

sich aus den Absorptionsverhältnissen der Reihe IX ergibt. Diese Bedingung ist aber in der Technik aus finanziellen Gründen nicht zu erfüllen; daher ist eine Temperatur von 380 bis 400° vorzuziehen, da bei einer solchen und einem Gase von 10 Proc. Luft freies Chlor nur in Spuren auftritt, während bei 450° die Zersetzung bis auf 8 Proc. steigt.

3. Die Oxydationstemperatur macht sich in zwei Richtungen geltend: erstens in dem Verhältniss zwischen Cl und HCl im Austrittsgase, zweitens in der Menge des wiedergefundenen Chlorwasserstoffs.

Was den ersten Punkt anbelangt, so ergab sich die höchste Zersetzung, nämlich 91,3 Proc. bei 750°; bei 650° und 950° 5 und 7 Proc. weniger.

Dagegen ist bei 950° die Zerlegung des Magnesiumchlorids eine vollständigere, also auch die Menge der wiedergefundenen Salzsäure eine grösse.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

Elektrochemie.

Darstellung von Condensationsproducten aus Formaldehyd und aromatischen Nitroverbindungen. W. Löb (D.R.P. No. 100610) hat gefunden, dass man bei der Reduction von Nitrobenzol in saurer Lösung unter Zusatz von Formaldehyd zu völlig anderen Resultaten gelangt als nach Pat. 96564, wobei der Formaldehyd stets in die Parastellung zu der Nitrogruppe eintritt. Hierdurch unterscheidet sich dieser Reactionsmechanismus vollkommen von dem bei Verwendung aromatischer Aldehyde sich vollziehenden.

Die erhältlichen Condensationsproducte sind abhängig von der Wahl der Stromdichte und der Natur der den Reactionsflüssigkeiten zugesetzten Säuren. So erhält man unter den beschriebenen Bedingungen ein Condensationsproduct von Formaldehyd mit Phenylhydroxylamin, den p-Anydrohydroxylaminbenzylalkohol.

Ersetzt man bei dem im Pat. No. 96564 beschriebenen Verfahren unter sonstiger Beibehaltung der dort gegebenen Bedingungen (concentrirtre Schwefelsäure als Lösungsmittel) den Benzaldehyd durch Formaldehyd, so erhält man keine glatte Reaction; p-Anydrohydroxylaminbenzylalkohol bildet sich hierbei überhaupt nicht. Derselbe entsteht nun nach Pat. No. 87972 durch directe Einwirkung von Formaldehyd auf Phenylhydroxylamin.

Während jedoch letzteres Verfahren das fertige Phenylhydroxylamin oder die Bedingungen zur Bildung desselben voraussetzt, beruht das folgende Verfahren, abgesehen davon, dass es durch die Anwendung des elektrischen Stromes einen Zusammenhang mit dem Verfahren des Pat. No. 87972 von vornherein ausschliesst, darauf, den Phenylhydroxylaminzustand festzuhalten unter Bedingungen, bei welchen das Phenylhydroxylamin durchaus nicht existenzfähig, und die Gewinnung desselben ohne Formaldehydzusatz ausgeschlossen ist. Um den p-Anydrohydroxylaminbenzylalkohol zu erhalten, ist sowohl die Natur der Säure, wie die Grösse der anzuwendenden Stromverhältnisse ausschlaggebend.

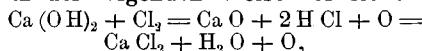
Unterwirft man z. B. die alkoholische Lösung von Nitrobenzol uuter Zusatz von Formaldehyd und concentrirter Schwefelsäure der kathodischen Einwirkung des Stromes, so entsteht bei allen Stromverhältnissen der p-Anydrohydroxylaminbenzylalkohol. Ersetzt man dagegen die Schwefelsäure durch Salzsäure, so muss die Stromdichte mindestens 2 bis 2,5 Amp. auf 100 qc, die Temperatur mehr als 35° betragen, um den Körper in guter Ausbeute zu erhalten; bei Anwendung anderer Stromverhältnisse entstehen andere Condensationsproducte.

30 g Nitrobenzol, 75 cc 40 proc. Formaldehydlösung, 30 g concentrirte Schwefelsäure und 200 cc Alkohol geben eine klare Lösung, welche als Kathodenflüssigkeit in den Elektrolysisapparat gebracht wird. Die Einwirkung des Stromes wird bis zum Auftreten einer gleichmässigen Wasserstoffentwicklung fortgesetzt (für 1,8 Amp. etwa 30 Stunden). Man kann die Schwefelsäure durch 105 cc rauchende Salzsäure bei einer auf 2,5 Amp. gesteigerten Stromdichte und einer Temperatur von 40° ersetzen. Der ausgeschiedene rothe Niederschlag wird filtrirt und ausgewaschen. Ersetzt man das Nitrobenzol durch andere aromatische Nitrokörper mit freier Parastellung, so erhält man analoge Verbindungen.

Die so gewonnenen Condensationsproducte sollen zur Herstellung von Farbstoffen und Zwischenproducten der Farbstofffabrikation dienen.

Abschwächung der Reactionsfähigkeit des elektrolytisch dargestellten Chlors. Nach A. Sindig-Larsen (D.R.P. No. 99767) ist bekannt, dass das auf elektrolytischem Wege dargestellte Chlor nicht zweckmässig zur Herstellung von Chlorkalk verwendet werden kann, da auf chemischem

Wege dargestelltes Chlor den Kalk in anderer Weise beeinflusst als das elektrolytische Chlor. Dies muss davon herühren, dass das elektrolytische Chlor oder ein Theil davon eine so viel grössere Affinität besitzt, dass es im Stande ist, den im Kalk enthaltenen Sauerstoff aus dessen Verbindungen auszutreiben, so dass man an Stelle des den Chlorkalk kennzeichnenden Hypochlorits Chlorid erhält. Der Process beim Austreiben des Sauerstoffs geht nämlich in der folgenden Weise vor sich:



während der Process in der folgenden Weise vor sich gehen sollte:



Diese veränderte Wirkungsweise des Chlorgases, welche von einer Änderung in seiner molekularen Structur herzuröhren scheint, kann durch die Einwirkung einer hohen Temperatur auf das Gas beseitigt werden. Die Erhitzung kann in der Weise ausgeführt werden, dass man das Chlorgas zuerst durch einen Apparat leitet, welcher die Feuchtigkeit des Gases absorbirt, woselbst das Gas durch erhitzte Röhren oder eine Heizkammer geleitet wird. Nach stattgefunder Erhitzung wird das Chlorgas wieder abgekühlt, um bei einer für den betreffenden Process zweckmässigen Temperatur Verwendung zu finden. Die Erhitzung kann selbstredend in Verbindung mit anderen Processen, welche bezwecken, das Gas von etwaigen Verunreinigungen, wie z. B. Kohlensäure u. dergl., zu befreien, vorgenommen werden.

Das elektrolytisch gewonnene Chlor, welches in der Regel mit Kohlensäure und Wasser verunreinigt ist, wurde zunächst, um es zu trocknen, durch einen Chlorcalciumtrockenapparat geleitet; von hier durchzog das Chlor ein erhitztes Rohr, das auf einer Temperatur von 700 bis 800° gehalten wurde. Dieses Rohr war mit einer Kühlvorrichtung gewöhnlicher Art direct verbunden, woselbst das Chlor auf gewöhnliche Temperatur gebracht wurde. Hiernach durchzog das Chlor einen mit Chlorkalk beschickten Apparat von ähnlicher Construction, wie die des Chlorcalciumtrockenapparates, in welchem Apparat die Kohlensäure absorbirt wurde, so dass das Gas nun als reines Chlor von passender Temperatur und Affinität in die Absorptionskammern zur Chlorkalkbildung geleitet werden konnte.

Zur Darstellung von Schwefelmetallen benutzt man nach J. W. Richards und Ch. W. Roepple (D.R.P. No.

100876) das betreffende Metall als Anode bei der Elektrolyse einer Hyposulfatlösung. Das Schwefelmetall bildet sich an der Anode und fällt zu Boden. Wird ein Doppelsulfid oder ein Gemenge von Sulfiden gewünscht, so stellt man die Anode aus einer Legirung der Metalle her, deren Schwefelverbindungen mit einander vermengt dargestellt werden sollen. Zur Darstellung von Schwefelcadmium, das unter dem Namen Cadmium gelb als Farbe vielfach Verwendung findet, wird die Anode aus metallischem Cadmium hergestellt, die Kathode kann aus Kohle oder anderem Material bestehen, das vom Elektrolyten oder den an der Kathode entwickelten Producten der Elektrolyse nicht angegriffen wird. Cadmium selbst erfüllt diese Bedingungen und kann als Kathode benutzt werden. Als Elektrolyt wird eine Lösung von Natriumhyposulfit benutzt. Eine 10proc. Lösung entspricht dem Zweck, die Concentration der Lösung kann sich aber je nach den Fabrikationsbedingungen erheblich ändern. Statt Natriumhyposulfit kann auch ein anderes lösliches Hyposulfit mit dem gleichen Erfolg benutzt werden. Bei der Elektrolyse wird das Hyposulfit zerstellt. Wasserstoff wird an der Kathode frei, während der Schwefel im Entstehungszustand sich mit dem Metall der Anode verbindet und ein Sulfid bildet, das, weil es im Elektrolyten unlöslich ist, sich in der Wanne niederschlägt.

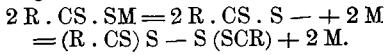
Die Gestalt und Anordnung des elektrolytischen Apparates kann je nach Belieben gewählt werden. Das gefällte Schwefelmetall ist von Zeit zu Zeit vom Boden der Wanne zu entfernen, worauf esfiltrirt, gewaschen, getrocknet und gepulvert wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit kann, wenn sie noch Hyposulfit enthält, in die Wanne zurückgegossen werden.

Bei einzelnen Sulfiden, u. a. beim Cadmiumsulfid, zeigte sich, dass der Niederschlag die beste Farbe hat, wenn der Elektrolyt warm ist, etwa 75° hat. Bei anderen Sulfiden, wie beim Schwefelantimon, wird eine bessere Farbe bei einem kalten als bei einem warmen Elektrolyten erhalten. Die Gegenwart anderer löslicher Salze im Elektrolyten neben den Hyposulfiten befördert häufig die Bildung der gefällten Sulfide und verbessert deren physikalische Beschaffenheit. So ist bei der Darstellung von Schwefelcadmium der Zusatz von etwa 5 Proc. Chlornatrium zum Elektrolyten insofern vortheilhaft, als hierdurch die Leistungsfähigkeit des Elektrolyten erhöht und das Verfahren beschleunigt und leistungsfähiger gemacht wird, und überdies ein Nieder-

schlag von glänzender gelber Nüance erzeugt wird.

Elektroden für elektrische Sammler. Nach E. Marckwald (D.R.P. No. 99 572) wird reine, stark verdünnte Butter- oder Milchsäure mit überschüssigem Bleioxyd unter Ausschluss anderer Zusätze angerührt und so eine aus reinem basischen Bleisalz bestehende wirksame Masse erhalten. Letztere wird sofort auf die Masseträger aufgetragen, wo sie in kürzester Frist zu einem steinernen Kuchen erstarrt.

Elektrolytische Darstellung eines neuen Dithiondisulfids sowie diejenige von Dithiondisulfiden. Nach C. Schall und S. Kraszler (Z. Elektr. 1898, 226) zerfallen Verbindungen der allgemeinen Formel R . CS . SM durch den Strom nach der Gleichung



So führte die Elektrolyse von Methyl-, Isobutyl-, Isoamylkaliumxanthogenat in wässriger Lösung zur Bildung von den entsprechenden Dithiondisulfiden an der Anode. — Dieselben wurden bereits in Form nicht zur Krystallisation zu bringender Öle von anderen Autoren durch Einwirkung von Chlor oder Jod auf genannte Xanthogenate erhalten.

Während dithiocarbaminsaures Ammonium nicht immer das zugehörige Thiuramidisulfid liefert, entsteht durch Elektrolyse von diäthyldithiocarbaminsaurem Diäthylammonium glatt Tetraäthyl-Thiuramidisulfid



Phenylsulfocarbazinsaures Kalium
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} . \text{NHCSSK}$

gibt nicht das Dithiondisulfid, sondern Diphenylthiocarbazid
 $\text{CS}(\text{NH} . \text{NH} \text{C}_6\text{H}_5)_2.$

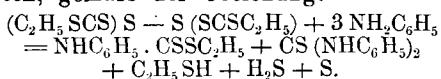
Ein bisher noch unbekanntes Dithiondisulfid



bildet sich dagegen durch Elektrolyse einer wässrigen Lösung des bereits von Chanceldargestellten äthyltrithiokohlensauren Kaliums



Bei der Einwirkung von Anilin auf das neue Disulfid sollte man die Bildung von Phenylthiocourethan, Thiocarbonilid, Mercaptan, Schwefelwasserstoff und Schwefel erwarten, gemäß der Gleichung:



Unter Anwendung der nach dieser Gleichung berechneten Anilinmenge entstand in der That reichlich Thiocarbonilid neben abgespaltenem Schwefel; Mercaptan- und Schwefelwasserstoffgeruch traten auf. Dagegen liess sich die Bildung von Phenylthiocourethan nur an dem Auftreten eines Spaltungsprodukts desselben, dem Phenylsulföl, vermuten.

T. B.

Elektrolytische Darstellung von Natriumhydroxyd und Chlor. Nach Le Sueur (J. Amer. 1898, 868) erhält man Natriumhydroxyd und Chlor durch Elektrolyse von Chlornatrium, wobei als Kraftquelle billige Wasserkräfte (Rumford-Fälle) benutzt werden. Die erste in der Praxis gebrauchte Zelle (Fig. 279 bis 282) bestand aus einer Glocke aus Steingut, später Schiefer, welche durch ein Diaphragma aus Asbest geschlossen war. Die Kathode wurde von einem eisernen Drahtnetz gebildet, auf dem das Diaphragma ruhte. Die Anode bildete in Blei gefasste Kohle. Das Ganze stand in einem eisernen, Salzsoole enthaltenden Bottich. Eine solche Zelle gebrauchte eine elektromotorische Kraft von 4 V.

Die Hauptschwierigkeiten des Verfahrens bestanden darin, das Natriumhydrat im Kathodenraum zurückzuhalten, da die besten Diaphragmen die Diffusion nicht völlig verhindern. Es fanden deshalb eine Reihe von Nebenreaktionen statt. So entstand zunächst durch Einwirkung von Chlor auf diffundiertes Natriumhydrat Natriumhypochlorit, welches wieder theilweise zurückdiffundierte und beim Eindampfen der Lauge Natriumchlorat gab. Weiter wurde das diffundirende Natriumhydrat selbst zum Theil elektrolysiert, der entstehende Sauerstoff griff den Kohlenstoff der Anode an unter Bildung von CO_2 , welches seinerseits wieder sich mit Natriumhydrat umsetzte zu Natriumcarbonat. Freier Sauerstoff entsteht auch durch Elektrolyse von Natriumhypochlorit, wodurch der Betrag an CO_2 noch vermehrt wurde. Bei der Darstellung von Bleichpulver liess sich nach dieser Methode daher nie konstante Grädigkeit erreichen. Die Carbonatbildung liess sich leicht vermeiden bei Anwendung von Platin-Anoden. Auch die anderen Schwierigkeiten sind durch zwei Verfahren von Le Sueur überwunden. Lässt man die Flüssigkeit im Anodenraum höher stehen als im Kathodenraum, so wird dadurch die Diffusion des Natriumhydrates verhindert. Hält man zweitens durch Zusatz von Salzsäure die Flüssigkeit an der Anode stets sauer, so wird die Bildung von Hypochlorit vermieden. Das Chlor aus der Salzsäure

wird mit dem Chlor des Salzes wieder gewonnen. Die Mebrkosten, bedingt durch den Unterschied des Preises für Salzsäure und Bleichkalk, sind gering.

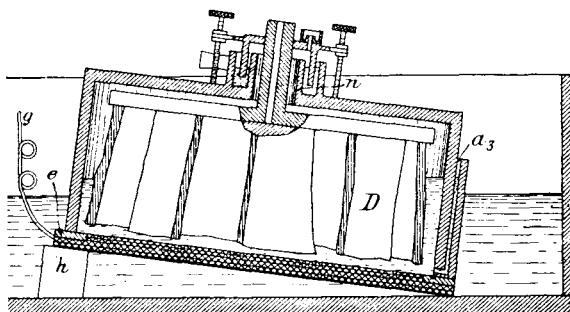


Fig. 279.

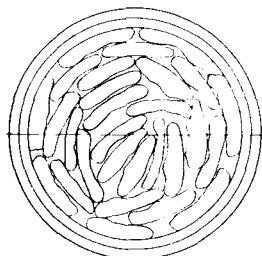


Fig. 280.

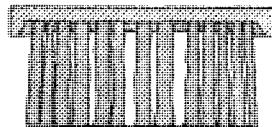


Fig. 281.

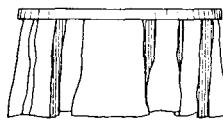


Fig. 282.

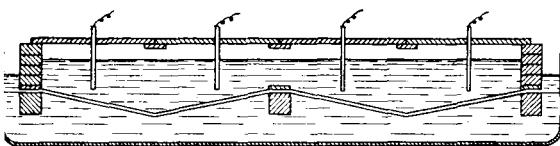


Fig. 283.

Die jetzt gebräuchliche Le Sueur-Zelle (Fig. 283) befindet sich in einem Bottich von 1,5 m Länge, 3 m Breite und 0,45 m Tiefe. Die Zelle ist aus Schieferplatten gebaut, welche durch einen Balkenrahmen gehalten werden. Ein Verputz aus Cement dichtet die Fugen und schützt das Holz. Ein Querbalken theilt aus rein praktischen Gründen die Zelle in 2 Theile. Er bildet eine Brücke, an der die Eisennetz-Kathode und das Diaphragma hängen. Beide sind geknickt, um die Wasserstoffblasen leichter entweichen zu lassen. Die Kathode ist mit dem eisernen Bottich verbunden, der gleichzeitig zur Stromleitung dient. Durch Glasröhren, welche in der Decke der Zelle stecken, werden die Anodendrähte eingeführt, welche aus einer Iridium-Platin-Legirung bestehen.

Jede Zelle hat etwa 60 Anodendrähte. Die Gesamtkosten für die Erneuerung des Platins, einschliesslich der Arbeit, betragen nicht die Hälfte der Kosten der Kohle allein, die früher angewandt wurde.

Die Electro-Chemical Company in Rumford-Falls lässt durch jede Zelle einen Strom von 1000 A. mit einer Spannung von 6,5 V. hindurchgehen; jedoch ist diese hohe Spannung kein Erforderniss für den Process. Da die Eisen-Kathode völlig sich in Natronlauge befindet, wird sie so gut wie nicht angegriffen. Es brauchen nur etwa alle 7 Wochen die Diaphragmen erneuert zu werden.

Die Zellen sind in Reihen von 22 Stück geordnet; je 3 Reihen werden mit 2 Dynamos getrieben. Der entwickelte Wasserstoff wird zum Theil benutzt zur Bearbeitung des Platins. Das Chlor wird in Bleikammern von Kalk aufgenommen, ein Theil direct zur Herstellung von Kaliumchlorat verwandt. Die alkalischen Laugen werden im Vacuum eingedampft und das auskrystallisierte, unzersetzte Salz durch Centrifugiren entfernt. Das so erhaltene rohe Natriumhydrat enthält 74 Proc. Na_2O . Die tägliche Durchschnittsausbeute an Chlor beträgt 90 Proc., die wöchentliche 87 Proc., weil der Anodenraum nicht constant sauer gehalten werden kann. Eine Zukunft hat der Le Sueur-Process wahrscheinlich für die Herstellung von Bleichflüssigkeiten.

T. B.

Brennstoffe, Feuerungen.

Zum Brikettieren von Kohlenklein, Torfabfällen u. dgl. wird nach E. Pollacsek (D.R.P. No. 100550) Abwasser der Sulfitcellulosefabrikation, mit etwas Kalk oder Magnesia gemischt, zugesetzt. Dadurch wird eine plastische, rasch erhärtende Masse erhalten, bei welcher die organischen Bestandtheile der Lauge als Bindemittel wirken und welche entweder direct an der Erzeugungsstelle als Brennstoff benutzt oder in Form von Briketts gebracht und dadurch zu einem versandfähigen, für Zimmerfeuerung geeigneten Brennstoff gemacht werden kann. Als vortheilhaftes Mischungsverhältniss bei Herstellung derartigen Heizmaterials wird angegeben: 1 Th. Abfallwasser, 5 Th. Kohlenklein (oder eine entsprechende Menge Torf) mit einem Zusatz von 1 Proc. des Gemisches an Ätzkalk und 0,5 Proc. Magnesia (gebranntem Magnesit).

Zum Pressen von Sägespähne-Briketts will G. Grimm (D.R.P. No. 100773) dadurch eine Art von Verfilzung der Spähne erzielen, dass zuerst nur eine bestimmte, eine dünne Pressschicht ergebende Menge

von Sägespähnen zusammengepresst wird, dass diese dünne Pressschicht in der Presse verbleibt und auf dieselbe wiederum eine dünne Schicht Sägespähne aufgepresst wird u. s. w., bis die für das Brikett erwünschte Dicke erreicht ist. Bei diesem Pressverfahren, bei welchem jedes einzelne Brikett also nach und nach aus dünnen Pressschichten aufgebaut wird, vollzieht sich die Vereinigung der Sägespähne durch gegenseitiges Durchdringen (Durch- bez. Ineinanderspiessen) derselben, und auch die untere Lage einer neuen Schicht von Sägespähnen dringt bei der nächsten Pressung hinreichend in die bereits gepresste Schicht ein, um einen für Transport und sonstige Handhabung der Briketts durchaus sicheren Zusammenhang zu bieten, während andererseits der Vorzug besteht, dass beim Verbrauch der Briketts als Brennstoff durch die Hitze eine gewisse Lockerung der Schichten herbeigeführt wird, so dass die gesamte Masse schneller als bei den in einer einheitlichen Pressung hergestellten Briketts in Brand gerath. Der gleiche Umstand soll auch werthvoll sein, wenn die Briketts der trockenen Destillation unterworfen werden, weil dann die Verflüchtigung und Vergasung der Destillationsproducte ebenfalls viel schneller und gleichmässiger durch die ganze Masse der Briketts hindurch eintritt als bei den bisher gebräuchlichen Briketts.

Hüttenwesen.

Neues Goldfeld. Über die Auffindung eines neuen Goldfeldes in Indiana (Ver-einigte Staaten) wird berichtet (Eng. Min. 66, 573), doch ist die Nachricht mit Vorsicht aufzunehmen.

Härten von Stahl. Nach G. Hammesfahr (D.R.P. No. 99045) werden erhitzte Stahlgegenstände je nach dem zu erreichen- den Härtezustande in Milch, als Vollmilch, Magermilch, saure Milch, Buttermilch u.s.w., in Sahne oder in Molken eingetaucht.

Temper- oder Glühgefäß von F. Dickertmann (D.R.P. No. 100130) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Boden in loser, auswechselbarer Verbindung mit dem Mantel steht, zum Zweck, die beiden Stirnflächen des Mantels abwechselnd als Boden benutzen und dadurch eine gleichmässige Abnutzung des Mantels erzielen zu können.

Behandlung zusammengesetzter Erze oder Rückstände. Nach L. P. E. Jacob (D.R.P. No. 100425) werden die

schwefelhaltigen Erze abgeröstet. Die Ablösung geschieht zunächst bei niederer Temperatur zur Einleitung und dann bei höherer Temperatur zur Beendigung der Abröstung und zur Fortsetzung einiger erzeugter Sulfate. Man vermeidet so auch Verluste an Oxyden durch Mitreissung; stets aber werden alle Dämpfe, indem man sie nach der Schwefligsäurekammer gehen lässt, entweder in den unlöslichen Rückständen oder in den Flüssigkeiten in den Gefässen der verschiedenen Schwefligsäureapparate wieder gewonnen. Es folgt die mechanische Scheidung der Oxydverbindungen des Eisens mittels eines elektromagnetischen Scheideapparates, sobald die geröstete Masse aus dem Ofen herausgezogen und abgekühlt ist. Die folgende Behandlung der nach Abscheidung des Eisens in dem Erzpulver verbleibenden Blei-, Kupfer- und Zinkoxyde mittels genügend verdünnter Schwefelsäure, eine Operation, welche in Holzbütteln ausgeführt wird, ergibt eine Lösung, welche Kupfer und Zink als Sulfate enthält, sowie einen Rückstand, welcher das Blei als unlösliches Sulfat enthält, sowie Silber und Gold, wenn diese Mineralien im betreffenden Erz enthalten sind. Die folgende mechanische Filtrirung der die Sulfate enthaltenden Lösungen gibt klare Lösungen, die zur Fällung in Becken übergeführt werden, und zur Einschmelzung in Muffelöfen bestimmte Bleikuchen.

Nachdem die Sulfatlösung in Bottiche übergeführt worden ist, bestimmt man in einer entnommenen Probe den Kupfer- und Zinkgehalt. Es ist vortheilhaft, den Eisengehalt zu bestimmen, für den Fall, dass, wenn die mechanische Scheidung das Eisen nicht vollständig als Eisenoxyd entfernt haben sollte, noch eine geringe Menge Eisen-sulfat in der Lösung zurückgeblieben wäre. Man erhitzt hierauf die Masse durch Dampf. Man berechnet die zur Fällung des Kupfers erforderliche Magnesiumoxydmenge und führt dieselbe nach und nach in Gestalt eines feinen Pulvers unter beständigem Umrühren in die heiße Flüssigkeit ein. Nach Verlauf einer kurzen Zeit ist die Fällung beendet. Man lässt das Ganze durch die Filterpresse gehen und erhält Kuchen von Kupferoxyd (I), sowie eine Lösung, welche die Sulfate des Zinks und des Magnesiums enthält. Diese Lösung wird durch Dampf erhitzt. Da man das in dieser Flüssigkeit enthaltene Zink bestimmt hat, so führt man sofort die zur Ausfällung des Zinks als Zinkoxydhydrat erforderliche Menge Magnesiumoxyd zu. Nach Verlauf einer kurzen Zeit ist die Ausfällung des Zinks beendet. Man lässt dann

die Masse durch eine Filterpresse gehen und erhält dann einen Zinkoxydkuchen, eine Lösung, welche nur noch Magnesiumsulfat enthält. Die Magnesiumsulfatlösung wird bis zur Krystallisation des Sulfats eingedampft. Dieses Salz wird hierauf in den Ofen gebracht, zur Wiedergewinnung einerseits der schwefligen Säure, welche von neuem zur Schwefelsäurefabrikation dient, andererseits des Magnesiumoxyds, welches in den Kreislauf der Operation zurückkehrt.

Die Rückstände der ersten Operation der Aufarbeitung und Auslaugung, welche die Gesamtheit des in den Mineralien vorhanden gewesenen Bleies, Goldes und Silbers mit den sich auf dem Boden der Gefäße der Schwefigsäurekammern ansammelnden bleibaltigen Ablagerungen (Sulfaten) enthalten, werden unter Ausnutzung von Abbitze zunächst getrocknet und dann im Muffelofen geschmolzen. Man erhält auf diese Weise metallisches Blei. Ist der Gehalt dieses Bleies an edlen Metallen beträchtlich genug, so scheidet man die letzteren durch die bekannten Verfahren ab.

Für die zusammengesetzten Mineralien, welche die verschiedenen Metalle neben einander als Oxyde, Carbonate, Silicate u. s. w. enthalten, anstatt der Sulfide, sowie für beliebige Substanzen und Rückstände, welche entweder die vorgenannten Salze theilweise oder sämmtlich enthalten, bleibt das vorliegende Verfahren dasselbe, mit Ausnahme der Schwefelsäurefabrikation.

Bestimmung des Mangans als Pyrophosphat. Nach der Methode von Gibbs wird Mangan bekanntlich mittels Alkaliphosphat oder Phosphorsalz gefällt, in Ammoniummanganphosphat übergeführt und als Pyrophosphat gewogen. F. A. Gooch und M. Austen (Chem. N. 78, 239 u. 246) haben zu dienäheren Bedingungen festgestellt, unter denen die nach dieser Methode erhaltenen Resultate die besten sind. Bei der Fällung des Mangans durch genannte Reagenzien erhält man Trimanganphosphat $Mn_3(PO_4)_2$. Der Erfolg der analytischen Methode wird von der Umwandlung des Trimanganorthophosphats in Ammoniummanganphosphat $NH_4 Mn PO_4$ abhängen, was durch Ammoniak oder ein Ammonsatz bewirkt werden kann. Bei der Einwirkung von Ammoniak muss nothwendig ein Theil des Mangans als Hydroxyd abgespalten werden. Dieses kann in Gegenwart von Ammonophosphat oder Alkaliphosphat und Ammoniumchlorid ein weiteres Molekül Ammoniummanganphosphat bilden. Offenbar kann auch das Ammonsatz selbst, wenn es als Phos-

phat vorhanden ist oder wenn ein Phosphat in Lösung ist, die Umwandlung des Trimanganphosphats herbeiführen, ohne dass freies Ammoniak vorhanden ist. Letzteres würde sogar schädlich wirken, wenn das entstandene Manganhydroxyd sich nicht völlig wieder mit einem Phosphorsäurerest vereinigen kann. In der That fand Gooch, dass, wenn die saure Lösung des Trimanganphosphats, die überschüssiges Phosphorsalz enthielt, ohne Zusatz von Ammoniumchlorid durch überschüssiges Ammoniak gefällt wurde, alle Resultate falsch waren, indem nur etwa $\frac{5}{7}$ in Ammoniummanganphosphat verwandelt waren. Er fand ferner, dass Ammoniumchlorid bei Anwesenheit von Alkaliphosphat nicht lösend auf den Manganniederschlag wirkt, wodurch Fresenius die Fehler in den Bestimmungen erklärte. Im Gegentheil bewirkt das Ammoniumchlorid, dass der Niederschlag um so leichter in eine fein krystallinische Form übergeht. Die besten Resultate erhält man, wenn die Fällung des Ammoniummanganphosphats in der Kälte in Gegenwart eines nur geringen Überschusses von freiem Ammoniak, aber grosser Mengen von Ammoniumchlorid vorgenommen wird. Auf jedes Molekül Ammoniummanganphosphat sollen etwa 200 Moleküle Ammoniumchlorid vorhanden sein. Der Niederschlag lässt sich dann ohne Verluste auswaschen und weiter verarbeiten. Im Filtrat wurde keine Spur von Mangan gefunden.

T. B.

Gewinnung des Nickels nach dem Mond-Process. L. Mond (Chem. N. 78, 260) fand 1889, dass beim Überleiten von Kohlenoxyd über fein vertheiltes Nickel bei niedriger Temperatur letzteres sich als Nickelkohlenoxyd verflüchtigt, und dass diese Verbindung bei höherer Temperatur (150°) unter Abscheidung von reinem Nickel sich wieder zersetzt. Die gleiche Eigenschaft zeigt von anderen Metallen nur noch das Eisen. Da die Versuche, die Mond anstelle, um Nickel auf diese Weise aus seinen Erzen rein abzuscheiden, von Erfolg waren, wurden sie 1892 in Smethwick bei Birmingham im grossen Stile ausgeführt. Der Process ging aus von dem Product, welches beim Bessemer entsteht. Dasselbe wurde zunächst geröstet und enthielt dann 35 Proc. Nickel, 42 Proc. Kupfer und etwa 2 Proc. Eisen. Dann wurde ein Theil (etwa $\frac{2}{3}$) des Kupfers mit Schwefelsäure ausgezogen, wodurch der Nickelgehalt auf 51 Proc. stieg. In einem Plattenofen wurden Nickel und Kupfer durch Wasserstoff aus Wassergas bei einer Temperatur, die 300° nicht überstieg, reducirt, wobei die Reduction des Eisenoxyds ver-

mieden wurde. In der vierten Operation wurde das Nickel durch Kohlenoxyd unterhalb 100° verflüchtigt. Die Ausführung geschah gleichfalls in einem Plattenhurme. Nach einiger Zeit wurde das Erz wieder in den Reducirer übergeführt und wanderte zwischen den beiden Öfen etwa 7 bis 15 Tage, bis 60 Proc. Nickel in Nickelkohlenoxyd übergeführt waren. Der Rückstand, etwa $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Productes, wurde wieder angereichert. Das Nickelkohlenoxyd wurde bei 180° zerlegt und das Nickel in metallischer Form entweder auf Eisenplatten oder besser gekörntem Handelsnickel niedergeschlagen. Das Kohlenoxyd und das theilweise reducirete Nickel- und Kupferoxyd machten fortwährend zwei getrennte Kreisläufe durch, die sich im Verflüchtiger vereinigten und kreuzten. Das so dargestellte Handelsproduct enthielt 99,8 Proc. Nickel. Aus den bisherigen Versuchen geht hervor, dass der Process sich sehr wohl mit den übrigen Verfahren zur Darstellung von Nickel messen kann. (Vgl. S. 41 d. Z.). T. B.

Unorganische Stoffe.

Kohlensaures Baryum wird nach A. Herzfeld und K. Stiepel (Z. Zucker. 1898, 830) in einem mit Graphit ausgekleideten Porzellantiegel bei einstündigem Erhitzen auf 1450° vollständig gebrannt. Strontiumcarbonat erfordert nur 1250°.

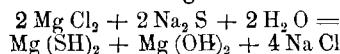
Herstellung von Natriumnitrit. Nach L. Elsbach und B. Pollini (D. R. P. No. 100430) reducirt Zinkblende, allmählich in ein zum Schmelzen erhitztes Gemisch von Salpeter und Ätnatron im Verhältniss von 34 zu 8 eingetragen, den Salpeter quantitativ zu Natriumnitrit, während sie selbst in Zinkoxyd übergeht. Das Schmelzgut bleibt dünnbreiig. Es hat sich ergeben, dass 38 Th. Zinkblende zur Reduction von 100 Th. Salpeter erforderlich sind. Wird die Schmelze nach dem Erkalten durch Auslaugen mit Wasser vom gebildeten Zinkoxyd getrennt, so erweist sich die Lauge bei Einhaltung der genannten Mengenverhältnisse als vollkommen zinkfrei und enthält neben dem gebildeten Nitrit nur Glaubersalz, welches aus der Lauge durch Krystallisation leicht entfernt werden kann. Das entstandene Zinkoxyd ist fast schwefelfrei und kann im Hüttenbetrieb gleich den gerösteten Erzen auf metallisches Zink verarbeitet werden.

Nachweis von Sulfiden, Sulfaten, Sulfiten und Thiosulfaten neben ein-

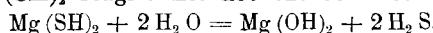
ander. P. Browning und E. Howe. (Z. anorg. 18, 371) haben das Smith'sche Verfahren zur Trennung der vier Verbindungen durch einige Änderungen wesentlich verbessert. In schwach sauren Lösungen von Sulfaten, Sulfiten und Thiosulfaten fällt Baryumchlorid nur die Schwefelsäure. Da durch Salzsäure aber die Thiosulfate zersetzt werden, so säuern Verff. mit Essigsäure an, die nur eine äusserst geringe Zersetzung bewirkt. Nach Entfernung der Schwefelsäure wird Jod hinzugefügt, bis die Farbe bestehen bleibt. Es werden dadurch die Sulfite in Sulfate übergeführt, die mit überschüssigem Ba Cl₂ ausfallen; die Thiosulfate bleiben in Lösung. Da die Farbe des Jod einen geringen Niederschlag leicht verdeckt, so wird dieselbe durch Zinnchlorür entfernt; darauf filtrirt man und versetzt das Filtrat mit Brom. Wieder wird mit Zinnchlorür entfärbt; ein etwaiger Niederschlag zeigt die Gegenwart von ursprünglich vorhandenem Thiosulfat an. Die Sulfide entfernt Smith vor diesen Operationen durch Zersetzung derselben durch Kohlensäure. Bessere Resultate erzielten Verfasser, indem sie den Schwefelwasserstoff in schwach alkalischer Lösung mittels Zinkacetats fällten.

T. B.

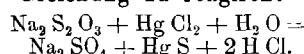
Zur quantitativen Bestimmung von Schwefelwasserstoff, schwefriger Säure und unterschwefriger Säure neben einander hat W. Feld (Chem. Ind. 1898, Sonderabdruck) ein Verfahren ausgearbeitet. Die Alkali- und Erdalkalisulfide werden durch Chlormagnesium zersetzt:



Mg (SH)₂ reagiert mit kochendem Wasser:



Die Zersetzung wird in einem geschlossenen Kolben ausgeführt und der H₂S durch einen Kohlensäurestrom in Geissler'sche Absorptionsapparate mit titrirter Jodjodkalilösung übergetrieben. Durch Zurücktitriren erhält man die Menge des Schwefelwasserstoffs. Die Bestimmung der schwefligen Säure bei Anwesenheit von unterschwefriger Säure beruht auf der Eigenschaft der letzteren, mit HgCl₂ nach der Gleichung zu reagiren:



Auf schweflige Säure wirkt dagegen Quecksilberchlorid nicht ein. Man füllt daher nach Bestimmung des Schwefelwasserstoffs die Absorptionsapparate aufs Neue mit titrirter Jodlösung, fügt zu dem erkalteten Kolbeninhalt Quecksilberchlorid im Überschuss, wodurch ein gelblicher, allmählich weiss wer-

dender Niederschlag entsteht, und destillirt mit Salzsäure. Die Sulfite werden zersetzt und die Menge der schwefligen Säure aus der reducierten Jodlösung berechnet. Zur Bestimmung der unterschwefligen Säure endlich versetzt man eine frische Menge Substanz mit Jod bis zur Blaufärbung. Dabei wird das Sulfid unter Schwefelabscheidung in Jodid verwandelt, das Sulfit zu Sulfat und das Thiosulfat zu Tetrathionat oxydirt. Letzteres wird durch Salzsäure in Gegenwart von Aluminium zu Schwefelwasserstoff reducirt, der wie bei der Bestimmung der Sulfide in titrirter Jodlösung aufgefangen wird. Feld benutzte diese Methode, um in Erdalkalcarbonaten kleine Mengen von Sulfiden, Sulfiten und Thiosulfaten zu bestimmen.

Sprengstoffe und rauchlose Pulver und ihre Anwendung im Kriege. H. Maxim (J. Frankl. 146, 375) gibt einen Abriss über die Herstellung von rauchlosem Pulver. Explosive Verbindungen zerfallen nach der Art ihrer Verbrennung in zwei Klassen; bei der einen pflanzt sich die Verbrennung von der Oberfläche aus in das Innere fort, bei der anderen zerfällt der Körper auf einmal in seiner ganzen Masse. Als Schiesspulver ist nur die erste Art von Explosivkörpern zu gebrauchen. Durch Änderung seines physikalischen Charakters lassen sich die Eigenschaften eines Sprengstoffes in weitem Maasse ändern. Wird z. B. Schiessbaumwolle in Aceton gelöst, auf eine Glasplatte gegossen und getrocknet, so ist die erhaltene hornähnliche Masse nur schwer zur Explosion zu bringen. Cordite, das in England gebräuchliche rauchlose Pulver, besteht aus 58 Proc. Nitroglycerin, 38 Proc. Schiessbaumwolle und 4 Proc. mineralischer Beimengungen. Es würde als einfaches Gemenge ein sehr gefährlicher Explosivkörper sein. Dadurch aber, dass das Nitroglycerin in gelöste Schiessbaumwolle eingetragen wird, ist es beim Trocknen in ganz feiner Vertheilung in dieser enthalten. Dadurch wird die Leichtigkeit der Explodirbarkeit so herabgesetzt, dass das Gemenge als Schiesspulver Verwendung finden kann.

Die Wirksamkeit des Schiesspulvers hängt in ausgedehntem Maasse von der Art der Verbrennung und diese zum grossen Theil von der Gestalt der Körner ab. Die Entwicklung der Gase muss so langsam von Statten gehen, dass das Geschoss Zeit hat, sich genügend vorwärts zu bewegen, um Raum zu schaffen für die Explosionsgase, so lange die Ladung noch nicht völlig verbraucht ist. Dann aber muss die Verbrennungszone

der Körner stets so gross sein, dass der Druck der Gase nicht nachlässt. An letzterem Übelstände litt das gewöhnliche Schwarzpulver.

Löst man Schiessbaumwolle in Aceton, trocknet und schneidet die hornähnliche Masse in Körner (erstes rauchloses Pulver von Lebel), so erfolgt die Verbrennung so langsam, dass, wenn die Körner nicht äusserst dünn sind, das Geschoss den Lauf schon verlassen hat, ehe die Ladung völlig aufgezehrzt ist. Der Zusatz von Nitroglycerin beschleunigt die Verbrennung von colloider Schiessbaumwolle, doch sind bei einer Dicke des Materials, wie sie für Geschütze grössten Kalibers nöthig ist, 60 Proc. Nitroglycerin erforderlich. Eine derartige Verbindung ist das englische Cordite. Natürlich ist ein solcher Körper ziemlich gefährlich. Diese Schwierigkeiten überwand Maxim durch Herstellung des Maxim-Schüpphaus rauchlosen Kanonenpulvers. Er fand, dass, wenn man einige Proc. lösliches Pyroxylin oder gelatinirte Schiessbaumwolle mit Trinitrocellulose mischt, das Gemisch plastisch wird und unter Hitze und Druck sich in Formen pressen lässt, die beim Trocknen nur wenig einschrumpfen und ihre Gestalt bewahren. Als Zusatz verwendet er 10 bis 25 Proc. Nitroglycerin oder Baryumnitrat. Das Wesentlichste des neuen Pulvers ist jedoch seine Form. Den grössten Betrag an Energie bei der geringsten Inanspruchnahme der Waffe erhält das Geschoss, wenn der Druck bis zur Mündung gleichmässig bleibt. Maxim sucht dies dadurch zu erreichen, dass er den Körnern eine Gestalt gibt, welche ermöglicht, dass die Ausdehnung der Verbrennungszone gleichen Schritt hält mit der Bewegung des Geschosses. Das Maxim-Schüpphaus-Torpedopulver stellt einen Cylinder vor, sechsmal so lang als breit, der der Länge nach mit 19 winkligen Durchbohrungen versehen ist. Die Löcher sind so angeordnet, dass, wenn sie sich in Folge der durch innere Verbrennung bewirkten Vergrösserung berühren, das ganze Korn, wenn man noch so sagen darf, verzehrt ist. Durch einen dünnen, unverbrennlichen Überzug wird die Verbrennung ausschliesslich auf die Durchbohrungen beschränkt. Die anfängliche Verbrennungszone beträgt nur $\frac{1}{5}$ der bei Cordite und nur $\frac{1}{6}$ der bei Ballistit vorhandenen. Daher beträgt auch der anfängliche Druck unter gleichen Bedingungen nur $\frac{1}{5}$. Ein 12 zölliges Küstengeschütz von 52 t Gewicht schleudert ein Geschoss von fast 1 t, wobei die Geschossladung aus 37 Pfund Schwarzpulver besteht. Bei Verwendung des Maxim-Schüpphaus-

Torpedopulvers kann die Geschossladung ohne Gefahr auf 0,5 t gesteigert werden, so dass das Geschoss statt wie früher aus 963 Pfund Stahl und 37 Pfund Schwarzpulver aus 0,5 t Stahl und 0,5 t Explosivstoff bestehen würde.

B. T.

Umwandlung des Schwefels durch Erhitzen. Bekanntlich wird Schwefel, wenn er über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt wird, zum Theil unlöslich in Schwefelkohlenstoff. F. W. Küster (Z. anorg. 18, 365) versuchte, die Bildung der unlöslichen Form direct durch Isoliren des unlöslich gewordenen Anteils zu verfolgen. Er fand, dass beim Erhitzen des Schwefels sehr schnell grosse Mengen der unlöslichen Form entstehen, die aber beim Abkühlen ebenso schnell wieder verschwinden, so dass an ein Verfolgen des Vorganges durch Trennung beider Formen nicht zu denken ist. Deshalb müssen auch verschiedene Schwefelproben, welche verschieden lange Zeit auf eine über dem Schmelzpunkt liegende Temperatur erhitzt gewesen sind, nachdem sie längere Zeit bei einer tieferen Temperatur gehalten sind, in Bezug auf Concentration des unlöslichen Schwefels praktisch identisch sein. Wenn sich nun aber trotzdem noch Unterschiede zeigen in Bezug auf Krystallisationsgeschwindigkeit, Umwandlungs geschwindigkeit u. s. w., so wird der Grund hierfür in etwas anderem zu suchen sein als in der verschiedenen Concentration des unlöslichen Schwefels. Versuche, die Küster mit isolirtem unlöslichen Schwefel machte, führen ihn zu dem Schluss, dass der lösliche und der unlösliche Schwefel in Lösung verschiedene Moleküle haben, dass nicht nur physikalische Isomerie vorliegt, sondern chemische Isomerie, so wie bei Ozon und Sauerstoff.

Organische Verbindungen.

Herstellung fast geruchloser Präparate aus den durch Einwirkenlassen von Schwefelsäure auf Mineralöle und ähnliche Kohlenwasserstoffe gewonnenen, sulfidartig gebundenen Schwefel enthaltenden Substanzen. Nach O. Helmers (D.R.P. No. 99 765) werden diese Stoffe einer schwachen Oxydation, am besten mittels Wasserstoffsuperoxyds, unterworfen. Beim Ichthyol z. B. werden durch die Zuführung von $\frac{1}{3}$ k Sauerstoff zu 100 k des Handelsproducts nur die riechenden Bestandtheile oxydiert, während die in ihm enthaltenen sulfosauren Salze, Sulfone und sulfonartigen Stoffe unverändert bleiben. Infolge dessen besitzt

das Präparat noch stark reducirende Eigen schaften.

Darstellung einer gegen Säuren beständigen und in Alkalien schwer löslichen Tanninalbuminatverbin dung. Nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (D.R.P. No. 99 617) hat man die durch Einwirkung von Tannin auf Eiweiss erhaltene Verbindung beider Stoffe dadurch gegen ihre Zerlegung im Magensaft widerstandsfähig zu machen gesucht, dass man sie erhitzte oder mit Alkohol bez. mit Säuren behandelte (Pat. No. 88 029 und 90 215). Dasselbe Ziel erreicht man aber auch dadurch, dass man Formaldehyd auf die fertiggebildete Tannineiweissverbindung einwirken lässt. Das dabei entstehende Product ist in dem sauren Magensaft unlöslich, setzt auch seiner Spaltung durch den alkalisch reagirenden Darm einigen Widerstand entgegen, so dass es erst in den unteren Darmabschnitten in seine drei Bestandtheile zerfällt, wobei die zusammenziehende Eigenschaft des Tannins noch durch die fäulnisswidrige Wirkung des Formaldehydes unterstützt wird.

Herstellung aromatischer Sulfinsäuren derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 100 702).

Patentanspruch: Abänderung des Verfahrens des Patentes No. 95 830, darin bestehend, dass man an Stelle von metallischem Kupfer Cuproxyd bez. Cuprohydroxyd oder Cuprosulfit in Gegenwart schwefriger Säure bei niedriger Temperatur auf Diazoverbindungen einwirken lässt.

Nitrooxy- α -naphtochinon der Actiengesellschaft für Anilinfabrication (D.R.P. No. 100 611).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Nitrooxy- α -naphtochinon, darin bestehend, dass man β_1 -Naphtochinon- α_2 -monosulfosäure oder $\alpha_1\beta_1\alpha_2$ -Amidonaphtolsulfosäure mit Salpeterschwefelsäure behandelt.

Oxynaphtochinon derselben Actiengesellschaft (D.R.P. No. 100 703).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von β -Oxy- α -naphtochinon bez. β -Oxy- α -naphtochinon- β_3 -monosulfosäure aus β -Naphtochinon- α_2 -monosulfosäure bez. β -Naphtochinon- $\alpha_2\beta_3$ -disulfosäure, darin bestehend, dass man die letztgenannten Verbindungen bei mittlerer Temperatur mit concentrirter Schwefelsäure behandelt.

Additionsproducte aus Naphtol und Eucalyptol von G. F. Henning (D.R.P. No. 100 551) sollen zur antiseptischen Wundbehandlung und zur Behandlung von Hautkrankheiten dienen, und besonders ihres an-

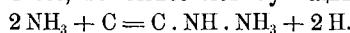
genehm stark aromatischen Geruches wegen bei übelriechenden Wunden und eiternden Geschwüren Anwendung finden.

14,4 Tb. α -Naphtol und 14,4 Th. Eucalyptol werden unter Röhren bei gelinder Wärme bis zur Lösung des Naphtols zusammengeschmolzen; das Reactionsproduct erstarrt beim Erkalten zu einer schön kry stallinischen Masse, die aus heissem Wasser umgeschmolzen wird. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Äther und Chloroform, ferner löslich in Olivenöl und heissem Glycerin, aus dem sie sich beim Erkalten in prächtigen Nadeln ausscheidet.

Werden 14,4 Tb. β -Naphtol mit 14,4 Tb. Eucalyptol unter denselben Bedingungen zusammengeschmolzen, so gesteht das Reactionsproduct beim Erkalten zu einem homogenen Krystallbrei, der beim Erwärmten mit Wasser schmilzt und ein Öl gibt, das nach kurzer Zeit erstarrt und prächtig krystallinische Structur annimmt. Das Präparat ist absolut unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Äther und Chloroform, löslich des Ferneren in Olivenöl und Glycerin. Das β -Naphtol-Eucalyptol besitzt ebenso wie die vorhergehende Verbindung keinen constanten Schmelzpunkt.

Zur Herstellung von Cyan leiten D. Lange und R. L. Emmanuel (D.R.P. No. 100 775) über glühende Kohle ein Gemenge von Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak.

Wenn man nach dem Verfahren von Langlois auf Kohlenstoff Ammoniak einwirken lässt, so bildet sich Cyanammonium:



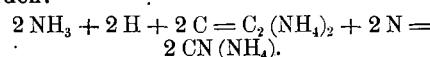
In der Praxis erhält man unter den günstigsten Bedingungen höchstens 25 Proc. von dem Stickstoff des angewendeten Ammoniaks in der Form einer Cyanverbindung. Das Ammoniakgas geht mit einer Schnelligkeit von 80 l in der Stunde über eine Schicht Holzkohle von 0,03 m Durchmesser und 0,20 m Höhe in einer glasirten Porzellandröhre. Die Temperatur dieser erhitzen Kohlenschicht wird mittels Pyrometer gemessen und zeigt auf der äusseren Oberfläche der Röhre 1100 bis 1150°, das im Mittel 1000 bis 1100° auf der inneren entspricht. Die Dauer des Versuches ist 1 Stunde.

Angewendetes Ammoniak 80 l 67,2 g
Ausbeute an Cyan 25
Wiedergewonnenes Ammoniak 17

Der in Form von Cyan gebundene Stickstoff beträgt 13,99 g, was einer Ausbeute von 25 Proc. mit dem Gesamtstickstoff des

angewendeten Ammoniaks verglichen, entspricht.

Indem Langlois nur Ammoniakgas und Kohlenstoff verwendet, ist es nötig, dass ein Theil des Ammoniaks, NH_3 , sich zersetzt, um einerseits Wasserstoff zur Bildung von $\text{C}_2(\text{NH}_4)_2$ (Kohlenstoffammonium) abzugeben, und andererseits freien Stickstoff, welcher sich mit dem gebildeten Carbid zu Cyanammonium verbinden muss. Das ist der Grund, weshalb bei dem Verfahren Langlois von 2 Äqu. Ammoniak mindestens 1 Äqu. sich zersetzen muss, um freien Stickstoff und Wasserstoff zu bilden, der zur Reaction nothwendig ist. Da man zu einer Temperatur gezwungen ist, bei welcher die Dissociation des Ammoniaks vor sich geht, so kann diese Zersetzung genau nach der theoretischen Menge, die für die Bildung von Cyanammonium nothwendig ist, nicht eintreten. Im Gegensatz hierzu beruht das vorliegende Verfahren darauf, dass man auf Kohlenstoff ein Gemisch von Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak einwirken lässt. Ein gleiches nach diesen Angaben angewendetes Gemisch, welches über hoch erhitzen Kohlenstoff geleitet wird, würde nur wenig von dem obigen verschiedene Resultate geben, da die Temperatur, bei welcher die Reaction vor sich geht, die Bildung von $\text{C}_2(\text{NH}_4)_2$ derjenigen, wobei sich das Ammoniak dissociert, überaus nahe ist. Um diese Dissociation zu verhindern, fügt man dem Gemisch 1 Vol. Wasserstoff bei, und zwar mindestens $2\frac{1}{2}$ bis 3 Mal mehr als die ursprüngliche Menge Ammonium des Kohlenstoffammoniums, welches sich zuerst bildet. Diese Reaction kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



Verfährt man unter denselben Bedingungen, welche das Verfahren zur Bindung des Stickstoffes als Cyan verlangt, so kann man bis 90 Proc. erhalten. Der Gleichung entsprechen

34 k Ammoniak (Ammoniakgas),
28 freier Stickstoff,
2 Wasserstoff.

Wenn man dieses Gemisch mit 260 l Wasserstoff über glühenden Kohlenstoff leitet (diese 260 l entsprechen der $2\frac{1}{2}$ fachen Menge des ursprünglichen Ammoniums), so erhält man an Stickstoff in Form von Cyan 25 k, als Ammoniak 25 k und höchstens durch Dissociation verloren 3 k. Die Ausbeute an Cyan beträgt 90 Proc.

An Stelle des reinen Wasserstoffes kann ein Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe C_2H_2 , C_2H_4 , CH_4 treten, das leicht durch

die Destillation von organischen Stoffen hergestellt wird. Der Stickstoff wird aus der atmosphärischen Luft auf einem der bekannten Wege gewonnen, die mit Spuren Koblenoxyd gemischt ist.

Wenn man den Wasserstoff, welcher intermediately zur Bildung von Kohlenstoffammonium dient, durch Kohlenwasserstoffe ersetzt, so muss der Kohlenwasserstoff in Bezug auf den Wasserstoff der angegebenen Wasserstoffmenge gleichkommen. Ferner muss die Menge dieser Kohlenwasserstoffe ihrem spec. Gewicht proportional sein, auch z. B. wenn das spec. Gewicht ein oder zwei Mal grösser ist als dasjenige des Wasserstoffes, so muss man die Menge verdoppeln oder verdreifachen.

Angeblich erhält man bei Anwendung von

80 l Ammoniakgas,
2000 Kohlenwasserstoff,
200 Stickstoff der Luft,

und bei einer Versuchsdauer von 24 Stunden und einer mittleren Tension im Innern der Kohlenschicht von 3 cm Quecksilbersäule folgende Resultate:

Cyan	93,39 g
Ammoniak	61,08

Der in Form von Cyan gebundene Stickstoff beträgt 50,31 g, entsprechend einer Ausbeute von 90 Proc. im Vergleich zu dem Gesamtstickstoff des angewendeten Ammoniaks. Das Gewicht des wiedergewonnenen Ammoniaks durch die Umsetzung in Cyanammonium beträgt 6,12 g.

Zur Herstellung von Cyankalium genügt es, das vollständig erstarrte (15 Proc.) Cyanammonium zu zerlegen und mit einer alkoholischen Kalilauge zusammenzubringen. Das Cyankalium fällt als krystallinisches Pulver aus, während das Ammoniak frei wird. Cyanatrium bildet sich auf gleiche Weise, es genügt, das Kali durch Natron zu ersetzen.

Ferrocyanalkalium stellt man durch Einwirkung von Eisenspänen und Abfalleisen unter Aufkochen mit dem Cyanammonium dar; es bildet sich Ferrocyanalkalium; zu gleicher Zeit wird das Ammoniak frei und das Ferrocyanalkalium krystallisiert nach dem Erkalten aus.

Künstliches Veilchenparfüm. A. Verley (Engl. Patent 1897 No. 14 613). Ketonalkohole der allgemeinen Formel

$C_6H_3(C_3H_7)(CH_3) \cdot CO \cdot C(OH)R \cdot R'$ und ihre Äther sind für Parfümeriezwecke geeignet. Zu ihrer Gewinnung stellt man zunächst aus Cymol und Säurechloriden unter Vermittlung von Aluminiumchlorid Ketone dar, bromiert dieselben in α -Stellung zur Carbonylgruppe in der Seitenkette und kocht die

Bromverbindung mit alkoholischer Natriumacetatlösung. Ein zweiter Weg besteht darin, dass man direct gechlort oder gebromte Säurechloride in Cymol einführt und daraus dann ebenfalls den Essigsäureester herstellt. Die so erhaltenen Verbindungen ähneln im Geruch zum Theil dem der Himbeere wie

$C_6H_3(C_3H_7)(CH_3) \cdot CO \cdot CH(CH_3)O \cdot COCH_3$ (Siedepunkt 178 bis 181° bei 26 mm), zum Theil dem der Veilchen.

T. B.

Farbstoffe.

Basische Disazofarbstoffe aus Amidoammoniumbasen der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 100 420).

Patentanspruch: Ausführungsformen des durch Patent No. 95 530 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass der Amidoazofarbstoff aus diazotirtem m-Amidophenyltrimethylammonium und m-Amido-p-Kresoläthyläther diazotirt und vereinigt wird mit β -Naphtol, β -Naphtylamin, Chrysoidin, dass der Amidoazofarbstoff aus diazotirtem m-Amidophenyltrimethylammonium und m-Anisidin diazotirt und vereinigt wird mit β -Naphtol, dass der Amidoazofarbstoff aus diazotirtem m-Amidophenyltrimethylammonium und m-Tolidin diazotirt und vereinigt wird mit Chrysoidin und Phenylmethylpyrazolon.

Blaue basische Triphenylmethanfarbstoffe derselben Farbwerke (D.R.P. No. 100 556).

Patentansprüche: Verfahren zur Darstellung von blauen basischen Triphenylmethanfarbstoffen, darin bestehend, dass man die Homologen des Triamidotriphenylmethans (Leukaniline) mit rauender Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Schwefel behandelt und die so gewonnenen Produkte in saurer wässriger Lösung der Oxydation unterwirft.

Die besondere Ausführung des durch Patentanspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens unter Anwendung folgender homologen Triphenylmethanbasen: Triamidodiphenyltolylmethan (Leukanilin) $C_{20}H_{21}N_3$, Triamidoditolylphenylmethan $C_{21}H_{23}N_3$, Triamidotritolylmethan (Leukobasis des Neufuchsins) $C_{22}H_{25}N_3$.

Gelbe wasch- und lichte Farbstoffe derselben Farbwerke (D.R.P. No. 100 612).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung der im Patent No. 99 381 genannten Farbstoffe in der Weise, dass die durch Kuppeln der in Anspruch 2 dieses Patentes bezeichneten β -Ketonaldehydderivate mit den Tetrazoverbindungen von Benzidin, Benzidinsulfon und Äthoxybenzidin erhaltenen Körper sulfuriert werden.

Darstellung von Farbstoffen durch Condensation von p-Dinitrodibenzylsulfosäure mit primären aromatischen Aminen von J. R. Geigy & Co. (D.R.P. No. 100 613).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von gelben bis orange Farbstoffen, darin bestehend, dass p-Dinitrodibenzylsulfosäure bei Gegenwart von Alkalilauge in der Wärme mit 1 oder 2 Mol. folgender primärer Basen in Reaction gebracht wird: p-Phenyldiamin, p-Toluylendiamin, Benzidin, Tolidin, p-Amidophenol, p-Amidosalicylsäure, Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure, Primulin, Dehydrothio-m-xylidinsulfosäure, Dehydrothio- ψ -cumin sulfosäure, Sulfosäure des Amidobenzyl-o-amido-thiophenols.

Triphenylmethanfarbstoff von J. Ville (D.R.P. No. 100 555).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines Seide und Wolle in essigsaurem Bade scharlachähnlich färbenden Farbstoffes, darin bestehend, dass man 1 Mol. Phenylhydrazin mit 1 Mol. Rosolsäure erhitzt.

Farbstoffe aus Saccharin der Société chimique des usines du Rhône, anct. Gilliard, Monnet & Cartier (D.R.P. No. 100 779).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Resorcin oder alkylirten m-Amidophenolen und Saccharin durch Schmelzen bei höherer Temperatur mit oder ohne Anwendung von Condensationsmitteln.

Alkaliechte Farbstoffe derselben Gesellschaft (D.R.P. No. 100 780).

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung alkaliechter Farbstoffe aus den Condensationsproducten des Saccharins mit den alkylirten m-Amidophenolen, darin bestehend, dass diese Condensationsproducte mit Essigsäureanhydrid auf höhere Temperaturen erhitzt werden.

Substantive Azofarbstoffe erhält Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis (D.R.P. No. 100 778) aus Nitrazofarbstoffen.

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent No. 97 210 geschützten Verfahrens zur Darstellung von substantiven Azofarbstoffen, welche Baumwolle dunkelblau und blaugrün färben, darin bestehend, dass Nitroazofarbstoffe nach dem Verfahren des Patentes No. 56 456 zu Azoxyfarbstoffen reducirt werden, wobei man zuerst die Diazoverbindungen von Sulfanilsäure, von p-Toluidinsulfosäure 1.4.2 und 1.4.3 oder von Amidotoluolsulfosäure 1.4.2 mit Amidonaphtholdisulfosäure H (Patent No. 67 062) in saurer Lösung verbindet und dann von diesen Verbindungen in alkalischer Lösung weiter combinirt die mit Sulfanilsäure oder p-Toluidinsulfosäure erhaltenen mit der Diazoverbindung von p-Nitranilin (Schmelzpunkt 146°) und die mit Amidotoluolsulfosäure

erhaltene mit der Diazoverbindung von m-Nitro-o-toluidin (Schmelzpunkt 107°) nach dem Verfahren der Patente No. 65 651 und 75 015.

Blaue Farbstoffe aus Dinitroanthrarufin- bez. chrysazindisulfosäure der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. (D.R.P. No. 100 137.)

Patentansprüche: 1. Abänderung des Verfahrens des Hauptpat. No. 96 364, darin bestehend, dass man, anstatt wie in dem Hauptpatent die p-Dinitroanthrarufindisulfosäure bez. die p-Dinitrochrysazindisulfosäure zu den entsprechenden Diamidoverbindungen zu reduciren, hier die genannten Dinitroverbindungen mit der erforderlichen Menge eines Reductionsmittels nur partiell bis zu den entsprechenden Dihydroxylaminverbindungen reducirt.

2. Abänderung des Verfahrens des Hauptpat. No. 96 364, darin bestehend, dass man, anstatt wie in dem Hauptpatent die p-Dinitroanthrarufindisulfosäure bez. die p-Dinitrochrysazindisulfosäure durch Reduction in die Diamidoverbindungen überzuführen, hier die nach Anspruch 1 erhältlichen Dihydroxylaminverbindungen zu den nach dem Hauptpatent erhältlichen Diamidoverbindungen reducirt.

Alkaliechte grüne Diphenylnaphthylmethanfarbstoffe von J. R. Geigy & Co. (D.R.P. No. 100 237.)

Patentanspruch: Neuerungen in dem Verfahren des Hauptpat. No. 98 072, darin bestehend, dass man 1. die β_1 -Oxy- α_1 -Naphtaldehyd- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure (Aldehydo- β -naphtoldisulfosäure R) statt mit Dimethyl- oder Diäthylanilin mit Mono-methyl-o-toluidin, Monoäthyl-o-toluidin, Methylbenzylanilin oder Äthylbenzylanilin condensirt und die entstandenen Leukodisulfosäuren durch Oxydation in saurer oder alkalischer Lösung in Farbstoffe überführt.

2. An Stelle der β_1 -Oxy- α_1 -Naphtaldehyd- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure die β_1 -Oxy- α_1 -Naphtaldehyd- $\beta_2\beta_4$ -disulfosäure (Aldehydo- β -naphtoldisulfosäure F) des Zusatz-Patentes No. 98 466 mit Dimethylanilin, Diäthylanilin, Monomethyl-o-toluidin, Monoäthyl-o-toluidin, Methylbenzylanilin und Äthylbenzylanilin condensirt und die entstandenen Leukodisulfosäuren zu den entsprechenden Farbstoffen oxydirt.

Starke, Zucker.

Erscheinungen bei der ersten Saturation untersucht G. Weisberg (Bull. Assoc. 16; Z. Zucker. 1898, 809). Wenn man eine mit Kalk gesättigte Zuckerlösung oder einen mit Kalk geschiedenen Rübensaft der Einwirkung der Kohlensäure unterzieht, so kommt ein Augenblick, in welchem die Masse der Flüssigkeit sich verdickt, sich mehr oder weniger erhitzt und nur schwer die Kohlensäure durchgehen lässt. Die mehr oder weniger starke Verdickung hängt von der mehr oder weniger grossen Concentration

der behandelten Zuckerlösungen, von dem Grad ihrer Sättigung mit Kalk und von der Temperatur ab, bei welcher die Wirkung der Kohlensäure vor sich geht. In dem Augenblick, wo die Verdickung der Masse bei der Behandlung eintritt, stellt man in der filtrirten Lösung eine mehr oder weniger fühlbare Verminderung der Polarisation und gleichzeitig einen beträchtlichen Rückgang der Alkalität fest. Der vom Kalkhydrocarbonat-Saccharat gebildete gelatinöse Niederschlag, die Ursache dieser Erscheinungen und Reactionen, zersetzt sich entweder beim Erhitzen bei einer höheren Temperatur als die ist, bei welcher die Verdickung eintritt, oder beim Zufügen von mehr Wasser zwecks Verdünnung der dicken Masse oder auch, wenn die Behandlung mit Kohlensäure fortgesetzt wird. Die verlängerte Einwirkung der Kohlensäure ruft infolge der Zersetzung des gelatinösen Zuckerhydrocarbonats eine nach und nach zunehmende Verflüssigung der dicken Masse hervor. Ist man auf dem Punkt der gewöhnlich in der Zuckeraufbereitung gebräuchlichen Alkalität, oder bei der Neutralisation der Zuckerlösung angelangt, so ist die Zersetzung des Zuckerhydrocarbonats vollständig, die Masse wird wieder ebenso flüssig, wie im Beginn vor der Einwirkung der Kohlensäure, die Anfangspolarisation ist wieder vollständig erreicht, und der ganze Kalk ist als Carbonat ausgefällt. In demselben Augenblick, wo die mehr oder weniger starke Verdickung eine mehr oder minder schwierige Filtration herbeiführt, bemerkt man, dass die Färbung des behandelten Zuckersaftes abzunehmen beginnt. Die Entfärbung geht parallel mit der Verflüssigung und erreicht ihr Wirkungsmaximum eben in dem Augenblick, wo der Saft die bei der Fabrikarbeit der Zuckeraufbereitung erfahrungsgemäss geeignete Alkalität besitzt. Bei der Behandlung einer mit Kalk gesättigten Zuckerlösung mit Kohlensäure trübt sich beim Unterbrechen der Saturation im Moment des Dickwerdens der Masse die filtrirte Flüssigkeit an der Luft. Dieses kommt daher, dass der filtrirte Saft im Augenblick der Filtration noch einen Theil Zuckerhydrocarbonat enthält. In Beührung mit der Luft, die ja immer Kohlensäure enthält, beginnt sich die noch in Lösung verbliebene Verbindung zu zersetzen und setzt sich in der filtrirten Flüssigkeit ab. Die Wärme, d. h. eine mehr oder weniger hohe Temperatur, so wie sie bei der Saturation der Dünnsäfte in den Fabriken gebräuchlich ist, begünstigt die Zersetzung des Zuckerhydrocarbonats. In der That wird in der filtrirten Flüssigkeit, welche

bei der kalten Saturation erhalten wird und die sich an der Luft trübt, die Trübung beim Erhitzen infolge einer schnelleren und vollständigeren Zersetzung des in Lösung befindlichen Zuckerhydrocarbonats stärker. Die nochmals filtrirte Flüssigkeit, d. h. die von dem in der Wärme entstehenden Niederschlag getrennte Flüssigkeit, trübt sich nicht mehr. Wenn man die dick gewordene Masse, welche sich bei der kalten Saturation gebildet hat, vor der Filtration erhitzt, dann trübt sich dieselbe infolge einer vollständigen Zersetzung des Zuckerhydrocarbonats unter dem Einfluss der höheren Temperatur nicht mehr oder nur sehr wenig. Diese interessante Reaction beweist somit, dass die Saturation der Säfte in der Kälte (bei gewöhnlicher Temperatur) weniger gute Resultate als dieselbe bei einer höheren Temperatur innerhalb der Grenzen der in der Zuckeraufbereitung gebräuchlichen Temperaturen ausführte Arbeit gibt. Da die Zersetzung des Zuckerhydrocarbonats in der Kälte langsamer und weniger vollständig als in der Wärme vor sich geht, so folgt daraus, dass die bei der kalten Saturation der Säfte erhaltenen Schlamme mehr Zucker enthalten werden als die von denselben Säften stammenden Schlamme, welche jedoch in der Wärme, sonst aber unter denselben Alkalitätsbedingungen saturirt worden sind.

Rübenharzsäure in der Zuckeraufbereitung. Nach K. Andrik (Z. Böhmen 23, 25) enthielt der Schaum der Abfallwässer 14 bis 26 Proc. Rübenharzsäure, grösstenteils gebunden, so dass sie erst durch Salzsäure freiemacht werden muss, bevor man mit Alkohol auszieht. Im Diffusionssaft und den übrigen Producten bis zur Melasse konnte Rübenharzsäure nachgewiesen werden, immer aber in so geringen Mengen, dass sie keinen Einfluss auf die Polarisation und die Filtrirbarkeit der Säfte ausübt.

Schaumgährung der eingekochten Nachprodukte. O. Laxa (C. Bakt. 4, 362) fand in dem Schaum einen thermophilen Bacillus, doch steht noch nicht fest, ob derselbe die Schaumgährung veranlasst.

Rübenuntersuchung. Nach E. Bäck (Z. Böhmen 23, 75) geben die Wasserdigestionsmethoden bei richtiger Durchführung mit den Alkoholmethoden gut übereinstimmende Resultate, und selbst bei Rüben, die durch Frost oder andere Wittringseinflüsse verändert wurden, sind die Differenzen doch so gering, dass sie die Brauchbarkeit der wässerigen Digestion zur Be-

werthung der Rübe und zur Durchführung der chemischen Betriebscontrole nicht beeinträchtigen. Bei Rüben, die aus nassen Vegetationsperioden stammend, grössere Mengen optisch activer Substanzen enthalten, erhält man durch Inversion des Filtrates der Wasser-digestion und der Alkoholextraction (bei letzterer selbstverständlich nach Entfernung des Alkohols vor der Inversion) gleiche Menge dieser Stoffe. Die Menge der in der Rübe enthaltenen Raffinose und ähnlich sich verhaltenden optisch activen Stoffe kann in einzelnen Jahrgängen an einzelnen Standorten eine ganz beträchtliche werden, 0,3 bis 0,45 Proc. erreichen und durch theilweise Zerlegung dieser Stoffe während der Fabrikation zur scheinbaren Erhöhung der unbestimmbaren Manipulationsverluste beitragen. Bei Durchführung der chemischen Betriebscontrole erscheint die Überprüfung der mittels Digestions- oder Extractionsmethode erhaltenen Zuckergehalte der Rüben nach der Inversionsmethode geboten.

Wurzelkropfbildung bei der Zuckerrübe. Nach W. Bartos (Z. Böhmen 23, 82) ist der Rübenkropf eine auf der Rübenwurzel u. zw. zumeist nahe dem Kopfe vorkommende Neubildung von gewöhnlich beulenartiger Form, welche aus vielen Lappen zusammengesetzt ist und deren Wachsthum ein rascheres als das der Rübenwurzel, aber ein sehr ungleichmässiges ist. Die Verbindung des Auswuchses mit der Rübenwurzel geschieht nur durch einen schmalen Theil desselben. Der Wurzelkropf, dessen Masse sich sowohl auf der Oberfläche wie auch im Innern durch ihre dunklere Färbung von der Wurzel unterscheidet, verläuft konisch in den Wurzelkörper. In Bezug auf die chemische Zusammensetzung unterscheidet sich der Rübenkropf von der Wurzel durch die grössere Menge von Aschenbestandtheilen, unter welchen namentlich das Kali in grossem Maasse vorkommt als in der Asche der Rübenwurzel, ferner durch die grössere Menge von Stickstoff und rechtsdrehenden Nichtzuckern; der grössere Gehalt an Invertzucker ist hier besonders hervorzuheben. Im Allgemeinen findet sich der Wurzelkropf nur selten u. zw. häufiger in trockenen Jahren und in leichten Böden, als in feuchten Jahren und schweren Böden.

Rückführung der Syrupe in den Betrieb nach dem Verfahren von Zscheye. Nach Versuchen von K. Andrlik (Z. Böhmen 23, 65) wurde dem auf 75 bis 80° erwärmten Diffusionssaft in den Läuterpfannen 2,5 bis 3,0 Proc. Kalk und 1,56 Proc.

(auf Rübe gerechnet) auf 70° Bg. verdünnten neutralisierten Syrups zugesetzt. Nach Durchmischen wurde der Saft der Saturation unterzogen. Bei der 1. Saturation wurde bis zur Alkalität von 0,1 bis 0,12 Proc. CaO saturirt und hierauf 0,04 Proc. (auf Rübe) Chlorbaryum zugesetzt. Zur 2. Saturation wurden 0,5 Proc. Kalk zugefügt, auf 0,08 bis 0,07 mittels Saturationsgas saturirt und die Alkalität schliesslich mit Hilfe von schwefriger Säure auf 0,05 Proc. CaO vermindert. Bei der 3. Saturation wurde theils mittels Saturationsgas, theils durch schweflige Säure bis zu einer Alkalität von 0,02 CaO saturirt. Es wurde eine kleine Aufbesserung der Reinheit um etwa 0,32 Proc. erzielt; die Neutralisation des Syrups wirkt günstig; der Zusatz von Chlorbaryum erscheint bis auf die bekannte Umsetzung mit Sulfaten und alkalischen Carbonaten unbegründet; Alkalien werden durch diese Methode ohne bedeutendere, auf die ungenügende Auslaugung des Saturationschlammes zurückzuführende Zuckerverluste nicht entfernt; stickstoffhaltige Substanzen sammeln sich im Schlamme nicht an, insbesondere wird der Stickstoff nicht in Form von Amidosäuren gefällt. Dem gegenüber wurde eine Zunahme an Ausbeute an Erstproduct, in unserem Falle an Zucker von 95,03 durchschnittlicher Polarisation und 88,45 Rendement um 0,677 Proc. oder um 0,64 Proc. Polarisationszucker beobachtet. Es kann angenommen werden, dass ein wiederholtes Erwärmen der in den Betrieb rückgeführten Syrupe auch Zuckerverluste durch Zersetzung zur Folge hat. Werden Syrupe von höherer Reinheit (etwa 78) rückgeführt, so lässt sich 1,56 Proc. Syrup von 70° Bg. Dichte ohne merkliche Schwierigkeiten verarbeiten.

Verarbeitung von Nachproducten. K. Eger (Z. Böhmen 23, 136) hält das Ranson'sche Barytverfahren für verfehlt.

Nahrungs- und Genussmittel.

Über die Veränderung der Butter durch Fettfütterung haben Baumert und Falke (Z. Unters. 1898, 665) Versuche angestellt. Die zur Verfütterung gelangten Fette waren Sesamöl, Cocosöl und Mandelöl, die als Emulsionen gereicht wurden. Es stellte sich heraus, dass das Butterfett durch die Fettfütterung tiefgreifende Veränderungen erfährt, und zwar vollziehen sich dieselben in der Richtung, welche durch die charakteristischen Zahlen der drei benutzten Fette angezeigt ist. Durch Sesam-, Cocos-

und Mandelölfütterung werden Butterfette erzeugt, die sich bei der Analyse wie künstliche Gemische von Butterfett mit den betreffenden Fremdfetten verhalten. T. B.

Bestimmung des Schmutzgehaltes der Milch nach R. Eichloff (Z. Unters. 1898, 678) nach der Stutzer'schen Methode liefert Resultate, die dem wahren Schmutzgehalt nicht entsprechen; er bestimmt den Schmutzgehalt der Milch durch Centrifugiren.

Wichtigkeit der Stallprobe bei der Milchcontrole. F. Schwarz (Z. Unters. 1898, 629) veröffentlicht Analysen einer Milch mit nur 1,44 bis 1,54 Proc. Fett. Die Stallprobe zeigte in einem Falle 1,55 Proc., zwei Tage später 2,90 bis 3,90 Proc. Fett. Es liegt also ein völlig anomaler Fall vor, der zur Vorsicht mahnt.

Fettindustrie, Leder u. dgl.

Kürbiskernöl und seine Verfälschungen. Poda (Z. Unters. 1898, 625) stellt auf Grund seiner Untersuchungen als Grenzwerte folgende Zahlen für Kürbiskernöl auf: Jodzahl 122,8 bis 130,7; Refractometerzahl 70,0 bis 72,5; specifisches Gewicht 0,923 bis 0,925; Schmelzpunkt der Fettsäuren 28,4 bis 29,8°. Eine Verfälschung mit Leinöl, Sesamöl, Baumwollsamenöl und Rüböl, welche fast ausschliesslich in Betracht kommen, kann leicht an den Abweichungen dieser Daten von den obigen Zahlen erkannt werden.

Über die Verwendung von Benzol bei der Bestimmung der Jodzahl der Fette hat Farnsteiner (Z. Unters. 1898, 531) vergleichende Versuche angestellt. Er kommt zu dem Resultat, dass völlig thiophenfreies Benzol aus der Hübl'schen Lösung keine Spur Jod aufnimmt. Zur Bestimmung der Jodzahl des flüssigen Antheils der Fettsäuren werden aus einer etwa 1 g flüssiger Fettsäuren enthaltenden Fettmenge in üblicher Weise die Bleisalze dargestellt. Man löst dieselben in Benzol in gelinder Wärme, lässt 10 bis 15 Minuten zur Einleitung einer grobkristallinischen Fällung stehen, kühlte 2 Stunden auf 8 bis 12° ab und filtrirt die Lösung der Bleisalze in einen Scheidetrichter. Durch Schütteln mit etwa 100 cc 10 proc. Salzsäure werden die Säuren in Freiheit gesetzt. Die Benzollösung wird mit Wasser gewaschen und filtrirt. Dem Filtrat werden dreimal 25 cc entnommen. Die beiden ersten werden mit 25 bis 30 cc

Jodlösung versetzt und wie üblich weiter verarbeitet. In der dritten Portion wird das Gewicht der zur Bestimmung der Jodzahl angewandten Menge Fettsäuren durch Verjagung des Benzols bestimmt. Man kann nach diesem Verfahren die Bestimmung der Jodzahl des flüssigen Antheils der Fettsäuren bequem an einem Tage zu Ende führen. T. B.

Analyse des Tafelleims. Woy (Z. öffentl. 1898, 755) verwirft das Kissling'sche Verfahren zur Bestimmung des Fettgehalts, nach welchem das Fett durch Ausschütteln mit Äther der Leimlösung entzogen wird. Er löst etwa 10 bis 20 g Leim in einer Schale in 40 bis 50 cc heissem Wasser, dampft unter Zusatz von Gyps ein und trocknet schliesslich bei 105° bis 110°. Die nicht klebende Masse, die sich leicht pulvern lässt, wird in Papierhülsen im Soxhlet'schen Apparate 5 bis 6 Stunden mit Äther extrahirt. Die Übereinstimmung der Resultate ist sehr gut. Woy fand den Fettgehalt des Leimes nach dieser Methode erheblich höher, als früher angegeben. Bei 11 Proben lag derselbe zwischen 0,24 Proc. und 0,67 Proc.

Weiter empfiehlt Woy statt der mechanischen Prüfungsmethoden des Leimes (Bestimmung der Klebefähigkeit, des Quellungsvermögens, der Gallerfestigkeit, der Viscosität) die chemische Untersuchung. Er löst 50 g Leim in 200 cc heissem Wasser und füllt auf 1 l auf. Zur Bestimmung des Wassergehalts werden 25 cc in einer Platinschale eingedampft und schliesslich 3 Stunden bei 110° getrocknet. Durch Veraschen der Trockensubstanz erhält man die Mineralbestandtheile. Zur Bestimmung des Stickstoffs werden 25 cc nach Kjeldahl geprüft. Zur Aufschliessung benutzt Verfasser 20 cc eines Gemisches von 3 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 2 Vol. rauchender Schwefelsäure unter Zusatz von 10 g entwässertem Kaliumsulfat und 2 g dt. Kupfersulfat. Zur Bestimmung des Säuregehalts werden 100 bis 200 cc der Lösung mit Phenolphthalein als Indicator titriert. T. B.

Zum Regenerieren von vulkanisiertem Weichgummi wird nach Deutsche Gummi-Gesellschaft, Gesellschaft mit beschränkter Haftung in Frankfurt a. M. (D.R.P. No. 99 689) das Gummi in Anilin, Toluidin oder Xylydin aufgelöst. Zur Abscheidung des Gummi aus den Lösungsmitteln werden diese entweder durch verdünnte Säuren in die Salze umgewandelt,

aus deren wässriger Lösung das Gummi sich abscheidet, oder die Basen werden in Holzgeist oder einem andern Stoff, in welchem Gummi unlöslich ist, gelöst.

Über die Bestimmung des Schwefels in Asphalt stellt Hodgson (J. Amer. 882) vergleichende Versuche an. Er beschreibt vier Methoden: 1. die Methode nach Carius — Oxydation des Schwefels mit rauchender Salpetersäure beim Erhitzen unter Druck; 2. die Verbrennungsmethode von Peckham — Oxydation durch Schmelzen mit Salpeter und Alkalicarbonat; 3. die Natriumsperoxydmethode — Aufschliessung durch Schmelzen mit Alkalicarbonat und Natriumhydroxyd und Oxydation mit Natriumsperoxyd; 4. Eschka's Methode — Erhitzen des Asphalts mit gebrannter Magnesia und Ammoniumnitrat. Die Carius'sche Methode gibt die genauesten Resultate, beansprucht aber viel Zeit. Auch explodiren die Röhren leicht. Bei den drei übrigen Verfahren erhält man etwas niedrigere Werthe. Hodgson zieht die Eschka-sche Methode vor, weil sie am wenigsten Zeit und Aufmerksamkeit erfordert und die Resultate ebenso gut wie die der andern sind.

T. B.

Newe Bücher.

Ferd. Fischer: Chemische Technologie an den Universitäten und technischen Hochschulen Deutschlands. (Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn.) Pr. 1,25 M.

Im Anschluss an die im vorigen Jahre erschienene Schrift: „Das Studium der technischen Chemie an den Universitäten und technischen Hochschulen Deutschlands und das Chemiker-examen“ enthält vorliegende kleine Schrift alles, was seitdem über diese Frage veröffentlicht wurde, in übersichtlicher Anordnung.

R. Biedermann: Chemikerkalender 1899. (Berlin, Julius Springer.) Pr. 4 M.

Der Kalender ist in Chemikerkreisen längst als praktisch bekannt.

G. F. Schaar: Kalender für Gas- und Wasserfach-Techniker. (München, R. Oldenbourg.) Pr. 5,50 M.

Auch der vorliegende Jahrgang 1899 ist durchaus zweckentsprechend und empfehlenswerth.

O. Schwarz: Bau, Einrichtung und Betrieb öffentlicher Schlacht- und Viehhöfe. 2. Aufl. (Berlin, Julius Springer.) Pr. 10 M.

Die vorliegende, noch wesentlich vermehrte Auflage dieses Buches verdient nicht nur die Be-

achtung der betreffenden Sanitäts- und Verwaltungsbeamten, sondern auch der Nahrungsmittelchemiker.

A. Reisert: Geschichte und Systematik der Indigo-Synthesen. (Berlin, Friedländer und Sohn). Pr. 1 M.

Die kleine Schrift berücksichtigt besonders die Patentliteratur und wird Jedem willkommen sein, welcher sich für diesen Farbstoff interessirt.

Verschiedenes.

Zum Chemikerexamen macht Prof. W. A. Kahlbaum (Chemzg. 974) folgenden Vermittelungsvorschlag:

„Die Dissertation ist das Zeichen, unter dem die deutsche Chemie siegte; auf dieselbe kann und darf unter keinen Bedingungen verzichtet werden. Dass jeder promovirte Chemiker sich einmal rein wissenschaftlich beschäftigt hat, ist für ihn von so immenser Bedeutung, dass ohne tiefgehendste Schädigung der deutschen Chemie in der That von diesem Bildungsmittel nicht abgesehen werden kann, ganz davon zu schweigen, dass es denn doch hauptsächlich deutsche Dissertationen gewesen sind, die, um Alles mit einem Worte zu sagen, dem „Beilstein“ zu seinem jetzigen Umfange verholfen haben. Also einerseits wird von maassgebender Seite ein Chemikerexamen, andererseits von nicht minder maassgebender Seite das Beibehalten der Dissertation gefordert; folglich vereinige man Beides und lege in dem kommenden Examen das Hauptgewicht auf die praktisch-schriftliche Arbeit, auf die Dissertation.“

Also man schaffe ein Examen, bei welchem der Hauptwerth auf die Ausführung der Dissertation gelegt wird, deren Drucklegung — ob ganz oder im Auszuge, bleibe dem Befinden des zu nennenden Laboratoriumsvorstandes überlassen — selbstverständlich zu fordern ist; dann wird das gewahrt, was der deutschen Chemie zu ihrer herrschenden Stellung verholfen hat, und zugleich ist dem Wunsche der examenlüsternen Technik abgeholfen.“

(Die Wünsche der Technik hat Kahlbaum doch nicht ganz richtig aufgefasst; vgl. Fischer: Chemische Technologie an den Universitäten und technischen Hochschulen Deutschlands 1898.)

Hüttenproduktion Österreichs i. J. 1897 (Österr. Bergh. 1898, 667):

Gold	67 623 k
Silber	40 025,952
Quecksilber	5 316,4 hk
Kupfer	10 830
Kupfervitriol	2 762
Frischroheisen	7 626 847
Gussroheisen	1 252 601
Blei	96 802
Glätte	16 256
Nickelspeise	54,5
Nickelvitriol	52
Nickel-Ammonsulfat	80
Kobaltschlamm	190
Zink	62 356
Zinn	480,97
Wismuth	0,17