

Auskunft darüber zu erhalten, ob Cellulose sich allein vollständig invertiren lässt, oder wie viele Proc. Zucker man überhaupt erhalten kann. Später werden ähnliche Versuche mit Holz ausgeführt. Durch die nachherige Vergleichung der gewonnenen Resultate würdeman wahrscheinlich ableiten können, wie sich die incrustirenden Substanzen bei der Inversion verhalten.

Inwiefern Lignin ein Kohlenhydrat ist, ist nach Lindsay's<sup>3)</sup> Untersuchungen noch zu bezweifeln, indem er vergebens versucht, nennenswerthe Mengen von Lävulinsäure aus dem in der angewandten Sulfitlauge aufgelösten Lignin zu gewinnen. Die Frage darf man nach diesem negativen Resultat doch nicht als endgültig gelöst betrachten, indem die in der angewandten Sulfitlauge enthaltenen incrustirenden Substanzen vielleicht beim Kochen tiefgreifende Veränderungen erlitten haben können.

Ausser den erwähnten Untersuchungen ist es meine Aufgabe gewesen, die ökonomischste Inversionsmethode durch Combiniren der besten Zeiten, Säuremengen, Druck und Wassermengen auszufinden, selbst wenn diese Methode eine etwas geringere Ausbeute gäbe, als was man erreicht, wenn man auf das Ökonomische keine Rücksicht nimmt.

Mein Rohmaterial war für Cellulose lufttrockene Sulfitcellulose und für die Untersuchungen von Holz gewöhnliche Sägespäne.

Damit die Untersuchungen nicht in zu kleinen Portionen ausgeführt werden sollten, ist bei den meisten Versuchen Cellulose in einer Menge von 40 g und Sägespäne in einer Menge von 100 g angewendet worden. Zu der Inversion ist ein gewöhnlicher Muencke-Autoclav von 25 Atm. benutzt worden, wo die Masse in einem Bleigefäss untergebracht war, welches unten und auswendig mit Wasser umgeben war. Hierdurch ist die Verbrennung und Destruction des Productes vermieden, die durch directe Feuerung hätte eintreten können.

Die Zeit ist von demjenigen Augenblick an gerechnet worden, in welchem der Druck auf die erwünschte Höhe gekommen war; die Luft ist im Voraus ausgetrieben worden, indem das Sicherheitsventil einige Zeit im Anfang geöffnet wurde. Nach der Abkühlung wurde die Masse ausgepresst und sorgfältig gewaschen. Die Flüssigkeit wurde genügend verdünnt, neutralisirt und mit Fehling'scher Flüssigkeit titirt. Wie weit die hierdurch gefundene Procentzahl wirklich Traubenzucker und nur Traubenzucker ist, steht vorläufig unentschieden. Spätere Gährungsversuche

werden hierüber Auskunft geben. Doch sind die gefundenen Zahlen als Zucker aufgeführt und dienen jedenfalls durch ihren relativen Werth zum Vergleiche. Nach dem Kochen war die Flüssigkeit gelb bis braun, roch bei Versuchen mit Cellulose angenehm, erinnerte ein wenig an Vanillin; bei den Versuchen mit Holz war der Geruch auch ganz angenehm, aber etwas verschieden von dem früheren. Er erinnerte bisweilen, besonders wenn der Druck unter dem Kochen hoch war, unter Anderem bedeutend an Furfurol. Im Allgemeinen entstanden in der hellen, filtrirten Flüssigkeit aus Cellulosekochungen nach einiger Zeit grössere oder kleinere Niederschläge; oft wurde die Flüssigkeit nach einigen Minuten undurchsichtig, ja fast ganz trübe. Natronlauge färbte die gelbe Flüssigkeit beinahe schwarz; bei Säurezusatz kam die gelbe Farbe wieder hervor. In der durch Kochen der Sulfitcellulose entstandenen Flüssigkeit gab Zusatz von conc. Salzsäure bedeutende Mengen von einem bräunlichen flockenartigen Niederschlag, welcher nicht erschien, wenn man anstatt Sulfitcellulose Filtrirpapier als Rohmaterial verwendete. Diesen Niederschlag sowie verschiedene andere Phänomene werde ich später untersuchen. Hier lag nur die Frage in Betreff der Zuckerausbeute vor.

[Fortsetzung folgt.]

## Zur Analyse des Calciumcarbids.

Von

Dr. Heinr. Bamberger.

(Elektrochemisches Laboratorium Neheim a. d. Ruhr.)

Die Untersuchung des Calciumcarbids auf Gasausbeute geschieht bis jetzt nur auf volumetrischem Wege — wenigstens finden sich in der Litteratur keine anderen Angaben —, indem man das Carbid mit Wasser zersetzt und das Acetylen in Gasometern oder Gasuhren misst. Man beschränkt sich bei der Werthbestimmung lediglich darauf, die Anzahl Liter Acetylen aus 1 k anzugeben, wobei man wohlweislich Druck und Temperatur verschweigt. Diesen letzteren Missetand hat bereits Dr. O. Fröhlich<sup>1)</sup> hervorgehoben und den sehr berechtigten Wunsch ausgesprochen, als sicherste und kürzeste Werthangabe den Gehalt an Reincarbid einzuführen. Ausserdem können sich die bisherigen Methoden der Gasausbeutestimmung keiner allzugrossen Genauigkeit rühmen, da alle in Betracht kommen-

<sup>3)</sup> Inaugural-Dissertation 1891.

<sup>1)</sup> Das Acetylen, Beilage zu Kraft und Licht, No. 1, II. Jahrg.

den Absperrflüssigkeiten Acetylen absorbiren, ebenso das zur Zersetzung verwandte Wasser, weshalb für genaue Bestimmungen eine Menge Correcturen nothwendig sind, und schliesslich ist noch eine umständliche Umrechnung des Volumens auf 0° und 760 mm nothwendig.

Diese Umstände veranlassten mich, eine neue Methode zu schaffen, welche zunächst den Reingehalt des Carbids angibt und zugleich den Vorzug der absoluten, quantitativen Genauigkeit hat.

Es ist dies die Bestimmung des Acetylens auf gewichtsanalytischem Wege, indem man nach Analogie der Kohlensäurebestimmung den Gewichtsverlust ermittelt. Es ist sonderbar, dass man diesen naheliegenden Weg noch nicht beschritten hatte, umso mehr als diese Methode sehr einfach und rasch auszuführen ist. Da die Reaction zwischen reinem Wasser und Carbid sehr energisch ist, wodurch Gewichtsverluste eintreten können, verwandte ich wässrige Lösungen und fand, dass eine 15 bis 20 proc. Kochsalzlösung die besten Dienste thut.

Die Bestimmung wird in nachfolgender Weise ausgeführt:

Man bedient sich eines Apparates<sup>2)</sup> Fig. 61, bestehend aus einer zweihalsigen Flasche A von etwa 400 cc Inhalt, in welche ein Tropftrichter von etwa 250 cc Fassungsraum und eine mit gekörntem Chlorcalcium gefüllte Trockenröhre luftdicht eingepasst sind. Man wägt das Carbid in Stücken in der Flasche A ab, etwa 50 bis 60 g, verschliesst mit Tropftrichter B und Trockenröhre C, füllt in B etwa 200 cc der Chlornatriumlösung

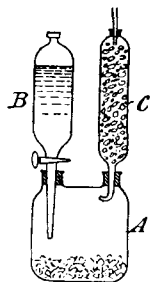


Fig. 61.

ein und wägt. Das Gesamtgewicht des gefüllten Apparates beträgt ungefähr 500 g, und es genügt für genaue Bestimmungen eine Wage mit  $\frac{1}{100}$  g Empfindlichkeit. Man lässt die Flüssigkeit vorsichtig zutropfen, anfangs 5 bis 6 Tropfen die Minute. Das Carbid zersetzt sich hierbei ohne zu starke Reaction und das entweichende Gas wird durch Chlorcalcium getrocknet. Später kann man etwas rascher zutropfen lassen und kann den Zufluss nach der auftretenden Nebelbildung regeln. Es erwärmt sich nur der untere Theil der Flasche, und die Reaction verläuft bei Vorsicht so gemässigt, dass keine Spur Wasserdampf entweicht.

<sup>2)</sup> Die Firma Max Kaehler und Martini in Berlin W. fertigt solche Apparate in guter Ausführung an.

Ist nach 3 bis 4 Stunden etwa die Hälfte der Chlornatriumlösung eingetropft und alles Carbid in Ätzkalk übergeführt, so lässt man den Rest rasch einfließen, schüttelt um, erwärmt etwas und saugt Luft durch den Apparat. Nach dem Erkalten wägt man zurück, und die Gewichts Differenz gibt den Gehalt an Acetylen. Durch einfache Proportion berechnet sich der Gehalt an Reincarbid und die Gasausbeute für 1 k, da Reincarbid 40,625 Proc. Acetylen und für 1 k 348,9 <sup>3)</sup> Gas (bei 0° und 760 mm) entwickelt — unter der Annahme, dass 1 l Wasserstoff 0,08956 g wiegt.

Aus den gefundenen Procenten Acetylen kann man in der unten angegebenen Tabelle den Gehalt an Reincarbid und die Gasausbeute ablesen.

Beispiel:

Angewandtes Carbid = 46,25 g  
Gefüllter Apparat = 542,1  
Nach der Reaction = 525,2

Acetylen = 16,9 g = 36,54 Proc.,  
entsprechend = 90 Proc. Reincarbid u. 314,0 l Gas.

Die Dauer der Ausführung beträgt nach der Menge des angewandten Carbids 3 bis 5 Stunden und da, wenn das Zutropfen eingestellt ist, der Apparat keiner Beaufsichtigung bedarf, kann man leicht ein Dutzend Analysen neben einander ausführen, wodurch diese Methode auch an Schnelligkeit der Ausführung mit den volumetrischen Bestimmungen concurriren kann.

Tabelle der Procente Reincarbid und Anzahl Liter Acetylen aus Gewichtsprocenten Acetylen.

Proc. Reincarbid	l für 1 k	Differenz	Proc. Acetylen	Differenz
100	348,9	3,5	40,625	0,40
99	345,4	3,5	40,22	0,41
98	341,9	3,5	39,81	0,41
97	338,4	3,5	39,40	0,40
96	334,9	3,4	39,00	0,41
95	331,5	3,5	38,59	0,40
94	328,0	3,5	38,19	0,41
93	324,5	3,5	37,78	0,41
92	321,0	3,5	37,37	0,40
91	317,5	3,5	36,97	0,41
90	314,0	3,5	36,56	0,41
89	310,5	3,5	36,15	0,41
88	307,0	3,5	35,74	0,41
87	303,5	3,5	35,33	0,41
86	300,0	3,5	34,92	0,40
85	296,5	3,5	34,52	0,41
84	293,0	3,5	34,11	0,41
83	289,5	3,5	33,70	0,41
82	286,0	3,5	33,29	0,41
81	282,5	3,5	32,88	0,41
80	279,0	3,5	32,47	0,41
79	275,5	3,5	32,06	0,41
78	272,0	3,5	31,65	

<sup>3)</sup> Pellissier-Ludwig und Liebetanz geben irrtümlich 340 l an.

Zahlreiche von mir angestellte Versuche haben genaue Übereinstimmung unter sich, sowie mit äusserst sorgfältig ausgeführten volumetrischen Bestimmungen — nach Dr. F. Fuchs und F. Schiff (Chemzg. 21, 875) — ergeben, so dass man diese Methode, wenn man sie nicht in die Praxis einführen will, als Control- und Vergleichsmethode für angewandte volumetrische Bestimmungen anwenden sollte.

### Analysen einiger Rohmaterialien der Glasfabrikation.

Von

Konrad W. Jurisch.

Im November 1885 hatte Verfasser Gelegenheit, einige Rohmaterialien der Glashütte Würbenthal (im Glatzer Gebirge) zu untersuchen. Die dort verarbeitete Potasche hatte bei einem Titer, entsprechend 81,6 Proc.  $K_2CO_3$ , folgende Zusammensetzung:

Wassergehalt	0,320 Proc.	
Si O <sub>2</sub>	0,044	} = 0,508 Proc. Unlösliches geglüht
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,082	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,014	
Ca CO <sub>3</sub>	0,415	
K <sub>2</sub> Si O <sub>4</sub>	1,860	(= 2,070 Proc. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9,144	
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	75,666	(= 75,666 Proc. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,961	(= 3,855 Proc. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )
Na Cl	8,530	
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,026	
99,062 Proc. (titr. = 81,591 Proc. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ).		

Die aus einer österreichischen Ammoniak-sodafabrik bezogene Soda hatte etwas Feuchtigkeit angezogen, titrierte aber, auf trockene Substanz berechnet, 99,1 Proc. Na<sub>2</sub> CO<sub>3</sub>. Sie enthielt:

Wasser	1,315 Proc.	
Organische Substanz	0,008	
Si O <sub>2</sub> Sand u. Thon	0,193	} = 0,388 Proc. Unlösliches geglüht
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,043	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,041	
Ca CO <sub>3</sub>	0,087	
Mg CO <sub>3</sub>	0,032	
Na Cl	0,187	
Na <sub>2</sub> S	0	
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,002	
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	0,011	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,329	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , durch Diff.	97,752	
HNa CO <sub>3</sub>	0	
100,000 Proc.		

Diese Soda, welche eine gute Lösung ergab, war wegen ihres Eisengehaltes (0,03 Proc. Fe) beanstandet worden. Man sieht daraus, wie hoch gespannt schon damals die Anforderungen der Abnehmer an die Reinheit der Ammoniak-soda waren.

### Halbgebrannte Kreide von rein weisser Farbe bestand aus:

Wasser	0,491 Proc.	
Si O <sub>2</sub>	0,373	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,182	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,015	
Ca CO <sub>3</sub>	62,493	} = 71,026 Proc. Ca O
Ca O	36,030	
Mg O	0,416	
100,000 Proc. (CO <sub>2</sub> durch Diff.)		

Der gereinigte Sand von rein weisser Farbe schien eine ausgezeichnete Reinigung erfahren zu haben. Er enthielt:

Wasser	0,153 Proc.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,066
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,044
Ca O	0,034
K <sub>2</sub> O	Spur
Na <sub>2</sub> O	0,007
Si O <sub>2</sub> durch Diff.	99,696
100,000 Proc.	

Der Gehalt an Si O<sub>2</sub> wurde durch Behandlung mit HFl controlirt. Dieser gereinigte Sand erscheint als sehr viel besser als der Thüringer Sand von Martinsroda, von dem Otto Schott (M. Gewerbfl., 1887, 799) eine Analyse anführt.

### Fabrikation von Chlorbaryum und Blanc fixe.

Von

Konrad W. Jurisch.

In einer nordfranzösischen Fabrik wurde 1882 Witherit in Salzsäure gelöst, die erhaltene unreine Chlorbaryumlösung möglichst von Eisen befreit und zur Krystallisation von Chlorbaryum eingedampft, oder durch Zusatz von Schwefelsäure auf Blanc fixe verarbeitet. Der Witherit hatte nach den Analysen des Fabrikchemikers folgende Zusammensetzung:

	I	II	III
Ba CO <sub>3</sub>	85,98	88,77	77,61
Ca CO <sub>3</sub>	0,68	2,75	3,91
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	} 0,012	} 1,17	} { 0,30 löslich 3,58 unlöslich
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
Si O <sub>2</sub>		7,24	1,06
Unlösliches	11,97	— *)	1,86
Wasser	0,95	0,25	0,63
	99,592	100,18	98,95

\*) 8,05. — Die 8,05 Proc. Unlösliches sind in der Analyse bereits enthalten, aber vertheilt.

8,05 Proc. Unlösliches

— 7,24 Si O<sub>2</sub>

0,81 Proc. unlösliches Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub> und Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>

1,17 Proc. Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub> und Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> i. Ganz. Unlösliches

— 0,81 Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub>

0,36 Proc. lösliches Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub> und Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>.