

Organische Verbindungen.

Als Formel zur Berechnung des Gehalts an Glycerin im Rohglycerin benutzt A. Smetham (J. Chemical 18, 331) die Gleichung:

$$\text{Glycerin} = \frac{(G - 1,000) - (A \times 8,8)}{2,66},$$

wo G das spec. Gewicht bei 15° und A den durch gelindes Glühen erhaltenen Aschengehalt bezeichnet. Richardson und Jaffé haben in einer ähnlichen Formel versucht, die organischen und anorganischen Verunreinigungen des Rohglycerins gesondert in Rechnung zu ziehen. Verf. hält dies jedoch zum Mindesten für eine unnötige Complication, die unter Umständen zu Fehlern Veranlassung geben kann. Das Hauptgewicht ist auf eine genaue Bestimmung der Asche und des spec. Gewichts zu legen; Fehler von 0,1 Proc. bei der Asche und 0,001 beim spec. Gewicht bedingen Fehler von $\frac{1}{3}$ Proc. an Glycerin. Richardson und Jaffé bestimmen die Asche, indem sie die Probe eindampfen, bei niedriger Temperatur verkohlen, auslaugen, den unlöslichen, kohligen Rückstand glühen, die Lösung in demselben Tiegel eindampfen und wieder glühen. Das Verfahren gibt bei vorsichtiger Ausführung genaue Resultate, jedoch erhält man auch durch directes Glühen, wenn es vorsichtig ausgeführt und die Temperatur genau regulirt wird, richtige Werthe. Zum Schluss gibt Verf. eine Tabelle, die die Brauchbarkeit der Methode der Berechnung des Glyceringehalts nach obiger Formel darlegen soll.

T. B.

Die Methode zur quantitativen Trennung von Isovalerian- und Essigsäure von A. C. Chapman (Anal. 24, 114) beruht auf der nahezu völligen Unlöslichkeit von Natriumacetat in 99,5 proc. Aceton, während isovaleriansaures Natrium in der Siedehitze leicht darin löslich ist. Zum guten Gelingen der Trennung ist vor Allem erforderlich, dass die Filtration schnell ausgeführt und der Trichter warm gehalten wird. Ein geringer Verlust an Isovaleriansäure ist kaum zu vermeiden. Über die etwaige Anwendbarkeit der Methode zur Bestimmung von Amylalkohol in Spiritus hat Verf. noch keine Versuche angestellt.

T. B.

Der Raschen-Process zur Herstellung von Cyanid geht nach J. T. Conroy (J. Chemical 18, 432) aus vom sulfocyan-sauren Kali und entfernt den Schwefel daraus durch Oxydation nach der allgemeinen Gleichung $\text{RCNS} + 3\text{O} = \text{RCN} + \text{SO}_3$. Wäh-

rend ältere Versuche lehrten, dass die Oxydation von Sulfocyan-säurelösungen mit Salpetersäure oder Chlor zu Persulfocyan $\text{C}_3\text{N}_3\text{HS}_3$, einem gelben, sehr beständigen Körper, führt, zeigte sich, dass, wenn man die Sulfocyan-säurelösung langsam in kochende verdünnte Salpetersäure giesst, sodass also stets Säure im Überschuss vorhanden ist, man Cyanwasserstoff in einer Ausbeute von 96 bis 99 Proc. erhält. Der Raschen-Process benutzt dieses Verhalten, wobei er gleichzeitig das Verfahren dadurch zu einem billigen gestaltet, dass der Sauerstoff der Luft als Oxydationsmittel benutzt wird, indem die reducierten Stickstoffoxyde als Überträger dienen. Der Process ist anwendbar auf die Sulfocyanide der Alkalien und alkalischen Erden und verläuft nach den Gleichungen

$$\text{Na CNS} + 2\text{HNO}_3 = \text{HCN} + \text{NaHSO}_4 + 2\text{NO}$$

$$2\text{NO} + 3\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3$$
.

Die Zersetzungsgefäße bestehen aus einer Reihe von irdenen Krügen, die durch Röhren aus demselben Material so mit einander verbunden sind, dass die Flüssigkeit in mittlerer Höhe nach dem Boden des folgenden Gefäßes abfließen kann. Jeder Krug enthält ein Abzugsrohr für die entwickelten Gase und ein Einlassrohr für Dampf, der den doppelten Zweck des Erwärmens und des Rührens hat. Der erste Krug besitzt außerdem noch Einlässe für die Sulfocyanid- und Salpeterlösungen, für Schwefelsäure und für die aus den Condensatoren zurückkehrende, wiedergewonnene Salpetersäure. Bei Beginn des Processes werden die Krüge mit verdünnter Schwefelsäure beschickt und Dampf eingeleitet, bis die Temperatur nahe dem Siedepunkt ist. Dann wird die Sulfocyanid- und Salpeterlösung eingelassen und Flüssigkeitsmenge und Dampf so geregelt, dass, während die Temperatur constant bleibt, die den ersten Krug verlassende Flüssigkeit frei von Sulfocyanid, die den letzten Krug der Reihe verlassende frei von Cyanwasserstsäure ist. Es dient also nur der erste Krug der eigentlichen Zersetzung, die übrigen nur zum Auskochen der entstandenen Gase. Durch die Reaction selbst wird nur eine unbedeutende Menge Wärme frei, die in der grossen Menge Flüssigkeit, einer Lösung von Natriumbisulfat, verschwindet. Durch Untersuchung der Ablaugen hat man eine Controle für den Process. Sie sind gewöhnlich völlig frei von Sulfocyanid, enthalten aber Spuren von Blausäure; jedoch beträgt der Cyanidverlust unter 1 Proc. Bei mangelnder Salpetersäure entsteht Persulfocyan. Die abziehenden Gase bestehen aus etwa 1 Vol. Cyanwasserstoff und 2 Vol. Stickoxyd. Sie enthalten jedoch auch kleine Mengen Kohlendioxyd von

zu weitgehender Oxydation und Stickstofftrioxyd. Letzteres wird zunächst in einem Scrubber durch Wasser absorbirt, wobei die Temperatur so hoch gehalten wird, dass Absorption von Cyanwasserstoff nicht stattfindet. Darauf wird in einem Condensator der Wasserdampf niedergeschlagen. Die sich hier absetzende Flüssigkeit, die etwa 30 Proc. der Gesammtmenge des Cyanwasserstoffs enthält, fliesst durch ein besonderes Rohr in den zweiten Krug und wird hier und in den folgenden wieder entgast, wodurch bewirkt wird, dass der später im Zersetzungsgefäss gebildete Cyanwasserstoff vollständig die absorbirende Kalilauge als Gas erreicht. Die den Condensator verlassenden Gase, die eine Temperatur von 24 bis 29° besitzen, gehen durch zwei mit Wasserkühlung versehene Absorptionsapparate aus Gusseisen, in denen die Blausäure von Kalilauge aufgenommen wird. Die abziehenden Gase streichen mit überschüssiger Luft gemischt durch zwei mit Steinen ausgesetzte Thürme, in denen Wasser herabfliesst. Hier wird die Salpetersäure regenerirt und gelangt in den Zersetzer zurück. Die Zufuhr von Wasser und Luft muss so regulirt werden, dass man stets eine Säure von gleicher Stärke zurückgewinnt. Bei der Absorption des Cyanwasserstoffs hat man darauf zu achten, dass die Vorlage rechtzeitig gewechselt wird. Beim Eindampfen der Cyanidlösungen entstehen leicht erhebliche Verluste, indem durch Einwirkung von überhitzen Wasserdampf Ammoniak gebildet wird. Diese Schwierigkeit wird überwunden, indem man das Eindampfen in Vacuumpfannen mit Dampfheizung unter beständigem Röhren vornimmt. Das Endproduct stellt ein weisses, mehr oder weniger klumpiges Pulver dar und ist völlig frei von Schwefel.

Auf den ersten Blick scheint der Process etwas Gefährliches an sich zu haben, da gewaltige Mengen äusserst giftiger Gase verarbeitet werden. Die Bewegung der Gase geschieht durch einen Körting'schen Strahlapparat, so dass in dem ganzen Apparat ein geringes Vacuum herrscht. Ein Ausströmen von Gasen aus etwa vorhandenen Undichtigkeiten wird dadurch vermieden; außerdem machen sich die Gase wegen ihres Gehalts an Stickstoffoxyden sofort durch ihre Farbe bemerklich. Eine weitere Gefahr besteht in der endothermischen Natur des Stickoxyds. Es bildet sich eine explosive Substanz, die Cyan, Kohlenstoff und Nitrate enthält, welche bei der durch Reibung, etwa an Metallhähnen, erfolgenden Explosion auch die des Stickoxyds auslöst. Man hat deshalb den Metallhahn zwischen Condensator und Absorptionsgefäß durch einen starken Gummi-

schlauch mit Schraubenquetschhahn ersetzt, wodurch der Anlass für eine Explosion vermieden werden soll.

T. B.

Die Herstellung von Essigäther aus den Entgasungsproducten von Holz schlägt Th. Chadelon (Bull. Assoc. 13, 281) vor. Die bei der Gewinnung von Holzkohle zur Bereitung von Schwarzpulver abfallenden gasigen, wässerigen und theerigen Nebenproducte haben nur einen äusserst geringen Handelswerth und werden meist verbrannt. Verf. schlägt vor, sie zur Herstellung entweder von Aceton oder von Essigäther zu benutzen. Beide finden bei der Fabrikation der rauchlosen Pulver, namentlich der hoch nitirten, ausgedehnte Verwendung. Laboratoriumsversuche zeigten, dass der Rohholzessig zur Herstellung von Aceton nur nach wiederholter fractionirter Destillation zu verwenden ist, wobei grosse Verluste an Essigsäure eintreten. Bei Weitem glatter gelingt die Herstellung von Essigäther. Der Holzessig wurde mit dicker, durch ein feinmaschiges Sieb geriebener Kalkmilch versetzt in einem etwa $\frac{1}{10}$ der zur Neutralisation erforderlichen Menge betragenden Überschuss. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbade auf $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volumens eingedampft, in einen zur Bereitung von Essigäther gebräuchlichen Apparat gebracht und mit 1 Mol. Alkohol (88 bis 89 proc.) auf 1 Mol. Essigsäure und 2 Mol. Schwefelsäure (60° Bé.) auf 1 Mol. Kalk versetzt. Die Reaction ging glatt von statthen. Der Essigäther wurde in üblicher Weise abgeschieden. Unter Verwendung von 2 l Holzessig betrug die Ausbeute 14,37 Proc. Verf. hält die Herstellung von Essigäther auf diesem Wege für vortheilhaft. Versuche im Grossen sind bis jetzt nicht gemacht.

T. B.

Faserstoffe, Färberei.

Eine neue Ätzmethode. L. E. Levy (J. Frankl. 147, 337) befestigt die wie gewöhnlich vorbereitete Platte mit der Rückseite auf einem Tragbrett, wodurch das Überziehen derselben mit Asphalt unnötig wird. Das Tragbrett wird mit der Zeichnung nach unten mit einem Rahmen verbunden, dem mit Hülfe einer excentrischen Scheibe eine hin- und hergehende Bewegung ertheilt wird. Das Ganze befindet sich in einem Glaskasten, der über dem Säurebehälter steht. In diesen münden die Öffnungen von Zerstäubern. Die Säure wird durch ein kräftiges Gebläse in feinst vertheiltem Zustande stets senkrecht gegen die zu ätzende Platte geschleudert. Dadurch wird die Ätzung