwefelmetalle haben diese Lösungen keine oder nur eine sehr geringe Einwirkung und sind daher vorzügliche Lösungsmittel zur Extraction von Gold und Silber aus Golderzen und Golderzrückständen der verschiedenartigsten Zusammensetzung. An goldlösender Kraft sind diese Lösungen einer Cyankaliumlösung weit überlegen, die giffreie Natur der darin enthaltenen Salze, die Leichtigkeit der Gewinnung dieser Salze in unbegrenzten Mengen bilden einen weiteren Vorzug.

Eine Lösung von z. B. 2 Proc. Natriumthiosulfat,  $\frac{3}{4}$  Proc. Eisenchlorid und 1 bis 2 Proc. Natrium- oder Calciumacetat, auf das Doppelte, Dreifache bis Zehnfache mit Wasser verdünnt, eignet sich zur Extraction

der verschiedenartigsten Golderze. Für gleiches Volumen und gleiche exponirte Goldfläche löst obige Flüssigkeit innerhalb 6 bis 12 Stunden die 15 bis 20 fache Goldmenge als eine 1 bis 2 proc. Cyankaliumlösung in dem gleichen Zeitraum.

Die technische Ausführung der Goldextraction mittels dieser Lösungen geschieht genau wie bei der Goldextraction mittels einer Cyankaliumlösung. Die Ausscheidung des gelösten Goldes geschieht durch Zink oder Elektrolyse, oder auch durch Natronsalpeter mit Schwefelsäure.

### Unorganische Stoffe.

Neues Schwefellager. In Lower California, nicht weit von der Mündung des Colorado-Flusses in den Golf von Californien, sind reichhaltige Schwefellager entdeckt worden. Der Rohschwefel wird vorläufig über Tag abgebaut und enthält 75 bis 80 Proc. reinen Schwefel. *St.*

Zerkleinern von Superphosphat. Das Verfahren der Chemischen Fabrik, Actiengesellschaft von C. Scharff & Co. (D.R.P. No. 95 756) beruht auf der Beobachtung, dass das Superphosphat in dem warmen, erstarrten Zustande, wie es sich in den Aufschliesskammern befindet, die Eigenschaft besitzt, dass es sich in feine Schichten schneiden lässt, welche, der Luft ausgesetzt, in Pulver zerfallen. Das Verfahren besteht nun darin, dass man das Superphosphat in dem Zustande, wie es die Aufschliesskammern verlässt, durch geeignete Mittel in sehr dünne Schichten schneidet. In der Praxis wird das Verfahren derartig ausgeübt, dass man das Superphosphat in einen Trichter bringt und an dessen unterem Ende schnell rotirende Messer dünne Schichten von dem Superphosphat abschneiden oder gleichsam abschaben oder abkratzen lässt, wodurch jegliche Quetschung des Superphosphats vermieden wird. Die dünnen Schichten zerfallen dabei sofort in ein feines Pulver, welches durch seine grosse Oberfläche die Verdunstung des in ihm enthaltenen Wassers begünstigt.

Zur Herstellung eines Sprengstoffes zum Ersatz von Sprengpulver wird nach Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Act.-Ges. (D.R.P. No. 95 793) in Verbindung mit der Abänderung des Kohlenstoffträgers neben den stickstoffhaltigen Sauerstoffträgern noch ein Sauerstoff abgebendes Salz benutzt, wodurch in Verbindung mit den anderen Bestandtheilen ein Sprengstoff

von grösserer Sprengkraft, wie sie bisher bei den anderen Sprengstoffen der gleichen Klasse erzielt werden konnte, gewonnen wird bei gleichzeitig erheblich geringerer Nachschwadenbildung.

Als kohlenstoffhaltige Substanz wird vorwiegend Steinkohlenpech benutzt, daneben, oder an Stelle desselben, können auch Steinkohlen, Pech, Harze oder Fette Verwendung finden. Diese Stoffe dürfen nur einen relativ niedrigen Schmelzpunkt besitzen, der nicht höher als 150 bis 200° und nicht unter 30° liegt. Der Sauerstoff abgebende Zusatz darf nur in geringer Menge benutzt werden. Das Kaliumbichromat oder ein anderes Chromat nimmt an der eigentlichen Explosion, wie es bei den Nitraten der Fall ist, nicht Theil, sondern wirkt wahrscheinlich nur durch seine Fähigkeit, Sauerstoff abzugeben. Bei den eigentlichen Pulversorten, zu denen der vorliegende Sprengstoff gehört, wurden Chromate bisher nur als brisanzmildernder Zusatz benutzt. Die Sicherheitssprengstoffe, bei denen Chromate verwendet wurden, sind aber nicht ausschliesslich durch eine Zündschnur zur Detonation zu bringen, wie es für Sprengstoffe der vorliegenden Art erforderlich ist. Ausserdem hat der Zusatz von Chromaten bei den Ammoniumnitratsprengstoffen den Zweck, die Wettersicherheit zu erhöhen, während andererseits die Verwendung von Ammoniumnitrat als Ersatz des Kali- oder Natronsalpeters in Sprengpulvern nicht möglich ist.

Zur Herstellung einer besonders wirksamen Sprengstoffmischung nach dem vorliegenden Verfahren hat sich das folgende Mengenverhältniss bewährt:

Natronsalpeter	69 Proc.
Kalisalpeter	5
Schwefel	10
Steinkohlenpech	15
Kaliumbichromat	1

Die Ausführung des Verfahrens geschieht entweder in der bei der Pulvererzeugung allgemein üblichen Weise, wobei jedoch das beim Pressen der Bestandtheile sonst notwendige Erwärmen unter Benutzung eines sehr hohen Druckes unterbleiben kann. Besonders hat sich jedoch bewährt, dass man die einzelnen Bestandtheile des Sprengstoffes ohne Anfeuchtung mit einander mischt und einem hohen Drucke unter erwärmten Platten unterwirft. Man erhält hierdurch eine harte Masse, in welcher die einzelnen Bestandtheile vollkommen gleichmässig vertheilt sind, wodurch eine stets gleichmässige Wirkung des Sprengstoffes erreicht wird.

Der Sprengstoff, welcher als „Petroklastit“ oder „Haloklastit“ bezeichnet werden

soll, besitzt vor dem Sprengpulver, Sprengsalpeter oder dem Lithotrit folgende Vorzüge: Zuerst ist er gegen Feuchtigkeit sehr widerstandsfähig, sodass Petroklastit fast nur die Hälfte der vom Sprengsalpeter aufzunehmenden Feuchtigkeit aufnimmt und ausserdem durch Feuchtigkeit weniger leidet. Ferner liegt die Entzündungstemperatur um etwa 50 Proc. höher wie bei den angeführten Sprengstoffen. Petroklastit entzündet sich erst bei mehr als 350°, Sprengsalpeter bei etwa 250°, Sprengpulver bei 240°. Petroklastit unterscheidet sich von Schwarzpulver vortheilhaft dadurch, dass es beim Abbrennen ohne Zischen oder Feuersprühen mit ruhiger Flamme verbrennt und deshalb weniger gefährlich ist. Die Gase des Petroklastit wirken nicht derartig unangenehm auf die Respirationsorgane wie diejenigen des Schwarzpulvers. Fernerschlagen sich die Gase schnell nieder, sodass derartige Sprenggasansammlungen, wie sich solche um die halbe Schicht bei dem Schwarzpulver finden und die Luft dick und undurchsichtig machen, nicht vorkommen. Petroklastit ist gegen Schlag unempfindlicher als Sprengpulver und Sprengsalpeter. Die Explosionskraft des Petroklastites, welcher Sprengstoff durch die Zündschnur zur Detonation gebracht werden kann, ist wesentlich höher wie diejenige der angeführten Sprengstoffe. Sprengsalpeter gibt beispielsweise eine Wurfweite im Mörser von 45 m, Sprengpulver von 49, Petroklastit von 60 bis 70 m. Andere Sprengstoffe, welche eine höhere Wurfweite im Mörser zeigen, sind im Gegensatz zu Petroklastit nicht durch eine Zündschnur, sondern nur durch eine Knallquecksilber enthaltende Sprengkapsel zur Detonation zu bringen. Der Sicherheitssprengstoff Carbonit, der 25 Proc. Nitroglycerin enthält, gibt unter diesen Bedingungen eine Wurfweite von 90 m. Der vorliegende Sprengstoff ist der erste Repräsentant von Sprengstoffen, welche den sogenannten brisanten Sprengstoffen nahe stehen, aber nicht ausschliesslich durch eine Knallquecksilber enthaltende Sprengkapsel, sondern auch durch eine Zündschnur zur Detonation gebracht werden können. Eine weitere Eigenthümlichkeit des Sprengstoffes nach dem vorliegenden Verfahren besteht darin, dass derselbe mehr schiebend wirkt und ein für die Arbeit in weichem Material vortheilhaftes Nachbrennen zeigt.

Verfahren zur Herstellung von Cyanverbindungen nach Pat. 88 363 (Z. 1886, 572) ist von N. Caro und A. Franke (D.R.P. No. 95 660) in der Weise abgeändert, dass bei der Cyanbildung aus

Carbiden, Oxyde bez. Oxydhydrate, Carbonate, Sulfate u. s. w. angewendet werden, wobei die Verwendung von Wasserdampf entbehrlich wird.

Sprengmittel in Kohlengruben bespricht ausführlich J. v. Lauer (Österr. Bergh. 1897, 705). Darnach kann behauptet werden, dass in Schlagwetter führenden Gruben jedes Sprengmittel, das keinen unverbrennbaren oder unvergasbaren Stoff enthält, mit voller Sicherheit verwendet werden kann, wenn: 1. die Bohrladung der Vorgabe und dem bezüglichen Ladungs-Coëfficienten entsprechend für eine Dampfmine berechnet, also ein zu starkes Schiessen verbürgt ausgeschlossen ist; 2. die Bohrlochladung durch eine Centralzündung zur Explosion gebracht wird; 3. die Sprengkapsel des Zünders, mit welcher die Explosion der Bohrlochladung eingeleitet wird, die dem Sprengmittel entsprechende Menge Knallsalz enthält, also die volle Explosion bewirkt und hierdurch deflagrirende Schüsse verhindert; endlich 4. der Besatz auf 1- bis  $1\frac{1}{2}$ -fache Länge der Ladungshöhe fest hergestellt, also ein Ausblasen des Schusses unmöglich wird.

Allen diesen Bedingungen, welche bloss die Erzielung richtig wirkender Bohrschüsse zum Zwecke haben, kann gewiss jederzeit leicht entsprochen werden, weil die in den Punkten 2 und 3 gestellten Bedingungen allein schon durch die Verabfolgung des entsprechenden Zünders an die Schiessmänner erfüllt werden und diesen sonach nur die Durchführung des in den Punkten 1 und 4 Gesagten überlassen bleibt. Werden daher in Schlagwetter führenden Gruben für Sprengungen mit Nitroglycerinsprengpräparaten nur verständige Schiessmänner verwendet, welche diesen beiden geringen Forderungen verlässlich zu entsprechen vermögen, so können auch diese brisanten Sprengmittel in Schlagwettergruben gefahrlos zur Anwendung gelangen; — und solche vertrauenswürdige Schiessmänner werden wohl in jeder Grube zur Verfügung stehen.

### Organische Verbindungen.

Darstellung von Codein. Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D.R.P. No. 95 644) ändern das Verfahren des Pat. 92 789 dahin, dass man an Stelle von freiem Diazomethan Nitrosomethylurethan unter Zusatz von Basen, wie Kali, Natron, Ammoniak, Pyridin u. s. w. auf Morphin einwirken lässt. 285 g Morphin und 132 g Nitrosomethylurethan werden in 1 k Methylalkohol gelöst. Zu dieser Lösung lässt man unter Umrühren

langsam eine Lösung von 50 g Ätzkali in 800 g Methylalkohol zufließen. Nachdem alles Kali zugegeben ist, wird der Methylalkohol abdestillirt und der Rückstand mit Benzol extrahirt. Beim Verdunsten der Benzollösung bleibt das Codein in krystallinischer Form zurück.

An Stelle der alkoholischen Kalilösung kann man alkoholische Lösungen von anderen Alkalien, wie Natron, Ammoniak, auch organische Basen, wie Pyridin u. dgl., verwenden. Auch kann man die genannten Basen in wässriger Lösung zur Reaction bringen.

Zur Darstellung von Guajacol werden nach Kalle & Cp. (D.R.P. No. 95 339) 62 k o-Anisidin in das Gemisch von 400 k Eiswasser und 140 k Schwefelsäure von 50 Proc. eingetragen und mit der Lösung von 34,5 k Nitrit in 1 hl Wasser diazotirt. Die Diazolösung lässt man nun zutropfen zu dem in einem Abtreiber befindlichen, auf 135 bis 145° erhitzten Gemisch von 3 hl Wasser, 550 k conc. Schwefelsäure und 400 k entwässertem Glaubersalz. Man sorgt durch äussere Wärmezufuhr, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht unter 135° sinkt, wobei das Zersetzungsproduct der Diazolösung von dem Wasserdampf mitgerissen wird. Man erhält in der Vorlage das Guajacol theils abgeschieden, theils in Lösung. Man versetzt das Destillat mit Salz, nimmt das nun ganz abgeschiedene Product in einem passenden Lösungsmittel, wie Äther, auf, trocknet denselben und destillirt nach dem Verjagen des Äthers das Guajacol. Dasselbe geht bei etwa 200° über und erstarrt ohne Weiteres zu derben Krystallen, die bei 30° schmelzen.

Zur Gewinnung von Homologen des Naphtalins aus Erdöl wird dasselbe nach G. Tamman (D.R.P. No. 95 579) mit kleinen Mengen Schwefelsäure, die mindestens 10 Proc. Anhydrid enthält, bis zur Erschöpfung geschüttelt und die stark geschwärzte Säure, welche die Naphtalinsulfosäuren enthält, der Destillation unterworfen; hierbei kann man sich mit Vortheil eines Stromes von überhitztem Wasserdampf bedienen. Bei der Destillation nehmen die Sulfosäuren Wasser auf, spalten sich in Schwefelsäure und Kohlenwasserstoffe. Für diese Reaction ist die günstigste Temperatur 150°. Das Destillationsproduct enthält neben Naphtalinkohlenwasserstoffen noch andere Kohlenwasserstoffe, welche in der Schwefelsäure suspendirt bleiben. Dieses Rohöl kann durch fractionirtes Destilliren gereinigt und in seine Bestandtheile zerlegt werden.

Die bei der Reinigung von Petroleum, Vaselineölen, Schmierölen und anderen Producten aus Naphta mit Schwefelsäure oder Vitriolöl erhaltenen Abfallsäuren enthalten die Sulfosäuren der Naphtalinhomologen, aus welchen durch Destillation mit oder ohne Zusatz von Wasser, wobei sich schwarze harzige Massen bilden, leicht die Homologen des Naphtalins regenerirt werden.

Der niedrigst siedende Antheil, welcher bei der Destillation zuerst übergeht, ist reines Naphtalin. Der nächst höher siedende Antheil, welcher bei 241° übergeht und erst bei 20° unter Null fest wird, besitzt ein spec. Gewicht von 1,007. Die procentische Zusammensetzung des sulfosauren Barytsalzes dieses Antheils wurde zu 23,70 Proc. Ba gefunden, während er nach der Vorausbestimmung 23,66 Proc. Ba enthalten musste. Dieser Zusammensetzung entspricht die Formel  $[C_{10}H_6(CH_3)(SO_3)]_2Ba$ . Der Schmelzpunkt des Pikrates dieses Antheils liegt bei 115,5°; es krystallisirt in gelben Nadeln. Dieser Stoff ist mithin vollständig mit dem von Schulze, Wendt und Fittig gefundenen und beschriebenen  $\alpha$ -Methylnaphtalin identisch.

Der dritte zwischen 240 bis 242° übergehende Antheil schmilzt bei 32°. Das Pikrat krystallisirt in gelben Nadeln, welche bei 115° schmelzen. Dieser Stoff stimmt mit dem von Schulze gefundenen  $\beta$ -Methylnaphtalin überein.

Der bei 264° übergehende Antheil, dessen Schmelzpunkt 20° unter Null liegt, besitzt ein spec. Gewicht von 1,008 und sollte das nach der Formel  $[C_{10}H_5(CH_3)_2(SO_3)]_2Ba$  in ihm enthaltene Baryum 22,57 Proc. ausmachen, während 22,58 Proc. Ba gefunden wurden. Das Bromid dieses Antheils enthält 62,0 Proc. Brom und schmilzt bei 200°; nach der Formel  $C_{10}H_3Br_3(CH_3)_2$  sollte es 61,06 Proc. Brom enthalten. Das an zweiter Stelle entstehende Bromid besitzt einen wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt von 2,80° und sollte nach der Formel  $C_{10}H_2Br_4(CH_3)_2$  67,79 Proc. Brom enthalten, während 67,2 Proc. gefunden wurden. Das chlorwasserstoffsäure Salz des Amins des in Rede stehenden Antheils enthält 17,6 Proc. Chlor, was der Formel  $C_{10}H_5(CH_3)_2NH_2 \cdot HCl$  entspricht, nach welcher der Procentgehalt an Chlor 17,11 Proc. betragen müsste. Das pikrinsäure Salz dieses Antheils schmilzt bei 180° und krystallisirt in orange-farbenen Nadeln. Die gefundene Menge Pikrinsäure betrug 59,0 Proc., während 59,4 Proc. berechnet waren. Dieser Stoff ist demnach ein neues Dimethylnaphtalin.

Der nächst höhere, bei 290° überdestillirende Antheil hat einen Schmelzpunkt von — 20° und ein spec. Gewicht von 1,007. Das sulfosaure Baryumsalz sollte nach der Formel  $[C_{10}H_4(CH_3)_3(SO_3)]_2Ba$  etwa 21,57 Proc. Ba enthalten, wogegen 21,59 Proc. gefunden wurden. Das Bromid dieses Antheils, welches bei 200° schmilzt, wurde mit einem Bromgehalt von 66,0 Proc. gefunden, während nach der Formel  $C_{10}HBr_4(CH_3)_3$  65,84 Proc. Brom zu erwarten gewesen wären. Das pikrinsäure Salz krystallisirt in dunklen orangefarbenen Nadeln und besitzt einen Schmelzpunkt von 119°. Der berechnete Gehalt an Pikrinsäure beträgt 57,4 Proc., während 57,2 gefunden wurden. Dieser Stoff ist

daher aller Wahrscheinlichkeit nach ein neues Trimethylnaphtalin, von dem bis jetzt noch kein einziges beschrieben worden ist.

Der höchste bei 320° siedende Antheil verflüchtigt sich bei 20° unter Null. Die Formel des Baryumsalzes dieses Antheils wäre  $[C_{10}H_3(CH_3)_4(SO_3)]_2Ba$ , wonach 20,66 Proc. Ba zu erwarten sind; tatsächlich wurden 20,92 Proc. gefunden. Das pikrinsäure Salz dieses Antheils schmilzt bei 138° und krystallisirt in deutlichen rothen Nadeln. Sein Gehalt an Pikrinsäure müsste nach der Theorie 55,4 Proc. betragen, wogegen bei der Untersuchung 55,8 Proc. Pikrinsäure gefunden wurden. Dieser Stoff ist demnach aller Wahrscheinlichkeit nach ein neues Tetramethylnaphtalin.

## Farbstoffe.

**Darstellung neuer Azofarbstoffe.** H. Claus, A. Rée und L. Marchlewski-Manchester. (Engl. Pat. 26 210; 96.) Substantive Baumwollfarbstoffe werden durch alkalische Kuppelung von 2 Mol. eines tetrazotirten p-Diamins mit 1 Mol. der Orthoamidoazoverbindung aus diazotirter  $\gamma$ -Amidonaphtolsulfosäure und Amidonaphtoldisulfosäure H (in saurer Lösung), und Paarung des hierbei entstehenden, 2 freie Diazogruppen enthaltenden Zwischenproductes mit 2 Mol. eines Amins, Phenols, Naphtols, Amidonaphtols oder deren Sulfo- und Carbonsäuren erhalten. Analoge Producte entstehen, wenn man 2 Mol. zweier verschiedener tetrazotirter p-Diamine mit 1 Mol. des obigen Orthoamidoazoproduces zu einem Zwischenproducte verbindet und dann in gleicher Weise weiter kuppelt. Desgleichen kann man auch als Endcomponenten 2 Mol. zweier verschiedener Amine, Phenole, Naphtole u. s. w. verwenden. Auch kann man ferner 1 Mol. des Zwischenproductes aus tetrazotirtem p-Diamin und der Orthoamidoazoverbindung aus  $\gamma$ -Amidonaphtolsulfosäure und Amidonaphtoldisulfosäure H mit einem zweiten Mol. dieser Orkoamidoazoverbindung verbinden.

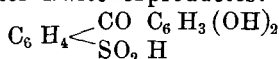
-t-

**Rother Farbstoff.** J. Ville, Montpellier. (Amerik. Pat. 589 766.) Neue Triphenylmethanfarbstoffe werden erhalten, wenn man 1 Mol. Rosolsäure mit 3 Mol. Phenylhydrazin oder 1 Mol. Rosolsäure mit 2 Mol. (bez. 1 Mol.) Phenylhydrazin bei Gegenwart von Alkohol erhitzt. Im Gegensatz zu den aus Rosolsäure und Anilin, meta- und para-Phenylendiamin, sowie meta- und para-Cresylendiamin erhältlichen blauen Farbstoffen, zeigen die neuen Producte eine klare rothe Nuance. Zum Färben werden die Farbstoffe in starker Essigsäure gelöst, dem Färbefarbe zugegeben und letzteres mit Alaun versetzt.

-t-

Herstellung von Farbstoffen, welche Baumwolle direct färben. A. Ashworth, Lancaster. (Engl. Pat. 18762; 97.) Graue bis schwarze, sowie braune Baumwollfarbstoffe werden erhalten beim Erhitzen von Nitro-, Amido- und Nitroamidoxycarbonsäuren mit Alkalisulfiden und Schwefel, sowie beim Erhitzen eines Gemenges der genannten Körper mit Phenol, Naphtol, Nitrophenolen, Amidophenolen, Nitronaphtalinsulfosäuren, Diamidonaphtalinsulfosäuren mit Schwefel und Alkalisulfiden bei Gegenwart von Glucose, und schliesslich beim Erhitzen von Azofarbstoffen vom Typus des Alizarin gelbs (Nitranilin + Salicylsäure) oder anderen Azokörpern, welche als eine Componente Amido- bez. Nitroamidoxycarbonsäuren enthalten, mit Schwefel und Schwefelnatrium. -t-

Herstellung von Farbstoffen. Société Chimique des Usines du Rhone, (Gilliard, P. Monnet & Cartier) Lyon. (Engl. Pat. 21196; 97.) Ein dem Fluorescein sehr ähnlicher Farbstoff wird durch Condensation von o-Sulfaminbenzoesäure (Saccharin) mit Resorcin erhalten — Saccharinfluorescein. In unreinem Zustande ist dieses Fluorescein bereits von Remsen (Chem. Journ. VI, 180; IX, 372; XI, 73) durch Condensation von Orthosulfobenzoësäure selbst mit Resorcin und Erhitzen des Zwischenproductes:



auf 185° erhalten worden. Das vermittels der Acetylverbindung (F. P. 286) nach dem vorliegenden Verfahren rein erhaltene Saccharinfluorescein schmilzt bei 265 bis 267° und löst sich in verdünntem Alkali mit rein gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Das dem Eosin entsprechende Bromderivat löst sich in Alkali mit etwas blauerer Nuance, das Jodderivat mit violettrother Farbe. -t-

Darstellung von Orthochlorphenol. M. Hazard-Flamand. (Belg. Pat. 131175.) Phenol wird zur Parasulfosäure sulfirt, mit freiem oder nascirendem Chlor aus Salzsäure und chloresauem Kali in essigsaurer Lösung bei etwa 50° chlorirt, hierauf die Sulfogruppe durch Erhitzen auf etwa 200° abgespalten und das so gewonnene Orthochlorphenol isolirt. -t-

Rother Farbstoff. J. Ville, Montpellier. (Amerik. Pat. 591309.) Ausser aromatischen Hydrazinen (Phenylhydrazin — Pat. 589766) wirken auch Hydrazine sowie deren Alkylsubstitutionsproducte auf Rosolsäure unter Bildung rother Triphenylmethanfarbstoffe ein; z. B. wird aus Rosolsäure und

Hydrazinsulfat bei Gegenwart eines Alkalis bei 24stündigem Erhitzen auf 100° ein Product erhalten, das die animalische Faser direct roth färbt. -t-

Neue Farbstoffe der Phtaleinreihe. Gesellschaft für chemische Industrie, Basel. (Engl. Pat. 12181; 97.) Durch Condensation von Dialkylamidooxybenzoylbenzoësäure mit Resorcin in verdünnter Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur werden Farbstoffe der Phtaleinreihe erhalten, die namentlich in Form ihrer Ester rohe und tannirte Baumwolle schön gelbroth anfärben. Die Esterificirung des aus Dimethylamidooxybenzoylbenzoësäure und Resorcin erhaltlichen, als „Dimethylrhodol“ zu bezeichnenden Körpers geschieht durch Erhitzen desselben mit Alkohol und monohydratischer Schwefelsäure. -t-

α-Naphtylamin in einer leicht diazotirbaren und haltbaren Form. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. (Engl. Pat. 1320; 97.) Salzsaures α-Naphtylamin geht beim Aufbewahren in Pastenform leicht in eine grobkrySTALLINISCHE Modification über, die sich nicht mehr ohne Schwierigkeiten diazotiren lässt; auch beim Aufbewahren des fein gepulverten Salzes zeigt sich derselbe Übelstand, da dieses beim längeren Stehen leicht zusammenbackt und dann nicht mehr glatt diazotirt werden kann. Das schwefelsaure Salz des α-Naphtylamins dagegen lässt sich, wenn es zu einem unfehlbaren Pulver zermahlen worden ist, beliebig lange Zeit aufbewahren, ohne dass es Neigung zeigt, zusammenzubacken. Die Diazotirung dieses Salzes lässt sich ohne jede Schwierigkeit ausführen. -t-

Verfahren zum Färben gemischter Waaren. Nach H. N. F. Schaeffer (Amerik. Pat. 592022) wird zum Färben solcher gemischter Gewebe, die aus animalischen und vegetabilischen Fasern hergestellt sind, zuerst die animalische Faser des Gewebes in einem Farbbade gefärbt, das einen nur auf die thierische Faser ziehenden Farbstoff enthält; darauf wird mit einer Anilinschwärzlösung imprägnirt und so die pflanzliche Faser gefärbt. -t-

Verbessertes Verfahren zum Färben mit Paranitranilinroth. A. G. Green. (Engl. Pat. 28499; 96.) Die durch Behandlung mit Natronlauge mercerisirte Baumwolle wird gewaschen und in das Grundirungsbad eingelegt, welches β-Naphtol und bez. Türkischrothöl, Gelatine, Tragant schleim und Antimonsalz enthält. Dann wird in bekannter

Weise mit diazotirtem p-Nitranilin oder mit Nitrosaminroth, Phosphor PN u. dgl. das Paranitranilinroth entwickelt. Die mercerisirte Faser nimmt erheblich grössere Quantitäten von  $\beta$ -Naphtol auf als die nicht mercerisirte Faser und das so erzeugte Roth ist schöner, rother und blaustichiger als das nach dem gewöhnlichen Verfahren gefärbte Paranitranilinroth.

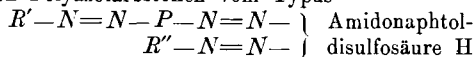
-t-

Disazofarbstoffe erhält man nach Dahl & Cp. (D.R.P. No. 95 758) mit Nitroso- $\beta$ -naphtol.

*Patentsanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen, darin bestehend, dass man die aus den Tetrazoverbindungen des Benzidins, Tolidins und Dianisidins mit 1 Mol. der Natriumbisulfidverbindung des Nitroso- $\beta$ -naphtols entstehenden, noch eine freie Diazogruppe enthaltenden Zwischenproducte combinirt mit  $\alpha_1 \alpha_2$ -Naphthylaminmonosulfosäure,  $\beta_1 \beta_2$ -Naphthylaminmonosulfosäure,  $\alpha_1 \alpha_2$ -Naphtolmonosulfosäure,  $\beta_1 \beta_2$ -Naphthylaminmonosulfosäure, Amidonaphtolmonosulfosäure G.

Substantive Trisazofarbstoffe von L. Casella & Cp. (D.R.P. No. 95 757.)

*Patentsanspruch:* Verfahren zur Herstellung von Polyazofarbstoffen vom Typus



gemäss Patent No. 66 351, wobei

an Stelle von  $R''$ : Amidobenzoësäuren, deren Amide oder Ester und Amidobenzaldehyd,

an Stelle von  $R'$ :  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtol, Phenol, m-Phenylendiamin, m-Toluyldiamin, Resorcin, Naphtionsäure,  $\alpha_1 \alpha_2$ -Naphtolsulfosäure, m-Amidophenol, Amidonaphtolsulfosäure  $\gamma$ , Amidonaphtol-disulfosäure H und

an Stelle von  $P$ : Benzidin, Tolidin, Dianisidin zur Verwendung kommen.

Safraninazofarbstoff von Casella & Cp. (D.R.P. No. 95 668).

*Patentsprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung basischer Farbstoffe durch Combination von Diazo-safraninen mit alkylirten aromatischen Aminen bei Abwesenheit von Säuren, welche sich mit der basischen Gruppe der letzteren verbinden.

2. Die Ausführungsformen dieses Verfahrens unter Verwendung von Tolusafrasin, Monoalkyltolusafrasin, unsymmetrisch dialkylirtem Safranin einerseits, Dimethyl- und Diäthylanilin andererseits.

## Nahrungs- und Genussmittel.

Bestimmung der Rohfaser in den Futter- und Nahrungsmitteln. Versuche von J. König (Z. Unters. 1898, 3)<sup>1)</sup> ergaben:

<sup>1)</sup> Zft. für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände (Berlin, Jul. Springer).

1. Die Anwendung einer Temperatur von nur 120 bis 130° ist nicht ausreichend, die Pentosane bei allen Pflanzenstoffen gleichmässig in Lösung zu bringen. Die geeignetste Temperatur liegt zwischen 130 bis 140°; die Anwendung einer höheren Temperatur bewirkt zwar eine schnellere Hydratisation der Pentosane, aber greift auch die Hexosane wesentlich stärker an.

2. In den Grenzen von 1, 1,5, 2 bis 3 Proc. Schwefelsäurezusatz zum Glycerin ist die Höhe des Säuregehaltes weniger von Einfluss auf die vollständige Lösung der Pentosane als die längere Zeit der Einwirkung. Durch einen Zusatz von 3 Proc. Schwefelsäure zum Glycerin werden die Pentosane zwar schneller gelöst als durch einen Zusatz von 1 Proc., aber nicht in dem Maasse schneller und besser, als der Concentration entspricht.

3. Glycerinmengen von 100, 150 und 200 cc auf je 3 g Substanz wirken bei einer und derselben Temperatur und derselben Kochdauer annähernd gleich gut; die Menge von 200 cc auf 3 g Substanz erscheint jedoch als die angemessenste, und zwar Glycerin von 1,230 spec. Gewicht, d. h. mit 12,5 Proc. Wasser und 87,5 Proc. Glycerin.

4. Bei höheren Temperaturen und bei grösserem Säuregehalt werden die Pentosane in kürzerer Zeit in Lösung übergeführt als bei niedriger Temperatur und geringerem Säuregehalt. Als geeignete Zeitdauer der Einwirkung kann im Durchschnitt 1 Stunde für Kochen bei 131 bis 133° vom Zeitpunkt des Kochens an oder für Dämpfen bei etwas mehr als 3 Atmosphären (= 136 bis 137°) oder 1/2 Stunde für Kochen bei 135 bis 137° angesehen werden.

Auf Grund dieser Versuche ist König vorläufig zu folgenden zweckmässigsten Verfahren gelangt:

1. Behandeln der Pflanzenstoffe unter Druck im Dampftopf (Autoclaven). Je 3 g lufttrockene, d. h. 5 bis 14 Proc. Wasser enthaltende Substanz werden in eine trockne Porzellanschale von 500 cc Inhalt gebracht, mit 200 cc Glycerin von 1,230 spec. G., welches 20 g Schwefelsäure auf 1 l enthält, versetzt, in diesem durch Rühren mit einem Glasstab vertheilt, der Glasstab mit einem kleinen Rest der 200 cc Glycerin abgespült und die Schale alsdann in einen Dampftopf gestellt, wie er zum Aufschliessen der Stärke benutzt wird. Nach Verschluss des Dampftopfes wird auf 3 Atm., d. h. bis auf 137° (gemessen durch ein Thermometer, welches von aussen in die im Deckel befindliche eiserne Tülle gesteckt wird) erwärmt und 1 Stunde lang genau auf diesem Druck bez. bei dieser Temperatur gehalten. Darauf lässt man unter Entfernung der Flamme auf 80 bis 100° erkalten, nimmt die Schale heraus, verdünnt mit 200 bis 250 cc siedend heissem Wasser und filtrirt sofort durch ein Asbestfilter. Kann man nicht sofort filtriren, so versetzt man die

erhaltete Flüssigkeit mit obiger Wassermenge und erwärmt erst vor der Filtration wieder auf 80 bis 90° und nimmt mit der wieder erwärmten Flüssigkeit die Filtration vor. Die Temperatur der Flüssigkeit von 80 bis 90° ist nothwendig, damit die Filtration flott von statten geht; eine kalte glycerinhaltige Flüssigkeit filtrirt schlecht. Nachdem der Rückstand ganz auf das Asbestfilter gebracht ist, wird erst mit etwa 300 bis 400 cc kochend heissem Wasser, darauf wie bei der üblichen Rohfaserbestimmung mit etwa 50 cc erwärmtem Spiritus von etwa 93 Vol.-Proc. Alkohol und zuletzt mit einem erwärmten Gemisch von Äther-Alkohol je nach der Substanz so lange ausgewaschen, bis das Filtrat völlig farblos ist. Darauf wird das Asbestfilter quantitativ in eine Platinschale gegeben, bis zur Constanz des Gewichtes getrocknet, gewogen, darauf verbrannt, bis keine Kohletheilchen mehr wahrnehmbar sind, sondern der Asbest überall weiss gebrannt ist und wieder gewogen. Die Differenz zwischen ersterem und letzterem Gewicht gibt die Menge aschefreier „Rohfaser“.

2. Kochen der Pflanzenstoffe mit Glycerin. Je 3 g lufttrockene Substanz werden in einen etwa 600 cc fassenden trocknen Glaskolben von Schott'schem Glase, wie er für die Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl benutzt wird, eingefüllt, wie oben mit 200 cc Glycerin von 1,230 spec. G., welches 20 g Schwefelsäure auf 1 l enthält, versetzt, indem man etwa im Hals anhaftende Theilchen mit dem Glycerin in den Kolben spült, der Kolben mit einem Rückflusskühler verbunden, der Inhalt bis zum Sieden erhitzt und von da an 1 Stunde genau im Sieden erhalten. Wenn die Flüssigkeit 1 Stunde gekocht hat, so lässt man auf 80 bis 90° erkalten, verdünnt alsdann unter langsamem Eingiessen und anfänglichem Umschwenken mit 200 bis 250 cc kochend heissem Wasser wie oben, filtrirt direct aus dem Kolben durch eines der beschriebenen Asbestfilter und verfährt bezüglich des Auswaschens und Trocknens wie bei dem Verfahren 1. Der unlösliche Rückstand spült sich ohne jede Schwierigkeit quantitativ leicht mit der glycerinhaltigen Flüssigkeit bez. mit dem Waschwasser auf's Filter. Kann man die Flüssigkeit nach dem Kochen nicht sofort filtriren, so lässt man einfach stehen und erwärmt dieselbe unter Verdünnen mit 200 bis 250 cc Wasser vor der Filtration wieder auf 80 bis 90°.

Weitere Versuche ergaben, dass 1. in der Rohfaser nach dem üblichen Verfahren von W. Henneberg eine erhebliche und bei

den einzelnen Pflanzenstoffen verschiedene Mengen Pentosane ungelöst bleiben, nämlich in Procenten der ursprünglichen Pentosane zwischen 1,58 bis 40,73 Proc., dagegen nach dem neuen Glycerinverfahren nur zwischen 0 bis 6,62 Proc. Die Leguminosen-Rauhfutterstoffe scheinen die Pentosane hartnäckiger zurückzuhalten als die Gramineen-Rauhfutterstoffe; 2. die nach Abzug der Pentosane von der Rohfaser nach dem alten Verfahren übrigbleibende Menge der pentosanfreien Rohfaser sich mehr oder weniger der Menge der fast pentosanfreien Rohfaser nach dem neuen Glycerinverfahren nähert. Bei den Pflanzenstoffen, bei welchen wie bei Weizenkleie, Birtrebern, Spargeln, Braunkohl und Leinsamen auch die nach dem alten Verfahren erhaltene Rohfaser nur mehr wenig Pentosane enthält, ist die Übereinstimmung fast vollständig, oder ist die Menge der Rohfaser nach dem neuen Glycerinverfahren sogar etwas höher als die nach dem alten Verfahren erhaltene Menge Rohfaser. Es folgt daraus, dass das, was durch das schwefelsäurehaltige Glycerin aus den Zellstoffen mehr gelöst wird, als nach dem alten Verfahren, vorwiegend aus Pentosanen besteht.

### Neue Bücher.

O. Wallach: Tabellen zur chemischen Analyse. (Bonn, A. Markus.) 3. Aufl.

Die Tabellen zeichnen sich ganz besonders durch praktische Anordnung und Übersichtlichkeit aus.

Repertorium der technischen Journal-Litteratur, herausgegeben im Kaiserl. Patentamt. Jahrg. 1896, (Berlin, C. Heymann). Pr. 18 M.

Das Repertorium zeigt dieselbe Anordnung wie früher und bringt die Titel der in 261 Zeitschriften veröffentlichten Abhandlungen übersichtlich geordnet, erleichtert somit das Aufsuchen derselben.

J. P. Panaotovic: Calciumcarbid und Acetylen in Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft. (Leipzig, J. A. Barth.)

Verf. beschreibt auf 94 Seiten Herstellung, Eigenschaften und Verwendung des Acetylens und stellt dann auf 24 Seiten die bisher genommenen Patente zusammen.

G. Pellissier: Praktisches Handbuch der Acetylenbeleuchtung und Calciumcarbidfabrikation; deutsch von A. Ludwig. (Berlin, S. Calvary & Cp.)

Nach kurzer Besprechung des Acetylens und der Gefahren desselben werden die elektrischen Öfen und die technische Herstellung des Calcium-