

trumbicarbonat, das vorher in der Flüssigkeit suspendirt war, war durch das Ammoniumchlorid wieder in Salz zurückverwandelt worden. Die Temperatur in dem Raume betrug ungefähr 21° . Der obenerwähnte einfache Versuch illustriert schlagend die Thatsache, dass, wenn der Überschuss von Ammoniumcarbonat entfernt wird, das Natriumbicarbonat durch das Ammoniumchlorid angegriffen wird, da es dann ungeschützt ist, und gewöhnliches Salz und Ammoniumcarbonat gebildet wird. In dem Experiment wurde letzteres durch den Luftstrom weggeschafft und in der resultirenden Flüssigkeit haben wir wieder die ursprüngliche Soole. Nun wird ebenso ein Ofengasstrom das Ammoniumcarbonat von einer Probe Thurmflüssigkeit wegnehmen, aber es braucht längere Zeit, als wenn ein Luftstrom angewendet wird. Das Ammoniak, welches in der Waschthurmflüssigkeit gefunden wird, ist dort hingeführt worden durch die von dem Thurm unabsoorbirten Gase. Nachdem ein Thurm 10 Tage gearbeitet hat, beschlagen sich die Kühlrohre mit einer Schicht von Natriumbicarbonat, und die Platten werden zeitweilig durch Anhäufung von Bicarbonat verstopft, welches sich an den Zähnen der durchbrochenen Platte ablagert. Um den Thurm zu putzen, wird er ausgeleert, indem sein Inhalt in einen andern Thurm übergeblasen wird, der rein gehalten in Bereitschaft steht. Der geleerte Thurm wird dann mit Wasser gefüllt und so lange Dampf durchgeblasen, bis er frei von Ammoniak ist. Der vom Thurm kommende Dampf wird, um das Ammoniak zu retten, condensirt und das Condensat wird mit andern gleichen Flüssigkeiten in einen eigenen Destillationsapparat gebracht. Die Flüssigkeit in dem nun gereinigten Thurm hat die Schicht Bicarbonat gelöst und dieses ist durch die Hitze in Na_2CO_3 übergegangen; auch NaCl findet sich in Lösung, von dem ein Theil durch die Einwirkung des Ammoniumchlorids auf die Soda entstanden ist, und ein anderer Theil ist Salz, welches nicht in Bicarbonat umgewandelt worden war. Diese Flüssigkeiten, genannt „tower washings“, enthalten gewöhnlich ungefähr

120 g Na_2CO_3 im Liter
 30 g NaCl - -

Dieser Verlust an Soda wurde vermieden durch Sättigen der Kufenflüssigkeit in dem zu reinigenden Thurm mit Kohlensäure; das Gas, welches durch die Flüssigkeit aufsteigt, röhrt dieselbe gut auf und die Hitze, die sich durch die Absorption der Kohlensäure von der ammoniakalischen Soole entwickelt, bewirkt die Lösung der Schichte Natrium-

bicarbonat. Diese Soda wird natürlich als Bicarbonat wieder erhalten, wenn die Flüssigkeit in dem Fällungstherme behandelt wird.

[Fortsetzung folgt.]

Elektrochemie

Elektrolytische Herstellung von Stickstoffverbindungen aus atmosphärischem Stickstoff. Nach R. Nithack (D.R.P. No. 95 532) wird Wasser unter hohem Druck mit Stickstoff gesättigt, der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt und der durch elektrolytische Wirkung gebundene Stickstoff durch fortgesetzte Zuleitung von Stickstoff bei gleichbleibendem Hochdruck ergänzt; hierdurch soll Vollständigkeit der Reaction und schnelle Bildung von Ammoniaklösung technisch brauchbaren Concentrationsgrades erreicht werden. Gleichzeitig ist die durch Einwirkung elektrolytischen Sauerstoffs auf Ammoniak am positiven Pole sich vollziehende Reaction (unter Bildung besonders von Ammoniumnitrat) durch Zuführung von der Sauerstoffentwickelung entsprechenden Ammoniakmengen von aussen her zur Herstellung von Stickstoffoxydationsproducten zu verwerthen.

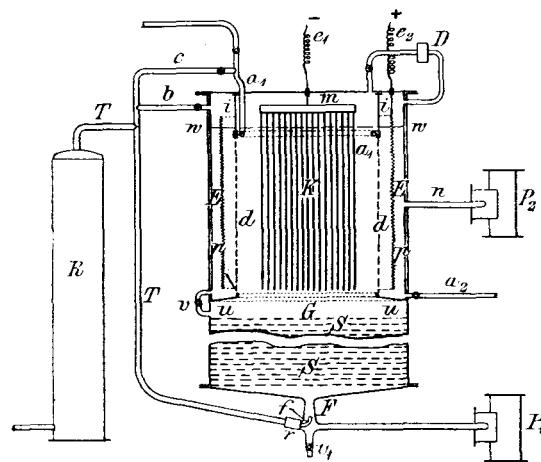


Fig. 2

Zur Ausführung des Verfahrens dient das cylindrische Gefäß G (Fig. 21), welches im unteren Theile mit zur Vertheilung von Gas in Flüssigkeit geeigneten Körpern, z. B. mit horizontal eingelegten Sieben S von der Grösse und Form des Gefäßquerschnittes, ausgesetzt ist und im oberen Theile den aus nicht leitendem Material bestehenden Einsatz E mit der elektrischen Apparatur enthält. Letztere besteht aus dem durch Metallfassung m elektrisch leitend verbundenen System von Kohlenstäben K als Wasser-

stoffpol und aus einem Platinkörper, z. B. Cylinder p aus Platindrahtgewebe, als Sauerstoffpol, welcher durch das poröse, auf dem ringförmigen Boden u des Einsatzes E dicht aufstehende cylindrische Diaphragma d von den Kohlenstäben, dem Wasserstoffpole, getrennt ist.

Zur Vermeidung der Mischung von nebenbei entstehendem Wasserstoff und Sauerstoff wird das Diaphragma d dicht unter dem Flüssigkeitsspiegel mit einem bis oben an den Deckel des Gefäßes G reichenden und hier dicht anschliessenden Aufsatz i aus nicht porösem Material, z. B. Porzellan, verbunden, welcher so die Atmosphäre über der Flüssigkeit in zwei gesonderte concentrische Kammern theilt. Überdruck in einer der Kammern wird durch den mit beiden verbundenen Druckausgleicher D angezeigt und ausgeglichen.

Durch das mit Ableitung nach aussen und mit an der oberen Seite gleichmässig vertheilten Löchern versehene ringförmige Rohr a_1 , welches auf der Wasserstoffpolseite, nahe am Diaphragma d und mit diesem concentrisch, wenig in die Flüssigkeit taucht, wird die entstandene Ammoniakflüssigkeit abgelassen, während die am Wasserstoffpol gebildeten flüssigen Producte durch ein am tiefsten Punkte der Wasserstoffpolzelle in diese einmündendes Rohr a_2 abgeführt werden. Durch das Verbindungsrohrstück c wird im Bedarfsfalle Stickstoffeinlass und Rücklass, durch b Drucksteigerung der Atmosphäre über der Wasserstoffpolzelle, durch V Communication der Wasserstoffpolzelle mit G bez. der Wasserstoffpolzelle vermittelt. Zwei (in der Zeichnung nicht vorgesehene) an das Waschgefäß R sich anschliessende auszuwechselnde Luftdruckpumpen, Nieder- und Hochdruckpumpe, liefern den Stickstoff unter schwachem oder hohem Druck.

Nach Auffüllen des Gefäßes G mit Wasser wird zunächst mittels Niederdruckpumpe schwach gepresster, im Waschgefäß R von Sauerstoff und Kohlensäure befreiter Stickstoff durch $g\,r\,f$ oder $g\,c\,a_1$ nach G geleitet und das hierdurch verdrängte Wasser durch Stutzen F aus Ventil V_1 so lange abgelassen, bis der Wasserstand auf die Höhe der Siebschicht S herabgesunken ist. Sodann wird V_1 , b und c geschlossen, sowie die Niederdruckpumpe ausgeschaltet und abwechselnd oder gleichzeitig einerseits Stickstoff mittels Hochdruckpumpe unter 50 bis 100 At. Druck durch $R\,g\,r$ (Rückschlagventil) und Krümmer f , andererseits Wasser mittels Pumpe P_1 im Verhältnisse der Absorption nach G gepresst. Sobald die Flüssigkeit bis zur Wasserlinie W , erforderlichen Falles unter Auslassen

überstehenden Gases durch a_1 ins Freie oder durch $a_1\,c$ und $b\,g$ nach R zurück, wieder aufgestiegen ist, werden die Poldrähte e_1 und e_2 mit der Stromquelle in Verbindung gesetzt. Durch die Einwirkung des elektrolytisch nascirenden Wasserstoffes auf den gelösten Stickstoff bildet sich bei K Ammoniak bez. Ammoniakflüssigkeit, die durch a_1 nach aussen abgeführt wird. Bei p entsteht zunächst nur Sauerstoff, welcher bei durch D angezeigtem Überdruck der Sauerstoffatmosphäre nach aussen abgelassen wird. Später wird sich der Vorgang am Wasserstoffpole in der Weise ändern, dass durch das Diaphragma d diffundirte Ammoniakflüssigkeit unter Einwirkung des elektrolytisch nascirenden Sauerstoffes zu Ammoniumnitrat oxydiert wird; indess dürfte die zugeführte Ammoniakmenge zur Bindung des Sauerstoffes nicht genügen und die Zuführung weiterer Mengen, am besten concentrirtester, Ammoniakflüssigkeit zum Wasserstoffpole zweckmässig sein. Zu diesem Ende wird in etwa halber Höhe des Wasserstandes in der Wasserstoffpolzelle diese durch Rohr n mit einem Behälter bez. einer Druckpumpe P_2 für concentrirte Ammoniakflüssigkeit in Verbindung gehalten, welche Vorrichtungen wiederum aus dem durch die Ammoniakerzeugung des Apparates ergänzten Vorrathe an Ammoniak zu versorgen sind.

Gewinnung von Zink und Alkalien oder von Zink, Alkali und Chlor. Nach O. Frank (D.R.P. No. 95 720) lassen sich bei der elektrolytischen Abscheidung von Zink aus alkalischen Lösungen gleichzeitig und in den gleichen Bädern schwefelsaure Alkalien zum Zweck der Gewinnung von Kali- oder Natronlauge durch den Strom zerlegen. Versucht man die gleichzeitige Elektrolyse von alkalischer Zinklösung und schwefelsaurem Natron in der Weise vorzunehmen, dass man die erstere in den Kathodenraum, das letztere in den Anodenraum eines durch ein Diaphragma in zwei Räume getheilten Zersetzungsgefäßes bringt, so findet eine Vermehrung der Natronlauge in dem Kathodenraum nicht statt, und in dem Anodenraum tritt fast gar keine freie Säure auf, d. h. das schwefelsaure Natron bleibt scheinbar unzerlegt. Wie bekannt, lässt sich bei der Elektrolyse von Salzen der Alkalimetalle in Bädern mit Diaphragmen der Gehalt des Kathodenraumes an freiem Alkali — falls derselbe von vornherein mit einer verdünnten alkalischen Lösung beschickt war — nur bis zu einer gewissen Grenze treiben, nämlich höchstens auf 10 bis 12 Proc.. Bei gleichbleibender

Stromstärke ist die Zunahme eine stetig geringer werdende, bis sie endlich ganz aufhört. Dagegen treten auch im Anodenraum von vornherein geringe Mengen von freiem Alkali auf, deren Zunahme immer stärker wird, bis endlich beim Constantbleiben des Alkaligehaltes im Kathodenraum nur noch im Anodenraum weiteres Alkali gebildet wird. Das letztere bleibt natürlich dort nicht als solches bestehen, sondern geht mit den an der Anode abgeschiedenen Zersetzungsp producten chemische Reactionen ein. Elektrolysiert man also unter den angegebenen Bedingungen eine alkalische Zinklösung neben schwefelsaurem Natron, so wird, da man, um einigermaassen erhebliche Zinkmengen in Lösung zu bringen, eine Natronlauge von mindestens 18 bis 20 Proc. anwenden muss, eine Zunahme des Natrongehaltes derselben in dem Kathodenraum nicht mehr eintreten, sondern nur in dem Anodenraum Neubildung von Natron stattfinden. Dasselbe vereinigt sich mit der an der Anode abgeschiedenen Schwefelsäure wieder zu schwefelsaurem Natron, so dass die Lösung im Anodenraum fast keine Veränderung erleidet.

Wenn man dagegen durch Verwendung zweier Diaphragmen zwischen Anoden- und Kathodenraum noch einen dritten mittleren Raum einschaltet, den man wie den Anodenraum mit schwefelsaurem Natron beschickt, so wird im Kathodenraum aus der alkalischen Zinklösung Zink abgeschieden, während ihr Gehalt an Natron nahezu constant bleibt. Diese Lösung wird in demselben Verhältniss, wie sie an Zink verarmt, wieder mit solchem angereichert, und zwar durch Erwärmen (event. unter Druck) mit Zinkoxyd, Zinkhydroxyd oder auch metallischem Zink.

Während nun bei einem Zersetzungsgefäss mit nur einem Diaphragma sich im Anodenraum freies Alkali bilden würde, findet bei dem Apparat mit drei Räumen diese Bildung im mittleren Raum statt. Die hier entstehende Natronlauge ist von der Anodenflüssigkeit durch ein Diaphragma geschieden, kann sich also nicht mit der dort gebildeten freien Schwefelsäure verbinden. Die letztere wird, indem man die Anodenlauge regelmässig circuliren lässt, mit Kalk u. dgl. abgestumpft. Ein Übertritt aus dem Kathodenraum in den mittleren Raum findet nur in ganz unerheblichem Maasse statt, denn die Verbindung $ZnO \cdot Na_2O$, in welcher Form das Zink in der alkalischen Lösung enthalten ist, nimmt als sehr schlechter Elektricitätsleiter nur in geringem Maasse an der Stromleitung Theil, die in der Hauptsache durch die überflüssige Natronlauge vermittelt wird.

Die im mittleren Raum gebildete Natronlauge wird regelmässig aus demselben entfernt und kann durch Eindampfen von dem schwefelsauren Natron getrennt werden, welches sich dabei als festes Salz von dem leicht löslichen Natron scheidet.

Der Gehalt, bis zu dem man die Natronlauge im mittleren Raum am zweckmässigsten zunehmen lässt, beträgt allerdings nicht mehr als 4 bis 5 Proc., da bei höherem Gehalt die Ausbeute immer schlechter wird. Gibt man aber von vornherein in den mittleren Raum eine nahezu gesättigte Lösung von schwefelsaurem Natron bei 35 bis 40°, so scheidet dieselbe später, wenn man sie ausserhalb des Bades erkalten lässt, so viel Glaubersalz mit 10 Mol. Wasser aus, dass der Gehalt der übrigbleibenden Flüssigkeit ungefähr auf das Doppelte steigt. Es gelingt somit auf diesem Wege leicht, Laugen mit 8 Proc. Natron und mehr herzustellen, die dann in der gewöhnlichen Weise eingedampft werden.

Brennstoffe, Feuerungen.

Kritik des Dousson'schen Verfahrens zur Erzeugung fester, zur Kerzenfabrikation tauglicher Fette aus Mineralien von J. A. Akunjanz. (Journal der Bakuer Abtheilung der K. Russ. technischen Gesellschaft 1897, 104.) Nach dem Dousson'schen Verfahren soll aus Mineralölen auf folgende Weise ein zur Kerzenfabrikation taugliches festes Fett gewonnen werden: 100 k gewöhnlichen Petroleums sind mit 1 k Talg auf 150° zu erwärmen, worauf der heissen Masse 4 k 2 proc. Ätznatronlösung zugesetzt werden. Es bildet sich nunmehr eine weisse feste Substanz, die bei 200° schmilzt. Aus dieser werden mittels Dampf die leichteren Theile abdestillirt und der Rückstand direct zum Kerzengießen verwendet. J. A. Akunjanz unterzog sich der Mühe, diese Methode praktisch zu prüfen und kam zu folgenden Resultaten: Das aus der Behandlung des Petroleums mit Fett und Ätznatron resultirende Product repräsentirt sich zunächst nicht als feste, weisse Masse, sondern als gallertartiges, braunes Residuum, dessen Menge nur 22 Proc. des aufgewandten Petroleums betrug. Von diesem wurde durch Destillation mittels Dampf der bei weitem grösste Anteil abgetrieben, so dass schliesslich nur 8 Proc., bezogen auf die verwandte Petroleumsmenge als vasilinartiges, für Kerzenfabrikation untaugliches Product übrig blieben. Nachdem Akunjanz durch diesen Versuch erwiesen hatte, dass das von Dousson empfohlene Verfahren der

Kerzenfabrikation aus Petroleum unmöglich sei, verweist er zum Schlusse noch auf die Thatsache, dass selbst, wenn ein für den gegebenen Zweck genügend festes Product resultiren würde, dasselbe an und für sich, zu Kerzen gegossen, wegen seines hohen Gehalts an anorganischen Stoffen nicht brennen würde.

Untersuchung einer Rohnaphta aus der Umgegend von Kuba von J. A. Akunjanz. (Journal der Bakuer Abth. der K. R. techn. Gesellschaft 1897, 155.) J. A. Akunjanz beschreibt eine Rohnaphta aus der Umgebung von Kuba, die in ihren Eigenschaften von den bisher bekannten kaukasischen Erdölen völlig abweicht. Zunächst weist dieselbe starken Dichroismus auf und ist bei durchscheinendem Lichte von blutrother, bei auffallendem von hellbrauner Farbe.

Das betreffende Rohöl hat bei 15° ein specifisches Gewicht von 0,81465, eine Viscosität von 1,17 bei 50° im Lamanski-Nobelschen Apparate und ist von angenehmem Geruch. 338 Gramm dieser Naphta ergaben, der fractionirten Destillation unterzogen:

Siede- grenzen	Procentuale Quantum an Destillat	Specif. Gewicht	Entflammungs- punkt
150°	4,28	—	—
150 bis 270°	49,26	0,7797	23°
270 - 300°	13,63	0,8197	102°
Rückstand	32,49	0,9790	135°
Verlust	0,34	—	—

Vor allem fällt in vorstehender Tabelle der ungewöhnlich hohe Entflammungspunkt der Destillate im Verhältniss zu deren niedrigem specifischen Gewichte ins Auge. Der Rückstand repräsentirte bei gewöhnlicher Temperatur eine ziemlich consistente Masse, deren Viscosität bei 50° mit 1,48 ermittelt wurde. Dabei enthielt dieselbe nur 3,61 Proc. Paraffin.

Alle diese Eigenthümlichkeiten treten am besten zu Tage, wenn man die Resultate vorstehender Untersuchungen mit denen der Rohöle von Balachani und Bibi Eybat vergleicht. Für diese ergibt sich folgende Zusammenstellung:

Siede- grenzen	Procentuale Quantum an Destillat	Specifisches Gewicht	Entflammungs- punkt
<i>1. Naphta von Balachani.</i>			
bis 150°	2	—	—
150 bis 270°	21	0,8142	23
270 - 310°	11,8	0,8565	85
Rückstand	47,2	—	—
<i>2. Naphta von Bibi Eybat.</i>			
bis 150°	7,4	0,7635	—
150 bis 270°	36,1	0,8085	17,5
270 - 310°	8,7	0,8670	90
Rückstand	47,8	—	—

Eine in engeren Temperaturabständen ausgeführte fractionirte Destillation der zwischen

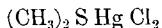
150 und 300° siedenden Derivate dieser neuen Naphta folgende ergab Resultate:

Siede- grenzen	Procentuale Destillat- ausbringen	Specif. Gewicht	Entflammungs- punkt	Jodzahl
130°	0,73	—	—	—
150	3,29	0,7518	—	17,9
160	4,63	0,7577	—	—
180	10,43	0,7643	unter 10°	—
200	8,01	0,7728	27°	—
220	7,30	0,7819	44°	—
240	7,47	0,7925	65°	—
260	8,89	0,8034	78°	—
280	8,55	0,8143	97°	—
300	8,75	0,8242	111°	26
310	3,83	0,8330	123°	73,09
Rückstand	28,09	0,8830	—	—
Verlust	0,03	—	—	—

Die Jodziffer aller zwischen 150 und 280° übergehenden Antheile war die gleiche. Dieser Umstand und das ungemein langsame Zunehmen des specifischen Gewichts der erhaltenen Destillate weisen auf die homogene Beschaffenheit der betreffenden Naphta hin. Selbige ist nicht als ursprüngliches Rohöl, sondern als Product eines natürlichen Destillationsprozesses aufzufassen. Akunjanz behandelte ferner 110 cc der betreffenden Naphta mit dem gleichen Volumen 66 grädiger Schwefelsäure. Nur 5,9 Vol.-Proc. (= 7,03 Gew.-Proc.) der aufgewandten Menge erwiesen sich als ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Nach der Behandlung der von obiger Procedur resultirenden 92,97 Raumtheile gereinigten Öles ergab sich keine Volumenveränderung desselben, was auf die Abwesenheit von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Naphten deutet. (Die übrigen kaukasischen Erdölsorten enthalten bis 80 Proc. Kohlenwasserstoffe der $C_n H_{2n}$ -Gruppe.)

Über Schwefelverbindungen im Benzin aus Grossny'schem Erdöl. Von K. W. Kharitschhoff. (Journal der Bakt.-Abtheil. der K. Russ. techn. Gesellschaft 1897, 272.) Kharitschhoff beschäftigt sich mit der Frage „Sind die Thiophenyl- und andere analoge Verbindungen nur Lima-Naphta zu eigen, oder kommen dieselben auch in anderen Erdölen, wenn auch in wesentlich geringeren Mengen vor?“ Zur Klärung derselben untersuchte der Autor die aus der Naphta von Grossny bis 150° übergehenden leichteren Antheile, das Benzin, das sich durch seinen unangenehmen Geruch dem Limaöl als sehr ähnlich erwies. Da selbiges auch Schwefelwasserstoff enthielt, behandelte es Kharitschhoff zunächst mit essigsaurem Blei. Nach genügendem Absetzen und Filtriren wurde dann das erhaltene Benzin 10 Minuten hindurch mit einer Lösung von Quecksilberchlorid ge-

schüttelt, wobei die Quecksilberverbindung des Methylsulfids



resultiert, aus der der Gehalt an Schwefel ermittelt wurde. Auf diese Weise untersuchte der Autor eine Anzahl Benzinproben aus Grossny'schem Naphta, die folgende Resultate ergaben:

No. der Probe	specifisches Gewicht	Procent- Gehalt an S
1	0,700	0,0166
2	0,700	0,0036
3	0,710	0,016
4	0,710	0,003
5	0,720	0
6	0,730	0
7	0,730	0,006
8	0,685	0,00034
9	0,890	Spuren
10	0,770	0
11	0,7065	Spuren
12	0,674	0,007

Aus diesen Ziffern folgert Kharitechkoff, dass eine bestimmte Gesetzmässigkeit in der Vertheilung der Sulfoverbindungen in den verschiedenen Benzinfractionen der Grossny'schen Naphta nicht existire und dass deren Schwefelgehalt aus der Zersetzung höherer Sulfoverbindungen herzuleiten sei.

H. H. Niedenführ.

Die Fortschritte der schottischen Schiefertheerindustrie in den letzten

der bituminösen Schiefer, welche je nach der Qualität der letzteren 120 bis 210 l Theer pro Tonne liefern, haben ebenso wie in der sächsischen Braunkohlentheerindustrie die stehenden Retorten die liegenden allmählich verdrängt. Von den zahlreichen Systemen stehender Retorten, deren historische Entwicklung der Verf. darlegt, sind z. Z. am verbreitetsten diejenigen von Henderson und von Young und Beilby. Im April 1897 waren vorhanden:

Retorten nach Henderson	896
- - - Young u. Beilby	3636
- - - anderen Systemen	396

Die Henderson-Retorte (Fig. 23) stammt aus dem Jahre 1873; bei ihr werden die Destillationsrückstände behufs Heizung der Retorte verbrannt. Die Retorte von Young und Beilby (Fig. 22), bei welcher der untere Theil der Retorte aus Thon, der obere aus Gusseisen construirt ist, bedient sich ausschliesslich der Gasfeuerung. Bei gasreichen Schiefern genügen die gasförmigen Destillationsproducte zur Unterhaltung des Processes; bei gasarmen dienen besondere Generatoren zur Gasbereitung. Die Erfahrung von 16 Jahren hat gelehrt, dass diese Construction der Retorten dem verarbeiteten Rohmaterial entspricht und dass die Gasfeuerung allein die erforderliche Gleichmässigkeit der Temperatur in den Schweelcylindern einzuhalten

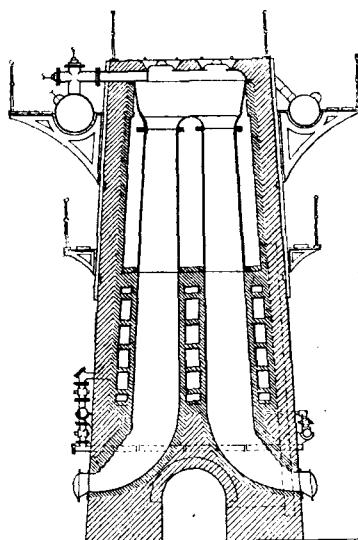


Fig. 22.

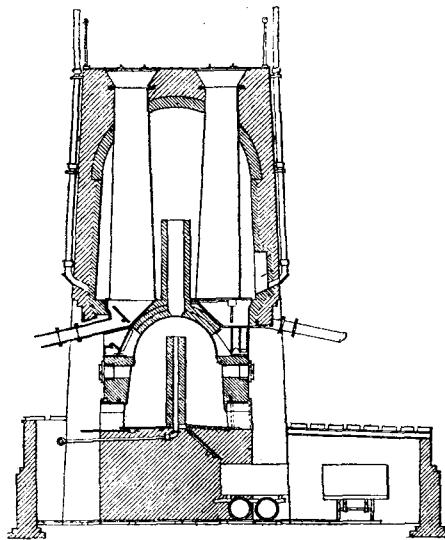


Fig. 23

30 Jahren bespricht George Beilby (J. Chemical 1897, 876). Bei der Destillation

gestattet. Bemerkenswerth ist, dass man bereits seit dem Jahre 1881 in die Schwei-

cylinder Wasserdampf einleitet, um die Ammoniakausbeute zu erhöhen.

Die Methode der Verarbeitung des Theers ist im Allgemeinen noch die gleiche wie vor 30 Jahren. Doch ist durch zahlreiche Verbesserungen in den Einzelheiten das Verfahren wesentlich verbilligt worden. Hervorzuheben ist dabei die von Henderson eingeführte continuirliche Öldestillation sowie ein als „Sweating“-Process bezeichnetes Verfahren der Paraffinreinigung, welches das früher auch in Schottland übliche Umkristallisiren des Paraffins aus Benzin verdrängt hat. Das umgeschmolzene Rohparaffin wird in Kuchen gegossen, welche man in geeigneten Öfen auf eine Temperatur erhitzt, die etwas unter dem beabsichtigten Schmelzpunkt des herzustellenden Paraffins liegt. Dabei tropfen die anhaftenden Öle und die niedrig schmelzenden Paraffine, sowie mit ihnen auch die färbenden Bestandtheile des Rohparaffins ab. Der hinterbleibende Hartparaffinkuchen ist nach ein- bis zweimaliger Wiederholung dieser Operation verkaufsfertig.

Die Raffinationskosten sind durch derartige Fortschritte pro Gallone Theer von 2,2 auf 0,7 d innerhalb der letzten 30 Jahre gesunken.

Die Zusammenstellung der bei der Verarbeitung von 1 Tonne Schiefer erwachsenen Produktionskosten und deren Vergleich mit den augenblicklichen Verkaufspreisen der Producte bildet den Schluss der Abhandlung. Für einen Schiefer, welcher 30 Gallonen Roböl bei der Destillation liefert, ergeben sich danach für Young-Beilby'sche Reporten folgende Kosten per ton:

Schiefer	60 d
Schweelprocess	24 d
Raffination	23 d
	107 d

Dagegen betragen die Einnahmen

für 12,9 Gallonen „burning oil“	à 3,41 = 44 d
- 5,4 - „lubricating oil“	à 3,19 = 17 d
- 4,3 - Paraffin	à 12,0 = 52 d
- 36 lb Ammoniumsulfat	à 0,5 = 18 d
	131 d

Die Production an bituminösem Schiefer, welcher übrigens zum kleinen Theil auch in Gasfabriken verbraucht wird, sowie an aus bituminösen Schiefern hergestelltem schwefelsaurem Ammon erhellt aus folgender Tabelle (Spalte 2):

Was die anzustrebenden weiteren Fortschritte der schottischen Schiefertheerindustrie anlangt, so stellt Beilbey mit Recht die Verbesserung des Schweelprocesses an die Spitze; er erhielt im Kleinen bei Destillation der Schiefer unter mässig verminderter Druck eine geringere Menge Gas und mehr Theer

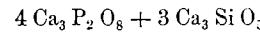
Jahr	Gesamt- produktion an bitum. Schiefer	Schwefelsaures Ammon aus Schiefer
	Tons	Tons
1882	1 030 900	5 900
1883	1 167 900	6 400
1884	1 518 800	9 500
1885	1 770 400	16 200
1886	1 728 500	18 000
1887	1 411 000	21 100
1888	2 076 400	22 100
1889	2 014 000	24 000
1890	2 212 200	21 700
1891	2 361 100	26 600
1892	2 089 900	23 100
1893	1 956 500	28 500
1894	1 986 300	33 000
1895	2 212 000	38 300

als im Grossbetrieb. Beträchtliche Mengen Gas werden auch abgespalten bei der fractionirten Destillation der Theeröle. Schliesslich ist zu bemerken, dass eine Abscheidung der reichlichen Mengen von Pyridin und Chinolinbasen aus dem Schiefertheer bisher nicht stattfindet.

H.

Unorganische Stoffe.

Die Ursachen verschiedener Citratlöslichkeit der Thomasmehle untersuchte Wagner-Northeim (Landw. Vers. 40, 227). Nach Analysen von Bücking und Link (vgl. Fischer's J. 1887, 280) enthielt die Entphosphorungsschlacke 1. ein hexagonal krystallisirendes Mineral, welches sie als apatitähnlich bezeichnen; dasselbe besitzt rein 36,8 Proc. P_2O_5 ; 2. ein monoklines Mineral von blauer Farbe und starkem Diamantglanz, welches der Analyse nach aus



zu bestehen scheint; dasselbe besitzt rein 31,2 Proc. P_2O_5 ; 3. ein rhombisches Mineral von gelblicher Farbe, dessen Zusammensetzung sich annähernd mit der Formel $Ca_4 P_2 O_9$ deckt; dasselbe besitzt rein 38,8 Proc. P_2O_5 .

Zur Prüfung, wie sich die reinen isolirten Bestandtheile gegenüber Citratlösung verhalten, untersuchte Wagner eine sehr grosskrystallinische Schlacke von den rheinisch-westfälischen Thomasphosphatfabriken. Es gelang mit Thoulet'scher Lösung, von den beiden letzteren Mineralien einige Gramm in genügender Reinheit zu erhalten. Die apatitartige Substanz fand sich in diesem grosskrystallinischen Block nur in geringen Mengen; endlich gelang es, aus einem anderen Stück derselben Schlacke eine bescheidene Menge annähernd reinen Materials zu gewinnen. Es ist weder durch diese Trennung noch durch Dünnschliffe möglich,

das prozentige Verhältniss zu bestimmen, in welchem sich diese Mineralien an der Zusammensetzung der ganzen Schlacken betheiligen. Nach einer oberflächlichen Schätzung machte von der krystallinischen Masse durchschnittlich aus: die blaue Substanz 80 bis über 90 Proc., die apatitartige sehr wenig (bis zu 2 Proc.) und den Rest die gelbe Substanz. Es geht schon hieraus hervor, dass die neuen kieselreicheren Schlacken von dem hexagonalen Mineral bedeutend weniger enthalten als die früher abgegossenen.

Zunächst wurde von der ganzen Schlacke eine Bestimmung der Gesammtphosphorsäure gemacht nach der gewöhnlichen Verbandsmethode durch Aufschliessen mit concentrirter Schwefelsäure und Versetzen mit Ammon-citratlösung. Der Durchschnitt zweier gut übereinstimmender Analysen ergab einen Gehalt von 21,49 Proc. P_2O_5 , die Untersuchung derselben Schlacke nach der Wagner'schen Citratmethode ergab im Mittel 18,11 Proc. citratlöslicher Phosphorsäure, also ein Verhältniss wie 100 : 84,23.

Die Untersuchung der blauen monoklinen Substanz ergab 29,44 Proc. Gesammt- P_2O_5 , davon waren citratlöslich nach der Wagner'schen Methode 25,16 Proc. Citrat- P_2O_5 , also ein Verhältniss wie 100 : 85,42. Die Untersuchung der gelben bis braunen Krystalle, welche dem rhombischen Krystallsystem angehören, ergab im Mittel 36,69 Proc. Gesammt- P_2O_5 , davon waren citratlöslich 32,56 Proc. Citrat- P_2O_5 , also ein Verhältniss wie 100 : 88,75. Die Untersuchung der dritten hexagonalen Substanz, welche in ihrem mineralogischen Verhalten dem Apatit sich nähert, missglückte, sodass bezüglich der Gesammtphosphorsäure die Zahlen von Linck und Bücking genommen werden müssen. Danach enthält die reine Substanz 36,77 Proc. Gesammt- P_2O_5 , die vorliegende nicht ganz reine dürfte einige Procente weniger enthalten. An citratlöslicher Phosphorsäure wurde 21,65 Proc. Citrat- P_2O_5 , also ein Verhältniss wie 100 : 60 gefunden.

Von den drei krystallinischen Bestandtheilen, welche die Thomasschlacke zusammensetzen, besitzt also die hexagonale (apatitartige) bei Weitem die geringste Citratlöslichkeit. Die blaue Substanz von der Zusammensetzung $4Ca_3P_2O_8 + 3Ca_3SiO_5$ und die braungelbe, deren Zusammensetzung sich fast genau mit der Formel $Ca_4P_2O_9$ deckt, verhalten sich hinsichtlich ihrer Citratlöslichkeit ziemlich gleich; es scheint sogar das Tetracalciumphosphat trotz seines hohen Gehaltes an P_2O_5 auch prozentisch am günstigsten dazustehen. Mit diesen Resultaten stimmt die Beobachtung überein, dass die

in neuerer Zeit gewonnenen Schlacken bedeutend weniger von der hexagonalen Substanz enthalten als die früheren. Die Hauptmasse der Phosphorsäure ist in Form des blauen monoklinen Minerals vorhanden. Wenn man bedenkt, dass bei dem Thomas-process meist mehr oder minder erhebliche Mengen von Sand zugesetzt werden, so bietet diese Erscheinung eine Erklärung dafür, warum eine Substanz, die mit der Phosphorsäure garnichts zu thun hat, doch die Löslichkeit und damit die Wirksamkeit derselben befördert.

Untersuchung von Thomasphosphatmehlproben. Der Düngerausschuss des Verbandes der Versuchsstationen hat in Erledigung des ihm durch die letzte Hauptversammlung ertheilten Auftrages die Molybdänmethode Wagner mit der Citratmethode Böttcher, sowie der Methode Mach-Passon einer vergleichenden Prüfung unter Hinzuziehung einer Anzahl von Verbandsmitgliedern unterworfen. Nach einem Berichte von M. Märcker (Landw. Vers. 49, 231) hat bei Vergleichsanalysen das Verfahren von Mach-Passon zu niedrige Zahlen geliefert; es wird daher empfohlen, das Molybdänverfahren auch ferner mit dem Citratverfahren Böttcher's zu vergleichen. Für die Ausführung der Untersuchungen gibt der Düngerausschuss den Herren Verbandsmitgliedern Folgendes zur Beachtung anheim:

1. Ein Fehler bei der Citratbestimmung kann dadurch entstehen, dass die im Rotirapparat gewonnene Lösung während des Filtrirens längere Zeit über der extrahirten Thomasschlacke stehen bleibt und dadurch Veränderungen unterliegen kann. Es ist daher nach dem Absetzen des ungelöst gebliebenen Rückstandes des Thomasphosphats die möglichst klare Flüssigkeit sogleich entweder auf ein so grosses Filter zu giessen, dass dieses die ganze Flüssigkeit fasst, oder aber die Flüssigkeit unter Zurücklassung des Schlammes in der $1/2 l$ -flasche in ein anderes Gefäss abzugießen und zu filtriren.
2. Es ist dringend darauf zu achten, dass das Ausrotiren in einem Raum erfolgt, dessen Temperatur sich nicht über 17 bis $18^{\circ}R$. erhebt.
3. Um die Filtration zu beschleunigen, wird die Benutzung des Schleicher-Schüll'schen sogenannten citratlöslichen Papiers, zu beziehen von Gerhard in Bonn, empfohlen.
4. Die verdünnte Citratlösung darf nicht zu lange aufbewahrt werden, da sie sich sonst verändern kann.
5. Die genaue Herstellung der richtigen Alkalinität bei der Citratlösung ist von grösster Wichtigkeit; Müller-Hildesheim empfiehlt für

die Controlirung dieser Alkalinität folgendes Verfahren: 25 cc der concentrirten Wagner'schen Citratlösung werden mit Wasser auf 250 cc verdünnt, 25 cc davon werden im Kolben mit 100 cc Wasser und 2 Löffel voll Magnesia versetzt und bei gelinder Flamme einer Destillation unterworfen; vorgelegt werden 15 cc Schwefelsäure (15 cc = 0,1155 g N), zurücktitriert wird mit Natronlauge (1 cc = 0,002484 g N). Als Indicator dient Congoroth.

Beschlüsse der X. Hauptversammlung des Verbandes landwirthschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche zu Harzburg, 18. und 19. September 1897. (Landw. Vers. 49, 395.)

Für Stassfurter Kalisalze soll nur Wasser zur Lösung angewendet werden. Die abgekürzte Kalibestimmung wird als Verbandsmethode acceptirt, doch ist der Kaliumplatinchloridniederschlag durch Auflösen u. s. w. von seinen Verunreinigungen zu befreien.

Die Bestimmung des Ammoniakstickstoffs in Ammoniaksalzen und Mischungen derselben mit Superphosphaten bez. anderen Materialien erfolgt durch Auskochen von 1 g Substanz mit 3 g möglichst CO_2 -freier MgO .

In Superphosphaten ist der Gehalt an citratlöslicher Phosphorsäure nach Petermann auf Verlangen gesondert zu ermitteln und mitzuteilen, und nicht die Summe von wasserlöslicher und citratlöslicher Phosphorsäure als „citratlöslich“ zu bezeichnen.

Antrag Maercker: Der Werth des Melasse-Mischfutters ist nach dem Marktpreise der dasselbe zusammensetzenden Materialien, also der Melasse und sonstigen Zusätze, zu bemessen.

Resolution Halenke: Die Versammlung ist einstimmig der Anschauung, dass der Ausdruck für den N-Gehalt von Melassefutter in der Form von Rohprotein, wie er sich in verschiedenen Futtertabellen noch vorfindet, ein unberechtigter ist.

Antrag Maercker: Es sollen nur Thomasphosphatmehle, nicht aber Knochenmehle oder andere phosphorsäurehaltige Düngemittel nach der von Wagner lediglich für die Untersuchung von Thomasmehlen ausgearbeiteten, vom Verbande angenommenen Methode untersucht werden dürfen.

Antrag Maercker: In Rücksicht auf die sich mehrenden Perchlorat-Vergiftungsfälle wird der Düngerausschuss beauftragt, die Methode zur Untersuchung perchlorathaltiger Chilisalpeter einer Prüfung zu unterwerfen und auch den Chloratgehalt im Salpeter zu berücksichtigen.

Den Mitgliedern des Verbandes der Versuchsstationen im deutschen Reiche macht M. Märcker (Landw. Vers., 49, 397) folgende Mittheilung: Emmerling macht darauf aufmerksam, dass in der Böttcher'schen Vorschrift Zweifel bei der Bereitung einiger Reagenzien auftauchen könnten, insbesondere bezüglich der Magnesiamixtur. Hierfür gibt Wagner folgende Vorschrift: 550 g Chlormagnesium, 700 g Chlorammonium und 280 g Ammoniak (NH_3)

auf 10 l. Im Protokoll der Berliner Hauptversammlung (Landw. Vers. 42, 104) wird eine Magnesiamixtur für die Molybdänmethode von 550 g Chlormagnesium, 700 g Chlorammonium mit 250 g Ammoniak (NH_3) vorgeschlagen, aber auf Seite 117 wird andererseits wieder angegeben, dass eine ammoniakreichere Lösung, wie sie seit lange in Halle gebraucht wird, verwendet werden solle, nämlich von 550 g Chlormagnesium, 1050 g Chlorammonium mit 840 g NH_3 auf 10 l. Dieselbe Magnesiamixtur ist auch von Böttcher bei seinen Bestimmungen nach der abgekürzten Methode benutzt worden, weil für die Ausführung der Phosphorsäurebestimmung nach der Citratmethode überhaupt keine Vorschrift für die Bereitung der Magnesiamixtur gegeben wurde.

Böttcher theilt nun mit, dass er sich durch vergleichende Bestimmungen überzeugt habe, dass keine Differenzen bei Anwendung der einen oder anderen Magnesiamixtur eintraten; solches ist auch unwahrscheinlich, da zweifellos die so gut übereinstimmenden Ergebnisse der jüngst von dem verstärkten Düngerausschuss des Verbandes der Versuchsstationen ausgeführten Controllbestimmungen in 22 Thomasphosphatmehlen zum Theil mit concentrirter, zum Theil mit verdünnter Magnesiamixtur ausgeführt wurden.

Es soll daher von einer Vorschrift für die Bereitung der Magnesiamixtur vorläufig abgesehen werden, aber es wird darum gebeten, bei der ev. Übersendung der Ergebnisse der Controlluntersuchungen anzugeben, mit welcher Magnesiamixtur gearbeitet wurde. In der im Januar 1898 zusammenretenden Hauptversammlung zu Berlin dürfte dann eine bestimmte Vorschrift für die Bereitung der Magnesiamixtur zu vereinbaren sein.

Als Citratlösung, mit welcher die Magnesiamixtur zu mischen ist, wird empfohlen, die in dem Berliner Protokoll 1892 (Landw. Vers. 42, 105) angegebene zu wählen, welche etwas stärker als die nach der sogenannten Hallenser Vorschrift bereitete ist. Wagner gibt für die Bereitung der zum Ausfällen der Phosphorsäure bestimmten citrathaltigen Magnesiamixtur folgende Verhältnisse an: 200 g Citronensäure werden mit 20 proc. Ammoniak auf 1 l gelöst und diese Lösung mit 1 l Magnesiamixtur von bekannter Zusammensetzung vermischt.

Reinheitsgrad der Reagentien. Zufolge eines Beschlusses der Hauptversammlung des Verbandes in Harzburg soll der mit den Lieferanten zu vereinbarende Reinheitsgrad der Reagentien von einer Commission nach Gehör sämmtlicher Verbandsmitglieder festgestellt werden. Dieselbe macht folgende Vorschläge:

1. Schwefelsäure. Spec. Gewicht 1,84; 10 g dürfen nach dem Glühen keinen Rückstand geben; bleifrei und frei von sonstigen Metallen; stickstofffrei; in 50 g dürfen wägbare Mengen von Arsen nicht vorhanden sein.

2. Salzsäure. Spec. Gewicht 1,19; frei von SO_3 , As, Schwermetallen, Al_2O_3 , CaO , SO_2 , Cl und BrH .

3. Salpetersäure. Spec. Gewicht 1,20; frei von Metallen und Erden, SO_3 , Chloriden und Jod; 10 g dürfen beim Eindampfen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

4. Ammoniak. Spec. Gewicht 0,925; frei von Pyridin und anderen Theerabkömlingen, Chloriden, Metallen, SO_3 , CO_2 ; 15 g dürfen beim Eindampfen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

5. Natronlauge, oder festes Ätznatron zur N-Bestimmung nach Kjeldahl; erstere von einem spec. Gewicht von 1,30 und frei von NH_3 ; beide frei von N_2O_5 und N_2O_3 .

6. Schwefelsäure zur N-Bestimmung nach Kjeldahl. Spec. Gewicht 1,84; frei von NH_3 , N_2O_5 , N_2O_3 , sowie von stickstoffhaltigen organischen Substanzen und Oxychlorverbindungen; für die mit P_2O_5 versetzte Schwefelsäure gelten dieselben Forderungen betreffs der Reinheit.

7. Molybdänsäure, 85 Proc. Molybdänsäure-anhydrid, und molybdänsaures Ammon mit mindestens 81 Proc. Molybdänsäure-anhydrid; beide frei von Metallen und P_2O_5 .

8. Citronensäure, 100 proc.; frei von SO_3 , Oxalsäure, Weinsäure, CaO und Metallen.

9. Ätzbaryt, frei von Alkalien und anderen alkalischen Erden, Schwermetallen und Schwefelbaryum.

10. Baryumchlorid, frei von Alkalien, anderen alkalischen Erden und Oxychlorverbindungen.

11. Magnesiumchlorid, frei von P_2O_5 , As, Metallen und Calciumverbindungen.

12. Ammoniumchlorid, frei von P_2O_5 , Metallen und Erden, SO_3 , Rhodan und Theerabkömlingen.

13. Ammoniumnitrat, wie No. 12.

14. Magnesia usta; darf nicht mehr als 2 Proc. CaO und nur geringe Mengen von Alkalien enthalten; im Übrigen den Anforderungen von Krauch entsprechend.

15. Zinkstaub, 90 bis 95 proc.; 10 g dürfen keine bestimmmbaren Mengen von NH_3 , N_2O_5 oder N_2O_3 enthalten.

Für die Reinheit aller übrigen Reagentien sind die Vorschriften von Krauch (Prüfung der Reagentien, 3. Aufl., 1896) maassgebend.

Über Ätzkalk und seine Verbindungen hat A. Herzfeld (Z. Zucker 1897, Sonderabdr. gef. einges.) umfassende Versuche ausgeführt.

Das Atomgewicht des Calciums wurde durch Glühen von Calciumcarbonat zu 39,673 bestimmt ($\text{H} = 1$).

Die Existenz vom basisch kohleinsauren Kalk wurde von Schulotschenko (Dingl. 205, 335) besprochen. Versuche von Herzfeld bestätigten die Existenz einer solchen Verbindung nicht. Die Ansicht, dass in der Zuckerfabrikation ein Todtbrennen der Kalksteine als eine Folge von zu niederer Temperatur im Kalkofen stattfinden könnte, ist demgemäss für deutsche Verhältnisse im Allgemeinen nicht berechtigt. Nur bei sehr schlechten Kalksteinen, wie sie in Deutschland jedoch nicht oder doch ganz ausnahmsweise zur Verwendung gelangen, könnten in

Folge ungenügenden Brennens hydraulische Producte erzielt werden. Dieselben würden dann allerdings bei mangelndem Röhren im Löschegefäß zu hydraulischen Cementen erstarren können, im Sinne des Zuckerfabrikanten also als „trotz“ gelten.

Versuche über das Vorhandensein eines krystallwasserhaltigen Kalkhydrates lassen ein solches möglich erscheinen, welches jedoch höchstens 1 H_2O enthalten könnte.

Weitere Versuche ergaben folgende

Löslichkeitstabelle für Kalk in Wasser:

1 Th. CaO braucht Th. Wasser
bei 15° 776
- 20 813
- 25 848
- 30 885
- 35 924
- 40 962
- 45 1004
- 50 1044
- 55 1108
- 60 1158
- 65 1244
- 70 1330
- 75 1410
- 80 1482

Brenntemperatur des kohleinsauren Kalkes beträgt 900 bis 950°; im Kohleinsäurestrom wurde Marmor bei 900° nicht zersetzt, bei 1030° aber völlig gebrannt. Die Zersetzung von Kalkhydrat beginnt bei 470 bis 500°.

Beim Löschen von Kalk werden bei Bildung von 1 g Kalkhydrat 151 W. E. frei, so dass die höchste Temperatursteigerung beim Kalklöschen 468° beträgt.

Gebrannter Kalk schmilzt schon bei 1600 bis 1650° zu glasigen Massen zusammen. Zu dem Versuche diente reiner, aus oxalsaurem Kalk gewonnener Ätzkalk, welcher in kleine cylindrische Stücke gepresst worden war. Nach 8ständigem Erhitzen dieser Stücke erhielt man ein Product von grosser Festigkeit und glatter porzellanartiger Oberfläche. Diese Stücke löschen sich in heissem Wasser nur langsam, in kaltem dagegen erst nach 8tägigem Liegen ab, während sich der reine Ätzkalk, aus dem sie durch Glühen gewonnen waren, momentan unter Aufzischen ablöscht. Auch von Salzsäure wurden die Stücke nur langsam angegriffen. Es bestätigte sich somit die Vermuthung, dass der geschmolzene Kalk, weil er der Poren entbehrte, durch welche das Wasser in das Innere dringen kann, sich nur sehr schwer ablöscht. Im Sinne der Praxis kann derselbe als todtgebrannt gelten.

Im überhitzten Wasserdampf wird kohleinsaurer Kalk schon bei 790° völlig gebrannt, während bei gleicher Temperatur im Luft-

strom nur 30 Proc. gebrannt wurden. Auch kohlensaure Alkalien verlieren beim Glühen im Wasserdampf bei 850° einen Theil ihrer Kohlensäure und bilden 15 bis 22 Proc. Alkalihydrat.

Kokszuschlag hat auf die Brenntemperatur keinen Einfluss.

Das Ergebniss zahlreicher Versuche über das Todtbrennen von Kalk ist kurz folgendes. Bei den in den Kalköfen herrschenden Temperaturen ist es von den in Kalksteinen häufiger vorkommenden Verunreinigungen fast ausschliesslich die Kieselsäure, welche die Güte des gebrannten Materials beeinflusst. Unter Umständen genügen schon 6,27 Proc. Kieselsäure, um innerhalb zweier Stunden ein Todtbrennen des Kalkes zu verursachen, wenn man unter todtgebranntem Kalk einen solchen versteht, welcher sich nicht mehr unter Wärmeentwicklung ablöscht. Thonerde, Eisen, Mangan, allein, treten mit Kalk bei der genannten Temperatur in keine merkliche Reaction; sie beanspruchen vielmehr nur Kieselsäure, welche somit alsdann dem Kalk nicht mehr zur Verfügung steht. Eisen, in Verbindung mit Thonerde und Kieselsäure, begünstigt das Aufschliessen der Thonerde und macht diese alsdann gegen Kalk reactionsfähig. Bei Gegenwart von Eisen gewinnt also die Thonerde einen Einfluss auf das Todtbrennen, der ihr bei Abwesenheit von Eisen nicht zukommt. Ein Schwefelgehalt, sowohl des Brennmaterials wie auch der Kalksteine, wirkt stets nachtheilig auf die spätere Ablöschfähigkeit, da der Schwefel zur Bildung von Gyps Veranlassung gibt. Alkalien wirken durch Aufschliessen der Beimengungen.

Die Grösse der Wirkung der genannten Beimengungen ist ausserdem eine Funktion der Brenndauer, der Brenntemperatur wie auch der Structur der Kalksteine. Vermag man schon reinen Kalkstein bei 5- bis 6 stündigem Erhitzen auf 1600° in einen Zustand zu versetzen, in welchem sich der Kalk erst nach tagelangem Stehen in Wasser löscht, so werden schon unter Umständen geringe Mengen Kieselsäure dazu genügen, dieselbe Wirkung in kürzerer Zeit und bei niederer Temperatur hervorzurufen. Ferner vermag die Structur der Kalksteine die Grösse der Wirkung der Beimengungen in weiten Grenzen zu ändern. Grobe Quarzadern werden beim Brennen von Kalksteinen weit weniger nachtheilig wirken, als die gleiche Menge Kieselsäure, gleichmässig im Kalkstein verteilt.

Zur Prüfung von Natriumbicarbonat auf Monocarbonat werden nach J. Knob-

loch (Pharmzg. 1897, 439) 2 g des über Schwefelsäure (nicht Chlorcalcium) völlig ausgetrockneten Salzes mit etwas Wasser angeschüttelt und vorsichtig mit 25 cc Normalschwefelsäure versetzt. Sodann erwärmt man den Kolben 2 Stunden im Dampfbad, um die Kohlensäure zu verjagen und titriert dann die im Überschuss angewandte Schwefelsäure mit Normalkalilauge zurück, wobei Phenolphthalein als Indicator dient. Sollte man ein stark monocarbonathaltiges Salz zu titriren haben, so muss man selbstverständlich mehr Normalsäure anwenden.

Sprengmittel. Nach R. Ch. Schüppenhaus (D.R.P. No. 95 582) wird aus der Sprengstoffmasse für rauchloses Pulver eine Platte oder ein Körper mit Löchern, Zellen oder Rinnen hergestellt, welche bis zu einer bestimmten Tiefe in die Platte hineinreichen, aber nicht hindurchgehen und so angeordnet sind, dass auf der ganzen Länge gleich viel Material sich zwischen den einzelnen Vertiefungen befindet. Diese Platte wird darauf derart in Cylinderform gerollt, dass die Löcher, Zellen oder Rinnen nach dem Innern des entstehenden Hohlcylinders gerichtet sind. Dieser Cylinder wird zweckmässig in Form und Grösse möglichst genau der Pulverkammer des Geschützes, für welches der Explosivkörper bestimmt ist, angepasst. Die Kanten der Platte oder Platten, welche beim Bilden des Cylinders zusammenkommen, können stumpf vor einander stossen oder überlappt werden, man kann dieselben mittels einer geeigneten Lösung des Explosivstoffes oder mittels eines besonderen Kittes verbinden, oder auch sie unverbunden lassen.

Die Materialstärke an dem Boden der Löcher, Zellen oder Rinnen hängt von der Art der Verwendung des Körpers im Geschütz ab; wenn der Körper die Pulverkammer des Geschützes ausfüllt, so genügt es, dass diese Materialstärke etwa halb so viel beträgt, wie die zwischen den Zellen; ist dies aber nicht der Fall, so muss diese Materialstärke derjenigen zwischen den Zellen u. s. w. gleich sein. Der Explosivkörper kann als Hohlcylinder ausgebildet oder in Spiralform aufgewickelt sein, jedenfalls ist es zweckmässig, ihn in Form und Grösse der Pulverkammer anzupassen. Für manche Fälle empfiehlt es sich, die Enden des Cylinders abzuschrägen.

Zur Darstellung von Borax lassen Ch. Masson und Ch. Tillière (D.R.P. No. 95 642) eine Mischung von Ammoniumcarbonat und Ammoniumbicarbonat auf das Mineral einwirken. Mit Hülfe einer Destillir-

colonne *A* (Fig. 24), in welche man Ammoniaksalzlösung eingibt, erzielt man vermittels Ätzkalk die nötige Menge Ammoniak für die Behandlung der Mineralien. Man erhält dieses Ammoniak in der Wassermenge, welche in der Fabrikation als Lösungsmittel dient und nach der Operation die erste Mutterlauge bilden wird. Diese Wassermasse ist in einem Absorptionsapparat *B* enthalten. Nachdem dieses Wasser das Ammoniak in der erforderlichen Menge absorbiert hat, bringt man dasselbe in einen Autoclaven *C* und leitet die gewünschten Mengen Kohlensäure ein. Man beschickt mit dem Mineral, erwärmt langsam bis 60° und schliesst dann den Autoclaven *C*, welcher unter Druck gesetzt und einige Zeit unter Druck gehalten

lauge wieder in den Betrieb ein, indem man sie in den Absorptionsapparat *B* einführt und hier mit der für die Behandlung einer neuen Menge Mineral nötigen Ammoniakmenge beladen.

Nach mehreren Operationen sind die Mutterlaugen derart mit Chlorammonium angereichert, dass sie keine verkäuflichen Kristalle mehr liefern. Es ist nunmehr nötig, diese Mutterlaugen nach Wiedergewinnung des Ammoniaks zu beseitigen, welches darin enthalten ist als: neutrales Ammoniumcarbonat, Ammoniumbicarbonat, Chlorammonium, Ammoniumsulfat, Ammoniumbaborat. Außerdem gewinnt man gleichzeitig die Borsäure wieder, welche darin enthalten ist als Natriumbaborat und Ammoniumbaborat.

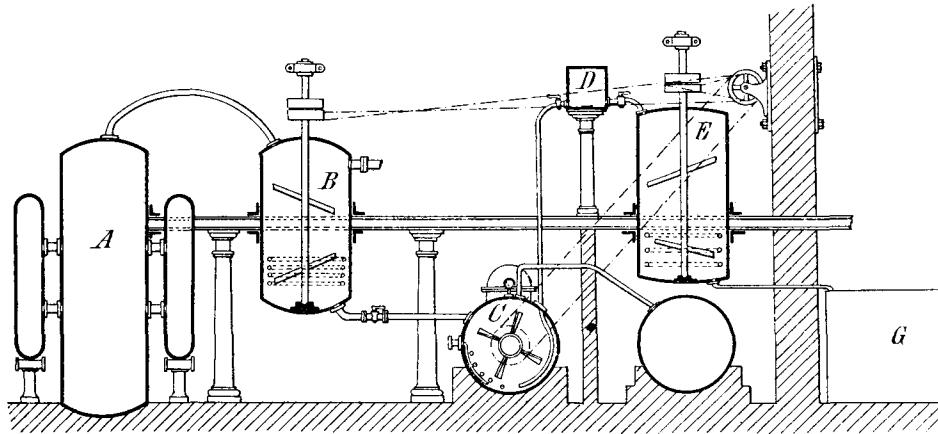


Fig. 24.

wird. Für eine Behandlung von z. B. 5000 k Pandermit mit 46 Proc. Borsäureanhydrid in Form von Calciumsesquiborat muss man, um eine vollkommene Reaction zu erzielen, unter heftigem Umrühren etwa 5 Stunden bei 2 Atm. Druck erhitzen.

Nach der Einwirkung bringt man den Inhalt in Filterpressen *D*, wäscht darauf die Filterkuchen und lässt die filtrirte Lauge in einen Reactionsbehälter *E* fliessen; in diesen Behälter gibt man unter Umrühren zu der warmen Flüssigkeit die gewünschte Menge Chlornatrium zu. Nach volliger Auströpfung des Chlornatriums lässt man die Flüssigkeit noch etwa 1 Stunde in dem Behälter, darauf fügt man etwas Ammoniakwasser zu, um einen Ammoniaküberschuss mit Sicherheit zu erzielen und so zu vermeiden, dass das erzeugte Chlorammonium auf das gebildete Natriumbaborat unter Bildung von Ammoniumbaborat und Chlornatrium einwirkt. Man lässt den Inhalt aus dem Reactionsbehälter in die Krystallisatoren *G* einfließen.

Nach Abkühlung führt man die Mutter-

Zu diesem Zweck wird die Mutterlauge in die Destillircolonne *A* eingebracht. Auf den obersten Boden dieser Colonne wird die Mutterlauge nach vorgängiger Heizung von dem sich verflüchtigenden neutralen Ammoniumcarbonat und -Bicarbonat befreit. In dem mittleren Colonnentheil wird dieselbe Mutterlauge der Einwirkung von Kalk unterworfen. In dem unteren Theil der Colonne, in welchen die Mutterlauge schliesslich gelangt, wird dieselbe durch eine Dampfschlange erhitzt und so von den letzten Ammoniakspuren befreit. Sie wird so zu einer Chlорcalciumlösung, die nach Filtration aus dem Betriebe entfernt wird. Der feste Rückstand in der Colonne besteht aus einer Mischung von Kalk, Calciumborat, Kalksulfat und Calciumcarbonat und wird im Betriebe als armes Mineral verarbeitet.

Die Schwefelsäure gelangt bei dieser Operationenreihe stets wieder in die Fabrikation zurück, und es wird nach einer gewissen Zeit als fester Rückstand in der Destillircolonne *A* eine Masse erhalten, die allmählich an Calciumsulfat reicher geworden ist.

Sobald dieser Gehalt 25 bis 30 Proc. der Trockensubstanz erreicht hat, hört man mit dieser Wiedereinführung der Schwefelsäure in den Process auf. Die Wiedergewinnung der Koblensäure geschieht durch Behandlung dieses Rückstandes in der Kälte mit neutralem Ammoniumcarbonat. Das Calciumsulfat verwandelt sich in lösliches Ammoniumsulfat und unlösliches Calciumcarbonat. Der Kalk bewirkt die Bildung von unlöslichem Calciumcarbonat und Ammoniak. Calciumborat wird kaum angegriffen. Die Masse wird filtrirt. Der getrennte Niederschlag wird in die Fabrikation als Mineral wieder eingeführt. Er besteht aus einer Mischung von Calciumcarbonat und Calciumborat. Das Filtrat ist eine Lösung von Ammoniumsulfat und Ammoniak, welche in einer Destillircolonne mit Ätzkalk besonders behandelt wird. Es bildet sich unlösliches Calciumsulfat und entweichendes Ammoniak, das wiedergewonnen wird.

Zur Darstellung von Alkalinitriten werden nach Angabe der Vereinigte chemische Fabriken zu Leopoldshall (D.R.P. No. 95 885) etwa 10 Th. salpetersaures Natron (oder Kali) und 11,5 Th. Ätznatron (oder Kali) von 90 Proc. in wenig Wasser zu einer concentrirten Flüssigkeit gelöst, zu der Lösung werden unter fortwährendem Umrühren 2,25 Th. Pyrit in gepulverter Form gegeben, dann eingedampft bis zur vollständigen Entfernung des Wassers und eintretender Schmelzung. Schwefel und Eisen des Pyrits oxydiren sich hierbei auf Kosten eines Theils des Sauerstoffs der Salpetersäure, welche zu salpetriger Säure reducirt wird. Die Reaction vollzieht sich glatt unter mässigem Aufschäumen, so dass man fast theoretische Ausbeuten erhält. Die entstandenen Salze: salpetrigsaure und schwefelsaure Alkalien werden zunächst durch Auflösen der erkalteten Schmelze in Wasser vom gebildeten Eisenoxyd und dann von einander durch Krystallisation getrennt.

Organische Verbindungen.

Darstellung einer p-Dimethylamido benzaldehydsulfosäure nach Kalle & Co. (D.R.P. No. 95 829).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer Sulfosäure des p-Dimethylamido benzaldehyds darin bestehend, dass p-Dimethylamido benzaldehyd mit rauchender Schwefelsäure behandelt wird.

Darstellung aromatischer Sulfinsäuren nach Farbenfabriken vorm Fr. Bayer & Co. (D.R.P. No. 95 830).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung aromatischer Sulfinsäuren, darin bestehend, dass man aromatische Diazoverbindungen bei Gegenwart von schwefliger Säure durch Kupferpulver zersetzt.

Darstellung von Diamidoäthenyl-diphenylamidin nach A. Aubert und E. Täuber (D.R.P. No. 95 987).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Diamidoäthenyl-diphenylamidin, darin bestehend, dass man Dinitroäthenyl-diphenylamidin in schwach essigsaurer oder alkalischer Flüssigkeit reducirt.

Zur Darstellung der wirksamen Substanz der Bronchialdrüsen, des Glandulens, und von Glandulenpastillen werden nach Hofmann Nachf. (D.R.P. No. 95 193) Bronchialdrüsen, vorzugsweise solche von Schafen, mit Wasser oder Alkohol extrahirt. Aus dem Extract wird die wirksame Substanz (Glandulen) mit Säuren ausgefällt, gewaschen und getrocknet und das erhaltene Product gewünschten Falles mit Milchzucker vermischt und zu Tabletten comprimirt.

Das optische Verhalten des Tannins untersuchte P. Walden (Ber. deutsch. 1897, 3151). Daraus folgt, dass das Tannin kein einheitliches Individuum, sondern ein Gemisch ist, indem es sich durch verschiedene Verfahren in Fractionen mit bald höherer, bald geringerer Drehung zerlegen lässt, wobei statt des ursprünglichen Wertes für $[\alpha]_D = + 67,5^\circ$ solche von $[\alpha]_D = + 21^\circ$ bis $+ 75^\circ$ erhalten werden können; beim Vergleich des Schuchardt'schen Präparates mit dem Merck'schen ersieht man, dass das käufliche Tannin nicht einmal ein constantes Gemisch ist, da die beiden Präparate ganz abweichende Aktivität in Wasser, sowie ein entgegengesetztes Verhalten in Essigester aufweisen.

Farbstoffe.

Blaurother Tetrazofarbstoff. Ch. H. Rudolph und J. Herbaney, Offenbach a. M. (K. Oehler). (Amerik. Pat. 594 123). Tetrazodiphenyl und Tetrazoditolyl kuppeln weder in saurer noch in alkalischer Lösung mit 2 Mol. β_1 -Naphtylamin- β_2 β_3 -disulfosäure („Amido-R-Salz“), wohl aber Tetrazodichlor-diphenyl. Man erhält so einen blaurothen Farbstoff, der Baumwolle in schöner Nuance und sehr säureecht anfärbt. Beispiel: 1 Mol. Diorthochlorbenzidin wird diazotirt und zu einer Auflösung von 2 Mol. Amido-R-Salz und der nötigen Menge Natriumacetat gegeben. Der Farbstoff stellt nach dem Trocknen ein braunrothes, leicht in Wasser

mit bläulichrother Farbe lösliches Pulver dar. Die wässerige Lösung wird nicht durch verdünnte, wohl aber durch conc. Alkalien gefällt. Conc. Schwefelsäure löst den Farbstoff mit blauer Farbe; aus dieser Lösung schlägt Wasser braune Flocken nieder.

Das Toluylenroth von K. Oehler dürfte nach diesem Patent hergestellt werden. -t-

Schwarzer Farbstoff. L. Cassella & Co., Frankfurt a. M. (Engl. Pat. 19 831; 97). Wird 1 Th. m-Dinitrophenol mit etwa 5 Th. eines Alkalisulfids und 2 Th. Schwefel auf 160° erhitzt, so entsteht ein Baumwolle im alkalischen Bade direct schwarz-färbendes Product, während bei Anwendung geringerer Mengen Alkalisulfid bez. Schwefel im Wesentlichen braune, direct ziehende Farbstoffe erhalten werden.

Das im Handel befindliche „Immediatschwarz“ scheint nach diesem Verfahren hergestellt zu werden. -t-

Verfahren zur Darstellung von Phtalsäuren bez. Sulfophthalsäuren. Badische Anilin- und Soda-fabrik, Ludwigshafen. (Engl. Pat. 18 221; 97). Bekanntlich wirkt Schwefelsäure im Allgemeinen auf Naphtalin unter Bildung von Sulfosäure ein; bei Temperaturen über 200° hingegen entstehen unter Spaltung des Naphtalinkernes im Wesentlichen Phtalsäuren, hauptsächlich aber Sulfophthalsäuren. Es hat sich gezeigt, dass der Zusatz von Quecksilbersalzen oder des Quecksilbers selbst zu dem Gemenge von Schwefelsäure und Naphtalin für den sich abspielenden Oxydationsprocess günstig ist, und zwar entsteht dann hauptsächlich Phtalsäure neben geringen Mengen Sulfophthalsäuren. Ausser Naphtalin können auch Derivate desselben, sowie Anthracen und Phenanthren zur Darstellung von Phtalsäure verwendet werden. -t-

Darstellung von Farbstoffen. P. Marchlewski, Wilson und Stewart, Manchester. (Engl. Pat. 21 498; 97.)

Bei der Behandlung des rohen Baumwollsamenöles mit alkalischen verdünnten Laugen wird ein Product gewonnen, dessen Isolirung Gegenstand eines Patentes vom Jahre 1895 ist (Serien-Nummer 24 418). Dieses als „Gossypol“ bezeichnete Product, das in reinem Zustande gelbe Krystalle bildet und in Alkalien leicht löslich ist, geht, in alkalischen Lösungen mit Luftsauerstoff oxydiert, leicht in einen braunen, als „Oxygossypol“ bezeichneten Farbstoff über; gleichfalls braune direct ziehende Farbstoffe entstehen beim Verschmelzen des Gossypols und auch des Oxy-

gossypols mit Alkalisulfiden und Schwefel bei 250 bis 300°. Beim Nachbehandeln der gefärbten Baumwolle mit Metallsalzen, wie Kupfersulfat, gewinnen die Färbungen an Echtheit. -t-

Grauer Farbstoff. A. Cobenzl, Höchst a. M. (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning). (Amerik. Pat. 588 397.) Neue Farbstoffe der Safraninreihe entstehen durch Condensation von Alkylsafraninen mit Formaldehyd in Gegenwart starker Mineralsäuren; die neuen Producte färben tannirte Baumwolle in grauen, sehr seif- und alkaliechten Tönen. -t-

Amidoazofarbstoff der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 95 856).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines blaurothen Amidoazofarbstoffes, welcher zwei freie Amidogruppen enthält, darin bestehend, dass man die im Anspruch des Patentes No. 91 283 genannten Diazoverbindungen durch die Diazoverbindung der p-Nitranilin-o-sulfosäure ersetzt.

Nahrungs- und Genussmittel.

Fleischfuttermehl enthält nach R. Hartleb und A. Stutzer (C. Bakt. 1897, 81) zuweilen *Bacillus pseudanthracis*, so dass dasselbe vor der Verwendung geprüft werden sollte.

Zum Nachweis von Borsäure in Fleisch- und Wurstwaaren kocht man nach H. Häfelin (Pharmzg. 1897, 805) 10 g möglichst von Fett befreites, in kleine Würfelchen geschnittenes Fleisch (oder Wurst) im weiten Reagircylinder mit einer Mischung von 2 cc Glycerin, 4 cc Alkohol, 4 cc Wasser und einigen Tropfen Salzsäure (bis zur sauren Reaction) ungefähr eine Minute lang, filtrirt, falls Fett vorhanden, durch ein feuchtes Faltenfilter und untersucht mit selbst bereitetem, auf seine Empfindlichkeit geprüftem Curcuma papier. Man trocknet durch rasches Bewegen über der Bunsenflamme. Bei Anwesenheit von Borsäure entsteht eine kirschrote bis braune Färbung, die beim Abspritzen mit Wasser bestehen bleiben muss und beim Betupfen mit Ammoniak in Blauschwarz übergeht.

Bemerkt sei noch, dass die in den vom kaiserlichen Gesundheitsamte herausgegebenen Ver einbarungen angegebene Flammenreaction mit Methyl- bez. Äthylalkohol, nicht mit H Cl bez. wenn man concentrirte H_2SO_4 + Alkohol anwendet, bei Abwesenheit von NaCl angestellt werden muss, da das sich eventuell bildende CH_3Cl bez. C_2H_5Cl mit grüner Flamme brennt und Anlass zu Irrthum gibt.

Faserstoffe, Färberei.

Mercerisirung und Deformation der Baumwolle bespricht sehr anschaulich

E. Hanousek im Jahresberichte der Wiener Handelsakademie 1897; besonders wurden die nach dem Prevost'schen Verfahren behandelten Fäden mikroskopisch und mikrochemisch untersucht¹⁾). Der sehr beachtenswerthen Abhandlung sei Folgendes entnommen.

Weisses Garn ist nicht nur durch einen hohen seidigen Glanz, sondern auch durch den krachenden Griff der Seide ausgezeichnet. Diese Baumwollhaare erscheinen zumeist gestreckt, schlicht, im Ganzen massig, knorrig, oder wulstig, aber nicht tonnenförmig gequollen (Fig. 25 bis 27). Diejenigen Haare, welche die bekannte schraubenartige Windung haben, sind weitumig und histologisch wenig verändert (Fig. 28). Die Haare der äusseren Schichten des Garnes zeigen in Folge der grösseren Torsion Längsfalten, die Haare in den inneren Lagen häufig nach der Breitseite Quetschfalten. Die Oberfläche der Fasern lässt oft eine intermittirende Doppelstreifung und eine Körnelung (Fig. 27) erkennen. Die Cuticularschicht ist meist ganz zerstört. Das Lumen der Fasern ist streckenweise sehr verbreitert, dann wieder kaum als schmaler Streifen oder als dunkle Linie kenntlich, oder es verschwindet ganz. Die breiteren Stellen des Lumens sind häufig (im ungefärbten Haare) wie mit einer granulirten Masse erfüllt (Fig. 25, 27 und 30). Im polarisierten Lichte treten keine von der naturellen Baumwolle verschiedenen Erscheinungen auf. Die Breite der Haare ist 20 bis 37μ , im Mittel 25μ .

Die Baumwolle der Proben des Spinnprocesses war besser amerikanischer Qualität; die Haare hatten einen Stapel von 25 bis 35 mm und eine Breite von 13 bis 34μ , im Mittel 24μ . Die Fasern der ersten Stufe der Verarbeitung zeigen nach dem Öffnen mit dem Wolfe meist Schlingen, an der Oberfläche Streifungen, Quetschungen und Querrisse, aber keine abstehenden Faserchen (Fig. 31). Die durch Abreissen entstandenen Enden der Fasern sind stumpf und nicht faserig. Der Längsverlauf der Fasern lässt häufig die korkzieherartige Windung erkennen.

Die Behandlung der Baumwolle mit dem Batteur bietet schon auffälliger deformirte Elemente. Die Haare sind zumeist an der Oberfläche mit deutlicher Doppelstreifung versehen, welche manchmal das Aussehen eines Doppelfeilhiebes annimmt. An der Krümmungsstelle der Haare sind derbere Verletzungen durch Einrisse; solche treten in engbegrenzten Flächen auch an geraden

¹⁾ Sämmtliche Abbild. sind hier 300:1, im Original 450:1; vgl. Dingl. 1878, 20.

Stellen der Haare auf. Bei den Wendepunkten der Schraubenwindungen der Haare sind Zerrungen nach der Breitseite der Faser zu beobachten (Fig. 32). Die Demolirungen der Haare des Wickels (Watte) bestehen



Fig. 25.

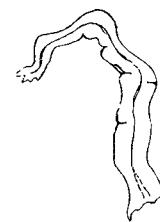


Fig. 26.

Mercerisirte, in Wasser präparierte Baumwollhaare in ihrer besonderen Quellung. Das Lumen verengt; Inhalt granulös; Cuticularschicht fehlt.

also nicht in Knoten und Schlingen, sondern in Längs- und Querrissen, Dehnungen und Streifungen, erstrecken sich aber nur auf kürzere Faserlängen, wo sie dann sofort markirt erscheinen (Fig. 38).

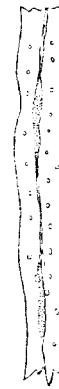


Fig. 27.



Fig. 28.

Mercerisirtes Baumwollhaar mit körneliger Oberfläche.
Mercerisirtes Baumwollhaar mit korkzieherartiger Windung.

Das Kardiren der Baumwolle äussert sich vorwiegend in einer Verletzung der Aussen-schichten der Fasern. Die aus den früheren Stadien herrührenden Oberflächendeformatio-nen können leicht neben den in diesem Pro-cessen neu auftretenden Demolirungen erkannt werden; es kommen dazu: die Aufspleissun-gen der Cuticular- und nächstliegenden Wand-schichten, das Ausfransen der Fasern und das reichlichere Auftreten von Längsrissen an der Faser. Damit steht die Erscheinung im Zusammenhange, dass die Haare nach dieser Arbeitsstufe meist zerfaserte Enden haben. Sowohl in den vorhergehenden Ar-bbeitsstufen als auch in diesem Stadium des Krempeleins wurden Haare mit ihren natür-lichen Spitzenden beobachtet und dabei er-mittelt, dass die Oberfläche der Haare nach

der Spitze zu immer geringere oder gar keine Demolirungen besitzt. Die dem Vliess der Karde entnommenen Haare sind also durch solche Elemente als „Leiter“ charakterisiert, welche nach der Längsrichtung Streifen und Risse und reichlich seitlich abstehende faserige Theile der Zellwand aufweisen (Fig. 33).

Die Baumwollhaare aus den gestreckten und doublirten Bändern zeigen dieselben typischen Veränderungen wie die Fasern aus der Karde, wozu aber noch eine scharfe Contourirung von Längsfalten, Längs- und Querrissen wegen des Streckens kommt; in Folge des mechanischen Einlaufes des Bandes in die Kanne sind an den Fasern Knickungsstellen zu sehen. Die theilweise, etwa in zwei Dritteln der Breite des Haars, quer gerissenen Fasern sind für dieses Stadium des Spinnprocesses eine specielle Fractur der Haare. Die Rissenden sind stumpf und verbreitert. Das Haar erscheint vor dem Rissquerschnitt eingeschnürt. Die unmittelbaren Faserstrecken vor der Haarspitze sind unverändert. Dieser Arbeitsprocess bedingt relativ eine Zunahme der demolirten und gebrochenen Fasern.



Fig. 29.

Mercerized cotton fiber in potassium permanganate.
Zellwand oft streifig.



Fig. 30.

Das Vorgespinnt mit schwachem, aber bleibendem Draht konnte sowohl im Grobflyer, als auch im Mittel- und Feinflyer beobachtet werden. Dabei war an der Thatssache festzuhalten, dass die Deformationen am äusseren Umfange eines gedrehten Fadens voraussichtlich weitergehende sein müssen als im inneren. Die Grobflyervorgarne haben am äusseren Umfange des Fadens Haare, welche deutlich schraubenförmig angeordnete Längsstreifen und auch Querlinien erkennen liessen. Die Fasern sind oft verbreitert, gebrochen oder mit Knickungsstellen behaftet (Fig. 34).

Die Fasern aus dem Mittelflyergarne sind stärker torsirt; relativ kommen weniger gerissene Haare vor. Dieselben Erscheinungen

sind im gesteigerten Grade im Vorgarne des Feinflyers zu erkennen. Aufgespleiste Stellen sind im Mittel- und Feinflyer seltener (Fig. 35).



Fig. 31.

Deformirtes Baumwollhaar nach der Behandlung mit dem Batteur. Windung noch korkzieherartig. Die Oberfläche ist durch Längsstreifig, wenig aufgefaserst.

Fig. 32.

Demolirtes Baumwollhaar aus dem Batteur. Cuticularschicht häufig ausgefranst. Das Haar ist durch Längsstreifig, wenig aufgefaserst.

Fig. 33.

Deformirtes Baumwollhaar aus dem Vliesse nach der Karde.

Die Demolirungen an Haaren aus dem Pincops (No. 32) sind wieder spärlicher im Vergleiche mit den Verletzungen der Fasern aus den vorhergehenden Arbeitsstadien. Man findet nur in den äusseren Schichten des Feingespinnstes den Typus stark torsirter Elemente (Fig. 36 bis 38); im Inneren des Fadens haben die Haare einen der mechanisch unveränderten Baumwolle annähernd ähnlichen Habitus (Fig. 39).

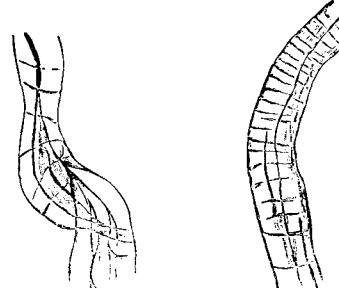


Fig. 34.

Demolirtes Baumwollhaar aus dem äusseren Theile des Grobflyervorgarnes.

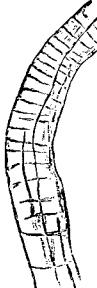


Fig. 35.

Demolirtes Baumwollhaar aus dem äusseren Theile des Garnes des Mittelflyers.

Wenn die Formen der Veränderungen im Verlaufe des Spinnprocesses an naturellen, also nicht mercerisierten Baumwollhaaren mit denen der präparirten Fasern verglichen werden, so treten die gegensätzlichen Verhältnisse mit überzeugender Klarheit hervor (Fig. 25 bis 27). Man vermag mit Sicherheit die für jede der beiden Fälle charakteristischen mechanischen Structuren zu erkennen.

Die Festigkeit der mercerisirten Garne wurde nach Versuchen mit dem Zerreissapparate von N. Teclu geprüft und eine Erhöhung der Zugfestigkeit des präparirten Baumwollhaares festgestellt. Das mikrochemische Verhalten der mercerisirten Baumwolle (Natronbaumwolle) zeigt einige her-

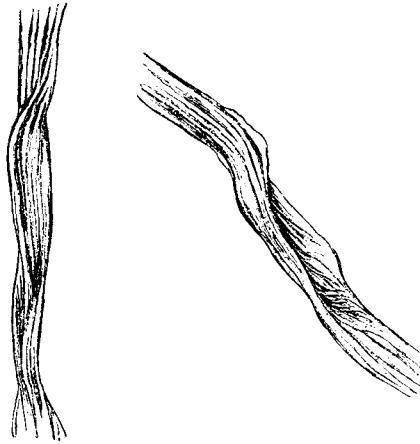


Fig. 36.

Fig. 37.

Deformirte Baumwollhaare aus dem Faden des Pincops (äußere Lagen). Die Deformationen sind relativ geringer als die aus den Vorstadien des Spinnens.

vorragende Erscheinungen. Wird die Natronbaumwolle in frisches Kupferoxydammnoniak eingelegt, so tritt eine schwache Quellung ein; solche Haare, welche vorher kein Lumen erkennen liessen, werden oft weitlumig (Fig. 29 und 30). Allein die Quellung zeigt nicht die bekannte tonnenförmige

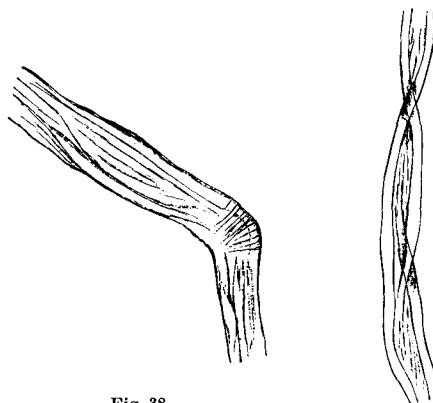


Fig. 38.

Fig. 39.

Deformirte Baumwollhaare aus dem Faden des Pincops (äußere Lagen). Die Deformationen sind relativ geringer als die aus den Vorstadien des Spinnens.

Baumwollhaar vor dem Spinnprocess.

Schwellung und nicht das streckenweise Einschnüren des naturellen Haares; es entsteht kein faltiger Schlauch und aussen keine Ablösung von Fragmenten der Cuticula. Die Faser zeigt im Längsverlaufe ein wechselnd weites Lumen, entsprechend der ursprünglichen korkzieherartigen Windung des Haares;

die Enden werden trichterförmig aufgetrieben (Fig. 29 und 30); andere Haare wieder haben auch nach der Quellung ein unterbrochenes Lumen. Die Wand der Haare besitzt manchmal eine zarte Streifung (Fig. 29). JodJodkalium und Schwefelsäure reagiren blau. Chromsäure und Salzsäure bedingen keine wesentlichen Veränderungen.

Nitrirte Baumwollhaare (Schiessbaumwolle) sind dickwandig, englumig oder ganz ohne Lumen. Ihre Festigkeit und Elasticität zeigt gegenüber der unveränderten Baumwolle eine Abnahme, was aus dem Vorhandensein von Deformationen an den Haaren geschlossen werden kann. Die Natronbaumwolle hat die gegentheiligen Eigenschaften. Jodjodkalium und Schwefelsäure färben die Nitrobaumwolle gelb bis bräunlich und 70 proc. Schwefelsäure ruft keine Veränderung hervor.

Von besonderer Tragweite für die praktische Verwerthung der Natronbaumwolle als Seidenimitation ist der Umstand, ob der Seidenglanz nicht unter dem äusseren Einflusse der Atmosphärilien, namentlich in feuchter Luft, leidet. Im Waarenlaboratorium wurden dabin einige Versuche abgeführt. Das in kaltes Wasser für längere Zeit eingelegte und dann langsam, in andern Fällen rasch getrocknete eingelegte Garn beibehält den seidigen Glanz, das weisse Garn auch den krachenden Griff. Die Haltbarkeit der Zeuge für Kleider u. dgl. soll in einigen Fällen von entsprechend langer Dauer sein. Die Kosten des Prevost'schen Verfahrens sind sehr gering; 1 k Waare wird um 2 M. mercerisirt.

Patentanmeldungen.

Klasse:

(R. A. 6. Januar 1898.)

8. B. 21 250. Herstellung von Indigoärtikeln. — Badische Anilin- und Sodaefabrik, Ludwigshafen a. R. 17. 8. 97.
10. G. 11 383. Brennstoffpresssteine. — A. George, Campdeville Mill, Frankr. 5. 4. 97.
- Sch. 12 392. Torpress. — M. Schöning, Berlin. 5. 3. 9.
12. A. 5328. Darstellung von Guajacoläthern des Glycerin — J. Altschul, Dresden. 23. 7. 97.
- B. 20 537. Darstellung von Theobromin. — C. J. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim. 23. 3. 9.
- B. 21 014. Behälter für verdichtetes Gas. — H. Barbier, Paris. 26. 6. 97.
- E. 5370. Darstellung von Imidohydrinen aus den entsprechenden Imidoäthern. — W. Eschweiler, Hannover. 12. 5. 97.
- G. 11 854. Darstellung des Dimethyläthylcarbinoles der Opiansäure. — C. Goldschmidt, Frankfurt a. M. 16. 10. 97.
22. C. 6187. Darstellung von Trisazofarbstoffen aus Amide naphtholsulfosäuren. — Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel. 15. 6. 96.
78. M. 13 838. Sprengstoffe aus nitrirten Theerestandtheilen — F. Müller, J. Oberländer, Wien. 13. 3. 97.
- N. 3818. Progressives Pulver. — A. Nobel, Bofors. 11. 7. 96.

(R. A. 10. Januar 1898.)

12. A. 5335. Darstellung des p-Acetamidophenylbenzyläthers. — J. Altschul, Dresden. 27. 7. 97.

12. B. 21 155. Darstellung von Mono- und **Dioxypurin** und deren Alkylderivaten aus Trichlorpurin. — C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim. 26. 7. 97.
 — B. 21 526. Darstellung von (6)-**Oxypurin** (Hypoxanthin) und dessen Alkylderivaten; Zus. z. Ann. B. 21 155. — C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim. 16. 10. 97.
 — C. 6438. Darstellung von Acylderivaten des **Vinyl-diacetonaalkamins** vom Schmelzp. 138°; Zus. z. Pat. 90 069. — Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin N. 9. 5. 96.
 — C. 6637. Apparat zum Mischen von **Gassen** mit Flüssigkeiten. — La Compagnie pour la Fabrication des Compteurs et Matériel d'Usines à Gaz, Paris. 19. 2. 97.
 — F. 10 103. Darstellung von **Anthraquinon**; Zus. z. Pat. 60 855. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 5. 8. 97.
 — G. 11 562. Darstellung von **Nitroalphylaminonaphthol**.

- sulfosäuren.** — Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel. 19. 6. 97.
 12. K. 12 808. Darstellung von monoalkylierten **Amido-benzylalkoholen**; Zus. z. Pat. 95 184. — Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 16. 4. 95.
 — K. 14 700. Condensation von **Aldehyden** mit Körpern, welche die Methylengruppe zwischen negativen Gruppen enthalten; Zus. z. Pat. 94 132. — E. Knoevenagel, Heidelberg. 23. 12. 96.
 — V. 3028. Entfetten und Entwässern von **Proteinstoffen**. — G. N. Vis, Freiburg i. B. 20. 10. 97.
 22. F. 8105. Darstellung rother bis violetter basischer **Azinsfarbstoffe**. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 23. 2. 95.
 40. B. 21 495. **Elektrische Ofenanlage**. — F. J. Bergmann, Neheim a. d. Ruhr. 8. 10. 97.
 — D. 8025. Darstellung von **Metallen** oder Legirungen. — G. Döltner, Rixdorf b. Berlin. 9. 2. 97.

Verein deutscher Chemiker.

Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

Hannoverscher Bezirksverein.

In der Sitzung am 4. December waren 17 Mitglieder anwesend. Nach Begrüssung der Anwesenden ertheilt der Vorsitzende Herr Prof. Ost dem Herrn J. Wolfmann das Wort zu seinen angekündigten chemisch-techn. Mittheilungen.

1. Über die Schlempen von Melasse-entzuckerungen. Mit einer Erhöhung des scheinbaren Zuckergehaltes (der Polarisation) der deutschen Rohrzuckerfabriksmelassen ist auch ein intensiveres Auftreten eigenthümlicher polarimetrischer Eigenschaften von Entzuckerungsschlempen erfolgt. Die auf 40 bis 42° alte Beaumé eingedickten Schlempen haben eine + Polarisation von 1,5 bis 2,00 (Grundlage das Saccharosemoleculargewicht) und zeigen eine Inversionspolarisation von + 3 bis + 5 Proc.

Die Inversion wird vorgenommen, conform den Ausführungen im Märzheft 1891, mit Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht. Redner hat vor etwa 2 Jahren schon auf diese und im nachstehenden geschilderten Eigenschaften aufmerksam gemacht. Wird die invertirte Schlemppe mit NaOH neutralisiert, so sinkt das Drehungsvermögen auf 0, um beim Ansäuern wieder fast in derselben Höhe wie früher zu erscheinen. Hat man mit NaOH im Überschuss nach der Inversion gekocht, so hindert dieses das Wiederauftreten der Inversionspolarisation nicht.

Fällt man, nachdem man die Farbstoffe der Schlempen als organischsaure Bleisalze mit Bleiessig ausgeschieden hat, die Kohlehydrate mittels NH₃ (ammoniakalischen Bleiessig), so erhält man jedenfalls die bedeutendere Menge Saccharose und Raffinose in einem Niederschlag wieder, welcher sich durch H₂S leicht zerlegen lässt. Im Filtrate von der Pb S-Fällung lassen sich durch Strontianhydrat im Überschuss die fraglichen Kohlenhydrate leicht in ziemlicher Reinheit darstellen. Durch Saturation mit CO₂ ist SrO zu entfernen. In der schliesslich dargestellten Füllmasse wurde durch Polarisation und Inversionspolarisation eine Saccharose ermittelt, welche nur wenig durch Raffinose

verunreinigt war. Ihr Quantum betrug 17 bis 20 Proc. der in der Schlemppe (als Saccharose) polarisirenden Körper.

Redner bemerkt noch, dass sich durch Kochen der eingangs erwähnten invertirten Schlempelösung mit Fehling's Lösung kein Invertzucker nachweisen lässt. Aus diesen Ausführungen ist zu ersehen, dass eigentliche Saccharose nur zu einem geringen Bruchtheil an dem polarimetrischen Verhalten der Schlempen Theil nimmt, und dass das sonstige Verhalten in besprochenen Beziehungen eine Function der sich im Betriebe erst bildenden oder schon in der Rübe vorhandenen Körper ist — also dem Asparagin, Lecithin, Glutamin, Carnin und deren Säuren zugeschrieben werden muss — (vgl. Lippmann's Ausführungen 1896, Scheibler a. a. O., vgl. Lippmann's Chemie der Kohlenhydrate). Das polarimetrische Verhalten gewährt indessen immerhin eine nicht zu unterschätzende Betriebskontrolle des Scheidungsbetriebes.

Gelegentlich einiger elektrolytischer Versuche zwecks Zerlegung der in den Schlempen anwesenden Alkalialze konnte Redner ferner die That-sache constatiren, dass nach der elektrolytischen Behandlung der Stickstoff in bei der trocknen Destillation leichter als NH₃ abspaltbarer Form zugegen war. —

Im 1. Verdampfungskörper eines Schlempetripleffects mit einem ungefährten Atmosphärenüberdruck von 0,5 scheidet sich an den Siederothen und an den Wänden eine krystallinische Kruste ab, der die Zusammensetzung 6 Sr SO₄ + 4 K₂SO₄ zukommt. Redner hat unter Zuhilfenahme der Lehren Brögger's, Arzruni's und Tschermak's untersucht, ob man es hier mit Mischkrystallen oder einem Doppelsalz von obiger Form zu thun hat. Wegen des für ein Doppelsalz von obiger Form berechneten sehr abweichenden spec. Gewichtes hält er es zunächst nur für eine Mischkrystallgruppe. In ähnlicher Anordnung, aber sehr geringer Menge, treten in diesen Krystall-complexen auch Ca SO₄ und Na SO₄ auf.

2. Aussere Corrosionen an Siederothen von Steinmüller-Kesseln. Die unteren Rohr-