

Zweiter internationaler Congress für angewandte Chemie.

Section für Elektrochemie.

[Schluss von S. 154.]

D. Tommasi (S. 525) theilte die Grundzüge eines neuen Verfahrens zur elektrolytischen Entsilberung von Blei mit. Er beabsichtigte, den Widerstand des Bades durch möglichste Annäherung der Elektroden an einander zu verkleinern und doch die Gefahr des Kurzschlusses zu vermeiden. Dies wurde dadurch erreicht, dass die Kathode kreisförmig gestaltet wurde und zwischen den Anoden so rotirte, dass immer nur die Hälfte in das Bad eintauchte, während die obere Hälfte durch Bürsten von dem abgeschiedenen lockeren Blei continuirlich befreit wurde. Hierdurch will er auch den etwa abgeschiedenen Wasserstoff beseitigen. Der Elektrolyt besteht aus Doppelaacetaten von Blei und Natrium oder Blei und Kalium und enthält ausserdem einen geheim gehaltenen Zusatz, der die Bildung von Bleisuperoxyd an der Anode verhindert. Bei einer Stromstärke von 75 Ampère und einem Kathodendurchmesser von 1 m beträgt der Widerstand des Bades nur 0,00387 Ohm, die für die Zersetzung verbrauchte elektromotorische Kraft also 0,29 Volt. Es werden zwei Versuche mitgetheilt, in denen während 7 Stunden durch einen Strom von 38 Ampère je 1000 g Blei abgeschieden wurden, während das gesammte Silber in den Anodenschlamm überging. Die Stromausbeute an der Kathode ist also nahezu die theoretische. (Auffälliger Weise nahmen die Anoden während der Versuche um 1690 g an Gewicht ab. Es ist aus den Angaben nicht zu erkennen, ob diese Zahlen sich auf die Verluste bei einer oder bei beiden Elektrolysen beziehen, doch ist ersteres wahrscheinlicher. Da die Anoden 5,2 Proc. Silber enthielten, sind 1602 g Blei in Lösung gegangen, also eine sehr viel geringere oder sehr viel grössere Menge, als an der Kathode abgeschieden wurde. Es müssen mithin secundäre Processe an der Anode auftreten, die die Zusammensetzung des Bades beständig verändern, so dass aus diesen Versuchen kein Schluss auf die Brauchbarkeit des Verfahrens gezogen werden kann, weil das Bad offenbar keinen stationären Zustand erreicht hat.

D. Tommasi berechnet die Kosten der Entsilberung seines Verfahrens auf 10 fr. für 1 t. Es wird ein reines Blei hergestellt und die Entsilberung ist auch noch bei armen Bleien, bei Gehalten von 150 bis 200 g in 1 t, rentabel.

Edouard Peyrussou (S. 537) sucht gleichfalls durch eine besondere Form der Elektroden gewisse technische Vortheile zu erreichen. Beide Elektroden sind schneckenförmig und zwar so, dass die Windungen der einen Elektrode concentrisch die der anderen umgeben. Die beiden Elektroden werden durch ein poröses Diaphragma getrennt. Den Elektrolyten lässt man continuirlich über beide Elektroden mit bequem regulirbarer Geschwindigkeit fliessen. Es wird durch diese Anordnung eine grosse Elektrodenoberfläche auf kleinen Raum und ein bequemer Umlauf der Flüssigkeiten ermöglicht. Die Herstellung der Diaphragmen wird leichter, weil sie nur aus Cylindermänteln ohne Boden bestehen. Zugleich wird der Vortheil erreicht, dass eine kleine Diaphragmenoberfläche zur Trennung grosser Mengen Elektrolyt dient, ohne dass eine Verstopfung der Poren wegen der beständigen Circulation zu befürchten ist. Gasförmige Producte der Elektrolyse können bei dieser Anordnung der Elektroden leicht abgesaugt werden. Für bestimmte Zwecke empfiehlt es sich, nur der einen Elektrode die Schneckenform zu geben oder beide Elektroden so anzuordnen, dass die Umgänge der einen sich zwischen denen der anderen befinden. Als Kathodenmaterial verwendet der Redner Gusseisen, als Anoden Silber, das einen Überzug von Platin oder Iridium erhält und dadurch ebenso unangreifbar gemacht wird wie reines Platin. Das Verfahren wird für die Elektrolyse von Kochsalzlösungen, für elektrolytische Reinigung von Melassen und für ähnliche Zwecke in Aussicht genommen. Von praktischen Erfolgen seines Verfahrens oder auch nur von Versuchsergebnissen berichtet der Redner nicht.

Charpy (S. 546) bespricht einen elektrischen Ofen, der für das Härten von Stahl benutzt wird. Es ist möglich, in diesem Ofen eine beliebige, zwischen 200 und 1300° gelegene Temperatur bis auf 2° constant zu erhalten und Stahlstücke von 20 cm Länge und 2 cm Durchmesser auf gleichmässige Temperatur zu bringen. Um ein Rohr aus feuerfestem Material von etwa 60 cm Länge sind zwei Platinfäden von 0,5 mm gewickelt, deren Umgänge 2 mm von einander abstehen. Durch sie läuft parallel ein Strom von bestimmter Spannung und Stromstärke. Im Innern des Rohres befinden sich die zu härtenden Stahlstücke. Aussen ist das Rohr von einem Asbestmantel umgeben, darauf von einer Schicht Wärmeschutzmasse und von einem eisernen Mantel von etwa 10 cm Durchmesser. Die Enden des Rohres

tragen eine Wasserkühlung. Man lässt das Rohr beständig sich drehen, damit immer frische Stellen der zu härtenden Stücke die innere Oberfläche des elektrisch erhitzten Rohres berühren. Dabei wird den Drähten der Strom durch einen Schleifcontact zugeführt. Durch eine geeignete Vorrichtung wird nach vollendeter Erhitzung das Rohr in lothrechte Lage gebracht, sodass die Stahlstücke in die Härtungsflüssigkeit fallen. Ein Rheostat gestattet die Regelung des Stromes und damit der Temperatur. Messungen der Temperatur werden ausgeführt, indem man den Spannungsabfall zwischen zwei Stellen des Drahtes von bekannter Entfernung und gleichzeitig die Stromstärke misst. Man erfährt dadurch den Widerstand einer bestimmten Strecke des Erhitzungsdrahtes und kann, da dieser mit der Temperatur in bekannter Weise variiert, leicht die Temperatur feststellen. Directe pyrometrische Messungen ergaben, dass im Innern des Rohrs die Temperatur in einer Strecke von 20 cm Länge auf 2° constant ist. Um eine Temperatur von 800 bis 900° constant zu erhalten, braucht man einen Strom von 70 Volt und weniger als 8 Ampère, also etwa 500 Watt. Bei directer Erhitzung durch Gasflammen würde man 0,5 cbm Gas verbrauchen, die etwas theurer sind als die 500 Watt. Der Hauptvorthail besteht aber in der gleichmässigen Erwärmung des Innern des Rohres, während seine Aussentemperatur, nachdem man 6 Stunden im Innern eine Temperatur von 1200 bis 1300° erhalten hat, nur auf 150° steigt.

Moissan (S. 548) gibt einen Überblick über die Construction des elektrischen Ofens und über die damit erhaltenen Ergebnisse. Den Hauptvorthail seines Ofens erblickt derselbe darin, dass das Material, welches er anwendet, der gebrannte Kalk, ein schlechter Wärmeleiter ist, so dass die im elektrischen Lichtbogen erzeugte Wärme weder ausstrahlt noch fortgeleitet wird. Die Construction des Ofens und die Resultate seiner Untersuchungen hat Moissan ausser in zahlreichen Arbeiten in seinem Buche (vgl. d. Z. 1897, 643) zusammenfassend mitgetheilt, so dass hier ein kurzer Hinweis darauf genügt. Man kann in dem Ofen Kieselsäure und Zirkonerde vergasen und auch Kupfer, Aluminium, Gold, Eisen, Uran, Silicium und Kohlenstoff destilliren. Es gelingt leicht, schwer reducibare Oxyde durch die blosse Reaction mit der Kohle ohne elektrolytische Processe zu reduciren, wobei allerdings zunächst meist Carbide entstehen. Diese lassen sich aber im Ofen durch einen Raffinirprocess

in die reinen Metalle verwandeln. So wurden folgende Elemente aus ihren Oxyden abgeschieden: Aluminium, Silicium, die Erdalkalimetalle, Uranium, Vanadium, Zirkonium, Mangan, Chrom, Wolfram und Molybdän. Von den Metallen lösen Gold, Wismuth und Zinn keinen Kohlenstoff im elektrischen Ofen auf. Kupfer nimmt nur wenig Kohlenstoff auf, erleidet aber durch die kleine Menge eine sehr erhebliche Veränderung der Eigenschaften, namentlich der Geschmeidigkeit. Während Silber, Aluminium und Eisen im reinen Zustande sich beim Erstarren contrahiren, vermehren dieselben Metalle, wenn sie Kohlenstoff enthalten, beim Erstarren ihr Volumen.

Von den Carbiden sind viele durch Wasser zersetzbar. Das Carbid des Lithiums und des Calciums liefern dabei nur Acetylen. Das Carbid des Aluminiums C_3Al_4 gibt nur Methan. Die Carbide des Cer, Lanthan, Yttrium und Thorium C_2Ce , C_2La , C_2Yt und C_2Th , geben mit Wasser Gemenge von Acetylen und von Methan. Das Mangan-carbid CMn_3 gibt mit kaltem Wasser ein Gemisch gleicher Volume Wasserstoff und Methan. Das Urancarbid C_2U_2 gibt mit Wasser ausser einem gasförmigen Gemisch von Methan, Wasserstoff und Äthylen auch noch sehr viel flüssige und feste Kohlenwasserstoffe. Moissan weist darauf hin, dass die Entstehung mancher aber nicht aller Lagerstätten von Petroleum und Asphalt darauf zurückgeführt werden kann, dass im Erdinnern enthaltene Carbide durch Wasser zersetzt werden. Vielleicht war sämmtlicher Kohlenstoff ursprünglich auf der feurigflüssigen Erde in Form von Carbiden enthalten, der Stickstoff in Form von Nitrilen, der Wasserstoff im freien Zustande. Das häufige Auftreten von Kohlenwasserstoffen im Gefolge von vulcanischen Erscheinungen ist wohl darauf zurückzuführen, dass Spalten in dem Erdinnern aufgerissen werden, in die Wasser eindringt, welches die Carbide zersetzt. Unter bestimmten Bedingungen reagiren die Carbide mit freiem Sauerstoff unter Bildung von Kohlensäure. Dadurch würde deren Auftreten als letzte Folgeerscheinung vulcanischer Thätigkeit ihre Deutung finden.

Eine zweite Klasse von Carbiden wird durch Wasser nicht zersetzt. Sie sind sehr hart und meist gut krystallisirt. Hierzu gehören die Carbide CMo_2 , CW_2 , CCr_4 , C_2Cr_3 , CSi , CTi , CVa und CZr_2 . Viele von diesen Carbiden sind so hart, dass sie den Diamant ritzen. Die Darstellung des Diamanten selbst durch plötzliche Abkühlung eines bei 3500° mit Kohlenstoff gesättigten

Gusseisens wird vom Redner kurz erwähnt. Mit Hilfe des elektrischen Ofens konnte eine grosse Anzahl von Verbindungen hergestellt werden. Diese Verbindungen haben meist sehr einfache Formeln, da complicirtere Verbindungen sich bei hohen Temperaturen zersetzen. Titan, welches bei Strömen von 60 Volt und 400 Ampère in Gegenwart von Luft nur als Nitrit erhalten wird, wird bei 70 Volt und 1200 Ampère in reinem Zustande gewonnen. Aus diesen und zahlreichen anderen Beispielen ergibt sich, dass die von Moissan geschaffene „Chemie der hohen Temperaturen“ eine sehr „einfache Chemie“ ist.

Göttingen.

G. Bodländer.

Section III:

Landwirthschaftliche Gewerbe.

[Schluss von S. 166.]

Émile Saillard bespricht: Die Versorgung der grossen Städte mit Milch und Butter. Nach Taffe erhalten die Kühe im Süden als Futter von der Schale befreite Citronen und Apfelsinen, um den Ertrag an Milch zu erhöhen, deren Zusammensetzung sich nicht bedeutend von derjenigen auf gewöhnliche Weise ernährter Kühe unterscheidet und deren Geruch nicht an die zur Nahrung verwandten Früchte erinnert, da man eben dieselben in geschältem Zustande gibt.

Ein Vortrag von Bochet über: Die condensirte, sterilisirte und pasteurisirte Milch, die Füllung der Flaschen, um die Bildung von Butter zu vermeiden; Entfernung des coagulirenden Eiweisses und Verschluss mittels paraffinirter Pfropfen ist nicht beim Secretariat eingegangen.

Lapeyrère stellt über obigen Gegenstand folgende Betrachtungen an. Das beste Verfahren hinsichtlich der Conservirung der Milch stellt die Sterilisation derselben dar, indem sie sowohl jene in ihren Eigenschaften vollständig unberührt lässt, als auch sie von allen schädlichen Keimen befreit.

Was die Art der Gefässe anbetrifft, in welchen man die condensirte Milch versendet, so sind, speciell in den Colonien, welche jene in Gefässen aus Eisenblech empfangen, Erfahrungen gesammelt worden, nach welchen die Milch stets einen schlechten Geschmack aufwies, welcher von dem durch die Einwirkung der Säure in der Milch in Lösung gegangenen Metall herrührt; wahrscheinlich hat hierzu das Löthzinn und nicht die Verzinnung der Büchsen, deren Zinngehalt durch die Milch nach den Lie-

ferungsbedingungen keine Zersetzung erleiden soll, keine Veranlassung gegeben. Den Bleigehalt des Zinnes anbetreffend, ist dieser ebenfalls den Lieferungsbedingungen zu Folge ein der Gesundheit unschädlicher.

Zu diesem letzten Punkt weist L'Hôte auf die Risse im Überzug hin, auf welche eine jede Conservenbüchse zu prüfen sei, da jene nur in einem stark bleihaltigen Zinn zu bemerken seien.

Mag also vom Standpunkt der Industrie und des Transportes aus die Versendung der Milch in Metallgefässen eine noch so praktische sein, in hygienischer Hinsicht ist sie zu verwerfen und eine solche in Glasgefässen vorzuziehen.

Ein zweiter Übelstand beim Verschicken der Milch liegt in der leichten Butterbildung, sobald als die Flaschen nicht vollständig gefüllt sind, indem jene durch die Bewegungen des Schiffes u. s. w. begünstigt wird. Vom Redner ist auch darin eine Verbesserung aufgefunden worden, welche die Flaschen vollständig bis auf einen kleinen Raum, welcher für die Ausdehnung der Milch in heissen Ländern frei bleiben muss, zu füllen gestattet.

Der Vergleich zwischen dem Verschluss der Flaschen mittels eines Kautschuckstopfens und eines paraffinirten, gewöhnlichen Pfropfens fällt zu Gunsten des letzteren aus. Zwar schliesst ja ersterer bedeutend sicherer, aber die Gefahr seines Erweichens bei der im Schiffsraum herrschenden Temperatur von 65° liegt nahe, und seine Berührung mit der Milch — sei es in einer auch noch so kleinen Fläche — kann leicht ihre Zersetzung bewirken. Das Paraffin schmilzt allerdings auch zwischen 53 und 68°, aber als höchst indifferenter Körper lässt es die Milch vollständig unverändert.

Martin hält überhaupt diese einfachen Verschlussarten für unzureichend, indem z. B. für eine angebrochene Flasche zum Schliessen selten der hingehörige Stopfen verwendet wird und ist dies der Fall, so kann er in Folge der Berührung mit der Luft bereits reichlich mit Keimen beladen sein; vorzuziehen sind nach seiner Ansicht jedenfalls die mechanischen Verschlüsse. — Diesbezüglich beschreibt Klaverweiden den von von Hest in Amsterdam hergestellten Apparat, welcher vornehmlich das Eindringen von Keimen in die nach dem Sterilisiren erkaltende Milch verhüten soll und in einem 14 Mal im rechten Winkel umgebogenen, von einem mit der äusseren Luft communicirenden Schutzcylinder umgebenen Metallrohr besteht, welches Keime, Staub u. s. w.

durch Luftfiltration zurückhält und gute Dienste leistet, obschon seine Reinigung Schwierigkeiten verursachen mag.

Für die bei der Sterilisation der Milch innezuhaltende Temperatur sind 98 bis 100° und für die Dauer jener 60 bis 80 Minuten günstige Zahlen, da bei schon 102° die Milch ein caramelartiges Aussehen anzunehmen beginnt.

Es ist noch ein Übelstand, welcher beim sofortigen Sterilisiren der dem Euter der Kuh entnommenen Milch eintritt, hervorzuheben: die durch Coagulirung (bei 100°) von Albumin hervorgerufene Bildung von Klumpen, welche später die Gestalt einer Haut auf der Oberfläche der Milch annehmen. Durch Entfernung dieser Haut wird eine gute Milch erhalten, und thut jene dem Nährwerth dieser keinen Eintrag, da das coagulirende Albumin im Gegensatz zum nicht coagulirenden Casein eher schadet als nützt, welche Ansicht indessen nach Arpin noch nicht als richtig bewiesen ist. — Die Art der Eliminirung geschieht einfach durch Erhitzen der Milch auf 75 bis 80° und Ablassen dieser durch einen am Boden des Gefäßes befindlichen Hahn. Der Widerwillen, welcher oft bei Personen gegen die condensirte Milch herrscht, hat nach Malleuvre in dem Ueberreichthum dieser an Zucker seinen Grund, und ist vielleicht dem z. B. von Sulner ausgeführten Verfahren, Milch ohne grossen Zusatz an Zucker zu concentriren, näher zu treten.

Nach Lapeyrère hat übrigens das Hinzufügen von Zucker zur condensirten Milch auch noch den Grund, sie in einen löslicheren Zustand überzuführen.

Der Vorschlag von Baudry, im Handel als Stärke nur den in Salicylsäure löslichen Theil des Mehles — die Cellulose desselben wird nicht angegriffen — anzusehen, wird vom Congress angenommen, da vergleichende, mit Hilfe von Diastase angestellte Versuche zu übereinstimmenden Resultaten geführt haben.

Die Ausführung des Verfahrens ist bedeutend einfacher, als diejenige der auf der Anwendung von Diastase beruhenden Methode und besteht darin, dass man eine gewogene Menge des Mehles mit einer 4 g für 1 l enthaltenden Salicylsäurelösung erwärmt, filtrirt und den Rückstand nach dem Trocknen wägt.

Conservirte Hummer. L'Hôte erwähnt den häufigen Gehalt der Hummerconserven an giftigen Substanzen und bezeichnet die gelötheten, zu Conservenzwecken dienen-

den Büchsen als durchaus praktisch in Betracht der das Eisen bedeckenden Zinnschicht. Heut zu Tage sind diese gelötheten Büchsen aus Sparsamkeitsrücksichten durch „gepresste“ verdrängt worden, in welchen die Zinnschicht höchst unbedeutend ist. Sie wird alsdann von den sauren Ölen der Conserven angegriffen, welches Schicksal darauf das Eisen gleichfalls erleidet, und als Resultat erhält man, wenn die Conserven mit Tannin versehen sind, eine durch die gebildete Tinte erfolgte Schwärzung jener.

Ein Vortrag von J. de Brevans über: Die allgemeine Verbreitung der Lehre der „angewandten Chemie“ in Hinsicht auf die Ernährung des Menschen, gibt eine kurze Übersicht über die diesbezüglichen, vorhandenen Arbeiten, legt die Begründung für eine solche Verbreitung dar und schlägt dem Congress zur Prüfung einen Plan vor, dessen Kernpunkte — ganz kurz zusammengefasst — folgende sind:

Allgemeines: Erklärung der Nährstoffe, der Nährmittel und Gewürze.

Die Verdauung: Der Verdauungsapparat, die Verdauung der Nährstoffe, Überführung derselben in die Blutbahn, Assimilation, thierische Wärme, Bestimmung der Verdaulichkeit verschiedener Nährstoffe, Berechnung der Nahrungsmenge.

Die Nahrungsmittel:

1. thierischen Ursprungs (Fleisch, Eier, Milch und Milchproducte),
2. pflanzlichen Ursprungs (Getreide, Gemüse, Früchte, Zucker u. s. w.,
3. die Getränke (Wasser, Wein, Bier u. s. w.).

Die chemische Zusammensetzung und der anatomische Bau derselben, ihre chemische Untersuchung, Nährwerth, Aufbewahrung, Verbindungen und Fälschungen u. s. w. — (Schluss der Gruppe III.) *Tl.*

Section IV. Agriculturchemie.

Bestimmung der Nitrate und Nitrite als Stickstoffoxyd. J. Cotrait beschreibt einen Apparat, welcher erlaubt, die sich bei der auf dem üblichen Wege ausgeführten Schloesing'schen Methode ergebenden Missstände zu vermeiden. Der tubulirte Hals des das Eisenoxydulsulfat und die Schwefelsäure enthaltenden Zersetzungskolbens trägt ein mit einem Glashahn versehenes pipettenähnliches Gefäß, z. B. eine Brompipette, welches die zu untersuchende Lösung aufnimmt und durch einen doppelt-durchbohrten Stopfen verschlossen wird. Durch die eine Öffnung geht eine nach dem

Eudiometer führende Glasröhre, während eine in der anderen befindliche zweite die Verbindung zwischen der Pipette und dem Zersetzungskolben mittels des mit einem durchbohrten Stopfen versehenen Tubulus herstellt. Wird nun — bei geschlossenem Hahn jener — der Kolben erhitzt, so entweicht die Luft und der Wasserdampf durch die Pipette, indem jener diese zugleich erwärmt, so dass beim Öffnen ihres Hahnes ihr Inhalt ohne Anstand ausfliessen wird.

Bestimmung des Kali und Zersetzung der Bodenarten durch Oxalsäure im Hinblick auf jene. J. Cotrait schlägt vor, bei der Analyse von Bodenarten behufs Auflösung dieser, mit Rücksicht auf die Bestimmung der Alkalien, sich an Stelle der Mineralsäuren der Oxalsäure zu bedienen, um bei der Trennung des Eisens und des Aluminiums von den Erdalkalimetallen mittels Ammoniak zu vermeiden, dass durch die Fällung die Alkalien theilweise mit niedergerissen werden, was im anderen Falle unvermeidlich ist. In der Discussion verlangt Quantin vor Allem ein eingehendes Studium dieses Verfahrens und bringt sodann die von Sainte-Claire-Deville angegebene Methode, welche die Auflösung mit einem aus Salpetersäure und Oxalsäure bestehenden Gemisch vornimmt, in Erinnerung, indem sie vielleicht für die vorliegenden Analysen in Betracht gezogen werden könnte. Garola erwähnt schliesslich noch den von Dyer eingeschlagenen Weg, dessen Princip darin besteht, die Probe mittels Salpetersäure zu zersetzen, die erhaltene Lösung zur Trockne zu verdampfen, den Rückstand mit Salzsäure und Platinchlorid aufzunehmen, die Flüssigkeit wiederum zu concentriren und sodann mit jenem Reagens in geeigneter Weise zu behandeln.

Über den landwirthschaftlichen Werth der Thomasschlacken. — Cluss beschreibt zunächst die in Halle übliche Modification der zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasschlacken dienenden Wagner'schen Methode, nach welcher man 100 cc der (citronensauren) Lösung mit 20 cc conc. Salpetersäure in einem Erlenmeyer'schen Kolben über freier Flamme bis auf ungefähr 20 cc eindampft, darauf mit 25 cc conc. Schwefelsäure etwa 10 Minuten lang, behufs Ausscheidung der Kieselsäure kocht, auf 250 cc auffüllt und 100 cc des Filtrats nach dem gewöhnlichen Verfahren fällt. Cluss berichtet sodann ausführlich über Versuche, welche hinsichtlich der Wirksam-

keit citratlöslicher, citratunlöslicher und wasserlöslicher Phosphorsäure angestellt wurden, und zwar verwandte man erstere in Gestalt von Thomasschlacken, deren Gehalt an citratlöslicher Phosphorsäure zwischen 61,6 und 89,8 Proc. schwankte. Das Ergebniss dieser Untersuchungen lässt sich kurz dahin zusammenfassen, dass der Gehalt der Thomasschlacken an citratlöslicher Phosphorsäure — nach der Wagner'schen Methode festgestellt — ein Maass für ihren landwirthschaftlichen Werth darbietet, ferner die Leistungsfähigkeit wasserlöslicher Phosphorsäure bedeutend hinter derjenigen citratlöslicher zurückbleibt, indem, bezeichnet man jene mit 100, diese 151,6 beträgt, und endlich die citratunlösliche Phosphorsäure nur eine höchst untergeordnete Rolle in der Ernährung der Pflanzen spielt. Im Schluss des Vortrags ist noch auf den ausserordentlich günstigen Einfluss, welchen eine Zersetzung der Thomasschlacken mittels Kieselsäure auf die Vermehrung ihres Nährvermögens ausübt, hingewiesen.

In der Discussion wird der Werth der Wagner'schen Methode vom wissenschaftlichen Standpunkt aus nicht bestritten, während hinsichtlich ihrer Verwendung in der Praxis viele Zweifel ausgesprochen werden. Vivien unterwirft die phosphorsäurehaltigen Düngemittel einer kurzen kritischen Besprechung und ertheilt, worauf es hier nur ankommt, den Thomasschlacken nur dann einen landwirthschaftlichen Werth, sobald ihnen eine gewisse Menge an Calciumsulfat, welches für die Assimilation der Phosphorsäure unbedingt nöthig wäre, zugesetzt würde, welche Ansicht jedoch lebhaften Widerspruch findet. — Ein Beschluss bezüglich der Einführung des Wagner'schen Verfahrens als officiële Methode soll erst nach eingehender Berathung gefasst werden.

Entphosphorungs-Schlacken. H. Joulie's Vortrag beschäftigt sich mit den aus der Zersetzung der Schlacken mittels Ammoniumcitrat, Essigsäure und Ammoniumoxalat erhaltenen Mengen an gelöster Phosphorsäure und gelangt zu Resultaten, welche in manchem den Angaben Millot's widersprechen. Während dieser z. B. für die Löslichkeit der Phosphorsäure in citronensaurem und oxalsaurem Ammoniak dieselben Zahlen fand, ist nach Joulie diese nur halb so gross als jene, und stellte er ferner das Lösungsvermögen für Essigsäure im Gegensatz zu Millot als recht bedeutend fest.

Den Grad der Zersetzung, welchen die Schlacken durch dieses oder jenes Reagens

erleiden, führt er auf die Zusammensetzung jener zurück, indem ein Agens, welches das Calciumsilicat, in dem Tricalcium-, Eisenoxyd- und Eisenoxydulphosphat eingebettet liegen, zu zerstören vermag, die nun freiliegenden Phosphate in grösserem oder geringerem Maasse angreifen wird. Diese Eigenschaft besitzt das Ammoniumcitrat, und löst es sowohl das Eisenoxydul- wie auch das Eisenoxydphosphat, während das Tricalciumphosphat nur wenig verändert wird.

Bezüglich der durch Einwirkung der Essigsäure erzielten Ergebnisse stimmt Joulie mit Millot überein: Das Eisenoxydulphosphat nebst einer gewissen Menge Tricalciumphosphat geht in Lösung, wohingegen sich das Eisenoxydphosphat indifferent verhält. Da endlich das Ammoniumoxalat das Calciumsilicat nicht anzugreifen vermag, so muss es sich auch gegen die Phosphate ziemlich neutral verhalten.

Auf die im Erdboden befindlichen Schlacken wirkt die Kohlensäure im Verein mit Humussäure ein, indem sie zunächst das Calciumsilicat zersetzen, welcher Vorgang natürlich sehr langsam verläuft, aus welchem Grunde der Herbst die geeignetste Zeit für die Düngung ist. Die freigelegten Phosphate werden darauf weiter von den genannten Reagentien zersetzt, und muss naturgemäss ein an Kalk armer Boden, welcher nur wenig Kohlensäure für sich absorbiert, sowie ein an Humus reicher die günstigsten Bedingungen für die Assimilation der Phosphorsäure darbieten.

Ein Mittel, um eine durch Zusatz von fossilem Phosphat zu den Schlacken hervorgerufene Verfälschung zu erkennen, ist im Ammoniumcitrat gegeben, welches mindestens den fünften Theil der in den Schlacken enthaltenen Phosphorsäure löst, während er das fossile Phosphat unberührt lässt.

Hinsichtlich der quantitativen Bestimmung der Gesamtmphosphorsäure in den Schlacken hält der Vortragende die Abscheidung jener als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia nicht für gut, weil stets etwas Kieselsäure in den Niederschlag mit übergehen wird; die Titration mittels Uran liefert bessere Resultate.

Die Discussion bringt die Verwerfung der Wagner'schen Methode, Bestimmung der in saurem Ammoniumcitrat löslichen Phosphorsäure, seitens Joulie's zur Sprache, welcher die Verwendung einer alkalischen Ammoniumcitratlösung für allein richtig hält und seine Ansicht damit begründet, dass im ersteren Falle gewisse, in Citronensäure lösliche Tricalciumphosphate den Schlacken als Fälschung zugesetzt werden könnten.

Quantin theilt daraufhin ein Verfahren mit, welches die Erkennung jener Phosphate in den Schlacken erlaubt und auf dem Unterschiede in den spec. Gew. dieser beiden in Bezug auf eine Flüssigkeit — Bromoform —, welches ein zwischen jenen liegendes spec. Gew. besitzt, beruht. Werden nun verdächtige Schlacken in Bromoform geworfen, so setzen sich die wirklichen Schlacken zu Boden, während die Phosphate auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen.

Über die Bestimmung des Eisenoxyds und Aluminiums in den rohen Phosphaten. Grueber's Vortrag enthält die Glaser'sche Vorschrift für die Bestimmung des Eisenoxyds und Aluminiums in den Phosphaten. In der Discussion beschreibt Lasne seine in einem Tage auszuführende, zur Aluminiumbestimmung dienende Methode (vgl. d. Z. 1897, 276).

Der Antrag von Cluss, die Glaser'sche Methode allgemein einzuführen, wird nicht zum endgiltigen Beschluss gebracht.

Internationale Vereinbarung für agriculturchemische Analysen. Harwey und H. Wiley wünschen die Aufmerksamkeit des Congresses auf die Bildung von Commissionen in den verschiedenen Ländern zu richten, welche unter sich jene wichtige Frage zu berathen hätten und — geschähe dies ohne Zögerung — einen entsprechenden Entwurf dem nächsten internationalen Congress für angewandte Chemie, welcher vielleicht in 2 Jahren stattfände, unterbreiten könnten.

Section VI: Chemische Industrie.

[Schluss von S. 176.]

Studie über den chinesischen Talgpflanzlichen Ursprungs. Jules Jeanlenkt in seinem Vortrag die Aufmerksamkeit auf den chinesischen, aus den Samen von *Stillingia sebrifera* gewonnenen Talg, welcher zuweilen den zur Fabrikation der Seifen u. s. w. dienenden, thierischen Talgen zugesetzt wird und auf dessen Gegenwart die Fabrikanten manchen Misserfolg in der Verarbeitung jener schieben, wie z. B. die unzureichende, durch Druck erfolgende Trennung der Fettsäuren von der sauren Flüssigkeit.

Bezüglich der Analyse eines solchen verdächtigen Talges sind u. a. vielleicht folgende, bisher noch nicht veröffentlichte, physikalische und chemische Constanten des chinesischen Talges von Vorthail:

Dichtigkeit bei 50°: 915,8 bis 916.
 Brechungsindex am Ölfraetometer: — 23° (O. B.).
 Flüchtige Säuren: 1,21 Proc.
 Lösliche Fettsäuren: —
 Jodzahl: 38,3 Proc.
 Schmelzpunkt: 53,2°.
 Schmelzpunkt der Fettsäuren: 56,8°.
 Titer der Fettsäuren: 56,4°.

Zur Analyse des chinesischen, aus Glycerin, festen Fettsäuren und Ölsäure bestehenden Talges selbst ist eine Wasserbestimmung nur im Kohlensäurestrom (bei etwa 105°) möglich, während eine Feststellung seines Glyceringehaltes nach dem Zsigmondy-Benedikt'schen Verfahren (Überführung des Glycerins in Oxalsäure mittels Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung) keine vergleichbaren Resultate liefert.

Studie über die natürlichen Phosphate. Nach eingehendster Darlegung ihrer geologischen Verhältnisse wendet sich Henri Lasne ihrer analytischen Untersuchung zu. Die Auflösung der Phosphate geschieht durch Behandlung derselben — in einer Porzellan- oder Platinschale — mit verdünnter Salzsäure und Eindampfen der Lösung bis zur Trockne, um das Fluorsilicium vollständig zu verflüchtigen und die überschüssige Kieselsäure abzuscheiden (sollte ihre Menge sehr gering sein, so ist ein bekanntes Gewicht reiner Kieselsäure der Probe vor Beginn der Analyse hinzuzufügen). Den Rückstand erwärmt man mit verdünnter Salzsäure wenigstens während $\frac{1}{2}$ Stunde auf 100°, filtrirt die Kieselsäure ab und verfährt mit ihr in bekannter Weise. (Ihr Gewicht muss noch um das dem verflüchtigten Fluor entsprechende vermehrt werden.) Nach Abscheidung des im Filtrat befindlichen Arsens, Bleis, Kupfers u. s. w. mittels Schwefelwasserstoff wird das Filtrat dieser Sulfide mit Bromwasser oxydirt und auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt, sodass man etwa eine 1 proc. Phosphatlösung erhält, in welcher — in aliquoten Theilen — die Bestimmung der einzelnen Bestandtheile vor sich gehen kann; der Gehalt an Schwefelsäure ist in einer besonderen Probe Phosphat vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff festzustellen.

Die Phosphorsäure fällt man in 50 cc (etwa 0,5 g Substanz) obiger Lösung, welche mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt sind, durch Zufügen von 25 cc einer alkalischen, 400 g Salz im l enthaltenden Ammoniumcitratlösung, 60 cc Ammoniak von 22° B. und 20 cc einer ammoniakalischen, 50 g Magnesiumcarbonat im l entsprechenden Magnesiumchloridlösung. Redner zieht vor, die Phosphorsäure zunächst mit Uran zu titriren

und dann, wie eben angegeben, gewichtsanalytisch zu bestimmen, während er die Fällung mit Ammoniummolybdat nur bei einem sehr geringen Gehalt des Phosphats an Phosphorsäure ausführt.

Die Resultate der Kalkbestimmung, welche ebenfalls in 50 cc der Phosphatlösung in einer Verdünnung von 200 cc nach der Neutralisation mit Ammoniak und Ansäuern mit 2 cc verdünnter Salzsäure (1 : 10) durch Fällen mit oxalsaurem Ammon vollzogen wird, sind nicht als absolut genau anzusehen, da einmal eine Spur Kalk in Lösung bleibt und ferner eine solche von Phosphorsäure durch das Calciumoxalat mit niedergerissen wird. Aus diesem Grunde fällt man die saure Lösung des gewogenen Kalks mit Ammoniak (zieht das Gewicht des geringen, erhaltenen Niederschlags von der Kalkmenge ab), verfährt mit dem Filtrat des oxalsauren Kalks in gleicher Weise und scheidet in der salpetersauren Lösung letzterer beiden Fällungen die Phosphorsäure mittels Ammoniummolybdat ab, worauf in der durch Ammoniak vom Eisen und Aluminium befreiten Flüssigkeit der Kalk noch zu bestimmen ist. Ferner kann die Gegenwart grösserer Mengen von Mangan und Magnesia ein zu hohes Resultat hervorrufen, in welchem Falle man die vereinigten Lösungen der Niederschläge nochmals einer Fällung mit Ammoniumoxalat in ammoniakalischer Lösung unterwirft.

Ist Magnesia in nicht zu kleiner Menge vorhanden, so fällt man sie im Filtrat des Kalks mit Ammoniak (22°) als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, und sind die Resultate genau, ausgenommen bei Gegenwart von Mangan. Im Falle eines geringen Gehaltes des Phosphats an Magnesia muss natürlich eine grössere Probe untersucht werden, deren Lösung in einen Maasskolben von 300 cc Inhalt übergeführt, mit Ammoniak neutralisirt, darauf mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, mit 100 cc einer 40 g Salz im l enthaltenden Lösung von Ammoniumoxalat behufs Ausscheidung des Kalks versetzt und bis zur Marke aufgefüllt wird. In 200 cc des Filtrats zerstört man nach dem Eindampfen mit 10 cc Salpetersäure die Oxalsäure durch Bromwasser und fällt alsdann die Magnesia.

Bei Gegenwart von bedeutenden Mengen Mangan wird das Phosphat mittels reiner Salpetersäure zersetzt und das Mangan in der auf ein kleines Volum eingedampften Lösung durch Salpetersäure und Kaliumchlorat oxydirt, worauf der Fällung des Kalks und der Magnesia nichts mehr im Wege steht.

Im Filtrat der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia scheidet man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff (bis zur unvollständigen Sättigung des Ammoniaks) Eisen, Nickel, Kobalt, Zink u. s. w. ab, während Aluminium (in der citronensauren Lösung) nicht gefällt wird, und trennt darauf die Sulfide nach den üblichen Methoden.

Zur Bestimmung des Aluminiums versetzt man ein etwa 1,25 g Phosphat entsprechendes Volum der Phosphatlösung mit 5 g in Wasser gelöstem Natron in einer Nickelschale, führt sämmtlichen Kalk mittels phosphorsauren Natrons in Calciumphosphat über, füllt auf 250 cc auf und fügt zu 200 cc des Filtrats Chlorammonium, darauf (bis zur Klärung) Salzsäure und endlich vorsichtig Ammoniak. Die salzsaure Lösung des Niederschlags wird mit 3,5 cc Ammoniumphosphatlösung (120 g Salz im l) versetzt, bis zur leichten Trübung neutralisirt, die salzsaure Lösung dieser auf 250 cc gebracht und mit 10 cc einer 15 g Salz im l enthaltenden Ammoniumhyposulfitlösung $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht, worauf man nochmals 5 Tropfen einer gesättigten Ammoniumacetatlösung hinzufügt. Diese das Aluminium als $Al_2O_3 \cdot P_2O_5$ liefernde Methode ist der Abscheidung der Phosphorsäure mittels Ammoniummolybdat, welche Schwierigkeiten bereitet, vorzuziehen.

Die titrimetrische Bestimmung des Eisens wird nicht durch die Anwesenheit von Phosphorsäure beeinflusst, jedoch ist Rücksicht auf die in jedem Phosphat gegenwärtigen organischen Substanzen zu nehmen, welche vor der Reduction mit Zink durch Kaliumpermanganat zu zerstören sind.

Die Feststellung des Gehaltes an Mangan kann auf colorimetrischem Wege nach seiner Überführung in Übermangansäure mittels Bleisuperoxyd erfolgen.

Bezüglich der Bestimmung der Alkalien fällt man, wie gewöhnlich, ein bestimmtes Volum der Phosphatlösung mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat, verdampft einen aliquoten Theil des Filtrats und fällt nach gelindem Glühen seine Lösung mit Barytwasser, dessen Überschuss nach dem Filtriren durch Einleiten von Kohlensäure entfernt wird. Mit den im Filtrat des Baryumcarbonats enthaltenen Alkalien verfährt man in bekannter Weise.

Was die Sulfide anbelangt, so bestimmt man den durch Zersetzung des Phosphats mittels Salzsäure freigewordenen Schwefelwasserstoff mit Hilfe einer titrirten Jodlösung.

Hinsichtlich der Bestimmung der Schwefelsäure, des Chlors und der Kohlensäure (nach der Liebig'schen Methode auszuführen!) ist nichts zu bemerken.

Das Fluor wird durch Erhitzen des Phosphats mit conc. Schwefelsäure und Kieselsäure als Fluorsilicium verflüchtigt, welches man in Natronlauge auffängt. Nach dem Einleiten von Kohlensäure und Versetzen mit Ammoniumcarbonat dampft man die filtrirte Flüssigkeit mit ammoniakalischer Zinkoxydlösung ein, nimmt mit Wasser auf und fällt nach dem Filtriren mit Chlorcalcium. Den geglühten Niederschlag behandelt man darauf mit verdünnter Essigsäure, dampft zur Trockne ein und nimmt ihn wieder mit essigsäurehaltigem Wasser auf, wobei Fluorcalcium zurückbleibt. — Redner hält diese Methode für besser als ihre von Carnot angegebene Modification, welche das in Fluorkalium aufgefangene Fluorsilicium als Kieselfluorkalium wägt.

Die organischen Substanzen bleiben oft im unlöslichen Rückstande der Phosphate, und muss man im Allgemeinen bei ihrer Bestimmung Rücksicht auf die Oxyde des Eisens und Mangans nehmen; den Einfluss des Eisens kann man dadurch umgehen, dass man die Probe in der Kälte unter Luftabschluss löst und rasch mit Chamäleon titrirt.

Der Kohlenstoff der organischen Substanzen kann nach der Entfernung der Kohlensäure mittels verdünnter Schwefelsäure durch Oxydation mit Kaliumbichromat als Kohlensäure gewogen werden. Hinsichtlich der Berechnung der Analysen ist noch hinzuzufügen, dass man das Fluor und Chlor sicher an Calcium und den Schwefel an Blei, Eisen oder Kupfer binden darf; in vielen Phosphaten wird fernerhin die Bindung der Säuren und einfachen Oxyde keine Differenz ergeben, mithin müssen die Sesquioxyde in freiem Zustande oder als Silicate vorhanden sein, da Phosphate jener ausgeschlossen sind. Fehlt es jedoch an Oxyden, so ist es möglich, dass ein Theil der Phosphorsäure mit den Sesquioxyden verbunden ist, während — sind sie im Überschuss — die höheren Oxyde des Mangans die Rolle einer Säure übernehmen und man, da ihre Menge nicht hinreicht, gezwungen ist, die Existenz von Silicaten oder von als Säuren auftretenden organischen Substanzen anzunehmen. — Im Anschluss an die Untersuchung der Phosphate gewährt Redner an der Hand eines reichen Analysenmaterials einen Einblick in ihre Zusammensetzung.

Das nächste Capitel enthält historische Angaben bezüglich der Ausbeutung der Phosphate nebst einer Beschreibung jener selbst, insofern als der Vortragende die bekannten, verschiedenen Arbeitsweisen auf oberirdischem und unterirdischem Wege, sowie die Gewinnung der unter Wasser liegen-

den Phosphate Carolinas und Floridas kurz recapitulirt. Der sich mit der Fabrikation der Phosphate beschäftigende Theil des Vortrags bringt ebenfalls nichts Neues; er beschreibt kurz zunächst die verschiedenen, in den Ardennen und Florida üblichen, zur Trocknung der Phosphate dienenden Verfahren, ferner die hierhin gehörigen Öfen (Platten-, Etagen- und Ruellesöfen) und streift die Einrichtungen der Mühlen, welche das Zerkleinern der Phosphate bewerkstelligen. Das Product einer gut arbeitenden Mühle soll nicht mehr als 5 Proc. Rückstand auf dem Sieb (No. 80) hinterlassen; ist auch dieser Grad der Feinheit für die Bereitung des Superphosphats hinreichend, so muss er indessen zwecks directer Verwendung des Phosphats in der Landwirthschaft noch steigen und darf man sich — mit Rücksicht auf den hiermit erwachsenden Preis — wohl fragen, ob eine Behandlung des Phosphats mittels Schwefelsäure nicht weniger kostspielig wäre.

Die Anreicherung der thonigen Phosphate geschieht, im Princip, durch einen mit vielem Wasser ausgeführten Knetprocess, infolge dessen die Phosphate in einen sehr flüssigen Schlamm übergeführt werden; dieser gelangt alsdann in die Decantirapparate, welche in ihrer einfachsten Form horizontale Kanäle darstellen und auf deren Boden sich das schwerere Phosphat absetzt, während der leichtere Thonschlamm durch fließendes Wasser in mächtige Absatzbassins fortgeschwemmt wird. Zuweilen unterwirft man auch den Schlamm vor seiner Überführung in die Decantirapparate einer rohen Durchsiebung — das Sieb besitzt No. 20 —, durch welche eine gewisse Anzahl von „Knoten“ zurückgehalten wird. Dieses Verfahren gibt keine guten Resultate, indem einerseits der Schlamm noch ziemlich viel Phosphat und andererseits dieses Thon enthält. Viele grössere Fabriken führen daher den Waschprocess in besseren Vorrichtungen (Colonnenapparaten z. B.) aus, in welchen allerdings der Betrieb schwierig zu überwachen, aber die Ausbeute beträchtlicher ist.

Stets jedoch hält es schwer, den Titer des Schlammes unter 20 Proc. zu bringen, man verliert etwa $\frac{1}{4}$ des angewandten Phosphats bei diesem Process, und zwar ist dieser Verlust um so geringer, je reicher das Phosphat ist. Für Phosphate von weniger als 35 Proc. Gehalt bringt das Waschen überhaupt keinen Vortheil mit sich.

Der Schlamm wäre von grossem Nutzen für die Landwirth, wenn sie sich entschliessen könnten, ihn in seiner augenblicklichen Ge-

stalt zu verwerthen, doch verwendet ihn die Fabrik von Robert Lasne & Co. zur Darstellung flüssiger Phosphorsäure u. a. m.

Hinsichtlich der Anreicherung der Kreidephosphate bedient man sich zweier, auf mechanischem und chemischem Wege auszuführender Verfahren.

Ersteres gründet sich auf den Bau der Phosphate, welche aus kleinen, rundlichen und harten Körnern zusammengesetzt sind, und kann durch einen Wasch- oder Lüftungsprocess vollzogen werden. Jener verläuft analog der bei den thonigen Phosphaten angegebenen Weise, nur verwendet man zur Zerkleinerung der Phosphate unter Wasser arbeitende, stählerne Mahlsteine. — In Mons werden auf diese Weise Phosphate, welche im Ausgangsmaterial 20 bis 25 Proc. Kreide enthalten, von 40 bis 50 Proc., in der Summe solche — bei einem Kreidgehalt von 30 bis 40 Proc. im Ausgangsmaterial — von 50 bis 60 Proc. gewonnen, während der Schlamm, welcher übriges keine Anwendung findet, etwa 8 bis 15 Proc. Phosphat noch aufweist.

Das zweite, auf der Ventilation beruhende und mit einer sehr feinen Durchsiebung verbundene Verfahren liefert weniger befriedigende Ausbeuten, als das soeben beschriebene, indessen erlaubt es, nach einmaliger Anwendung ein fertiges Product zu erzielen und aus dem Abfall, welcher 15 bis 20 Proc. Phosphat enthielt, weiteren Nutzen zu ziehen.

Eine gemischte Arbeitsweise schlägt eine Fabrik zu Orville ein, indem sie das Product der ersten Waschung in cylindrischen, den Kalköfen ähnlichen Öfen calcinirt, es darauf einer Behandlung mit Wasser unterzieht, welches den Kalk löscht, und schliesslich wiederum wäscht. Der Gehalt des erhaltenen Phosphats zeigt 75 bis 80 Proc.; doch zieht der in ihm noch vorhandene Ätzkalk Übelstände nach sich.

Die zur Anreicherung dienenden chemischen Methoden, welche auf der Anwendung von Schwefel, Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure, Zucker u. a. m. beruhen, sind alle von dem Nachtheil begleitet, dass die Reagentien, obwohl sie regenerirt werden, im Verhältniss zum Werth des erhaltenen Phosphats zu theuer sind und dass sie recht kostspielige Apparate verlangen.

Bemerkenswerth sind nun die Zahlen, welche sich bei einer Berechnung des jährlichen Consums an Phosphat seitens der ganzen Welt ergeben, indem sich dieser 1870 auf 200 000 t, 1880 auf 600 000 t, 1890 auf 1 400 000 t und 1895 auf 2 500 000 t belief. England nimmt hierbei die erste Stelle ein — 1864 verbrauchte es 114 000 t Knochenmehl und 60 000 t natürliches Phos-

phatpulver —, ihm reihen sich Frankreich, Deutschland, Österreich, Italien an, während die Vereinigten Staaten in der kleinsten Ziffer vertreten sind. Bis zum Jahre 1860 machte die Ausbeutung in Frankreich und England nur geringe Fortschritte, sie betrug im Norden Frankreichs 1862 1500 t, 1864 3000 t, wuchs 1865 auf 9000 t und erreichte 1867 24 000 t, während England seit 1880 nicht viel über 30 000 t producirt. Für Spanien sind 40 000 t, Deutschland 30 000 t und Norwegen 10 000 t zu verzeichnen. Interessant sind noch die Productionen in Carolina und Florida; erstere ist im steten Wachsen begriffen, indem sie 1880 200 000 t betrug, welche Zahl jetzt auf 700 000 t zu erhöhen ist, während letzteres sich auf 500 000 t beläuft.

Hinsichtlich der neuen Phosphatlager in Algier ist noch nicht viel zu sagen, indessen scheint der Mittelpunkt dieser Ausbeutung (Tébessa) mehr als 500 000 t jährlich liefern zu können. — In Summa produciren Belgien, der Norden Frankreichs, Carolina, Florida und Algier etwa 2 000 000 t Phosphat.

Die Fabrikation der Gerbstoffextracte und die Bestimmung ihres Handelswerthes. — In seinem Vortrage gibt Ferdinand Jean in kurzer Weise die Darstellung der aus dem Holz der Eiche und der Kastanie gewonnenen rohen Gerbstoffextracte an. Das zerschnittene Holz wird in Autoclaven unter sehr schwachem Druck ausgezogen, mittels Filterpressen filtrirt und darauf in aus Kupfer oder Bronze angefertigten Apparaten, welche in Form und Grösse den in den Zuckerfabriken verwendeten gleichen, im fast luftleeren Raum eingedampft.

Manche Fabrikanten lassen nun vor der Concentration den Extracten durch Zusatz gewisser Metallsalze oder Albumins und Natriumbisulfits eine „Entfärbung“ zu Theil werden, infolge deren die Extracte im ersteren Falle die Säure des die Zersetzung hervorruhenden Salzes, im letzteren das nicht coagulirte Eiweiss nebst Natriumsulfat gelöst enthalten. In beiden Fällen wird jedoch bei diesem Vorgang ein Verlust an Gerbstoff stattfinden, welcher entweder durch den erzeugten Metalllack oder durch das coagulirte Eiweiss hervorgerufen wird. Da es aus öconomischen Gründen im Interesse des Fabrikanten liegt, den anfangs erhaltenen Extract unter zeitweiliger Verstärkung durch frischen, ungebrauchten so lange als möglich anzuwenden, so wird nach Verlauf einer bestimmten Zeit die Menge der stetig angehäuften Salze einmal eine

vollständige Ausnutzung des Extractes nicht mehr erlauben und ferner das Leder mit hygroscopischen Salzen beladen, welche ebenfalls Übelstände nach sich ziehen.

Angesichts der Thatsache, dass der Extract durch den „Entfärbungsprocess“ nur wenig von der Intensität seiner Farbe einbüsst, könnte man jenen für überflüssig halten, was jedoch nach den Arbeiten Roy's durchaus nicht der Fall ist. Dieser stellte nämlich fest, dass der Extract eine gewisse Menge dem zu seiner Herstellung angewandten Holze entstammender basischer Erden und Metalle, als Kalk, Magnesium, Mangan, Eisen, Kupfer enthält, welche sich beim Gerben mit dem Gerbstoff zusammen auf die thierische Haut niederschlagen, ihr eine schlechte Farbe ertheilen und sie brüchig machen. In der möglichst quantitativen Entfernung dieser schädlichen Substanzen — Roy verwandte Ferrocyankalium — liegt die Aufgabe der „Entfärbung“ (welcher Ausdruck eben sehr schlecht gewählt ist); allerdings wird mit ihr stets ein gewisser Verlust an Gerbstoff verbunden sein.

Redner betont als sich aus diesen Thatsachen ergebende Schlussfolgerung, dass der Handelswerth eines Gerbstoffextractes nicht nur nach seinem Gehalt an Gerbstoff, sondern auch nach der in ihm enthaltenen Menge an jenen basischen Erden und Metallen und an den behufs Entfärbung zugesetzten Salzen der Alkalien u. s. w. zu beurtheilen sei.

Die Fabrikation des Chlors in Bezug auf die Sodaindustrie. Der Vortrag E. Sorel's enthält eine Zusammenstellung der zur Chlorbereitung dienenden technischen Methoden. Redner schildert zunächst die auf der Oxydation der Salzsäure mittels eines Metalloxyds oder freien Sauerstoffs beruhenden Verfahren; er beschreibt kurz das anfangs angewendete, in der Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein bestehende nebst dem mit ihm verbundenen erheblichen Verlust an Chlor und völligen an Mangan, geht sodann auf die Einführung des Weldon-Processes, welcher zwar letzteren Missstand beseitigte, aber ebenfalls nur eine recht unvollständige Ausbeute an Chlor ergab, über und beschäftigt sich eingehender mit dem Deacon-Hurter'schen Verfahren. Die Schwierigkeiten, welche sich seiner Einführung in die Praxis in den Weg stellten, bestanden einmal in der Einwirkung der aus den Sulfatöfen stammenden und mit der Salzsäure fortgerissenen Schwefelsäure auf das Kupferchlorid, welches dadurch für die

weitere Verwendung unbrauchbar wurde, und ferner in dem Unvermögen, die verdünnte Salzsäurelösung der Sulfatöfen durch Umsetzung in Chlorcalcium auszunutzen. — Beide Übelstände wurden beseitigt, der erstere durch Absorption der Schwefelsäure mittels Kupferchlorids oder bis auf Rothglut erhitzten Chlornatriums, der letztere, nach gleichzeitig von Péchiney und Hasenclever ausgehenden Angaben, infolge Behandlung jener Salzsäurelösung mit heisser concentrirter Schwefelsäure und einem Luftstrom, welcher das jetzt trockene Salzsäuregas aufnahm. Um nun das Reaktionsvermögen dieses nur 7 bis 9 Proc. Chlor enthaltenden Gemenges energischer zu machen, liess Deacon dasselbe in mit zahlreichen Stockwerken versehenen Räumen auf das Kalkpulver einwirken, welches so der Salzsäure eine grosse Oberfläche darbot, während Hasenclever denselben Zweck durch übereinander gestellte Cylinder, in welchen sich der Kalk befand und mittels mechanischer Rührwerke beständig durcheinander gemischt wurde, zu erreichen suchte.

Weiterhin führt dann Redner die Versuche an, welche sich behufs Oxydation der Salzsäure der Sauerstoffverbindung eines Metalloids, und zwar der Salpetersäure, bedienen.

An dieser Stelle ist zunächst das Verfahren Schloesing's zu erwähnen, nach welchem ein Salzsäure, Salpetersäure und Mangansuperoxyd in bestimmten Gewichtsverhältnissen enthaltendes Gemisch bei 122° Chlor, und zwar 90 bis 96 Proc. der angewandten Chlormenge, entwickelt, während Mangannitrat zurückbleibt, welches zwischen 150 und 190° die Salpetersäure entlässt und sich zu Mangansuperoxyd regeneriert.

Hierher gehört ferner die ursprünglich von Dunlop aufgefunden und von Alsberg verbesserte Methode, welcher durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf Salpetersäure ein Gemenge von Chlor und Chlorosalpetersäure erhält; letztere setzt, in Berührung mit Schwefelsäure, das Chlor in Freiheit, während sich eine Nitroschwefelsäure bildet, welche in bekannter Weise denitriert wird. Der Berücksichtigung unterwirft schliesslich noch der Vortragende die Verarbeitung der bei dem Solvay-Verfahren hinterbleibenden Rückstände auf Chlor.

Solvay selbst versuchte, durch Erhitzen des getrockneten und mit Thon gemischten Chlorcalciums bis zur Rothglut Chlor abzuspalten, was ihm auch gelang; indessen würde sich hier der Preis für dasselbe sehr erhöhen. Andere Chemiker benutzten das Chlormagnesium als Grundlage für die Chlor-

gewinnung, unter ihnen Eschellmann, nach dessen Untersuchungen jenes Salz bei 250° ein Drittel seines Chlorgehaltes als Salzsäure verliert und in ein Oxychlorid übergeht; bei 550° wird die Hälfte an Chlor als Chlorkwasserstoff frei, und bildet dieses zweite Oxychlorid bei Gegenwart von Luft erhitzt Magnesia unter Abspaltung von Chlor. Auf diesen Versuchen baute sich der Péchiney-Weldon-Process¹⁾ auf, welcher darin besteht, ein getrocknetes Gemenge von Chlormagnesium und Magnesia im Luftstrom bei Rothglut zu erhitzen und das erhaltene, aus Chlor, Salzsäure und Wasserdampf bestehende Gemisch mittels eines Condensators von den beiden letzteren Verbindungen zu befreien, während die regenerierte Magnesia zur weiteren Verwendung wiederum bereit ist²⁾.

Schloesing gewinnt eine recht gute Ausbeute an Chlor, indem er behufs Regeneration des Ammoniaks die Mutterlaugen des Solvay-Processes mit Magnesia destilliert, sie darauf concentrirt und auf 165 bis 170° erhitzt unter Anwendung eines Ventilators, welcher die infolge des sich anfangs zersetzenden Chlormagnesiums sich entwickelnden Salzsäuredämpfe stets wieder in den Ofen zurücktreibt, so dass also jener Zersetzungsprocess sich nicht fortsetzen kann und man schliesslich ein Gemenge aus Magnesia und Chlormagnesium erhält, welches — im Luftstrom bei Rothglut erhitzt — Chlor abgibt.

Der Schluss des Vortrages enthält eine Beschreibung des von Mond angegebenen Verfahrens, nach welchem das aus den concentrirten Mutterlaugen des Solvay-Processes auskrystallisierte Chlorammonium zunächst einer Verflüchtigung unterworfen wird; dieselbe findet in mit einer Antimonlegirung, welche durch die Dämpfe nicht angegriffen wird, gefütterten Gefässen statt und werden diese, um das Schmelzen der Legirung zu vermeiden, in einem Bad aus Zinkchlorid erhitzt. — Die Dämpfe gelangen nun durch eine 350° besitzende Leitung, in welcher sie dissociirt werden, in verticale, mit Magnesia gefüllte Cylinder, welche die Salzsäure absorbirt, während das Ammoniak in die Fabrikation zurückgeführt wird. Das erhaltene Chlormagnesium wird im Luftstrom auf 1000° erhitzt, gibt dadurch etwa 7 bis

¹⁾ Vgl. Ferd. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie, 14. Aufl., S. 491.

²⁾ Viel besser ist das Verfahren von H. Precht, welches in Neustassfurt mit vollem Erfolg in Betrieb ist. Chlormagnesium wird in Muffelöfen gegläht; Magnesia bleibt zurück (welche theils als solche, theils für die Potaschefabrikation verwendet wird), die entweichenden Dämpfe liefern arsenfreie Salzsäure und Kaliumchlorat. F.

10 Proc. Chlor ab und wird dann mittels eines neuen Luftstroms wieder auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt.

Die Bestimmung des Leims. Ferdinand Jean berichtet über ein neues Verfahren bezüglich der Bestimmung von Leim, welches günstigere Resultate als das gewöhnliche, auf der Fällung dieses mit Tannin bei Gegenwart von Alaun beruhende liefern soll und im Niederschlagen des Leims mit einer gemessenen, überschüssigen Menge einer Tanninlösung von bekanntem Gehalt und Bestimmung des Überschusses durch Titration mit Jod besteht.

1 g des zu untersuchenden Leims wird in kaltem Wasser aufgeweicht und, nachdem die Lösung auf dem Wasserbad vollendet ist, mit Wasser auf 100 cc bei 35° aufgefüllt. 10 cc dieser Flüssigkeit schüttelt man darauf mit 10 cc einer reinen 1proc. Tanninlösung unter Zusatz eines Gemisches von 5 g Chlornatrium und 1 g Natriumbicarbonat, welches zur vollständigen Ausscheidung der Leim-Gerbstoffverbindung dient, filtrirt den Niederschlag durch ein in einem Joulie'schen Trichter befindliches Filter rasch ab und wäscht ihn mit einer Salzlösung von 23° B. aus. Das Filtrat wird in einem zwei Marken — bei 45 cc und 60 cc — tragenden Maasskolben aufgefangen. Sobald das Volumen 45 cc erreicht hat, fügt man von einer 4 g Jod im /enthaltenden Jodlösung Tropfen für Tropfen hinzu, bis ein Tropfen des Gemisches auf Stärkelösung eine blaue Färbung erzeugt, verdünnt jenes auf 60 cc und fährt mit dem Zusatz der Jodlösung bis zum abermaligen Eintreten obiger Reaction fort.

Der Reinheitsgrad des verwendeten Tannins ist durch Bestimmung mittels thierischer Haut zu controliren; der Titer der Jodlösung wird gegen 10 cc einer Tanninlösung, welche durch Verdünnung von 10 cc der 1proc. Tanninlösung auf 100 cc hergestellt wird, also 0,01 g Tannin enthält, in einem Volumen von etwa 60 cc gestellt.

Da nun einerseits die Menge des angewandten und ferner diejenige des bei der Reaction nicht verbrauchten Tannins bekannt ist, so liefert die Differenz beider Zahlen die Menge des zur Fällung des Leims nothwendig gewesenenen Tannins, aus welcher jene unter der Annahme, dass 100 Theile Tannin 88,5 Theile Leim entsprechen, leicht zu berechnen ist.

Bestimmung des neutralen Fettes in den industriellen Fettsäuren. Nach Ferdinand und Jules Jean ist in der

Stearinfabrikation die Umwandlung der industriellen Fette in Fettsäuren nur unvollständig zu erreichen, und bringt der Gehalt an jenen, sobald er eine gewisse Grenze übersteigt, gewisse Nachtheile mit sich, indem dann die Trennung der festen von den flüssigen Fettsäuren schwer zu erreichen ist.

Die heute übliche Methode der Fettbestimmung in den Fettsäuren beruht auf der Feststellung des „Titers“, d. h. der Differenz der Erstarrungspunkte des Productes, welche einmal nach der Behandlung des Fettes in den Autoclaven, und ein zweites Mal nach ihrer mittels alkoholischen Natrons erfolgten, vollständigen Verseifung bestimmt werden. Die dem erhaltenen Titer entsprechende Fettmenge ist nun aus Tabellen, welche die Titer bekannter Mischungen an Fett und Fettsäuren enthalten, ersichtlich. — Da jedoch ein Gehalt von 1 bis 2 Proc. Fett den Titer nur um $\frac{1}{10}^{\circ}$ herunterdrückt, so liefert dieses Verfahren wenig zuverlässige Resultate.

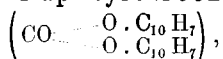
Bessere Ergebnisse glauben die Verfasser durch Anwendung folgender Methode zu erzielen: 5 g der in Alkohol von 95° gelösten Fettsäuren werden mittel seiner alkoholischen Normal-Kalilösung unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator titirt, darauf mit weiteren 10 cc der alkalischen Lösung versetzt und behufs Verseifung während einer halben Stunde am Rückflusskühler gekocht, worauf der Überschuss an Kali mittels Normal-Oxalsäure zurückzutitriren ist. Die sich aus der 2. Titration ergebenden, zur Neutralisation der neu entstandenen Fettsäuren verbrauchten cc Alkalilösung lassen auf die Menge des vorhandenen Fettes schliessen, welches als Olein ausgedrückt wird, und zwar entsprechen 0,1900 g Kali 1 g Olein. Ist nun schon diese letztere Berechnung an und für sich nicht einwandfrei, so wird sie es um so weniger in Hinsicht auf die verschiedenen verarbeiteten Fette, deren Moleculargewicht unbekannt ist.

Schliesslich sei noch ein sehr leicht ausführbares Verfahren angegeben, welches sich gut für ein industrielles Laboratorium eignet. Von der geschmolzenen, mit heissem Wasser vollständig ausgewaschenen und bei 100° getrockneten Probe wägt man 5 g ab, löst sie in Alkohol von 95° und titirt sie mit $\frac{1}{2}$ Normal-Kalilösung. Ferner verseift man mit alkoholischem Natron 20 bis 25 g der Fettsäuren, zersetzt die gebildeten Seifen mit Säure, trocknet nach gutem Auswaschen bei 100° und tritirt 5 g des Productes, wie oben angegeben. — Die Differenz beider Titration gibt den Gehalt an neutralem Fett an.

Etwas schwieriger gestaltet sich die Ausführung dieser Methode bei Gegenwart von theerigen Substanzen und in siedendem Wasser löslicher Fettsäuren; es ist sodann folgender Weg einzuschlagen:

10 g der bei 100° getrockneten Fettsäuren werden mittels siedenden Wassers vollständig von der ihnen anhaftenden Säure befreit und die Waschwässer mit einer Mischung aus gewöhnlichem Äther und Petroläther ausgeschüttelt, welche die in Wasser löslichen Fettsäuren aufnimmt. Der nach dem Verdampfen dieser Lösung verbleibende Rückstand gibt den Gehalt an jenen an. Weiterhin werden die gewaschenen Fettsäuren in Alkohol gelöst, genau mit Natron neutralisirt und unter Mischen mit Quarz und Asbest zur Trockne eingedampft, worauf man den Seifen durch zwei auf einander folgende Extraktionen mittels Äthers und Acetons im Soxhletapparat das Fett und die theerigen Substanzen entzieht, deren Summe im Rückstande dieser Lösungen gegeben ist. Dieser wird darauf verseift und mit einer Mischung aus gewöhnlichem Aether und Petroläther behandelt, durch welche die theerigen Verbindungen gelöst werden und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels gewogen werden können. — Aus der Differenz der letzten und vorletzten Bestimmung ist die Menge des Fettes selbst ersichtlich.

Über einige Derivate des α - und β -Naphthols. Frédéric Roverdin's Versuche beschäftigen sich zunächst mit der Darstellung der für die Farbstoffindustrie so wichtigen α -Naphtholsulfosäure ($\text{OH} : \text{SO}_3 \text{H} = 1 : 4$) aus dem von Burkard erhaltenen α -Naphthylcarbonat



nachdem eine directe Sulfurirung des α -Naphthols zu keinem Ziel geführt hatte. Bei der Einwirkung eines Theiles α -Naphthylcarbonat auf 4 Th. 100 proc. Schwefelsäure bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur entsteht nach dem Redner das Disulfo- α -Naphthylcarbonat, welches bei Gegenwart von Alkali — mit Diazoverbindungen zusammengekuppelt — Farbstoffe liefert. Technisch stellt man diese Verbindung durch Eintragen von 50 k α -Naphthylcarbonat in 150 k Schwefelsäurehydrat bei einer Temperatur von 10 bis 20° (eine höhere zersetzt den gebildeten Körper) dar; nach 12 Stunden, innerhalb welcher sich der Process vollzogen hat, giesst man das Reactionsproduct in 300 k Eis und versetzt es mit 60 k Kochsalz, worauf das Natriumsalz der obigen Verbindung in Gestalt eines fein krystalli-

nischen Niederschlages ausfällt, welcher abfiltrirt und abgepresst wird. Durch Erhitzen seiner wässrigen Lösung auf 60 bis 70°, bis keine Kohlensäure mehr entweicht, tritt Verseifung unter Bildung der α -Naphtholsulfosäure ein, deren Natriumsalz in fester Form durch Neutralisation der erhaltenen Säure mit Kalk und Umsetzung des Kalksalzes mittels Natriumcarbonats zu erhalten ist.

Salpetersäure, in essigsaurer Lösung, bildet — mit α -Naphthylcarbonat, gleichfalls in essigsaurer Lösung, erhitzt — ein α -Nitro-Naphthylcarbonat, welches bei der Verseifung durch alkoholisches Kali α -Nitronaphtol 1,4 ergibt.

Durch Einwirkung von Chlor auf α -Naphthylcarbonat gewinnt Redner ein Additions- oder Substitutionsproduct (α -Chloronaphthylcarbonat), je nachdem er das Chlor in eine kalte Lösung von α -Naphthylcarbonat in Tetrachlorkohlenstoff oder in eine solche noch Antimonchlorür enthaltende einleitet. Durch Verseifung geht das α -Chloronaphthylcarbonat in α -Chloronaphtol ($\text{OH} : \text{Cl} = 1 : 4$) über. Brom in essigsaurer Lösung substituirt leicht eine essigsäure Lösung des α -Naphthylcarbonats zu α -Bromnaphthylcarbonat, welches bei der Verseifung α -Bromnaphtol ($\text{OH} : \text{Br} = 1 : 4$) liefert. — Redner untersucht alsdann das Verhalten des von Schäffer und Heim dargestellten α -Naphthylphosphats ($\text{O}_{10} \text{H}_7 \text{O}$)₃ PO gegen substituierende Agentien und erhielt Verbindungen, welche sich als Analoga der betreffenden α -Naphthylcarbonatverbindungen erwiesen. Die Sulfosäure zeigte jedoch eine weit grössere Beständigkeit gegen verseifende Mittel als diejenige des α -Naphthylcarbonats.

Schliesslich wurde noch die Reactionsfähigkeit des β -Naphthylcarbonats, bez. β -Naphthylphosphats gegen die vorgenannten Reagentien einer eingehenden Prüfung unterzogen. Ersteres scheint dieselbe Sulfonsäure wie das β -Naphthol selbst zu geben, während die Einwirkung von Brom (in essigsaurer Lösung) in der Wärme eine Mischung von unzersetztem β -Naphthylcarbonat, regenerirtem β -Naphthol und wenig β -Bromnaphthylcarbonat lieferte u. a. m. Durch Behandlung einer alkalischen Lösung von β -Brom-, bez. β -Jodnaphtol mit Phosgen entstand β -Brom- und β -Jodnaphthylcarbonat. Über die aus β -Naphthylphosphat mittels Sulfurirung und Nitrirung gewonnenen Verbindungen lässt sich mit Sicherheit noch nichts sagen, dagegen liefert das durch Bromirung erhaltene β -Bromnaphthylphosphat beim Verseifen ein β -Bromnaphtol ($\text{OH} : \text{Br} = 2 : 1$).

Aus den obigen Versuchen ergibt sich jedenfalls, dass die im α -Naphtylcarbonat enthaltene Gruppe: $\begin{array}{c} \alpha-O \\ \alpha-O \end{array} \text{---} CO$ weiteren Substituenden, wie SO_3H , NO_2 , Cl , Br die Stellung 4 zuertheilt, wie auch die Gruppe: $\begin{array}{c} \alpha-O \\ \alpha-O \end{array} \text{---} PO$ des α -Naphtylphosphats in $\begin{array}{c} \alpha-O \\ \beta-O \end{array}$

Bezug auf die Sulfogruppe denselben Einfluss ausübt. — Dagegen scheint die Gruppe $\begin{array}{c} \beta-O \\ \beta-O \end{array} \text{---} CO$ des β -Naphtylcarbonats auf die Substituenden Br und SO_3H dieselbe Einwirkung wie die Hydroxylgruppe zu besitzen, da das β -Naphtol z. B. bei der Bromirung ein Monobromnaphtol $OH : Br = 2 : 1$, d. h. dasselbe Product liefert, welches bei der Verseifung des β -Bromnaphtylcarbonats entstand.

Beziehungen zwischen der chemischen Constitution und gewissen physiologischen Eigenschaften einiger Arzneimittel. In seinem Vortrage regt A. Trillat zur Erforschung der zwischen der chemischen Constitution gewisser Verbindungen und ihren physiologischen Eigenschaften herrschenden Beziehungen an, indem er auf die Gesetzmässigkeit in dem Zusammenhang zwischen der Gegenwart chromophorer Gruppen und den färbenden Eigenschaften in den Farbstoffen hinweist. Die ersten Hypothesen hinsichtlich dieses Gegenstandes wurden von Dujardin-Beaumetz und Bardet aufgestellt, welche die antiseptische Wirkung eines Körpers durch die Anwesenheit der Hydroxylgruppe charakterisirt haben, während seine die Temperatur herabsetzende Eigenschaft ihren Grund in der Amidogruppe haben und endlich seine das Gefühl betäubende Thätigkeit durch das Vorhandensein der Amidogruppe, in welcher ein Wasserstoffatom durch ein Fettradicale ersetzt ist, veranlasst sein sollte. Wenn nun auch die Thatsachen diesen Annahmen oft widersprechen — es gibt Amidoverbindungen von antiseptischer Wirksamkeit, ohne dass eine Hydroxylgruppe zugegen wäre, und ebenso Hydroxylverbindungen, welche keine Amidogruppe besitzen und doch antithermische Eigenschaften aufweisen —, so ist doch den meisten antiseptisch wirkenden Stoffen eine Hydroxylgruppe eigen.

Nach den Arbeiten Rottenstein's und Boucart's, welche die antiseptischen Eigenschaften der Benzinderivate untersucht haben, wären diese von der Anzahl der im Molecül vorhandenen einfachen Radicale CH_3 , C_2H_5 , u. s. w. abhängig, indem sie mit diesen stiegen oder fielen, während der Stickstoff einen herabsetzenden diesbezüglichen Einfluss ausübt.

Als weiteres Beispiel seien die Untersuchungen Comally's und Frew's über die Einwirkung von Biderivaten des Benzols auf Mikroorganismen angeführt, als deren Resultat eine weit energischere Wirksamkeit der Verbindungen, welche sich in Parastellung befanden, gegenüber derjenigen der Ortho- und Metaderivate aufzuweisen ist.

Mineralsäuren hoher Concentration: Schwefelsäure. Ch. Francke's Vortrag berührt zunächst die Grössenverhältnisse der Bleikammern, bezüglich deren noch keine einheitliche Ansicht unter den Fabrikanten herrscht. Während in älteren Fabriken jene Kammern einen Inhalt bis zu 12 000 cbm aufwiesen, ist dieser in neuerer Zeit auf 3000 bis 4000 cbm gesunken, in welchen die Production an Säure 18 000 bis 20 000 k in 24 Stunden beträgt. In gleicher Weise ist man von der Verwendung einer grossen Anzahl von Bleikammern zurückgekehrt und beschränkt sich jetzt auf etwa 3 Kammern, welche in England dieselbe Grösse besitzen; vorzuziehen ist indessen, der ersten Kammer eine grössere Ausdehnung als den beiden anderen zu geben. Sorel verfährt jedoch noch die alte Meinung und erzeugt in sechs Kammern, von welchen die erste die Hälfte des ganzen verfügbaren Raumes einnimmt, gute Resultate, wohingegen das aus 12 Kammern bestehende amerikanische System von keinem günstigen Erfolge begleitet ist. — Hinsichtlich der Leistungsfähigkeit der Bleikammern sei erwähnt, dass die Production in ihnen vor 12 Jahren für 1 cbm innerhalb 24 Stunden 1,8 bis 2 k Säure betrug, während diese Zahl heute bis auf 7 k gestiegen ist.

Nach kurzer Erwähnung der Versuche, welche auf einen Ersatz der Kammern durch andere Apparate hinarbeiten (Lunge's Thurm, Barbier's Apparat) und Erfolge erzielt zu haben scheinen, geht Redner auf das hauptsächlichste und schwierigste Capitel in der Schwefelsäurefabrikation, auf das Material, aus welchem die zur Concentration der Säure dienenden Apparate herzustellen sind, über.

Während die Anwendung von Blei nur eine Säure von 60 bis 61° B. zur erhalten erlaubt, bietet das Platin nach Scheurer-Kestner insofern die günstigsten Bedingungen für diesen Zweck dar, indem der Verbrauch an Brennmaterial (10 bis 15 k für 100 k Säure von 66° B.) gering ist, die Concentration schnell vor sich geht und die erhaltene Säure sehr rein ist, während auf der anderen Seite der hohe Preis, in welchem das Metall steht, sowie seine verhält-

nissmässig geringe Widerstandsfähigkeit gegen die vereinigte Einwirkung von Schwefel, Silicium und Kohlenstoff und namentlich von salpetriger Säure (jede t Schwefelsäure von 99,5 Proc. löst 9 g Platin auf) wohl zu erwägende Übelstände darstellen. — Von den verschiedenen Formen der Retorten, welche behufs Verminderung ihres Gewichtes und ihrer (Angriffs-) Oberfläche construirt sind (Apparate nach Faure und Kessler, Desmontie und Lemaire, Prentice u. a. m.), erwähnt Redner eingehender nur die von Siébert angegebene, welche in 24 Stunden 5000 k Säure von 97 Proc. und 6000 k von 96 Proc. bei gleichzeitigem Verbrauch an Kohle von 14 k für 100 k Säure liefert; ferner können 243 t Säure von 93 bis 95 Proc. der Destillation unterworfen werden, bevor eine Reparatur der Retorte nothwendig wird.

Infolge des stets wachsenden Preises des Platins sah man sich gezwungen, nach anderem Material Umschau zu halten, und fiel zunächst auf eine Bekleidung des Platins mit Gold, welches sich 10mal widerstandsfähiger gegen siedende Säure als Platin erweist, jedoch anfangs bezüglich seiner Befestigung in dünner Schicht auf das Platin grosse Schwierigkeiten bereitete, welche jetzt von Heraeus in Hanau durch Aneinanderfügen beider Metalle bei einer dem Schmelzpunkt des Goldes entsprechenden Temperatur und darauffolgendes Walzen beseitigt sind. Die Versuche, auf gleiche Weise vergoldetes Kupfer zur Herstellung der Retorten zu verwenden, scheiterten an der Porosität der Goldschicht, infolge deren das Kupfer bald zerstört werden musste, und ebensowenig geeignet für den vorliegenden Zweck erwies sich eine aus Platin und Iridium bestehende Legirung, welche brüchige Eigenschaft zeigte.

Die aus der Heranziehung des Glases erwachsenden Nachtheile liegen auf der Hand: grosser Verbrauch an Brennmaterial und leichte Zerbrechlichkeit der Retorten, welche daher auch nicht weit verbreitet sind und nur in England und einer deutschen Fabrik zu Mühlheim verwendet werden. In letzterer erhitzt man die Retorten, deren jede 34 fr. kostet, mittels eigenen Herdes auf einem Sandbade und dauert jede Operation 11 Stunden; nach 14 Monaten mussten 35 Retorten, von welchen 27 vollständig zerbrochen waren, durch neue ersetzt werden, indem das Glas heftig angegriffen war. Ferner ist der Verbrauch an Brennmaterial ein hoher: 1,54 fr. für 100 k Säure von 66° B.

Weit vollkommener ist die Einrichtung in der Fabrik von Chance frères (Oldbury), in welcher die Erhitzung der Retorten mit-

tels Gases geschieht, welche die Arbeit recht vereinfacht und die Gefahr für das Zerbrechen des Glases bedeutend vermindert. Es werden etwa 100 cbm Gas für 1 t conc. Säure verbraucht, welche 95 Proc. zeigt. Die von Negrier ermöglichte Ersetzung des Glases durch Porzellan bietet viele Vortheile dar, indem dieses nicht so angreifbar und zerbrechlich als jenes ist. Der auf diese Weise verursachte Schaden ist nicht gross, da pro Monat von 64 Stück jener Apparate, von denen jeder 5 fr. kostet, nur 4 verloren gingen. Nachtheilig wird dieses Verfahren durch den erschwerten Transport jener und den grossen Verbrauch an Kohlen.

Die seit langer Zeit schon empfohlene Verwendung von Gusseisen für die Herstellung der Concentrationsgefässe ist bei Säuren von 93 Proc. und höherem Gehalt angebracht, während bei solchen niedriger Concentration das Material heftig angegriffen wird, welches übrigens in Amerika für die zur Reinigung des Petroleums dienende Säure viel im Gebrauch ist. Auch Scheurer-Kestner bedient sich einer solchen Retorte, welche durch einen Platinüberzug gegen die sich condensirenden Säuredämpfe geschützt ist, um die vorher auf 93 Proc. in einem Platinkessel concentrirte Säure bis auf einen Gehalt von 98 Proc. zu bringen. Das Gewicht einer solchen Eisenretorte beträgt 250 k, ihr Preis 650 fr., und kann man in ihr 141 t Säure auf 97 bis 98 Proc. concentriren, wobei sich für 100 k Säure 10 g Material auflöst. Der Verbrauch an Brennmaterial beläuft sich ziemlich hoch, etwa 28 bis 30 k für 100 k Säure (nach Lunge).

In dem von Faure und Kessler aus Sandstein und an geschützten Stellen aus Blei erbauten Apparate, welcher auf einer rationellen Ausnutzung der heissen und relativ trocknen Feuergase beruht, wird die Säure auf 66° B. concentrirt, ohne dass sie selbst eine 170 bis 200° übersteigende Temperatur annimmt, indem die 400° enthaltenen Gase die Oberfläche der Säure umspülen, den Wasserdampf mit sich fortreissen, ohne sich mit solchem zu sättigen, und schliesslich durch einen Condensationsapparat, welcher etwaige Säuredämpfe wieder zurückfliessen lässt, entweichen. Die Verwendung dieser Einrichtung bringt viele Vortheile mit sich, u. a. ist der Verbrauch an Brennmaterial geringer als bei jedem der vorher erwähnten Verfahren.

Wenig Aussicht auf eine Zukunft haben die von Haussermann und Niethammer, sowie von Blount angestellten Versuche, die Elektrizität zur Heizung und Concentration der Säure zu verwenden.

Die Darstellung von Schwefelsäuremonohydrat aus Säure von 66° durch Gefrierlassen derselben (Verfahren von Magnac) ist in 14 deutschen Fabriken im Gebrauch und namentlich in Griesheim durch Lunge eingeführt, welcher als Kälte erzeugendes Mittel flüssiges Ammoniak oder Schwefeldioxyd benutzt und die Krystallisation durch Einwerfen eines Krystalles von Monohydrat in die Säure befördert. Redner glaubt nicht, dass diese Methode sich infolge des Aufwandes an Zeit und Sorgfalt allgemein einbürgern, sondern nur für gewisse Fälle anwendbar sein wird.

Für rauchende Schwefelsäure hat man sich bemüht, das Nordhäuser Verfahren durch Benutzung anderer, künstlicher Sulfate, als Natriumpyrosulfat, Magnesiumsulfat u. s. w. zu ersetzen. Ihre Darstellung geschieht heute am einfachsten durch Auflösen der auf dem von Cl. Winckler angegebenen Wege erhaltenen festen Säure in Schwefelsäure von 66° B.

Bezüglich der Rückstände der gerösteten Pyrite und Blenden fügt Redner schliesslich noch einige Worte hinzu; erstere sind nur von Werth, sobald sie von Chalkopyriten herkommen, indem sie dann auf Kupfer, Silber und Zink verarbeitet werden, während die letzteren seit einigen Jahren eine grosse Umwälzung auf dem Zinkmarkt verursacht haben.

Mineralsäuren hoher Concentration: Salpetersäure. Ch. Francke beschreibt die verschiedenen Verfahren und Apparate, welche in die Salpetersäurefabrikation eingeführt sind, um eine möglichst concentrirte und reine Salpetersäure nebst vortheilhafter Ausbeute zu erhalten.

Redner schildert zunächst in kurzen Worten die Unvollkommenheit der alten, bekannten Condensationsapparate, deren geringe Oberfläche eine vollständige Verdichtung der Säuredämpfe nicht gestattete; ferner enthält diese Salpetersäure stets Chlor und eine grössere oder geringere, immerhin jedoch beträchtliche Menge an nitrosen Verbindungen, von welchen sie nach dem alten, misslichen Verfahren durch Erwärmen auf dem Wasserbade unter gleichzeitiger Lüftung befreit wird. — Bessere Erfolge als mit jenen Vorrichtungen glaubte man mit aus Sandstein in Form von Serpentina hergestellten Kühlgefässen zu erzielen, doch wurde aus ihnen das Ablassen der überdies sehr unreinen Säure erschwert, da die Gase von oben in jene eintraten. Indessen sind diese Serpentine — in etwas modificirter Anlage — z. B. in der Fabrik zu Griesheim im Ge-

brauch; die Gase gelangen hier von unten in die auf dem Wasserbade bis auf 80° erhitzten Condensationsschlangen, so dass also die Säure im entgegengesetzten Sinne der Gase fliesst und nur wenig Chlor aufnimmt. Die nitrosen Verbindungen entfernt ein in einen zwischen die Retorte und den „Kühler“ eingeschalteten Recipienten eingeblasener Luftstrom, welcher oxydirend wirkt und so die Säure concentrirt wie auch ihre Ausbeute vermehrt. — Auf demselben Princip beruht auch der von Guttman und Rohrmann erbaute Kühlapparat, welcher in einer Reihe von lothrecht aufgestellten U-Röhren besteht, aus welchen die Säure in ein geneigt stehendes Sammelgefäss fliesst, welches sie schnell in einen Recipienten überführt und auf diese Weise der Einwirkung chlorhaltiger und nitroser Verbindungen entzieht. Analog dem vorigen Verfahren sorgt auch hier Pressluft für die Entfernung der nitrosen Producte. Als ein grosser Vortheil dieser Arbeitsweise ist die Verminderung der Processdauer, welche von 24 bis 30 Stunden (gegen früher) auf 12 Stunden herabgesetzt wird, zu betrachten. Eine weitere Vervollkommnung hat dieser Apparat übrigens noch durch eine Vorrichtung erhalten, welche eine äussere Kühlung obiger Condensationsröhren mittels Wasser erlaubt, indem man jetzt in den Stand gesetzt ist, die Zahl jener auf die Hälfte zu beschränken.

Die Condensation der Dämpfe vollendet sich in Thürmen, unter welchen der von Lunge und Rohrmann construirte der beste ist. Um wieviel dieser Lunge'sche Thurm die anderen noch existirenden übertrifft, mag der Umstand lehren, dass die austretende Säure ein spec. Gew. von 1,38 zeigt, während man aus Thürmen von 15 m Höhe z. B. nur eine Säure vom spec. Gew. 1,20 erhält. Hervorzuheben ist noch, dass diese Apparate wenig Platz für ihre Aufstellung beanspruchen und nicht allzu theuer im Preise stehen. Schliesslich sei noch das Verfahren Valentin's erwähnt, welches auf der Destillation der Salpetersäure unter vermindertem Druck — 500 mm Quecksilbersäule — beruht. Ein sicheres Urtheil über dasselbe kann man sich bis jetzt nicht erlauben, da noch nicht genügend Erfahrungen gesammelt sind. Zunächst leidet die Retorte bedeutend weniger als bei einer Destillation unter gewöhnlichen Umständen, ferner erreicht die Temperatur nicht die Höhe, welche in letzterem Falle nöthig ist, womit eine Verminderung im Auftreten der nitrosen Producte verbunden ist, und endlich condensiren sich die leicht flüchtigen chloronitrosen Säuren nicht in den zur Verdichtung der Salpetersäure dienenden Ge-

fässen, sondern gehen durch diese hindurch und werden später durch Schwefelsäure absorbiert.

Jene Condensationsapparate bestehen hier aus zwei irdenen Serpentin, deren Temperatur (35 bis 42°) keinen Schaden des Materials bewirkt, und mehreren aus Stein hergestellten Gefässen, welche mit Hähnen versehen sind, um den Eintritt der Luft in die Säure — wenn nöthig — zu ermöglichen.

Bei Beschickung mit 800 k Salpeter ist der Process innerhalb 7 bis 8 Stunden vollendet, verläuft also noch schneller als bei dem Guttman'schen Verfahren; die Ausbeute beträgt 99,6 Proc. der theoretischen und ist der Concentrationsgrad der erhaltenen Säure ein hoher, nämlich 45 bis 46° B. bei Anwendung einer Schwefelsäure von 60° B. Verwendet man eine solche von 66°, so steigt der Concentrationsgrad der Salpetersäure auf 46° B.

Fragen aus der Glasfabrikation und Keramik. I. Glasfabrikation. — H. Chatenet stellt zunächst als nothwendig hin, die Ausgangsmaterialien einer Analyse zu unterwerfen, wie dies nur in sehr wenigen Fabriken üblich ist, da doch vor Allem von der Zusammensetzung des Glassatzes die Beschaffenheit und Farbe des Glases selbst abhängt, ferner den Gang der Schmelzöfen häufig zu controliren, was bei Gasöfen sehr einfach zu erreichen ist, indem man einerseits die Temperatur des in den Ofen eintretenden und ihn verlassenden Gasgemenges mittels des Châtelier'schen thermoelektrischen Pyrometers und andererseits die Bestandtheile beider Gasgemische analytisch feststellt. Redner empfiehlt weiterhin polarisirtes Licht als Erkennungsmittel für vollständig erkaltetes Glas, welches hierbei keine irisirenden Eigenschaften zeigen darf, und weist schliesslich auf das Studium der Dilatation des Glases hin, welches in gewissem Sinne gute Dienste leisten und nach dem Princip der Newton'schen Farbenringe mittels des von Châtelier verbesserten Fizeau'schen Apparates leicht ausgeführt werden kann.

II. Keramik. Redner hält auch hier eine sorgfältige Analyse des Ausgangsmaterials für unumgänglich, empfiehlt bezüglich des Giessens, die unbrauchbar gewordenen Gypsmodelle durch Erhitzen unter besonderen Bedingungen wieder in gebrauchsfähigen Zustand zu versetzen, und weist sodann auf die Schwierigkeit hin, beim Brennen des Porzellans in einem Ofen, dessen Gang nicht absolut regelmässig verläuft, schöne, gleich-

mässige Farben zu erzielen, indem in diesem Falle die Einwirkung der Luft, des Kohlenoxyds und der Kohlensäure auf die färbenden Metalloxyde — mit Ausnahme des Kobalt- und Chromoxyds — wechselnde Resultate nach sich ziehen muss. Wie bei den Schmelzöfen der Glasfabriken, so ist auch hier die Prüfung der Feuerungsgase hinsichtlich ihrer Temperatur und Zusammensetzung unerlässlich und gesellt sich zu ihr ferner die Analyse der Brennstoffe selbst. — Die Mängel in der Glasur des Porzellans stehen in enger Beziehung zu dem Unterschied in der Ausdehnungsfähigkeit der Glasur und der Porzellanmasse an und für sich, d. h. in dem grösseren oder geringeren Säure-, bez. Basengehalt dieser beiden, ferner zu dem Zugwiderstand der Glasur und schliesslich zu ihrer Dicke. Die Bestimmung des ersten Factors ist — wie bei der Glasfabrikation angedeutet wurde — leicht auszuführen, diejenige des zweiten beruht auf den in jener üblichen Methoden, während über die Dicke der Glasur endlich die chemische Analyse und das Mikroskop Aufschluss geben.

Über die Bestimmung des Glycerins in dem Glycerin des Handels. Moutonnet's Vortrag enthält eine kritische Übersicht der zur Zeit vorhandenen, zur Bestimmung des Glycerins dienenden Methoden. Das auf der directen Extraction desselben beruhende Verfahren, welches die eingedampften und neutral reagirenden glycerinhaltigen Flüssigkeiten mit einer aus 1 Th. Äther und 2 Th. Alkohol bestehenden Mischung auszieht, den Rückstand dieser Lösung bei 110° trocknet und wägt, darauf seine Asche bestimmt und aus der Differenz beider Gewichte den Gehalt an Glycerin berechnet, schliesst zwei Fehlerquellen in sich ein, indem einmal das Äther-Alkoholgemenge nicht nur das Glycerin, sondern auch die in ihm enthaltenen organischen Verunreinigungen sowie Fette löst und ferner jenes bei 100° etwa sich zu verflüchtigen beginnt. — Noch weniger Anspruch auf Genauigkeit kann der von Champion und Pellet eingeschlagene Weg, das Glycerin in Nitroglycerin überzuführen, erheben, da die Ausbeute an diesem schwankend ist. — Morawsky bestimmt das Glycerin als $C_3H_6O_3Pb$, indem er dasselbe mit einer bekannten Menge Bleisuperoxyd bis auf 130° erhitzt bez. wägt und die Differenz dieser Zahl und des Gewichtes an Bleisuperoxyd mit 1,3429 multiplicirt. Ist auch diese Bestimmungsart bei reinem Glycerin zulässig, so wird sie bei unreinem unzuverlässige Resultate liefern in Hinsicht auf die bei 130° fixen Verunreinigungen des

Glycerins, bez. seiner mineralischen Beimengungen, welche sicher auf das Bleisuper-oxyd reagieren werden.

Gegen eine andere Methode, welche das Gewicht einer aus Glycerin und Bleioxyd bestehenden, bei 130° getrockneten Mischung feststellt, sodann das Glycerin bei 160° verflüchtigt und die Differenz beider Gewichte mit einem Factor multiplicirt, hat Hehner nicht nur den gleichen Vorwurf erhoben, sondern auch noch weiter u. a. einzuwenden, dass das Glycerin sich bei 160° nicht vollständig verflüchtigt. — Ein von Fox und Vauklyn angegebenes und von Benedikt und Zsigmondy geprüftes, auf der Umwandlung des Glycerins in Oxalsäure mittels Kaliumpermanganats in alkalischer Lösung und Bestimmung der ersteren als Kalksalz beruhendes Verfahren eignet sich ebenfalls nicht zur Einführung, da einmal der Niederschlag des Calciumoxalats sehr schwer auszuwaschen ist, und ferner bei der Analyse unreiner Glycerine die Behandlung mit Bleiacetat infolge der Eliminirung des überschüssigen Bleis als Bleisulfat die Ausführung der Methode sehr erschweren würde. Ein weiterer Vorschlag Benedikt's, im Verein mit Canton, das Glycerin mittels Essigsäure in Triacetin umzuwandeln und dieses durch Verseifen mit Alkali zu bestimmen, bereitet insofern Schwierigkeiten, als die essigsäure Lösung des Triacetins vor der Verseifung mit Natron abzustumpfen ist und auch der geringste Überschuss an Alkali einen Irrthum bei der folgenden Verseifung hervorrufen muss. Da indessen diese Methode bei exacter Arbeitsweise gute Resultate liefert, so sei ihre Ausführung hier kurz beschrieben. 1 bis 1,5 g der Probe werden mit 8 g Essigsäureanhydrid und 3 g wasserfreiem Natriumacetat während 1½ Stunden unter Kühlung gekocht, nach dem Erkalten mit 50 cc Wasser versetzt und nochmals bis zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird sodann filtrirt, erkalten gelassen, mit einer 20 g im Liter enthaltenden Natronlösung unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator vorsichtig und genau neutralisirt und mit 25 cc 1/10-Normalnatronlösung während einer halben Stunde gekocht, worauf der Überschuss an jener mit 1/2-Normalsalzsäure zurückzutitriren ist (1 cc dieser entspricht 0,03067 g Glycerin).

Victor Planchon's Bestimmung, in der Oxydation des Glycerins durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung zu Kohlendioxyd und Wägung dieser bestehend, ist bei Handelsglycerinen nicht verwendbar, da seine organischen Verunreinigungen gleichfalls mit verbrannt werden dürften.

Dasselbe gilt von der von Cross und Bevan empfohlenen Oxydation des Glycerins mittels Kaliumbichromats in schwefelsaurer Lösung. Hehner hat dann eine Methode ausgearbeitet, welche auf dem gleichen Princip beruht und zufriedenstellende Resultate liefert. Man bestimmt zunächst mittels einer 240 g im Liter enthaltenden Lösung Mohr'schen Salzes den oxydirenden Werth einer Lösung von 74,86 g Kaliumbichromat in 150 cc conc. Schwefelsäure, erhitzt bei der Analyse reiner Glycerine 0,3 bis 0,5 g derselben mit 40 bis 50 cc obiger Bichromatmischung und 15 cc conc. Schwefelsäure während 2 Stunden auf dem Wasserbade und titirt sodann den Überschuss des oxydirenden Mittels mit Mohr'schem Salz zurück. (Die verbrauchte Bichromatmenge, dividirt durch 7,486, gibt den Gehalt an Glycerin an.)

Handelt es sich um unreine Glycerine, so fällt man in einem 100 cc fassenden Maassgefäss aus 1,5 g der Probe das Chlor und die zusammengesetzten Aldehyde mittels Silbernitrat aus, fügt nach 10 Minuten einen Überschuss an Bleiacetat hinzu, füllt bis zur Marke auf, filtrirt und behandelt 25 cc des Filtrates, wie oben angegeben wurde. Die Schwierigkeit in der Ausführung dieser Methode liegt in dem Abmessen der conc. Bichromatlösung, bei welchem ausserdem auch noch die Temperatur eine Rolle spielt.

Schliesslich sei noch die von O. und Ch. Deis angegebene Methode erwähnt, welche darauf beruht, dass von einer bekannten Mischung aus Glycerin und Phenol stets die gleiche Menge Wasser absorbirt wird und dass dieses im directen Verhältniss zum Glycerin-gehalt steht. Da jedoch dieses Verfahren nicht in allen Fällen Anwendung finden kann, so sei hier ihre nähere Beschreibung unterlassen.

Nach dem Dafürhalten des Redners kommen für die Glycerinbestimmung überhaupt nur das „Triacetinverfahren“ und die Hehner'sche Methode in Betracht.

Fabrikation von Eisensalzen mittels Pyrits. Das von A. und P. Buisine ausgearbeitete Verfahren verwendet als Ausgangsproduct den gerösteten Pyrit der Schwefelsäurefabriken und lässt auf ihn diejenigen Säuren, deren Salze man darzustellen wünscht, in geeigneter Weise einwirken.

Zur Fabrikation des Ferrisulfats — man rechnet gewöhnlich auf 45 bis 50 Th. gerösteten Pyrit 100 Th. Schwefelsäure — wird in Schmelzgefässe, welche eine unter ihnen befindliche Feuerung zu erhitzen erlaubt, zunächst die Säure, eine solche von 60° B., also diejenige des Gloverthurmes,

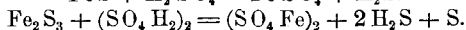
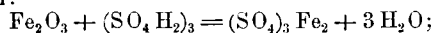
und zwar mit ihrer Temperatur — ungefähr 120° — eingelassen und darauf der Pyrit in derjenigen Form, in welcher er die Öfen verlässt, jedoch in kaltem Zustande, zugegeben. Der Process vollzieht sich am besten zwischen 250 und 300° und verläuft äusserst glatt, indem das Reactionsproduct durchschnittlich nur 5 Proc. unlöslichen Rückstand enthält, während der Gehalt an Ferrisulfat 75 bis 95 Proc. beträgt. Die Zersetzung lässt sich fernerhin sehr leicht reguliren, und hat man es in der Hand, normales Salz oder saures — mit einer grösseren oder kleineren Menge an Säure — darzustellen. Es ist dieser Umstand besonders wichtig für die Anwendung des Ferrisulfats zur Reinigung von gewissen Rückstandswässern, welche bald ein neutrales, bald ein saures Salz verlangen.

Das erhaltene Ferrisulfat stellt ein graues Pulver dar, welches wasserfrei und deshalb nur schwer löslich in Wasser ist; im wasserhaltigen Zustande, welcher in der Kälte langsam, in der Wärme rasch zu erreichen ist, löst es sich leicht. Mischt man das wasserfreie Product mit etwa 15 bis 20 Proc. Wasser, so nimmt es die Eigenschaften des Gypses an, d. h. es lässt sich in die Form von Briquettes bringen, in welcher Gestalt das Salz für manche Fabriken recht bequem zu verwenden ist.

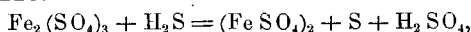
Das Ferrichlorid wird nun in analoger Weise in neutralem, festem und fast reinem Zustande durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf gerösteten Pyrit gewonnen. Besonderer Werth ist auf die Temperatur und den Wassergehalt des Reaktionsgemenges zu legen, indem vollständig trocknes Salzsäuregas und bei hoher Temperatur nicht den gewünschten Erfolg nach sich zieht. Diejenige Wassermenge, welche die Salzsäure nach ihrer Behandlung in den Sodaöfen mit Schwefelsäure von 60° B. enthält, bietet die für den vorliegenden Process günstigste Bedingung dar, und leitet man jenen bei gewöhnlicher Temperatur ein, weil die während der Reaction sich entwickelnde, beträchtliche Wärmemenge zur Unterhaltung jener hinreichend ist. — Handelt es sich darum, das Eisenchlorid als Lösung zu gewinnen, so lässt man die Salzsäure in Colonnenapparate, in welchen sich der behufs Vermeidung von Verstopfung mit Quarz vermischte Pyrit befindet, eintreten, während zu gleicher Zeit ein Wasserstrom langsam den Apparat durchfliesst.

Drittens endlich ist aus dem — jedoch nicht völlig abgerösteten — Pyrit mittels heisser concentrirter Schwefelsäure noch Ferrosulfat herzustellen. Behandelt man nämlich einen

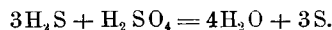
solchen Pyrit, welcher eine Mischung von unzersetztem FeS_2 , Fe_2O_3 , FeS , Fe_2S_3 , Fe_3S_4 darstellt, mit Schwefelsäure, so gehen nebeneinander folgende Zersetzungen vor sich:



Auf den unzersetzten Pyrit wirkt die Säure bei der vorliegenden Temperatur nicht ein. Der gebildete Schwefelwasserstoff reagirt nun gegen das Ferrisulfat in folgendem Sinne:



d. h. als Endproducte des Processes treten Ferrosulfat und freier Schwefel auf, da ein etwaiger Überschuss an Schwefelwasserstoff durch die heisse Säure gleichfalls zersetzt wird:



Um jedoch eine Reduction des Ferrisulfats wirklich hervorzurufen, muss der Pyrit mindestens 10 Proc. Schwefel besitzen, im anderen Falle resultirt ein Gemenge aus Ferrisulfat und Ferrosulfat, dessen Gehalt an letzterem abhängig von demjenigen an Schwefel ist.

Zur praktischen Ausführung des Processes führt man den unvollständig abgerösteten Pyrit in ein von unten her zu erhitzendes Schmelzgefäss, welches mit einem Waschapparat verbunden ist, über und lässt darauf die Schwefelsäure von 60° einfließen (auf 100 Th. unvollständig gerösteten Pyrit 125 Th. Säure) und erwärmt auf 100° . Es tritt heftige Reaction ein; man erhitzt alsdann auf 150 bis 180° und erhält die Temperatur während $\frac{1}{4}$ bis 1 Stunde auf dieser Höhe. — Während der Zersetzung entweicht Wasserdampf, welcher etwas Schwefel, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure mit fortreisst, die durch den Waschapparat absorbirt werden. — Das Reactionsproduct wird mit heissem Wasser aufgenommen und erkalten gelassen, worauf das Ferrosulfat auskrystallisirt. — Dem in Wasser unlöslichen Rückstand jenes Productes, welcher den Schwefel enthält, kann dieser durch Schmelzen oder Destillation oder Extraction mittels Schwefelkohlenstoffs entzogen werden.

War der Pyrit kupferhaltig, so ist in dem rohen Ferrosulfat ausser Schwefel noch Kupfersulfat vorhanden, welche Mischung in der Landwirthschaft, namentlich bei Krankheiten des Weinstockes, Verwendung findet.

Über die Bestimmung des Arsens in Pyriten. N. Blattner und J. Brasseur empfehlen für die Bestimmung des Arsens in Pyriten folgende beiden Methoden, welche

gut übereinstimmende Resultate liefern sollen und von denen die eine auf nassem Wege, die andere auf trockenem auszuführen ist.

Nach der ersteren, welche übrigens viel Zeit erfordert und ein exactes Arbeiten verlangt, zersetzt man in einem, etwa 1 l fassenden Kolben 10 g der Probe mit einer Mischung aus 125 cc reiner Salpetersäure (40° B.), 25 cc reiner Salzsäure (20 bis 22° B.) und 100 cc Wasser unter zeitweiligem weiteren Zusatz von Wasser, im Falle die Reaction zu heftig verlaufen sollte; man erwärmt sodann auf dem Sandbade, bis der grösste Theil des Pyrits sich gelöst hat, verjagt vorsichtig die überschüssige Salpetersäure mittels wiederholt zugefügter kleiner Mengen von Salzsäure und erhitzt schliesslich so lange, bis der Geruch nach Stickoxyden vollständig verschwunden ist. Nach dem Zusatz von 100 cc Wasser zur erkalteten Lösung und dem Filtriren dieser neutralisirt man mit Ammoniak, bis eben das Eisenoxyd auszufallen beginnt, um einen Verlust an Arsen als Chlorür bei der nun folgenden Reduction des Eisenoxyds mittels schwefliger Säure zu vermeiden. Durch Erhitzen der Flüssigkeit, zunächst auf dem Wasserbade, sodann durch Kochen wird das überschüssige Schwefeldioxyd vertrieben, worauf man bei 60 bis 70° das Arsen mittels Schwefelwasserstoffs während 6 Stunden fällt. Nach der nach 12 Stunden erfolgten Filtration des Niederschlags und dem Auswaschen desselben mit salzsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser behandelt man ihn in einem Kolben während 3 Stunden unter häufigem Umschütteln mit einer ungefähr 10 g neutrales Ammoniumcarbonat enthaltenden Lösung, filtrirt den Niederschlag ab und wäscht ihn mit ammoniumcarbonathaltigem Wasser aus. Das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat wird bei 60 bis 70° wiederum mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Überschuss desselben, der nach 12 Stunden durch einen Kohlensäurestrom verjagt und der aus Schwefel und Arsensulfür bestehende Niederschlag abfiltrirt.

Was nun die Form der endgiltigen Bestimmung des Arsens betrifft, so geben Redner derjenigen der arsensauren Ammoniak-Magnesia oder des Silberarsenats vor den anderen den Vorzug. Es sei zunächst die erstere beschrieben.

Die Lösung des obigen Niederschlags (As_2S_3) in conc. Ammoniak wird eingedampft, mit 10 cc conc. Salpetersäure aufgenommen, nochmals concentrirt, schwach ammoniakalisch gemacht und filtrirt; aus dem mit Alkohol versetzten Filtrat fällt man mittels Magnesiamixtur das Arsen, filtrirt den Nieder-

schlag nach 12 Stunden ab, wäscht ihn mit einer Mischung aus 1 Theil Ammoniak, 1 Theil Alkohol (95°) und 3 Theilen Wasser aus, trocknet und verascht ihn getrennt vom Filter, welchem bei seiner Veraschung einige Tropfen einer Ammoniumnitratlösung zuzusetzen sind.

Hinsichtlich der Bestimmung des Arsens auf trockenem Wege (nach der von Pearce angegebenen Methode) werden 2 g Pyrit mit 10 g einer aus gleichen Theilen von Salpeter und Natriumcarbonat bestehenden Mischung vorsichtig geschmolzen, worauf man die Schmelze mit 70 cc siedendem Wasser auszieht, filtrirt und das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure behufs Verjagung der Stickoxydverbindungen und der Kohlensäure kocht. Die sodann mit Ammoniak neutralisirte und mit Salpetersäure angesäuerte Flüssigkeit wird mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und tropfenweise mit neutraler Silberlösung versetzt, bis alles Arsen ausgefällt ist; die Lösung dieses abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschenen Niederschlags in verdünnter Salpetersäure wird filtrirt und mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Rhodanammium unter Anwendung von Eisenoxydnitrat als Indicator titirt. (1 cc gibt 0,0025 g As_2O_3 an.)

Als empfehlenswerthe Methoden für Arsenbestimmungen sind noch die von Clark (J. Chemical 1887, 352) auf trockenem Wege auszuführende und die von Neher (Z. anal. 1893, 45) ausgearbeitete anzugeben.

Studie über das Ammoniak und seine Salze. P. Truchot gibt in seinem Vortrage zunächst eine Zusammenstellung der bisher ausgeführten Versuche, welche auf die synthetische Darstellung des Ammoniaks hinzielen, indessen noch nicht zu einem entscheidenden, für die Praxis brauchbaren Resultat geführt haben, und unterwirft sodann als weiteres Ausgangsmaterial für die Ammoniakfabrikation die Steinkohle einer eingehenden Betrachtung, und zwar beschäftigt er sich an erster Stelle mit der Ausbeute an Ammoniak, welche die Leuchtgasbereitung abwirft.

Als Beispiel für die Leistungsfähigkeit der in die Praxis behufs Vermehrung der Ammoniakausbeute eingeführten Verfahren sei das von Cooper ausgearbeitete angegeben, welches in England Anwendung findet und etwa 16,3 Ammoniumsulfat für 1 t Kohle liefert. Bei der Fabrikation des Koks gewinnt man nach den neuesten Verfahren 2 bis 3 Proc. Theer und etwa 1 Proc. Ammoniumsulfat, während gewisse deutsche Kohlen 11,5 k dieses Salzes für 1 t geben.

Die nach dem Carvès'schen System erbauten Öfen von Tamaris, Terre noir und Bessèges, welche ungefähr 300 t Koks täglich, 6 t Theer und 22,5 t Ammoniumsulfat produciren, haben in Frankreich, obwohl sie hier eingehend studirt worden sind, nur eine beschränkte Verbreitung gefunden, indem im Betriebe stehen:

Zu Tamaris	35
- Bessèges	50
- Terre noir (Loire)	50
- Cransac (Aveyron)	25
- Drocourt (Pas de Calais)	50

Von Interesse ist vielleicht noch, dass diese 210 Öfen jährlich 180 000 bis 190 000 t Kohle in Koks umzuwandeln vermögen. Die Beschickung des in Deutschland vielfache Anwendung findenden Hoffmann-Otto's Ofen beträgt 5000 bis 6000 k Kohle und die von der Beschaffenheit dieser abhängige Brenndauer 24 bis 48 Stunden, während sich die Ausbeute an Koks auf 70 bis 80 Proc. und an Ammoniumsulfat auf 11,5 k bis 12,5 k beläuft. Hinsichtlich der Verbreitung, welche dieser Ofen binnen 10 Jahren gewonnen hat, geben nachstehende Zahlen ein klares Bild:

	Im Betriebe stehende Öfen	Im Bau begriffene Öfen
Im Jahre 1884	40	120
- - 1885	210	140
- - 1889	605	140
- - 1892	1205	140
- - 1894	2240	480

Die Vertheilung dieser 2240 im Betriebe stehenden Öfen ist folgende:

Ruhrgebiet	1160
Saargebiet	75
Oberschlesien	745
Österreich	260

In der Fabrik von C. Otto in Dahlhausen hat man eine Gruppe von 60 Öfen construiert, deren Preis nebst den Nebenapparaten 875 000 Fr. beträgt, von welchen 375 000 Fr. auf die Öfen allein fallen.

Die auf dem Semet-Solvay'schen Princip beruhenden Öfen, von welchen 492 Stück in Frankreich, Belgien und Deutschland im Gebrauch sind und deren jeder 6000 Fr. kostet, nehmen jedesmal als Charge 4 bis 5 t Kohle auf, welche innerhalb 24 Stunden verarbeitet werden, und liefern als Ausbeute an Koks 81 Proc., an Ammoniumsulfat 6 bis 17 k für 1 t Koks und 18 bis 70 k Theer, während die Fabrik in Northwich 12 k Ammoniumsulfat und 40 k Theer für 1 t Kohle gewann. Jordan gibt die Production an Koks zu 1 500 000 t, zu welchen 2 000 000 t Kohle das Material lieferten, in Frankreich an, während in Deutschland im Jahre 1891 7 700 000 t Koks fabricirt und in England 15 000 000 t

Kohle in Koks nach Dreyfuss verwandelt wurden; bei Annahme nun einer durchschnittlichen Ausbeute von 10 k Ammoniumsulfat für 1 t Kohle würden alle diese Öfen — in ihrer vollständigen Einrichtung — 173 000 t jenes Salzes liefern.

Aus der Verarbeitung der Hochofengase auf Ammoniak, welche vornehmlich in Schottland betrieben wird, gewinnt man, wie z. B. in Gartherrie, etwa 0,9 bis 1,36 für 100 k angewandeter Kohlen Ammoniumsulfat, welche Zahl beinahe der aus den Carvès'schen Öfen dargestellten Ammoniakmenge entspricht. Nach einer von Jones angestellten Berechnung würden sich aus den Gasen der schottischen Hochöfen 18 000 t Ammoniumsulfat jährlich gewinnen lassen.

Bezüglich der Gewinnung des Ammoniaks aus den Gasen der Gasgeneratoren nach dem von Mond angegebenen Verfahren sei nur bemerkt, dass das in den Thurm eintretende Gas 0,13 Vol.-Proc. Ammoniak enthält, während das austretende nur noch etwa 0,01 Vol.-Proc. jener Verbindung aufweist, und dass die Ausbeute an Ammoniumsulfat 32 k für 1 t Kohle oder 1 t Ammoniumsalz für 6,25 t Kohle beträgt. Nach Mond's Schätzung beläuft sich die Menge des jährlich in England verbrauchten Brennmaterials auf 150 000 000 t, welche, angenommen, es würde nur $\frac{1}{10}$ dieser Zahl nach obigem Process auf Ammoniak verarbeitet, 5 Millionen t Ammoniumsulfat in den Handel bringen könnten. Auch die bituminösen Schiefer streift Redner hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit als Ausgangsmaterial für die Ammoniakfabrikation. Joung und Bailby erhielten beim Destilliren solcher Schiefer, auf 100 Th. Stickstoff berechnet: 17,00 Proc. Stickstoff als Ammoniak im Destillat, 20,40 - - im Theer, 62,60 - - im rückständigen Koks.

Wurde jedoch in die in heller Rothglut stehenden Retorten Wasserdampf geblasen, so erlitten obige Zahlen folgende Änderung:

74,30 Proc. Stickstoff als Ammoniak,	
20,40 - - im Theer,	
4,90 - - im Koks.	

Nach den Angaben eben genannter Forscher sind 60 bis 70 Proc. des in den Schiefen vorhandenen Stickstoffs als Ammoniak bei Verausgabung von nur 1,25 Th. Wasserdampf für 1 Th. Kohle zu gewinnen, während das gleichzeitig auftretende Gasgemisch in 100 Vol. folgende Zusammensetzung zeigt:

Kohlensäure	16,60 Proc.
Kohlenoxyd	8,10
Methan	2,30
Wasserstoff	28,60
Stickstoff	44,40

Aus dem Schlusscapitel des Vortrags, welches sich mit der Darstellung des flüssigen Ammoniaks beschäftigt, ist vielleicht von Interesse zu erwähnen, dass das von H. von Strombeck entworfene Verfahren ein nur 0,005 Proc. Verunreinigungen (Mineralöl) enthaltendes Ammoniak von 99,945 Proc. Gehalt bereitet.

TL.

Wie schon S. 59 d. Z. hervorgehoben wurde, bietet der Bericht über den Pariser Congress eine überraschende Menge von Vorträgen, Besprechungen u. dgl. Die wichtigsten Abhandlungen der Section III (S. 112, 135, 166, 246 d. Z.), Section IV (S. 247), Section VI (S. 176 u. 249 d. Z.) und Section X (S. 107, 154 u. 244 d. Z.) wurden in dieser Zeitschrift auszugsweise wiedergegeben. Auf die übrigen kann hier nur verwiesen werden. Neben vielen recht werthvollen Arbeiten finden sich auch minderwerthige, und manche der gehaltenen Vorträge hätten ohne Schaden fortgelassen werden können. Die sonderbaren Beschlüsse der XI. Section wurden bereits (d. Z. 1897, 28 u. 518) zurückgewiesen.

Im übrigen bildet der Inhalt der Vorträge ein ungemein wechselvolles Bild; technische, analytische, rein wissenschaftliche und wirtschaftliche Abhandlungen folgen in bunter Reihenfolge, so dass irgendwelcher bestimmter Plan nicht zu erkennen ist. Hoffentlich gestalten sich die Verhandlungen des Wiener Congresses (vgl. S. 60) zielbewusster (vgl. S. 140 d. Z.).

Zur Ergänzung der S. 106 d. Z. mitgetheilten Liste des deutschen Comités ist noch nachzutragen, dass für die Section III Herr Prof. Dietrich, Marburg, die Wahl günstigst angenommen hat.

F.

Hüttenwesen.

Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs im Eisen und Stahl. A. Girard (Rev. anal. 6, 13) empfiehlt das auf der Zersetzung des Eisens u. s. w. mittels Kupferchlorid-Chlorammonium beruhende Verfahren der Kohlenstoffbestimmung namentlich bei der Analyse von Ferrochrom und Ferrosilicium, welche Verbindungen durch die Schwefelsäure-Chromsäuremischung nur schwer eine vollständige Zersetzung erleiden. Das Verfahren hat noch den Vortheil des Wegfalls der Kupfersulfatlösung, welche u. a. nöthig war, das Metall vor dem zu heftigen Angriff der Säuren zu schützen.

Gute Resultate liefern die von Campredon angegebenen Gewichtsverhältnisse: 10

bis 15 cc Salzsäure, das zehnfache Gewicht des zu analysirenden Metalls an Doppelchlorür und 100 bis 200 cc Wasser; fernerhin empfiehlt derselbe besonders beim Arbeiten mit dem Wiborg'schen Apparat, durchaus mit den anzuwendenden Reagentien einen blinden Versuch auszuführen, da dieser keineswegs zu vernachlässigende Ergebnisse liefere. Bezüglich der anderen Methoden genügt eine $\frac{1}{2}$ stündige Erhitzung der Schwefelsäure-Chromsäuremischung, sowie der gesättigten Chromsäurelösung unter Hinzufügen von 2 bis 3 cc Schwefelsäure zur letzteren.

TL.

Farbstoffe.

Diamidoanthrarufindisulfosäure der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D.R.P. No. 96364).

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung eines blauen Wollfarbstoffes, darin bestehend, dass man die durch successives Sulfiren und Nitriren von Anthrarufin erhaltliche Dinitroanthrarufindisulfosäure mit Reductionsmitteln behandelt.

2. Eine specielle Ausführungsform des unter 1. beanspruchten Verfahrens, darin bestehend, dass man den daselbst entstehenden blauen Farbstoff auf der Faser selbst erzeugt, indem man Wolle in saurem Bade mit Dinitroanthrarufindisulfosäure anfärbt und die so vorgefärbte Wolle dann mit Reductionsmitteln behandelt.

Farbstoffe der Diphenyl-o-tolylmethanreihe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 96230).

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe der Triphenylmethanreihe, darin bestehend, dass man Benzylderivate von Triamidodiphenyl-o-tolylmethan, die aus mineral-saurer Lösung durch Kochsalzlösung nicht gefällt werden, sulfurirt und die Leukosulfosäuren oxydirt oder die diesen Leukobasen entsprechenden Farbstoffe sulfurirt.

2. Die besonderen Ausführungsformen des unter 1. beanspruchten Verfahrens unter Anwendung von Monobenzyltetramethyltriamidodiphenyl-o-tolylmethan und Monobenzyltetraäthyltriamidodiphenyl-o-tolylmethan.

Amidoazofarbstoffe erhalten dieselben Farbwerke (D.R.P. No. 96430) aus β -Amidonaphtoldisulfosäure.

Patentanspruch: Neuerung im Verfahren zur Darstellung neuer schwarzer Monoazofarbstoffe für Wolle aus Amidonaphtoldisulfosäure des Pat. No. 53023, darin bestehend, dass man die aus diazotirtem p-Amidoacetanilid, Monoacetyl-p-toluylen-diamin, $\alpha_1 \alpha_2$ -Amidoacetnaphtilid einerseits und Amidonaphtoldisulfosäure andererseits in schwach saurer oder alkalischer Lösung erhaltenen Acetyl-amidoazofarbstoffe durch Erhitzen mit Lösungen von Ätzalkalien, verdünnten Säuren oder mit Wasser allein, mit oder ohne Anwendung von Druck, verseift.