

**Chemie.** Obmann: Herr Dr. Ernst Ludwig, k. k. Hofrath, Professor an der Universität in Wien.

**III. Section: Agriculturchemie.** Obmann: Herr Prof. Dr. E. Meissl, Director der k. k. landw. chem. Versuchsstation, Wien.

**IV. Section: Zuckerindustrie, Stärke- und Traubenzuckerfabrikation.** Obmann: Herr Friedrich Strohmer, Director der Versuchsstation für Zuckerindustrie.

#### V. Section: Gährungsindustrie.

**I. Subsection: Bierbrauerei und Malzfabrikation.** Obmann: Herr F. Schwackhöfer, k. k. Hofrath, Prof. an der Hochschule für Bodencultur, Director der österr. Versuchsstation und Academie für Brauindustrie in Wien.

**II. Subsection: Spiritus- und Presshefeindustrie.** Obmann: Alb. Ritter v. Schwarz, Procurist der k. k. Wien-Reinsdorfer Spiritus- und Presshefefabrik.

**VI. Section: Chemie des Weines.** Obmann: Dr. L. Roesler, Director der k. k. chem.-physiolog. Versuchsstation für Wein- und Obstbau, in Klosterneuburg bei Wien.

**VII. Section: Chemische Industrie der anorganischen Stoffe.** Obmann: Paul Seybel, Fabrikbesitzer u. s. w.

**VIII. Section: Metallurgie, Hüttenkunde und Industrie der Explosivstoffe.** Obmann: Franz Kupelwieser, k. k. Oberbergrath, Professor an der Bergakademie Leoben (Steiermark).

**IX. Section: Chemische Industrie der organischen Stoffe.** Obmann: Dr. Hugo Ritter v. Perger, Regierungsrath, Professor der k. k. techn. Hochschule.

**X. Section: Chemie der graphischen Gewerbe.** Obmann: Dr. Josef Maria Eder, Regierungsrath, Professor der techn. Hochschule Wien, Director der k. k. graphischen Versuchs- und Lehranstalt in Wien.

**XI. Section: Unterrichtsfragen und allgemeine Angelegenheiten der Chemiker.** Obmann: Dr. Franz Lafar, Professor an der techn. Hochschule in Wien.

**XII. Section: Elektrochemie.** Obmann: Dr. Karl Kellner, Generaldirector in Hallein (Herzogthum Salzburg).

Die genannten Herren werden in Verein mit den Mitgliedern des deutschen Sectionscomités die Vorarbeiten für die Sectionsverhandlungen beim Congresse durchführen und beim Congresse als Einführende der betreffenden Section fungiren.

Die Section 4 hat bereits folgende Fragen für den Congress aufgestellt:

1. Welchen chemischen Veränderungen unterliegen die Zuckerrüben bei ihrer Aufbewahrung?

2. Welche Fortschritte hat in den letzten Jahren die Saftgewinnung und die Saftreinigung gemacht?

3. Welche Beziehungen bestehen zwischen dem Quotienten des ursprünglichen Rübensaftes und jenem des Diffusionssaftes?

4. Wie haben sich die neueren Verfahren zur Erhöhung der Ausbeute an Erstproduct bewährt?

5. Welche Verbesserungen hat in den letzten Jahren der Raffineriebetrieb erfahren?

6. Welche Rollen spielen die Pentosane im Betrieb der Zuckerfabrikation?

7. Wie ist mit Rücksicht auf die neueren Fortschritte der Zuckerindustrie der Begriff „I. Product“ und der Begriff „Melasse“ zu definiren?

8. Haben die Ursachen der Melassebildung durch die neueren diesbezüglichen Forschungen eine zutreffende Erklärung gefunden?

9. Wie haben sich die neueren Zeit in Vorschlag gebrachten verschiedenen Methoden der Verwertung der Abfallstoffe der Zuckerfabrikation (Schnitte, Melasse) u. s. w. bewährt?

10. In welchen Beziehungen stehen bei den Rübenanalysen die Resultate der Zuckerbestimmung nach den Digestionsmethoden zu jenen der Wasseraftmethoden (Pressmethoden)?

11. Haben die Methoden zur Bestimmung des Invertzuckers sowie der Raffinose beachtenswerthe Fortschritte gemacht?

12. Vorschläge zur Anbahnung einer einheitlichen international gültigen Methode zur Bewerthung des Zuckerrübenschlags.

13. Welche praktische Bedeutung haben die modernen Forschungen über den chemischen Aufbau der Stärke für die Traubenzuckerfabrikation?

14. Welche Methoden der Reindarstellung des Traubenzuckers und der Maltose haben sich im Grossbetrieb bewährt?

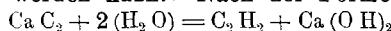
[Schluss folgt.]

#### Brennstoffe, Feuerungen.

Calciumcarbid wird nach P. E. Létang (D.R.P. No. 94 639) mit Zucker oder zuckerhaltigen Stoffen zum Schutz vor Feuchtigkeit und zur Verflüssigung der Rückstände des Carbids überzogen (vgl. S. 39 d. Z.).

Acetylenbeleuchtung bespricht ausführlich H. Gerdes (Ann. Glaser 1897, S. 469 u. 475). Für die Herstellung von Acetylen ist es wesentlich, dass das Carbid mit reichlich Wasser in Berührung gebracht wird, sodass die Temperatur nicht über 100° steigt. Die Firma Julius Pintsch hat ein Calorimeter gebaut, um einigermaassen genau feststellen zu können, wie gross die Wärmemenge ist, welche frei wird, wenn man 1 k Acetylen entwickelt. Aus den mehrfachen, allerdings nicht ganz genauen Ver-

suchen ging hervor, dass bei der Entwicklung von 1 k Acetylen aus Calciumcarbid rund 1200 w frei werden. Da Acetylen, wenn es rein ist, sich nun bei 780° zerlegt, und schon bei 480°, wenn eine bestimmte Menge Luft beigemischt ist, so ist es wichtig zu untersuchen, wie hoch die Temperatur in einem Acetylenerentwickler im ungünstigsten Falle werden kann. Nach der Formel:



benötigt man für die 26 k Acetylen = 64 k Calciumcarbid rein und 36 k Wasser; die freiwerdende Wärme ist  $26 \cdot 1200 = 31200$  w. Die höchste erreichbare Temperatur erhält man, wenn die spec. Wärme für Acetylen bei constantem Druck = 0,31 und für  $\text{Ca(OH)}_2 = 0,26$  eingesetzt wird zu  $(26 \cdot 1200) : (26 \cdot 0,31 + 74 \cdot 0,26) =$  rund 1100°.

Die Spaltungstemperatur kann also sehr wohl im Entwickler erreicht werden, wenn die Entwicklung so schnell vor sich geht, dass nach aussen nicht viel Wärme entweichen kann und innen nicht durch mitgeführten Wasserdampf Wärme verloren geht. — Die gefährlichsten Apparate sind diejenigen, bei denen eine grössere Menge Calciumcarbid in ein Gefäss gebracht wird, in welches von unten das Wasser hinzutritt, während das entwickelte Acetylen durch das weiter oben befindliche Calciumcarbid entweicht und dort noch etwa mitgerissenen Wasserdampf und Wärme abgibt. Das Calciumcarbid, welches sich weiter oben befindet, ist also unter Umständen schon bedeutend vorgewärmt, bevor es durch Einwirkung von Wasser oder Wasserdampf zerlegt wird. Wird bei solchen Apparaten nun an irgend einer Stelle in der Masse die Spannungstemperatur erreicht, so muss die Explosion auch ziemlich heftig werden, weil das im Entwickler befindliche Acetylen nicht allein trocken, sondern auch schon stark vorgewärmt ist und sich in einem grösseren Raume befindet (vgl. S. 40 d. Z.).

Bei dem Apparate der Firma Julius Pintsch wird das Calciumcarbid durch die seitliche Öffnung in den Entwickler eingeführt und fällt auf einen im unteren Theile des Generators angeordneten drehbaren Rost, welch letzterer mittels eines Handgriffs bewegt werden kann. Die auf den Rost fallenden Calciumcarbidstücke gehen mit dem sie umgebenden Wasser die bekannte Umsetzung ein, sodass Acetylengas aus dem Wasser in den oberen Theil des Generators emporsteigt und von hier abgeleitet wird. Die verbleibenden Rückstände fallen durch den Rost auf den Boden des Apparates, und kann das Wasser durch einen dort befindlichen Hahn abgelassen werden, während Kalkschlamm u. dgl. nach Bedarf durch

ein am Boden befindliches Mannloch entleert werden. Es liegt natürlich sehr nahe, die Acetylengasentwickler, besonders wenn man solche für Zwecke der Eisenbahnwaggonbeleuchtung herstellt, wobei das Gas komprimirt werden muss, so zu construiren, dass das Gas sich im Entwickler auch noch verdichtet und dann gleich durch den eigenen Druck in die Sammelbehälter übergeführt werden kann, statt noch besondere Pumpen anzuwenden. Eine derartige Construction ist jedoch durchaus zu verwerfen, weil alsdann zu der chemischen Wärme auch noch die Compressionswärme hinzutritt und es ziemlich sicher zu erwarten ist, dass bei einigermaassen flottem Betrieb die Zersetzungstemperatur des Acetylens erreicht und der Betrieb gefährdet wird.

Durch Versuche der Firma Julius Pintsch wurde festgestellt, dass durch trockenes Acetylen weder Kupfer noch andere Metalle und Legirungen angegriffen werden, selbst bei gleichzeitiger Einwirkung von Ammoniakgas und Acetylen bildeten sich keine explosiven Verbindungen. Die Corrosion des Metalles bei gleichzeitiger Einwirkung von Ammoniak und Acetylen ist allein auf die Rechnung des ersteren zu setzen.

Bei gleichzeitig angestellten Versuchen, bei welchen Blechstreifen von Kupfer, Messing und Bronze einerseits der Einwirkung von reinem trockenen Acetylen, andererseits der Einwirkung von Ammoniakdampf ausgesetzt waren, zeigte sich im ersteren Falle nach Verlauf einer Woche gar keine Veränderung, während sich in letzterem Falle auf dem Boden des Cylinders eine blaue Lösung von Kupferammoniak condensirt hatte und die Blechstreifen stark angegriffen waren, besonders Messing. Der Befund zeigte, dass Walzmessing brüchig wird, wie verbranntes Papier, während Gußmessing viel widerstandsfähiger ist. Darnach ist anzunehmen, dass Kupfer oder Kupfer enthaltende Legirungen durch trockenes Acetylen selbst bei Vorhandensein von Sauerstoff nicht angegriffen werden, folglich auch keine explosive Verbindung von Kupfer-Acetylen gebildet wird. Erst wenn die Bedingungen geschaffen sind, dass sich Kupferammoniakoxydul- oder Kupferoxydulverbindungen bilden, tritt bei gleichzeitiger Gegenwart von Ammoniak die Entstehung des Acetylenkupfers ein. Diese Bildungsbedingungen dürften wohl in der Praxis kaum vorkommen.

Bekanntlich zerlegt sich Acetylen, sobald es auf eine Temperatur von 780° erwärmt ist, in seine Elemente Wasserstoff und Kohlenstoff und beträgt die Wärmeentwickel-

lung für 1 Gramm-Molekül Acetylen = 26 g = 47,77 w. Nimmt man die specifische Wärme des Kohlenstoffes bei sehr hoher Temperatur = 0,46 und die des Wasserstoffes bei constantem Volumen = 2,4 an, so berechnet sich die Zersetzungstemperatur des Acetylens =  $47770 : (2 \cdot 2,4 + 24 \cdot 0,46)$  = 3016°. Aus dieser Zersetzungstemperatur berechnet sich wiederum eine Spannungszunahme von 12,05 Atm. absolut, wenn das Gas nur 1 Atm. absoluten Anfangsdruck hat und eine Spannung von 132,55 Atm., wenn das Gas einen Anfangsdruck von 11 Atm. absolut hat. Vorausgesetzt ist, dass die ganze Acetylenmenge momentan zerlegt wird. Die Firma Julius Pintsch hat nun verschiedene Versuche darüber anstellen lassen, wie weit diese Berechnung mit der Praxis übereinstimmt, und welche Gefahren die Verwendung von Acetylen bei der Beleuchtung an Eisenbahnpersonenwagen in sich birgt. Zunächst wurde ein weichgelöhter Recipient, wie solche in der Mehrzahl bei den preussischen Staatsbahnen angewendet werden, mit auf 6 Atm. comprimirtem Acetylen gefüllt und darauf auf einem brennenden Holzhaufen angewärmt. Die Folge war, dass der Recipient bei dem Schmelzpunkt der Zinn-Bleigirung, also bei etwa 200° undicht wurde, weil das Zinn ausließ; das an den undichten Stellen heraustretende Acetylen verbrannte natürlich. Bei Verwendung dieser Recipienten wäre also der Gebrauch von reinem Acetylen schon ungefährlich; es zeigte sich aber später, dass das Acetylen in solchen Behältern auch zur Explosion gelangt, wenn nur ein mit dem Behälter verbundenes Rohr auf die Spaltungs temperatur des Acetylens gebracht wird. — Alsdann wurde ein hartgelöhter Recipient mit 6 Atm. Acetylen gefüllt und ebenfalls auf einen brennenden Holzhaufen gelegt, und zwar derart, dass die Dichtungsstellen, Füllhähne u. s. w. vom Feuer nicht berührt werden konnten. Dieser Recipient explodirte mit furchtbarem Knall und flog in Stücke. Es wurde dann noch ein weiterer Versuch hinsichtlich Fortpflanzung der Zersetzung des Acetylens durch Rohrleitungen vorgenommen. Ein Recipient wurde mit 6 Atm. Acetylen angefüllt und mit einer Rohrleitung von 5 mm lichtem Durchmesser und 2 m Länge versehen. An einer Stelle, etwa 1½ m vom Kessel entfernt, wurde das Rohr durch eine Wassergasflamme angewärmt, und es erfolgte auch hier eine Explosion des Recipienten, als das Rohr anfing rothwarm zu werden, und vom Recipienten blieben nur Splitter übrig.

Unter solchen Umständen schien es der

Firma Pintsch doch bedenklich, reines Acetylen für Leuchtzwecke, ganz besonders aber für Eisenbahnwaggonbeleuchtung, wo dasselbe in comprimirtem Zustande verwendet werden muss, zu empfehlen. Um aber die hohe Leuchtkraft des Acetylens dennoch für diesen Zweck nutzbar zu machen, wurden weitere Versuche angestellt, um zu ermitteln, wie diese Gefahren zu verringern oder ganz abzuwenden sind, und gefunden, dass Acetylen in uncomprimirtem Zustande zwar auch zersetzt wird, dass die Explosionen dann jedoch lange nicht so heftig sind, als wenn Acetylengas comprimirt ist. Die angeführte Berechnung trifft also nur für hochgespanntes Acetylen ungefähr zu, während bei geringen Anfangsspannungen, wahrscheinlich in Folge der langsamem Zersetzung und der während der Reaction gleichzeitigen Abkühlung, die Spannungen nach der Reaction erheblich geringer sind, als nach der Berechnung zu vermuthen ist. Mischt man Acetylen mit Fettgas, so würde man, wenn man die specifische Wärme von Fettgas = 0,4 annimmt, das spec. Gewicht von Fettgas auf 0,75 und das spec. Gewicht von Acetylen auf 0,91 bei einer Mischung von 30 Vol.-Proc. Acetylen und 70 Vol.-Proc. Fettgas eine Temperatursteigerung bekommen von

$$\frac{47770}{2 \cdot 2,4 + 24 \cdot 0,46 + 0,91} = 1330^{\circ},$$

woraus sich wiederum bei einem Vordruck von 7 Atm. absolut eine Drucksteigerung ergibt, Anfangstemperatur = 0 angenommen, von

$$pt. = \frac{(273 + 1330) 7}{273} = 41 \text{ Atm.}$$

Wie man sieht, nimmt die Endspannung, wenn man das Acetylen mit Fettgas oder anderen Gasen mischt, erheblich ab, weil die Zersetzungswärme des Acetylens die beige mischten anderen Gase mit erwärmen muss. Die Temperaturhöhe muss dementsprechend niedriger bleiben, wie bei Acetylen allein, da sich die im Zersetzungsfall freiwerdende Gesammtwärme des Acetylens auf die beige mischten Gase mit vertheilt. Praktische Versuche ergaben, dass die Verwendung eines Gemisches von 30 Proc. Acetylen mit 70 Proc. Steinkohlen- oder Fettgas für den Eisenbahn betrieb keine Gefahr mehr bietet, weil die Erhöhung der Temperatur niemals derartig sein kann, dass die Gasbehälter dadurch zertrümmert werden könnten. Die letzteren halten viel mehr aus, als die Spannung im ungünstigsten Falle bei einer Zersetzung der 30 proc. Acetylenbeimischung betragen kann. Photometrische Versuche ergaben je nach

Art der Brenner für 100 Kerzenstunden folgenden Gasverbrauch:

Fettgas	440 bis 1180 l
- mit 10 Proc. Acetylen	210 486
- - 20 -	162 289
- - 50 -	127 189
Acetylen rein	58 <sup>1)</sup> 82

Rechnet man bei den jetzigen Carbidpreisen 1 cbm Acetylen in comprimirtem Zustande 2 Mk. und 1 cbm Fettgas zu 40 Pfg., so kostet die reine Fettgasflamme im Brenner No. 40 (minderwerthiges Gas vorausgesetzt) bei einem Consum von 4,92 l für Kerze und Stunde = 0,197 Pfg. Fettgas mit 20 Proc. Acetylenbeimischung kostet für 1 cbm bei obigen Preisen = 72 Pfg., und man gebraucht im Brenner No. 40 nur 1,65 l dieses Gasgemisches für Kerze und Stunde, so dass in diesem Falle die Beleuchtung für Kerze und Stunde nur 0,12 Pfg. beträgt. Mischgas von 20 Proc. Acetylenbeimischung ist also billiger als die Verwendung minderwerthigen Fettgases allein. Mischgas, zusammengesetzt aus 50 Vol.-Proc. Acetylen und 50 Vol.-Proc. Fettgas kostet 1,20 Mk. für 1 cbm, der Brenner No. 40 hat damit die 3,4fache Leuchtkraft als mit reinem Fettgas und die Stundenkerze kostet in diesem Brenner, wenn man 1,45 l für Kerze und Stunde verbraucht = 0,174 Pfg. Ist 1 cbm Acetylen erst für 1 Mk. herzustellen, so wird die Rechnung für Beimischung von Acetylen natürlich wesentlich günstiger als vorausgeführt. Nimmt man statt des weniger guten ein gutes Fettgas für die Beimischung mit Acetylen, so erfolgt die Aufbesserung des Leuchtstoffes nicht in dem Maasse, dass man damit die dreifache Leuchtkraft der Anfangsleuchtkraft des reinen, guten Fettgases erzielt. Immerhin hebt die Beimischung von 20 Proc. Acetylen auch die Leuchtkraft des besten Fettgases mindestens noch um das Doppelte.

Das reine Steinkohlengas ist im kleinen Fettgasbrenner gar nicht photometrisch messbar, weil es mit blauer Flamme brennt, aber bei einer Beimischung von 30 Vol.-Proc. Acetylen war eine erhebliche Leuchtkraftaufbesserung in den verschiedenen Fettgasbrennern zu erkennen; durch Verwendung eines Gasgemisches, welches aus 30 Vol.-Proc. Acetylen und 70 Vol.-Proc. Steinkohlengas zusammengesetzt ist, erreicht man eine ebenso hohe Leuchtkraft, als wenn man Fettgas allein verwendet. Wenn man den Preis von Acetylen gas mit 2 Mk. und den Preis von Steinkohlengas mit 20 Pfg. für 1 cbm annimmt, d. h.

$$0,3 \text{ cbm} \times 200 \text{ Pfg.} = 60 \text{ Pfg.}$$

$$\text{und } 0,7 \text{ cbm} \times 20 \text{ Pfg.} = 14 \text{ Pfg.}$$

$$\text{so kostet } 1,0 \text{ cbm Gemisch} = 74 \text{ Pfg.}$$

Somit stellten sich bei einem Gemisch von 30 Proc. Acetylen zu 70 Proc. Steinkohlengas die Kosten für Brennerstunde und Kerze auf rund 0,3 Pfg., wenn man einen Gasverbrauch von 4 l für Kerze und Stunde zu Grunde legt, was nach den Versuchen zulässig zu sein scheint, gegen 0,197 Pfg. bei Verwendung von Fettgas allein und 0,12 Pfg. bei Verwendung eines Gemisches von 80 Proc. Fettgas und 20 Proc. Acetylen.

Die Mischung von Acetylen mit Fettgas oder mit Steinkohlengas erfolgt derartig, dass man zwei Gasometer im gewünschten Verhältniss zu einander kuppelt und das getrennt zu den Gasometern geführte Gas beider Gasarten hinter den Gasometern vereinigt und durch die Pumpe aufsaugt. Um die Stösse von den Gasometern fernzuhalten, wird hinter denselben ein Schlagfänger eingeschaltet, wie bei Gasmotoren. Laternen, Regulatoren, überhaupt sämmtliche Gasbeleuchtungsbestandtheile für Waggons, die zur Zeit allgemein in Verwendung sind, können genau in derselben Weise benutzt werden wie bisher.

Zu beachten ist, dass das Carburiren von Steinkohlengas mit Acetylen für Städtebeleuchtung nicht angebracht ist, weil man selbst bei den billigsten Carbidpreisen niemals auf den billigen Lichtpreis kommen wird, welchen man jetzt durch Anwendung von Auer-Gasglühlicht erzielt.

**Acetylen-gas-Explosion.** In Jersey City ereignete sich am 24. Dec. eine furchtbare Acetylen-Explosion, die den Tod zweier Männer im Gefolge hatte. In der Fabrik der „United States Acetylene Co.“ an Montgomery und Freemont Str. wurde das Gas in einem kleinen Anbau bereitet und mittels einer Pumpe nach grossen eisernen Behältern im Kellergeschoss des Hauptgebäudes gepresst. Um 9 $\frac{1}{2}$  Uhr Vormittags explodirte plötzlich das Gas in einem Behälter, und in rascher Reihenfolge flogen auch die übrigen Behälter, neun an der Zahl, mit furchtbarem Krachen in die Luft, so dass es wie eine Kanonade klang. Bei jedem Donnerschlag stieg eine dicke Rauchwolke empor, auf Meilen im Umkreise bebte die Erde, und weitum in der Nachbarschaft blieb keine Fensterscheibe ganz. Von dem grossen Fabrikgebäude blieb kein Balken auf dem andern, überallhin flogen die Trümmer der Wände, der Maschinen, des Daches, und das zurückbleibende Chaos geriet im Nu in Brand. — Dass hier die Explosion sich von

<sup>1)</sup> Bei 60 l Verbrauch liefert also 1 kg Calciumcarbid zu 300 l Acetylen 500 Kerzenstunden.

einem Behälter auf den anderen fortgepflanzt hat, ist beachtenswerth.

Benzolcarburirung besprach G. Krämer (M. Gewerbefl. Sitzb. 1897, 91), indem er besonders auf die Kokereien mit Gewinnung der Nebenproducte hinwies. Die Bewegung, beim Verkoken zugleich auch das Benzol aus den Koksgasen zu gewinnen, begann etwa Ausgang der 80er Jahre; anfänglich mit geringem Erfolge, da der Gehalt an Benzol in diesen Gasen kaum die Hälfte von dem im Leuchtgas enthaltenen beträgt. Die Verhältnisse lagen aber hier günstig, man bedurfte der Leuchtkraft des Koksgases nicht und konnte sich auch noch eines Theiles seiner Heizkraft entschlagen, da bei Weitem mehr Gas gewonnen, als zum Betriebe der Öfen benötigt wird. So gelang es denn schliesslich, die Schwierigkeiten zu überwinden. Man bedient sich zum Auswaschen des Benzols gewisser höhersiedender Steinkohlentheeröle. Der Process vollzieht sich in mächtigen Rieselthürmen und Colonnen mit grossem Querschnitt; das Gas strömt dem fein vertheilten, grosse Flächen bietenden Öl entgegen und gibt das Benzol daran ab. Dieses wird dann aus dem Öl abdestillirt und macht die übliche Reinigung durch, während das Öl nach erfolgter Abkühlung den gleichen Zwecken wieder zugeführt wird. Verlangsamung des Gasstromes, möglichst gute Vertheilung und Verwendung des Öls nach dem Gegenstromprincip und gute Kühlung von Gas und Öl, sowie der durchströmten Wäscher ist das ganze Geheimniss dieser neuen Industrie, welche den Anilinfarbenfabriken eine schier unerschöpfliche Quelle für Benzol zu liefern bestimmt ist.

Kostspieligkeit der Apparate stand anfangs der grösseren Verbreitung derselben

war in Deutschland aus dem Steinkohlentheer gewonnen wurde. Als man nun wider alles Erwarten die Nachfrage in Benzol im vorigen Jahre mehr und mehr anwachsen und die Preise dementsprechend steigen sah, so dass gegen Ende des Jahres mangels jeglicher Vorräthe bis 120 M. für 100 k vorübergehend bezahlt wurden, begann das Interesse für den Bau von Benzolwäschen bei den Koksin industrielien wieder lebhafter zu werden, so dass man jetzt von sehr vielen Neubauten hört.

Um den voraussichtlichen Benzolüberfluss unterzubringen, empfiehlt Krämer ein Gemisch von Spiritus mit 10 Proc. Benzol für Glühlampen (vgl. d. Z. 1896, 433).

A. Frank bemerkt dazu, dass nach Versuchen auf der Charlottenburger Gasanstalt sich der Benzolverbrauch bei Leuchtgas von 13 bis 14 Kerzen auf 4 g für 1 cbm und Kerze stellt. Weniger günstig waren noch die Zahlen, welche Schimming und Jaeger bei den Versuchen erzielten, welche die Anreicherung bez. Verstärkung lichtschwächerer, mit Wassergas gemischter Leuchtgase bezeichneten, da bei diesen dünnern Gasen 7 bis 8 g Benzol für cbm und Kerze nötig waren. — G. Krämer erwidert, er hätte nie daran gedacht, Wassergas mit Benzol zu carburiren, denn ohne Methan im Gas kann sich das Benzol darin nicht lösen. Man kann es bei gewisser Temperatur zwar mit dem Wassergas verdunsten, aber selbstverständlich scheidet sich das Benzol, sobald das Gas sich abkühlt und weiter fortgeleitet wird, wieder aus. Wassergas nimmt nur mit Leuchtgas vermischte Benzol permanent auf.

Die Kosten der gebräuchlichsten Lichtquellen stellt W. Wedding (Verh. Gewerbefl. 1897, 339) zusammen, unter Berücksichtigung von Acetylen:

	Lichtstärke Kerzen	Stündliche Verbrennung	Aufgew. Wärme Ges.	Kosten der Brennstunde
Leuchtgas, Schnittbr.	30	399 l Leuchtgas	1995 w	66,5 w
- Rundbr.	20	200	1000	50
- Regener.	111	408	2042	18,4
- Glühlicht	50	100	500	10
Spiritusglühlicht	30	57 cc Spiritus	318	10,6
Erdöl, 14 lin.	30	108 cc Erdöl	960	32
- Glühlicht	40	50	550	13,75
Acetylen	60	36 l Acetylen	534	8,9
Elektr. Glühlicht	16	48 Watt	41,4	2,59
- Bogenlicht	600	258	222	0,37
				15,5

sehr entgegen. Dazu kamen dann die Schwierigkeiten der Unterbringung des Benzols, dessen Preis, sobald sich die grösseren Mengen von Koksbenzol gezeigt hatten, bis dahin unerhört auf 25 M. für 100 k herunterging. Die auf diese Weise bis Anfang vorigen Jahres gewonnenen Benzolmengen wird man auf etwa 4500 bis 5000 t jährlich bemessen können, also reichlich das Dreifache dessen,

(Dazu ist zu bemerken, dass die bis jetzt in den Handel gebrachten Erdöglühlampen noch recht mangelhaft sind; die Preise sind natürlich nur unter Umständen zutreffend. Vgl. d. Z. 1896, 433.)

Formel zur Berechnung des Heizwerthes. Nach gef. Mittheilung des Herrn Dr. Langbein muss es in der Zusammenstellung S. 23 d. Z. heissen:

$$O = - 42 \text{ Cal.}$$

$$= 2625 \text{ cal.}$$

und die Formel

$$\frac{8500\text{C} + 27000\text{H} + 2500\text{S} - (2625\text{O} + 9[\text{H} + \text{W}]\text{600})}{100}$$

Schottische Schiefertheere. F. Heusler (Ber. deutsch. 1897, 2743) nimmt an, dass die aromatischen Kohlenwasserstoffe bei der Destillation bituminöser Substanzen nicht allein durch Synthese aus pyrogenen Zwischenproducten, wie Acetylen u. a., entstehen, sondern zum Theil auch als primäre Destillationsproducte von in den Kohlen vorhandenen, der aromatischen Reihe angehörigen Stoffen anzusprechen sind.

Es hat sich nämlich herausgestellt, dass der Vorlauf des Braunkohlentheers viel Benzol und Homologe und sogar reichlich Naphthalin enthält, dass dagegen der Vorlauf des Schiefertheers wenig Benzol und Homologe und anscheinend gar kein Naphthalin enthält. Quantitative Versuche ergaben, dass die um  $110^{\circ}$  siedenden Anteile bestehen

beim Braunkohlentheer:	beim Schiefertheer:
aus rund 16 Proc.	42 Proc. Paraffinen
4	10 Naphtenen
45	7,3 aromatischen Koh-
	lenwasserstoffen
31	39 Äthylenen.

Braunkohlen können durch den Gehalt an Harzen (Retinit u. dgl.) bei der Destillation aromatische Kohlenwasserstoffe geben, ohne dass Acetylen oder ähnliche Zwischenprodukte entstehen müssten. Im Gegensatz zu den Braunkohlen dürfen die bituminösen Schiefer Schottlands im Wesentlichen als die Reste einer marinen Thierwelt angesehen werden. Dieser Umstand erklärt, dass bei der Destillation der Schiefer nur geringe Mengen Kohlenwasserstoffe entstehen. Beachtenswerth ist ferner der Gehalt der Schieferöle an Fettsäurenitriten.

Zersetzung hochmolecularer Kohlenwasserstoffe durch Hitze untersuchte C. Engler (Ber. deutsch. 1897, 2908). Schon lange ist es bekannt, dass man die bei der Gewinnung des Leucht-Petroleums aus dem Rohöl verbleibenden Destillationsrückstände, welche ein Gemisch hochmolecularer Kohlenwasserstoffe sind, auf Paraffin, Schmieröl u. dgl., ohne Anwendung des Vacuums, oder ohne Unterstützung durch Wasserdampf nicht abdestilliren kann, wenn eine stärkere Zersetzung unter Bildung leichter flüchtiger Kohlenwasserstoffe vermieden werden soll. Auf der anderen Seite weiss man, dass schon seit Jahren in vielen Petroleum-Raffinerien schwere Öle des Rohpetroleums dadurch auf leichte Öle, die dann als Brennöl Mitverwerthung finden, verarbeitet werden, dass man deren Dämpfe

an den Wandungen der Destillirapparate oder in anderer Weise etwas überhitzt, wobei sie in leichtere und schwerere Theile zerfallen. Die Producte, welche sich bei diesem Process abspalten, sind bis heute noch sehr wenig studirt, und ebensowenig weiss man von den inneren Vorgängen, die der Bildung derselben zu Grunde liegen. Es fehlt eben dafür bis jetzt auch die Basis, die Kenntniss der Bestandtheile der Schweröle des Rohpetroleums.

Bei den folgenden Arbeiten wurden drei verschiedene Ausgangsstoffe zu Grunde gelegt. Zunächst kommen die Zersetzungssole, leichte und schwere, zur Untersuchung, welche beim blossen Kochen der hochsiedenden Petroleumöle entstehen, wobei insbesondere auch der grosse Unterschied in der Zusammensetzung der Destillate beim Destilliren im Vacuumapparat und bei gewöhnlichem Atmosphärendruck festgestellt wurde. Zweitens wurden die beim schwachen Überhitzen der Schweröle (Cracking-Process) gebildeten leichten Zersetzungssole und endlich die bei der Überdruckdestillation schwerer Mineralöle erhaltenen leichten Öle untersucht.

Wie schon frühere Untersuchungen gezeigt haben, bestehen die schwersiedenden Theile der Erdöle nicht aus Paraffinen, sondern aus wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffen, hauptsächlich Olefinen und deren Polymerisationsproducten. Die Zersetzung dieser Öle beginnt schon mit der Siedetemperatur der bei etwa  $200^{\circ}$  oder wenig darüber siedenden Theile. Dabei mögen wohl auch, wie Zaloziecki annimmt, Isomerisationen eintreten, in der Hauptsache aber besteht die Umsetzung, wie die Zersetzungssole beweisen, in einem Spaltungsprocess, und zwar entstehen aus den an sich in Schwefelsäure fast völlig löslichen Rückständen einerseits in Schwefelsäure unlösliche Paraffine und wahrscheinlich Cyclomethylene (Naphtene u. dgl.), andererseits in Schwefelsäure lösliche, also ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Letztere nehmen mit steigendem Siedepunkt der sich zersetzenen Schweröle zu. Während aus den bei  $200^{\circ}$  und zunächst darüber siedenden Ölen nur grössere Spaltstücke gebildet werden, entstehen mit steigender Temperatur immer extremere Theile, und es bilden sich einerseits um so leichter flüchtige Spaltstücke, je höher die Siedetemperatur des sich zersetzenen Öls steigt; schon bei etwa  $300^{\circ}$  beginnt die Ausscheidung von Gasen.

Die flüchtigsten Spaltstücke bestehen vorwiegend aus Methan-Homologen, daneben treten aber von Anfang an auch schon Ole-

fine und, wie es scheint, auch schon Polymethylene und Naphtene auf. Mit steigendem Siedepunkt nehmen die Olefine und die Naphtene zu. Da sich sonach die leichter flüchtigen Theile als die wasserstoffreicheren zeigen, ist es selbstredend, dass die schwererflüchtigen Theile und insbesondere die letzten Rückstände sehr wasserstoffarm und kohlenstoffreich sein müssen, was auch die Analyse bestätigt.

Die Abspaltung paraffinischer Kohlenwasserstoffe aus Olefinen hat nichts Auffälliges; denn ebenso gut wie Äthylen beim Erhitzen auf  $400^{\circ}$  neben schwererflüchtigen Polymerisationsproducten Methan und sogar Äthan und das Trimethyläthylen neben Äthylen Methan bildet, können selbstverständlich aus höheren Olefinen auch längere Paraffinketten ausgeschieden werden. Die Naphtene treten ebenfalls unter den Spaltungsproducten auf, und da sie schon in den leichtsiedenden Ölen vorkommen, so muss angenommen werden, dass sie erst aus den Spaltstücken secundär entstanden sind. Ihre Bildung dürfte wohl auf eine Polymerisation dissociirter Äthylene zurückzuführen sein.

Mit der Auffassung Zaloziecki's (d. Z. 1897, 622) über die Aufspaltung der Naphtene durch Erhitzen auf 200 bis  $250^{\circ}$  in zugeschmolzenen Röhren zu offenen ungesättigten Ketten kann sich Engler nicht ganz einverstanden erklären. Abgesehen davon, dass das auf die Isomerisationsprocesse übertragene Berthelot'sche Prinzip der grössten Wärmewirkung mit Recht nicht mehr als einwandsfrei gilt, erklärt sich die Beobachtung Zaloziecki's von der Zunahme der durch Schwefelsäure absorbirbaren Kohlenwasserstoffe des Petroleums beim Erwärmen schon durch die bei etwa  $200^{\circ}$  beginnenden Spaltungsprocesse, wobei hochmolekulare Olefine oder vorher polymerisierte Olefine, vielleicht auch Acetylene u. dgl. in zwei, drei und noch mehr kleinere Theilmoleküle von Olefinen u. s. w. zerfallen können. Genaue vergleichende Destillationsversuche vor und nach dem Erhitzen des Petroleums dürften diese Frage zur Entscheidung bringen lassen, denn eine Aufspaltung von Naphtenen in Olefine kann eine nennenswerthe Änderung in der Siedetemperatur des Öles durch Erhitzung nicht herbeiführen, während sich Spaltungsprocesse in der Erniedrigung der Siedetemperatur markiren müssen.

In den Zersetzungölen finden sich auch kleine Mengen von Benzol und seinen Homologen. Deren Auftreten darf wohl auf Abspaltung und Polymerisation geringer Menge von Acetylenen zurückgeführt werden.

Endlich muss auch noch die Erklärung der Thatsache durch Thorpe und Young, dass bei  $41^{\circ}$  schmelzendes Paraffin sich in Folge seines hohen und complicirten Moleküls bei  $350$  bis  $400^{\circ}$  im geschlossenen Rohr spalte, während ein z. B. bei  $250^{\circ}$  siedendes sich bei dieser seiner Siedetemperatur in Folge seines einfacheren Moleküls gar nicht zersetze, dahin ergänzt werden, dass auch niedermolekulare Kohlenwasserstoffe sich zersetzen, wenn man sie in geschlossenem Rohr auf die Temperatur des destillirenden, sich zersetzen den, höhermolekularen Paraffins ( $350$  bis  $400^{\circ}$ ) erhitzt.

Zu den folgenden Versuchen wurden die Rückstände verwendet, welche nach dem Abtreiben der bis  $200^{\circ}$  siedenden Theile eines galizischen Rohpetroleums zurückblieben. Frühere Versuche Engler's haben gezeigt, dass solche Residuen in der Hauptsache aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen, und Zaloziecki (d. Z. 1897, 590) bestätigt neuerdings diesen Befund. Unterwirft man die Rückstände der Destillation, so treten in die Augen fallende Unterschiede auf, je nachdem man unter Benutzung des Vacuums oder bei gewöhnlichem Luftdruck arbeitet. Bei der Vacuumdestillation werden die höher siedenden Destillate immer dickflüssiger, bis sie gegen Schluss bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht mehr fliessen, bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck dagegen bleiben die Destillate bis zum Schluss dünnflüssig, ja sie werden von einem bestimmten Punkt ab mit steigender Siedetemperatur wieder dünnflüssiger. Entsprechend steigen die spec. Gewichte der Fractionen mit Vacuum stetig von 0,8222 auf 0,9490, während die bei Atmosphärendruck erhaltenen am Anfang 0,8214, am Ende aber nur 0,8868 betragen.

Durch den sogenannten Cracking-Process werden schwere, meist über  $300^{\circ}$  siedende Mineralöle dadurch theilweise in leichtere, für Brennpetroleum verwendbare Öle übergeführt, dass man sie einer mässigen Überhitzung aussetzt. Treibt man letztere zu weit, so findet starke Vergasung statt (Ölgas), und es bilden sich erhebliche Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe mit sonstigen theerigen Nebenproducten. Die Überhitzung beim Cracking-Process geschieht deshalb in Verbindung mit der Destillation des rohen Erdöls meist nur dadurch, dass man die Öldämpfe mit den oberen heissen Kesselwandungen in Berührung bringt, seltener, indem man sie durch besonders erhitze Apparaturetheile leitet. Von einer Fabrik, welche galizische Roherdöle verarbeitet, wurde besonders für diesen Zweck aufgefanges Cracking-Öl zur Verfügung ge-

stellt. Der unter 200° siedende Theil dieser Öle wurde einer eingehenden Untersuchung unterzogen.

Das rohe Cracking-Öl zeigte bei 15° ein spec. Gew. von 0,8769 und war ziemlich dünnflüssig, von gelbbrauner Farbe und durchsichtig. Die fractionirte Destillation mit 100 cc Öl in dem für Petroleum üblichen Siedekölbchen ergab als Mittel zweier nur wenig von einander abweichender Versuche:

Beginn des Siedens	125°	125 bis 200°	200 bis 57°	1,90	0,80	8,05
--------------------	------	--------------	-------------	------	------	------

Zur Gewinnung einiger Liter unter 200° siedender Theile wurde eine grosse Menge dieses Öles abgetrieben.

Der Nachweis der Olefine geschah durch Absorption mit Schwefelsäure in Verbindung mit Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs vor und nach der Behandlung mit Schwefelsäure und nach der Bromierungsmethode. Die Versuche ergaben, dass auch im Cracking-Process sich, neben vorwiegend Paraffinen und Äthylenen, bei verhältnismässig niedriger Temperatur Naphtene und Benzolkohlenwasserstoffe bilden.

Als Producte der Spaltung hochmolekulärer Kohlenwasserstoffe verdiensten die Destillate, welche nach dem Krey'schen Patentverfahren (D.R.P. 37 728) erhalten werden, besondere Beachtung. Sowohl aus den hochsiedenden Petroleumölen, als auch aus den schweren Braunkohlenölen, wie Paraffinöl u. s. w., lassen sich durch Destillation unter Überdruck, analog dem Verfahren von Thorpe und Young, leichte Öle gewinnen, die als Brennöle verwerthbar sind. Das von Dr. Krey zur Verfügung gestellte Öl war aus schweren Braunkohlenölen durch Druckdestillation bei einem Druck bis zu 6 Atm. gewonnen und hat, je nachdem die Destillation mehr oder weniger weit getrieben wurde, Ausbeuten von 30 bis 60 Proc. des Rohmaterials ergeben.

Dieses Druckdestillat bildet eine leicht bewegliche Flüssigkeit von röthlich brauner Farbe mit schwacher Fluorescenz und von unangenehmem Geruch. Spec. Gew. 0,8301. Elementarzusammensetzung: C 84,67 und 84,83, H 13,93 und 14,30, S 0,80 Proc. Siedetemperatur:

unter 100°	100 bis 120°	120 bis 140°	140 bis 4,0	4,5	5,0	6,7
220 bis 240°	240 bis 260°	260 bis 11,5	12,6	12,8		

Von Paraffinen wurden nur die normalen isolirt; wahrscheinlich sind aber auch secundäre und tertiäre vorhanden. Aus den

einzelnen, mit Hilfe von Dephlegmatoren eingengten Hauptfractionen wurden die Olefine an Brom gebunden, dann die nicht bromirten Theile abdestillirt, mit rauchender Schwefelsäure behufs möglichster Beseitigung von Naphtenen behandelt, und schliesslich wiederholt auf bestimmte Siedepunkte fractionirt. So konnten constatirt werden:

Pantan, Sdp. 37 bis 39°, spec. G. 0,6251 (20°).

250°	250 bis 300°	300 bis 350°	Rest
	30,20	40,35	18,70 Vol.-Proc.

Hexan, Sdp. 68 bis 69°, spec. G. 0,6670.

Heptan, Sdp. 97,5 bis 98,5°, spec. G.	0,6924.
---------------------------------------	---------

Octan, Sdp. 124 bis 125°, spec. G. 0,7124.

Nonan, Sdp. 148,5 bis 149,5, spec. G.	0,7296.
---------------------------------------	---------

Der Nachweis der Olefine wurde mit Schwefelsäure und mit Brom geführt. Gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure entzieht dem rohen Druckdestillat 34 bis 35 Vol.-Proc.; dasselbe besteht sonach aus ungefähr  $\frac{2}{3}$  Vol. gesättigten und  $\frac{1}{3}$  Vol. ungesättigten Kohlenwasserstoffen. In einzelnen Fractionen wurde gefunden:

8,13 g Brom, entsprechend 44 Proc. Amylen			
9,61	-	-	41 - Hexylen
9,80	-	-	43 - Heptylen

Die Anwesenheit der Naphtene darf auf Grund der Veränderungen des spec. Gewichts und des Lichtbrechungsvermögens der einzelnen Fractionen des Öles vor und nach Behandlung mit concentrirter und dann mit rauchender Schwefelsäure als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden. Von Benzolkohlenwasserstoffen konnten in Fraction 75 bis 90° das Benzol als Nitrobenzol und durch die Fuchsireaction, das Mesitylen und Pseudocumol in der Fraction 160 bis 180° in Form des charakteristischen Trinitrogemisches vom Schmp. 166 bis 167° nachgewiesen werden. Durch Umkristallisiren aus Benzol liess sich das Gemisch in Trinitromesitylen (Schmp. 232°) und Trinitropseudocumol (Schmp. 185°) trennen. Auch in dem Zersetzungspocess der Destillation schwerer Braunkohlenöle unter Überdruck muss somit die Bildung paraffinischer Kohlenwasserstoffe aus wasserstoffärmeren angenommen werden.

#### Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasser. Von C. Engler und J. Grimm

160°	160 bis 180°	180 bis 200°	200 bis 220°
	7,6	9,0	9,5
280°	280 bis 300°	über 300°	

(Ber. deutsch. 1897, 2921) wurde das aus gelbem Blutlaugensalz und Schwefelsäure erzeugte Kohlenoxydgas behufs vollständiger

Beseitigung des Sauerstoffs im Glasgasometer mit darin frisch gefälltem Ferrohydrat während mehrerer Tage wiederholt durchgeschüttelt, alsdann noch durch eine Winkler'sche Röhre mit Chromchlorür und durch einen mit alkalischer Pyrogallollösung gefüllten Liebig'schen Kaliapparat geleitet. Von hier trat das Gas in kleinem Gläschen durch Kalkwasser, dann in langsamem Strom durch ein mit frisch ausgekochtem, destillirtem Wasser gefülltes Kölbchen, welches von aussen erwärmt wurde, ferner durch eine spiralförmig gewundene, etwa  $\frac{1}{2}$  m lange, 2 bis 3 mm lichtweite Porzellanröhre, die im Paraffin-Natriumnitrat- oder Chlorzinkbade erhitzt werden konnte, schliesslich wieder durch ein kleines Gläschen mit Kalkwasser mit vorgelegter Kaliwaschflasche zum Schutz gegen die Kohlensäure der Luft. Nachdem das Gas ungefähr eine Stunde durch den kalten Apparat gegangen war, ohne dass Trübung im vorgelegten Kalkwasser zu bemerken gewesen wäre, wurde das Porzellanrörchen auf  $150^{\circ}$  erwärmt. Auch dabei war keinerlei Trübung des Kalkwassers wahrzunehmen, ebensowenig bei jeweiligem mehrstündigen Erwärmen der Porzellanröhre auf 200 und auf  $250^{\circ}$ . Dagegen trat bei  $300^{\circ}$  schon nach Verlauf von ungefähr einer Stunde in dem hinter dem Porzellanrörchen vorgelegten Kalkwasser deutliche Trübung auf, die mit der Dauer des Versuchs immer stärker wurde. Das vor der Porzellanröhre eingeschaltete Kalkwasser blieb völlig klar, ein Beweis, dass sich die Kohlensäure erst nach Passiren des Wassergefässes in der Porzellanröhre gebildet haben konnte. Eine Wiederholung des Versuchs ergab dasselbe Resultat.

Die beginnende Umsetzung zwischen Kohlenoxyd und Wasser zu Kohlendioxyd und Wasserstoff liegt sonach zwischen  $250^{\circ}$  und  $300^{\circ}$ , wobei selbstverständlich nicht ausgeschlossen ist, dass auch schon vorher minimale Umsetzung stattfindet, letzteres ist sogar wahrscheinlich.

### Hüttenwesen.

Atomgewicht des Aluminiums bestimmt J. Thomsen (Z. anorg. 15, 447) zu

$$\text{Al} = 26,770 \text{ für H} = 1 \\ 26,992 - \text{O} = 16.$$

Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs im Gusseisen und Stahl. A. Girard (Rev. anal. 1897, 485) bringt zunächst eine Zusammenstellung der bekannten gewichtsanalytischen, auf trocknem oder nassem Wege auszuführenden Methoden der Kohlenstoffbestimmung im Gusseisen und Stahl; er

erwähnt kurz die Abscheidung des Kohlenstoffs mittels Quecksilberchlorid und beschreibt sodann ausführlich das auf der Zersetzung des Metalls durch Kupferchlorid-Chlorammonium bez. Kupferchlorid-Chlorkalium beruhende Verfahren. Als recht vortheilhaft wird der Vorschlag Carnot's, als Absorptionsmittel für die Kohlensäure Barytwasser statt Kalilauge zu verwenden und den gebildeten kohlensauren Baryt als schwefelsauren Baryt zur Wägung zu bringen, hingestellt.

Handelt es sich um Analysen von Chrom-, Wolfram- oder Titaneisen, so gibt der Verfasser der Verbrennung des Kohlenstoffs mittels saurem Schwefelsäure-Kalis im Sauerstoffstrom den Vorzug, obschon dieser Weg Schwierigkeiten verursacht. An diese Stelle gehören ferner noch die Methoden, welche mit Hilfe der Einwirkung von Sauerstoff oder trocknem Chlor ausgeführt werden.

Wiederum sehr ausführlich wendet sich die Arbeit der Oxydation des Kohlenstoffs mittels Chromsäure und Schwefelsäure zu, einer Methode, welche schnell durchzuführen ist und sehr genaue Resultate liefert. Es ist empfehlenswerth, nach den Angaben von Corleiss (Z. 1894, 466) zu arbeiten und dem Gemisch aus Chromsäure und Schwefelsäure etwas Kupfersulfat zuzusetzen, welches einerseits zur Überführung der Kohlenwasserstoffe in Kohlensäure beiträgt und andererseits das Eisen oder den Stahl mit einer Schicht metallischen Kupfers bedeckt, wodurch eine zu heftige Zersetzung jener vermieden wird.

Zur volumetrischen Bestimmung der Kohlensäure wird ein Apparat von Rouff (Fig. 16) empfohlen. Den etwa 200 cc fassenden Zersetzungskolben A, in welchem die Umwandlung des Kohlenstoffs in Kohlensäure mittels Chrom-Schwefelsäure bewerkstelligt wird, verschliesst ein mit zwei Bohrungen versehener Stopfen, in dessen eine ein verschliessbarer Trichter passt und dessen andere eine Röhre trägt, welche sich in das Kühlrohr des Kühlers C fortsetzt und in die Capillare a endigt. Das zur Messung der Kohlensäure dienende Rohr D ist mit einem weiten Mantel umgeben, welcher mit Wasser angefüllt ist, und kann durch die Capillare b und die Dreieghähne e und f entweder mit A oder der atmosphärischen Luft in Verbindung gesetzt werden. Der letztere Fall tritt nur ein, wenn die Entwicklung des Gasgemisches in A zu gering ist; alsdann lässt man kohlensäurefreie Luft durch ein mit kaustischem Kali gefülltes U-Rohr in den Apparat treten. Ist sie zu stark, so muss die Absorption der Kohlensäure wiederholt werden.

und es wird Luft aus dem Apparat verdrängt. Das Messrohr *D* kann ferner durch Heben und Senken der Flasche *G* mit Quecksilber gefüllt oder entleert werden; es ist nicht zu vergessen, die Oberfläche des in *D* befindlichen Quecksilbers mit einer 1 cm hohen Wasserschicht zu versehen, um die zu messenden Gase sicher mit Wasserdampf zu sättigen. Das seitwärts angebrachte Rohr *H* steht mit *D* in Verbindung und erlaubt den Stand des Quecksilbers in *D* jederzeit zu erkennen. Mittels des Dreieghahnes *g* ist das Messrohr mit dem kleinen Wassermanometer *F* in Verbindung zu setzen und mittels des Dreieghahnes *f* kann das Gleiche mit dem Orsatapparate *E* geschehen, dessen Kalilauge bis zur Marke *R* steht.

Beim Beginn des Versuches ist der Hahn *g* geschlossen, während die Hähne *e* und *f* die Gase in das mit Quecksilber gefüllte Messrohr übertragen lassen, in welchem ein Druck herrschen soll, welcher nahezu dem äusseren Luftdruck gleichkommt. Nach beendeter Zersetzung, was in etwa 45 Minuten der Fall sein wird, lässt man während einiger Minuten erkalten, giesst darauf durch den Trichter *B* soviel Wasser in *A*, bis dieses beinahe den Hahn *e* erreicht hat, welcher geschlossen wird, und führt die zwischen *e* und *f* befindliche kleine Gasmenge in das Messrohr dadurch über, dass man einige cc kohlensäurefreier Luft in den Apparat saugt. Sodann bringt man die im Messrohr eingeschlossenen Gase zunächst annähernd mit Hilfe des Rohres *H* und schliesslich genau mittels des Manometers *F* unter den Druck der äusseren Atmosphäre, worauf das Volum in *D*, der Luftdruck und die Temperatur abgelesen werden. Jetzt schliesst man wiederum den Hahn *g*, öffnet die Verbindung nach dem Orsatapparat *E* hin und lässt das Gasgemisch zu wiederholten Malen jenen durchstreichen, was durch Heben und Senken der Flasche *G* zu erreichen ist. Endlich stellt man die Kalilauge auf ihren alten Stand *R* wieder ein, hebt die Verbindung zwischen Messrohr und Orsatapparat auf und misst das jetzt gebildete Gasvolum unter den oben erwähnten Vorsichtsmaassregeln.

Aus der Differenz beider Volumina berechnet sich nun das Volum der gebildeten Kohlensäure; da Druck, Temperatur und Spannung des Wasserdampfes, bei welchen der Versuch unternommen wurde, bekannt sind, ergibt sich das Volum der Kohlensäure bei 0° und 760 mm Druck nach der Gleichung:

$$V' = \frac{V \cdot (H-h)}{(1 + 0,003665 \cdot t) \cdot 760}$$

worin bedeutet: *V* das Volumen der absor-

birten Kohlensäure, *H* den Barometerstand, *h* Tension des Wasserdampfes ausgedrückt in mm der Quecksilbersäule, *t* die Temperatur. Aus dem gefundenen Volum berechnet sich leicht das Gewicht der Kohlensäure.

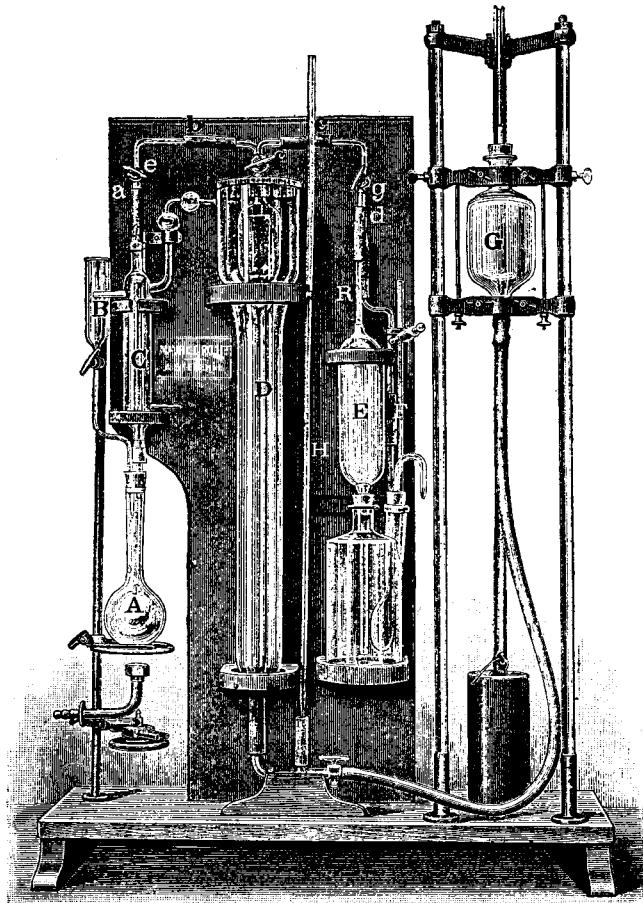


Fig. 16.

Mit Hilfe dieses Apparates erhält man genaue Resultate, was bei dem von Wiborg angegebenen nicht der Fall ist.

Verfasser schlägt schliesslich noch vor, die gebildete Kohlensäure in reiner Kalilauge aufzufangen und durch eine vor und nach der Absorption der Kohlensäure vorgenommene Titration dieselbe zu bestimmen.

Tl.

### Apparate.

**Vereinfachte Elementaranalyse.** M. Dennstedt (Ber. deutsch. 1897, 2861) macht im Anschluss an seinen Vortrag d. Z. 1897, 462 die Mittheilung, dass die Bestimmung der Halogene bei stickstoffhaltigen Substanzen stets zu hoch ausfällt, und zwar beruht der Fehler darauf, dass schwach erhitztes Silber das bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom mit Platinmohr gebildete Stick-

stoffdioxyd als salpetersaures oder salpetrigsaures Silber theilweise zurückhält. Während der Verbrennung dürfen die Silberschiffchen nicht bis zur Zersetzung dieser Salze erhitzt werden, weil das Halogensilber schmilzt und die Silberschiffchen beim Erkalten am Glasrohr anbacken.

Man vermeidet den Fehler jedoch in sehr einfacher Weise dadurch, dass man die Silberschiffchen, ehe man sie nach der Verbrennung in die Wägegläschen zurückbringt, vorsichtig mit der Pincette fasst und in der Bunsenflamme bis zum Schmelzen des Halogensilbers erhitzt; man beobachtet dabei stets die charakteristische gelblichgrüne Färbung der Bunsenflamme, wie sie durch die Oxyde des Stickstoffs hervorgerufen wird. Auch bei der Verbrennung nicht stickstoffhaltiger Substanzen, namentlich wenn Brom vorhanden ist, zeigen die Silberschiffchen manchmal eine grauschwarze Färbung und die Halogenbestimmung fällt dann auch meist um einige Zehntel zu hoch aus; auch hier kann durch kurzes Erhitzen in der Bunsenflamme der Fehler vermieden werden.

Man erhitze daher in allen Fällen die Silberschiffchen noch einmal in der geschilderten Weise nach der Verbrennung und controlliere nach der ersten Wägung, ob durch wiederholtes Erhitzen noch Gewichtsabnahme

eintritt; die Halogenbestimmungen fallen dann immer genügend genau aus.

**Bunsenbrenner.**  
Nach W. P. Evans (J. Chemical. 1897, 363) tritt das Gas aus dem ringförmigen Schlitz zwischen dem die Luft zuführenden Untertheil des Brenners und dem Brennerrohr (Fig. 17). Die Gaszufuhr wird durch Drehen des Rohres geregelt.

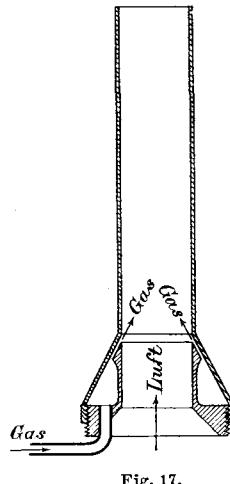


Fig. 17.

**Messpipette für Rübenuntersuchung.**  
F. Krüger (D. Zucker 1897, 2435) verwendet auf 1 Th. Rübenbrei 3 Th. Wasser. Die zum Messen des Wassers dienende Pipette hat oben und unten einen Dreieghahn (Fig. 18 und 19). Beide Hähne sind durch eine Verbindungsstange *g* von Draht derart gekuppelt, dass die Drehung des einen Hahnes auch die Drehung des anderen Hahnes mitbewirkt.

Angenommen, die Pipette fasst 78,5 cc (durch Abwägung oder Ausmessung ermittelt), so verwendet man dazu  $78,5 : 3 = 26,166$  g

Brei. Zu jeder Pipette gehört also ein bestimmtes Breigewicht. Der untere Hahn der Pipette ist durch Glasrohrleitung mit dem Gefäß *C* verbunden. In diesem Gefäß befindet sich das Wasser, welchem der nötige Bleiessig gleich zugesetzt ist, und zwar im Verhältniss 9 Th. Wasser auf 1 Th. Bleiessig. Der obere Hahn der Pipette ist mit einer Glasrohrleitung *B* verbunden, welche durch den Boden des Behälters *C* hindurchgeht und über das Niveau des Bleiwassers hinausragt. Die Ruhestellung des Apparates ist die in Fig. 18 angegebene.

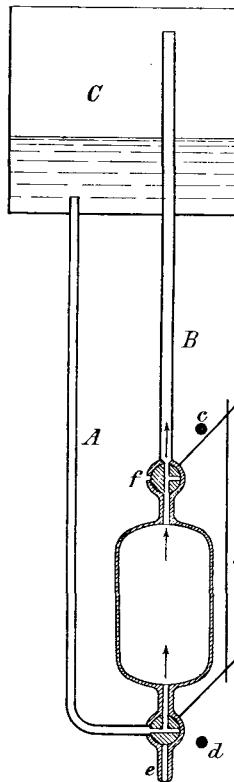


Fig. 18.

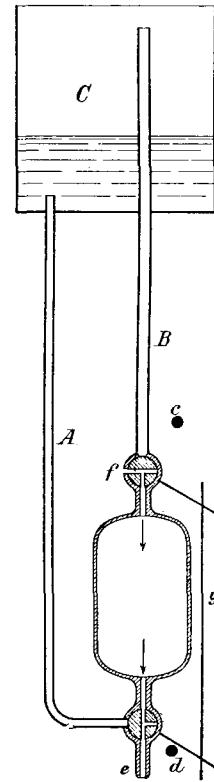


Fig. 19.

Der Hahnhebel ist nach oben gestellt, bis an die obere Hubbegrenzung *c*. Vom Behälter *C* ist nun Bleiwasser durch Rohr *A* und dem unteren Hahn in die Pipette getreten. Die darin vorhandene gewesene Luft ist durch den oberen Hahn und Rohr *B* abgeleitet. Die Pipette ist übervoll mit Bleiwasser gefüllt, da dies im Rohr *B* eben so hoch steht, als das Niveau im Behälter *B* ist.

Will man Bleiwasser entnehmen, so hat man nur nötig, den Hahnhebel nach unten zu ziehen (Fig. 19). Der obere Hahn ist nun nicht mehr mit Rohr *A* verbunden, sondern steht durch das Loch *f* mit der äusseren Luft in Verbindung, der untere Hahn stellt nun eine Verbindung der Pipette mit Ausflussstutzen *e* her, das Bleiwasser läuft also ab in einen untergestellten Cylinder von Blech,

in welchem sich der abgewogene Brei befindet. Nach dem Ablaufen bringt man den Apparat wieder in die Stellung Fig. 18 durch Hochziehen des Hahnhebels, worauf sich die Pipette ohne jede weitere Beaufsichtigung wieder füllt.

Spectrophotometer mit Lummer-Brodhun'schem Prismenpaar beschreibt H. Krüss (Z. Inst. 1898, \*12).

### Unorganische Stoffe.

Glaubersalzbildung im Karabugas-Busen. S. Kusnetzow (Z. Geol. 1898, 26) bespricht die Erforschung der Karabugas-Bucht durch eine russische Regierungscommission. Die Bucht hat 17 000 qkm Oberfläche und ist an tiefster Stelle nur 15 m tief. In Folge der sehr starken Verdunstung fliesst fortwährend Wasser durch die Meerenge, welche die Bucht mit dem Kaspischen Meere verbindet, zu. Das Wasser dieses Meeres enthält nach Lebedintzeff im Liter:

Na Cl	0,780 g
K Cl	0,044
Mg Cl <sub>2</sub>	0,054
Mg SO <sub>4</sub>	0,304
Ca SO <sub>4</sub>	0,084
Ca CO <sub>3</sub>	0,016

Durch die beständige Verdunstung wird die Bucht immer salzreicher: in der Mitte erreicht diese Concentration 22 bis 23° B., im Gegensatz zu 1,30° B. im Kaspischen Meere. Die Wirkung des verhältnismässig süßen Kaspischen Wassers wird nur in der Nähe der Meerenge und an den Ufern bemerkbar. Wenn man den Gehalt der Hauptbasen und der Säuren im Wasser des Kaspischen Meeres mit demjenigen des Schwarzen Meeres vergleicht, so findet man, dass in dem ersten das Übergewicht von Na Cl über Mg SO<sub>4</sub> viel geringer ist als in dem letzteren. Das Verhältniss der Mengen dieser beiden Salze ist im ersten Falle 2 : 1, im letzteren 11 : 1. Bei Mischungen, die derjenigen des Kaspischen Wassers ähnlich sind, wird bei einer Concentration von 22° B. der Gehalt an Kochsalz (12,8 Proc.) noch weit von der Sättigung sein; durch eine doppelte Zersetzung zwischen Na Cl und Mg SO<sub>4</sub> bildet sich Glaubersalz, dessen Gehalt bis 14 Proc. steigen kann. Da die Sättigung des Wassers mit diesem Salze, bei der Temperatur von 0°, bei 5 Proc. erfolgt, so wird sich der grösste Theil des Salzes ausscheiden und einen Niederschlag bilden. Die Untersuchung des Grundes der Bucht ergab, dass man in den Theilen mit niedriger Concentration (16 bis 17° B.) auf dem Grunde

nur einzelne Gypskristalle im Schlamme findet; weiter nach der Mitte liegt eine feste Kruste des Minerals, und endlich findet sich in den mittleren Theilen der Bucht ein Lager von reinem krystallirten Glaubersalz. Im Sommer beträgt bei der Wassertemperatur von 18 bis 19° die Mächtigkeit des Lagers etwa 0,3 m, im Winter aber ist diese Mächtigkeit bedeutender. Die Fläche mit einer Glaubersalzschicht von wenigstens 0,3 m wird auf etwa 3500 qkm mit einem Vorrathe von etwa 1000 Millionen Tonnen Glaubersalz geschätzt. Die geringe Tiefe der Bucht und die Sicherheit der Schiffahrt sichern eine vortheilhafte Gewinnung desselben. Die Grösse des Vorraths bedeutet eine Umwälzung in der Soda-fabrikation Russlands. Billige Brennmaterialien (Mazut von Baku) und billige Wasserwege (Kaspisches Meer und Wolga) ermöglichen die Soda-fabrikation unter sehr günstigen Verhältnissen.

Bestimmung der freien Schwefelsäure in Superphosphaten. Nach D. Crispo (Rev. anal. 1897, 482) kann das früher eingeschlagene Verfahren, die freien Säuren des Superphosphats mit Alkohol zu extrahiren, den nach dem Verdampfen desselben zurückbleibenden Rückstand in Salzsäure zu lösen und in dieser Lösung die Schwefelsäure mit Chlorbaryum zu bestimmen, je nach den vorliegenden Verhältnissen zu niedrigere oder zu hohe Resultate geben. Letztere findet man bei sehr wasserhaltigen Superphosphaten, da leicht Gyps in die alkoholische Lösung übergehen wird. Ferner gibt bei getrockneten Superphosphaten die Anwesenheit auch nur einer der drei Phosphorsäuren in dem alkoholischen Auszug (und sie können sich alle drei nebeneinander in ihm finden) Veranlassung zum gleichen Fehler, indem sie bei der späteren Fällung mit Chlorbaryum leicht mit niedergerissen werden können. Nach Crispo wird daher das Superphosphat mit starkem Alkohol extrahirt, die Lösung verdampft und der Rückstand wiederum mit absolutem Alkohol aufgenommen. Nach dem Verdampfen desselben wird der Rückstand in Salzsäure gelöst und die Lösung zum Sieden erhitzt, um die Meta- und Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure umzuwandeln. Nach der Entfernung der letzteren wird wie gewöhnlich die Schwefelsäure mit Chlorbaryum bestimmt. Die Methode, in dieser Weise ausgeführt, soll gute Resultate liefern, auch wenn die Menge der Phosphorsäure die der Schwefelsäure um das Hundertfache übertrifft.

### Nahrungs- und Genussmittel.

Die stickstoffreien Extractstoffe der Pflanzensubstanzen und besonders der Futtermittel. Versuche von B. Tollen (J. Landw. 1897, Sonderabdr.) ergaben, dass die „Weender-Methode“ der Untersuchung der Futtermittel nicht als sog. exacte Methode aufzufassen ist, denn die Stoffe, welche mittels dieser Methode abgeschieden werden, sind erstens keine chemisch definirten Stoffe bestimmter Zusammensetzung, sondern Gemenge der verschiedensten Art, zweitens aber erlauben die Operationen der „Weender-Methode“ nicht einmal die exacte Trennung der betreffenden Gemenge von einander.

Es sind die „stickstoffreien Extractstoffe“ ein complicirtes Gemenge von vielen verschiedenen Substanzen, in welchem die Kohlenhydrate meistens vorherrschen, und die Trennung der „stickstoffreien Extractstoffe“ von der ebenfalls gemengten „Rohfaser“ ist recht unvollständig.

Trotz aller dieser Mängel hat die Weender-Methode der Wissenschaft und der Praxis der Ernährung von Menschen und Thieren grosse Dienste geleistet, und man möge sie auch in Zukunft so lange anwenden, bis eine bessere Methode gefunden sein wird.

Zur Herstellung von Fischwurstconserven wird nach K. Schönau (D.R.P. No. 94 744) zerkleinertes Fischfleisch mit einer in der Kälte gelatinirenden Brühe gesättigt und in Wurstdärmen erst einer heissen und dann einer kalten Räucherung unterworfen. Die Brühe kann aus den Fischgräten, zweckmässig unter Zusatz von Gewürzen, gewonnen werden.

### Dünger, Abfall.

**Nitrosobakterien.** W. Rullmann (C. Bakt. 1897, \*228) fand in verschiedenen Bodenproben einen neuen Nitritbildner. Hartleb und Stutzer (das. S. 621) halten dieses Nitrosobakterium lediglich für ein besonderes Entwicklungsstadium ihres Salpeterpilzes. (Vgl. nächstes Heft.)

Das Verhalten der denitrificirenden Bakterien zu Kohlenstoffverbindungen prüfte H. Jensen (C. Bakt. 1897, 622); es besteht ein Zusammenhang zwischen der zerstörten Salpetermenge und den verbrauchten Kohlenstoffverbindungen.

**Denitrification.** Nach G. Ampola und E. Garino (C. Bakt. 1897, 309) hebt der Zusatz von Torf zu Dünger die Denitri-

fication nur so lange auf, als der Säuregrad, den der Dünger durch ihn annimmt, vorhanden bleibt.

Die Reduction von Nitraten durch Bakterien prüfte S. A. Sewerin (C. Bakt. 1897, 504 und 628). Er isolierte aus Pferdemist 9 Arten, welche Nitrat zu Nitrit reduciren, 2 Arten reduciren noch weiter. Die Ansäuerung des Düngers, um diese Bakterientätigkeit zu hindern, hält er für praktisch undurchführbar.

Reduction der Nitrat in der Ackererde. Nach P. Dehérain (C. r. 1897, 269) kommen die denitrirenden Mikroorganismen in der Ackererde nicht zur Wirkung. Ansäubern des Stalldüngers mit Schwefelsäure ist daher zwecklos, ja schädlich.

Conservirung von Stallmist. Versuche von B. E. Dietzel (Landw. Vers. 48, 163) ergaben, dass Durchlüftung schädlich wirkt.

Die bei der Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Stoffe eintretenden Umsetzungen untersuchten Th. Pfeiffer, E. Franke, C. Götze und H. Thurmann (Landw. Vers. 48, 189). Die Schlussergebnisse sind:

1. Die Verluste an Stickstoff und organischer Substanz erreichten keine bedeutende Höhe, sofern der atmosphärischen Luft der Zutritt zu den gährenden Massen nur in beschränktem Grade (wöchentlich zweimalige Durchlüftung) gestattet wurde.

2. Je mehr und je länger Luft durchgesaugt wurde, desto höher waren die Stickstoffverluste, die sich im ungünstigsten Falle auf 42,6 Proc. der ursprünglich vorhandenen Menge beliefen. Ein stetiges Absaugen der über den Düngermassen lagernden Luftsichten genügte ebenfalls bereits zur Herbeiführung namhafter Stickstoffverluste (27,6 Proc.)

3. Die Wirkung der Conservierungsmittel war im Allgemeinen eine widerspruchsvolle. Die bei Verwendung derselben unter kräftiger Durchlüftung erzielte Verminderung der Stickstoffverluste erreichte jedoch bei Weitem nicht den niedrigen Stand, wie sich solcher bei mässiger Durchlüftung ohne Anwendung von Conservierungsmitteln ergeben hat.

4. Diese drei Punkte liefern einen neuen Beweis für den schon vielfach aufgestellten Satz, dass die mechanische Pflege des Stallmistes eine weit grössere Bedeutung besitzt wie die Verwendung chemischer Conservierungsmittel. Letztere können mindestens gesagt erst voll zur Wirkung kommen, wenn erstere genügende Berücksichtigung gefunden hat.

5. Durch Anwendung einer Temperatur von 32 bis 34° haben die Stickstoffverluste im Vergleich mit Versuchen bei Zimmertemperatur keine sehr wesentliche Erhöhung erfahren.

6. Unter Umständen kann der Stickstoff so gut wie ausschliesslich in elementarer Form entweichen. Bei der Mehrzahl der Versuche ist dies der Fall gewesen, und zwar sind auf diesem Wege bis 42,6 Proc. des ursprünglich vorhandenen Gesamtstickstoffs verloren gegangen.

7. Die Verluste an Ammoniak waren da, wo sie überhaupt zur Beobachtung gelangten, selbst bei künstlicher Wärmezufuhr, bez. unter Zusatz von Ätzkalk, relativ gering.

8. Die Entbindung des elementaren Stickstoffs kann auf zwei Wegen erfolgen:

- a) durch Denitrification,
- b) durch Oxydation des gebildeten Ammoniaks.

Bei vorliegenden Conservirungsversuchen hat es sich aller Wahrscheinlichkeit nach lediglich um den zweiten Weg gehandelt.

9. Die Denitrification kann auch bei Luftzutritt erfolgen.

10. Durch kurze Einwirkung von 2 Proc. Ätzkalk auf frischen Pferdekoth wurde der denitrificirende Einfluss, welchen der letztere sonst auf eine Salpeterlösung ausübt, aufgehoben. Zusätze von 3 Proc. kohlensaurem Kalk bez. 0,5 Proc. Schwefelsäure blieben in dieser Richtung erfolglos. Bei Vegetationsversuchen hat die 24ständige Einwirkung von 3 Proc. Ätzkalk bez. 5 Proc. Lupitzer Mergel auf frischen Kuhkoth genügt, um die denitrificirenden Eigenschaften des letzteren zu beschränken.

11. Die Oxydation des Ammoniaks unter Freiwerden elementaren Stickstoffs erfolgt höchst wahrscheinlich unter der Mitwirkung von Mikroorganismen.

12. Die Oxydation des Ammoniaks wurde durch Zusatz einer zur vollständigen Bindung desselben genügenden Menge Superphosphat verhindert. Geringere Mengen Superphosphat haben unter den gewählten Versuchsbedingungen keine ihrem Ammoniakbindevermögen entsprechende Beschränkung der Verluste an elementarem Stickstoff erzielt. In der Praxis der Stallmistconservirung verlaufen fragliche Oxydationsvorgänge sicherlich bedeutend weniger energisch als bei vorliegenden Versuchen, so dass die vielfach beobachtete günstige Wirkung geringerer Mengen Superphosphat mit obigen Feststellungen nicht im Widerspruch zu stehen braucht.

13. Ein Zusatz von Ätzkalk bez. kohlensaurem Kalk zu gährenden Dungmassen hat bei Zimmertemperatur die Entbindung elementaren Stickstoffs fast völlig aufgehoben, wahrscheinlich durch Abtötung der betreffenden Mikroorganismen. Der hierdurch erzielte Vortheil überwog den durch vermehrte Ammoniakabgabe bedingten Nachtheil.

14. Die günstigen Resultate, welche bei der Anwendung verschiedener Kalkpräparate bezüglich Aufhebung der Denitrification sowohl, als auch der Oxydation des Ammoniaks erzielt wurden, geben zu folgenden Erwägungen Veranlassung.

a) Die Verwendung von Kalk bei Anlage von Salpeterplantagen wird bislang auf die hierdurch bedingte Beförderung der Nitrification zurückgeführt. Ist man nicht berechtigt, dem Kalk die oben erwähnte Rolle zuzuweisen?

b) Eine Durchschichtung des Stallmistes mit Ätzkalk bez. Mergel scheint zur Verhütung des Entweichens von elementarem Stickstoff beitragen

zu können, während man der stärkeren Verflüchtigung von Ammoniak vielleicht durch Bedecken des Düngers mit Erde entgegenzuarbeiten vermöchte.

15. Die ammoniakalische Gährung wurde durch Zusatz selbst grosser Mengen Ätzkalk bez. Superphosphat nicht vermindert, erfuhr vielmehr eine Steigerung; durch Beigabe von 1 Proc. Schwefelsäure wurde dieselbe nur wenig herabgedrückt.

**Versuche über den relativen Düngewerth und die Conservirung des Stallmiststickstoffs von J. Aeby, R. Dorsch, F. Matz und P. Wagner (Landw. Vers. 48, 247)** hatten folgende Hauptergebnisse:

1. Die Ausnutzung des Stallmiststickstoffs ist erheblich geringer als die des Ammoniak- und Salpeterstickstoffs, auch geringer als die des Stickstoffs in grüner Pflanzensubstanz.

2. Der im Thierkoth und in der Streu enthaltene Stickstoff wirkt sehr langsam; er geht zum weitaus grössten Theile in den aus der organischen Substanz entstehenden Humus über und wandelt sich äusserst langsam um in Ammoniak und Salpetersäure.

3. Der im Harn enthaltene Stickstoff geht sehr schnell, bei mittlerer Zimmerwärme schon in 48 Stunden, in Ammoniak über. Zusatz von Koth und Getreidestroh beschleunigen wesentlich die Ammoniakgährung.

4. Der im Harn enthaltene Stickstoff ist bezüglich seiner Schnellwirksamkeit und seiner Ausnutzungsfähigkeit gleich dem des Ammoniakstickstoffs zu setzen.

5. Düngt man mit reichlichen Mengen frischen Thierkotes und sät man unmittelbar nach der Düngung schnellwachsende Pflanzen ein, so kann infolge Kothdüngung eine Verminderung des Ertrages stattfinden.

6. Die nach Kothdüngung eintretende Ertragsverminderung beruht auf einer durch den Koth bewirkten Entbindung von Stickstoff, welche da zu beobachten ist, wo wirksamer Stickstoff (Bodenstickstoff, Harnstickstoff, Gründüngerstickstoff, Ammoniakstickstoff und Salpeterstickstoff) den Pflanzen zur Verfügung steht.

7. Die durch den Koth bewirkte Entbindung von Stickstoff ist auf salpeterzersetzende Bakterien zurückzuführen, welche im Thierkoth, besonders im Pferdekoth, in reichlicher Menge sich finden.

8. Salpeterzersetzende Wirkung ist nicht nur dem frischen Thierkoth, sondern auch dem Stallmist eigen.

9. Wenn etwa 100 g Pferdekoth mit 1 l Wasser und 3 g salpetersaurem Natron vermischt und einer mittleren Zimmerwärme ausgesetzt werden, so ist nach etwa 8 bis 14 Tagen sämmtlicher Salpeterstickstoff zu freiem Stickstoff entbunden.

10. Eine Stickstoffentbindung, wenngleich eine äusserst langsame, findet auch dann statt, wenn humushaltige Acker- oder Gartenerde auf Salpeterlösung wirkt.

11. Eine Stickstoffentbindung, wenngleich eine äusserst langsame, findet auch dann statt, wenn Getreidestroh auf Salpeterlösung wirkt.

12. Die salpeterzersetzende Kraft humus-

haltiger Erde und die salpeterzersetzende Kraft des Getreidestrohs wird in sehr rapider Weise gesteigert, wenn Erde und Stroh im Gemenge auf eine Salpeterlösung wirken.

13. Auch die salpeterzersetzende Kraft des Thierkothes wird durch Zusatz von Getreidestroh sehr bedeutend gesteigert.

14. Während auf je 100 Th. Koth- und Streustickstoff der Rechnung nach im Mittel nicht weniger als 100 Th. Harnstickstoff in den Stallmist gelangen, finden sich in dem in der Praxis gewonnenen Stallmist auf je 100 Th. Koth- und Streustickstoff in der Regel nicht mehr als 25 bis 35, oft nur 10 Th. dem Harn entstammenden Stickstoffs. Die Ursache hiervon ist in folgenden Momenten zu suchen:

a) Der Harn gelangt in vielen Wirthschaften nicht in ganzer Menge in den Mist, sondern fliesst zum Theil in die Jauchengrube.

b) Ein Theil des Harnstickstoffs geht durch Verflüchtigung von Ammoniak verloren.

c) Ein Theil des Harnstickstoffs geht durch Stickstoffentbindung, die durch Bakterien bewirkt wird, verloren.

15. Es ist Aufgabe der Stallmistconservirung, Mittel und Wege zu finden, durch welche entweder

a) die Ammoniakgährung im Mist, oder

b) die Ammoniakverdunstung aus Harn und Mist, oder

c) die Thätigkeit der stickstoffentbindenden Bakterien verhindert wird.

16. Die Ammoniakbildung im Gemenge von Koth und Streu ist eine so langsame, dass sie für die praktischen Zwecke der Stallmistconservirung nicht in Betracht kommt. Koth und Streu sind nur insofern in die Fragen der Stallmistconservirung hineinzuziehen, als sie auf die Zersetzungsprozesse des Harnstickstoffs und seiner Umsetzungssprodukte von Einfluss sind.

17. Lässt man ein Gemenge von Koth und Streu in etwa 80 bis 100 cm hoher Schicht lagern, so finden selbst während 12 monatlicher Lagerung nur geringe Veränderungen in dem Gemenge statt, sobald die Masse in festgetretener Form bez. unter möglichstem Luftabschluss lagert. Findet dagegen infolge von lockerer Lagerung oder infolge öfteren Umschaufelns der Masse Zutritt von atmosphärischer Luft statt, so treten Zersetzung- und Umsetzungsprozesse auf, bei welchen unter Entbindung von Wärme eine Humifizierung der Mistsubstanz eintritt, die bis zu einem Verlust von 50 Proc. der organischen Substanz führen kann. Die üblichen Conservirungsmittel (Gyps, Superphosphat, Superphosphatgyps, Kainit), auch der gebrannte Kalk, üben, wenn sie in üblicher Menge der Mistsubstanz beigemischt werden, keinen bemerkenswerthen Einfluss auf den Humifizierungsprozess aus.

18. Mit dem Humifizierungsprozess des Mistes vermindert sich im gleichen Schritt die salpeterzersetzende Kraft der Mistsubstanz, aber es gelingt nicht, dieselbe selbst durch weitestgehende Humifizierung vollständig zu zerstören. Ist es auch wahrscheinlich, dass die in der Praxis beobachtete bessere Wirkung eines gut verrotteten, dunkel gefärbten Mistes im Vergleich zu der Wirkung frischen Mistes wesentlich auf die beim Verwitte-

rungsprocess erfolgte Verminderung seiner salpeterzersetzenden Kraft zurückzuführen ist, so bietet eine künstlich herbeigeführte Beschleunigung der Humifizierung der Mistsubstanz doch keinen praktisch zu befolgenden Weg zur Conservirung des Stallmistes.

19. Zusätze der üblichen obengenannten Conservirungsmittel in üblichen Mengen haben auf die beim Humifizierungsprocess der Mistsubstanz erfolgende Abnahme der salpeterzersetzenden Kraft keinen bemerkenswerthen Einfluss.

Nur bei langer Lagerung und tiefgreifender Humifizierung des Mistes konnte constatirt werden, dass Gyps, Superphosphatgyps und Kainit conservirend auf die salpeterzersetzende Kraft der Mistsubstanz gewirkt hatten, während bei Zusatz von gebranntem Kalk eine Verminderung der salpeterzersetzenden Kraft eingetreten war.

20. Durch geeignete Behandlung der Mistsubstanz mit Schwefelkohlenstoff ist es möglich, die salpeterzersetzende Kraft derselben auf ein Minimum zu reduciren. Die erforderliche Menge des Schwefelkohlenstoffs und die erforderliche Dauer seiner Einwirkung aber lassen dies Mittel für die Praxis der Stallmisteconservirung als bedeutungslos erscheinen.

21. Freie Schwefelsäure einerseits und schwefelsaures Kupferoxyd andererseits sind Mittel, durch welche der Thätigkeit der Stallmistbakterien energisch entgegengewirkt werden kann, und es bleibt zu prüfen, ob diese Mittel in der Praxis der Stallmistconservirung erfolgreiche Verwendung finden können.

**Die Conservirung des Stalldüngers, sowie die hierbei stattfindenden Umsetzungen der verschiedenen Stickstoffformen untersuchten auch W. Schneidewind und W. Naumann (J. Landw., 65 189).** Sie gelangen zu folgenden Ergebnissen:

1. Die Frage: „Geht der Stickstoff vorzugsweise als Ammoniak- oder als elementarer Stickstoff verloren?“ beantworten wir dahin, dass höchstwahrscheinlich überall da in der Praxis, wo man für die Erhaltung des Stickstoffs nichts thut, die Verluste, welche durch Verdunsten von Ammoniak entstehen, grösser sind als die Verluste an elementarem Stickstoff, dass es aber auch Fälle in der Praxis gibt, wo die letzteren die ersteren überflügeln können. Dies wird besonders da der Fall sein, wo man sich durch eine bestimmte Behandlungsweise des Düngers das Ammoniak zunächst als solches erhält; dasselbe ist dann anderen Umsetzungen ausgesetzt, mit denen grosse Verluste an elementarem Stickstoff verbunden sein können. Nennenswerthe Verluste an elementarem Stickstoff treten erst da auf, wo Salpeterbildung stattgefunden hat, also beim längern Lagern des Mistes auf der Düngerstätte und dem Ackerboden.

2. Die Verflüchtigung von Ammoniak und die Verluste an elementarem Stickstoff finden nebeneinander statt, wenn Ammoniak und Salpeterstickstoff nebeneinander vorhanden sind; der eine Process verläuft langsamer oder schneller als der andere, je nachdem für ihn die Bedingungen günstig

stigere oder ungünstigere sind. Die Ammoniakverluste sind bekanntlich am grössten beim lockern und trocknen Dünger, die Salpeterverluste werden umgekehrt durch Wasserzufuhr gesteigert, sodass feuchter Dünger stets mehr Salpeter zersetzt als trockner. Es kann somit der im Düngerhaufen gebildete Salpeter infolge eines Regens schnell zerstetzt werden, ebenso müssen die Salpeterverluste, welche durch Stroh und gewisse Stalldüngerarten im Ackerboden herbeigeführt werden können, in nassen, bündigen Bodenarten grösser sein als in durchlüfteten, vorausgesetzt, dass die Bodenbakterien diesen Einfluss der Feuchtigkeit nicht in den Hintergrund treten lassen. Eine richtige Bearbeitung des Ackerbodens ist also nicht allein für die Salpeterbildung wichtig, sie schützt den Salpeter auch vor der Zersetzung.

3. Beim längeren Lagern des Düngers geht die Wirkung der salpeterzerstörenden Bakterien zurück, sodass ältere Dünger weniger Salpeter zersetzen als frische. Die Bakterien können aber wieder zur Wirksamkeit kommen, wenn günstigere Bedingungen für ihre Entwicklung geschaffen werden (Wasserzusatz).

4. Mit Steigerung der Stallmistgaben wird auch die Salpetergährung gesteigert, sodass z. B. die doppelte Menge Dünger auch die doppelte Menge Salpeter zu zersetzen vermag als die einfache. Bei Vegetationsversuchen, die man in der Regel nach dem Stickstoffgehalt der Dünger ansetzt, muss daher hinsichtlich der Salpeterzersetzung erscheinungen auch die Massenwirkung berücksichtigt werden.

5. Aus den Vegetationsversuchen geht hervor, dass durch die salpeterzersetzenden Bakterien, wenn dieselben durch die Bodenbakterien nicht vernichtet werden, ein Theil des Salpeters dadurch unwirksam wird, dass elementarer Stickstoff entweicht, ein anderer Theil dadurch, dass Eiweissstickstoff gebildet wird.

6. Hinsichtlich der Conservirungsfrage betonen auch die Verff. in erster Linie die Wichtigkeit der mechanischen Pflege; es können durch Feuchthalten und Festtreten des Düngers die Verluste mehr eingeschränkt werden als durch unvollkommene Conservirung mit chemischen Mitteln. Der Dünger eines Tiefstalls steht in dieser Beziehung obenan, da derselbe nicht den Verlusten ausgesetzt ist, welche der Hofdünger beim Ausmisten erleidet.

7. Alle Conservirungsmittel wirken nur dann vollständig, wenn sie in grösseren Mengen angewendet werden. Die Wirkung aller antiseptischen Mittel wird durch Stroheinstreu bedeutend abgeschwächt, sodass auch von diesen grössere Mengen zur vollständigen Conservirung nötig sind.

8. Die Schwefelsäure conservirt vollständig, wenn sie eine dauernd saure Reaction hervorruft. Geringe Zusätze zu stark alkalischem Mist können die Verluste erhöhen. Bei dauernd saurer Reaction bleibt der Stickstoff, welcher in schnell wirksamer Form vorhanden ist, als solcher erhalten. Ein grösserer Zusatz von Schwefelsäure (0,5 bis 1 Proc. mehr, als zur Neutralisation nötig ist) conservirt nicht nur diesen Stickstoff, er vermag sogar einen grossen Theil des Eiweissstickstoffs in Ammoniak umzuwandeln, sodass hierdurch der Dünger quali-

tativ verbessert wird. Zur Conservirung eines ganz frischen Düngers sind, wie bekannt, viel geringere Schwefelsäremengen nötig als beim ältern; trotzdem wird man beim Einstreu von Stroh mit weniger als 1 Proc., auch wenn die Schwefelsäure im Stall zugesetzt wird, im Allgemeinen eine vollständige Conservirung nicht erzielen. Der Praxis können wir die Schwefelsäure und somit auch alle Präparate, welche freie Schwefelsäure enthalten, nicht eher empfehlen, bis hinreichende Versuche vorliegen, welche beweisen, dass der Gesundheitszustand der Thiere durch sie nicht gefährdet wird.

9. Dem Ätzkalk ist eine conservirende Wirkung nicht abzusprechen. Dieselbe besteht darin, dass er die auftretenden Gährungen hemmt und dass er gebildetes Ammoniak theilweise vor Verflüchtigung dadurch schützt, dass er indirect dasselbe in Salpeter und Eiweiss umsetzt. Durch die Eiweissvermehrung wird der Dünger qualitativ wesentlich verschlechtert, wenn der aus dem Ammoniak gebildete Eiweissstickstoff nicht einen höhern Wirkungswert hat als der der unverdauten Excremente.

10. Kohlensaurer Kalk und kohlensaures Natron, von welchen für die Praxis wohl nur der erstere in Betracht kommen wird, hatten eine recht gute Wirkung geäussert. Beide hatten eine starke Salpeterbildung hervorgerufen, ohne dass ein erheblicher Verlust an schnell wirksamem Stickstoff stattgefunden hatte. Vielleicht wirkt der kohlensaure Kalk noch besser in Form von Mergel und in Verbindung mit Torf.

11. Princip der Conservirung muss sein, entweder die Amid- und Ammoniakverbindungen als solche zu conserviren, oder, bei Anwendung von Conservirungsmitteln, welche eine Salpeterbildung hervorrufen, die Verhältnisse so zu wählen, dass die Entwicklung der salpeterzersetzenden Bakterien dauernd verhindert wird.

12. Da conservirter Dünger nicht immer seiner chemischen Zusammensetzung entsprechend wirkt, so muss sich an einen Conservirungsversuch ein Vegetationsversuch anschliessen.

### Patentanmeldungen.

#### Klasse:

(R. A. 23. December 1897.)

75. F. 9528. Darstellung von Ammoniumnitrat. — Th. Fairley, Leeds, Engl. 4. 12. 96.

(R. A. 27. December 1897.)

8. F. 10 142. Herstellung echter Azofarben auf der Faser aus Naphthol und basischen Farbstoffen unter Fixirung durch Gerbstoff und Metall, besonders Antimon-Beizen. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 28. 8. 97.

- L. 11 465. Verfahren, gelbe bis braune Micadofarbstoffe zu erzeugen. — A. Liebmann, Mühlhausen i. E. 15. 7. 97.

12. C. 7062. Darstellung von Hydroxylaminderivaten des Phorons. — Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin N. 21. 11. 96.

40. S. 10 205. Elektrischer Ofen. — Siemens & Halske, Actiengesellschaft, Berlin SW. 20. 3. 97.

(R. A. 30. December 1897.)

12. K. 14 854. Regenerierung von Bleoxyd. — G. Kassner, Münster i. W. 18. 12. 96.

(R. A. 3. Januar 1898.)

22. B. 21 488. Herstellung von Berlinerblau durch Elektolyse. — H. Brandenburg, Kempen. 8. 10. 97.

# Verein deutscher Chemiker.

## Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

### Württembergischer Bezirksverein.

In der Sitzung am 10. December 1897 wurde folgender Vorstand für das Jahr 1898 gewählt:

Vorsitzender: Dr. **Philip**.

Stellvertreter dess.: Dr. **Odernheimer**.

Schriftführer: Dr. **Bopp**.

Stellvertreter dess.: Dr. **H. Kauffmann**.

Kassenwart: **G. Froemsdorff**.

Abgeordneter zum Vorstandsrath: Dr. **Philip**.

Stellvertreter dess.: Dr. **Bujard**.

## Zum Mitgliederverzeichniss.

Als Mitglieder des Vereins deutscher Chemiker werden vorgeschlagen:

**Otto Badisch**, Hütteningenieur, Gleiwitz (durch Edm. Jensch). O.-S.

Professor Dr. **H. Beckurts**, Technische Hochschule, Braunschweig (durch Ferd. Fischer).

Dr. **Paul Bennewitz**, Chemiker, Charlottenburg, Stuttgarterplatz 11 (durch Dr. Heffter). B.

C. **Bloch**, Dipl. Ingenieur und Patentanwalt, Berlin SW., Leipzigerstr. 56 I (durch Dr. Heffter). B.

Dr. **Rich. Falck**, Chem. Fabrik v. Engelcke & Krause, Trotha b. Halle a. S. (durch Fr. Lüty). S.-A.  
**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cö.**, Elberfeld (durch Dr. Duisberg).

Ernst **Glanz**, Chemiker, Redacteur d. Neuen Zeitschr. f. Rübenzucker-Industrie, Berlin W., Buchenstr. 6 (durch Dr. Heffter). B.

Dr. **T. Günther**, Vorstand des chem. Untersuchungsamtes für die Provinz Oberhessen, Giessen (durch Ferd. Fischer).

Friedrich **Guttmann**, Absolvent Chemiker, Betriebsleiter der Paraffin- und Ceresinabtheilung der Pardubitzer Mineralölraffinerie, Pardubitz (durch J. Hirsch).

Georg **Hanekop**, Chemiker und Fabrikleiter, Neheim a. Ruhr (durch Dr. Ackermann). R.-W.

Oskar **Heller**, Chemiker, Fabrikleiter und Redacteur, Sekretär des Verbandes der Seifenfabrikanten, E. G., Berlin N., Gartenstr. 175 (durch Dr. Heffter). B.

Dr. **Hippmeier**, Chemiker, Trotha b. Halle a. S., Brachwitzerstr. 9 (durch Fr. Lüty). S.-A.

Dr. **L. Kahl**, Chemiker der Chem. Fabrik Rud. Rütgers, Schwientochlowitz, O.-Schl. (durch Edm. Jensch). O.-S.

Dr. **Herm. Koch**, Chemiker, Hannover, Alte Celler Heerstr. 50 (durch Dr. Voltmer). H.

Dr. **Pedro Fernandez-Krug**, Mitinhaber des chem. Laboratoriums von Dr. P. F.-K. und Dr. W. Hampe, Berlin, Zimmerstr. 97; Privatwohnung: Gr.-Lichterfelde, Marienplatz 8 (durch Dr. Heffter). B.

Dr. **Emil Lövinsohn**, Fabrikbesitzer, Charlottenburg, Hardenbergstr. 15 (durch Dr. Heffter). B.

Dr. **Lublin**, Chemiker, Berlin S., Planufer 92 e (durch A. Büttner). B.

Julius **Pintsch**, Fürstenwalde a. d. Spree (durch Dr. Heffter). B.

P. **Schumann**, Chemiker d. Fabrik v. Engelcke & Krause, Trotha b. Halle a. S. (durch Fr. Lüty). S.-A.

Dr. **Rudolf Woy**, Inhaber des öffentlichen chem. Laboratoriums von Dr. Seyda & Dr. Woy, Breslau, Paradiesstr. 1 (durch Dr. Seyda).

*Gesamtzahl der Mitglieder 1450.*

## Der Vorstand.

Die Herren Mitglieder werden gebeten, ihren **Jahresbeitrag** für 1898 (20 M., oder halbjährlich 10 M.) baldigst an die

**Verlagsbuchhandlung von Julius Springer, Berlin N., Monbijouplatz 3**  
einzusenden, mit der ausdrücklichen Bemerkung: „**Jahresbeitrag V. d. Ch. für 1898**“. Die **Mitgliedskarte** erfolgt als Quittung.