

## Sitzungsberichte.

Sitzung der Chemical Society vom 3. Mai 1900.

Vorsitzender: Thorpe. — F. D. Chattaway und K. J. P. Orton lesen über die substituirten Stickstoff-Chloride und -Bromide des o- und p-Acettoluids. Sowohl o- als auch p-Acettoluid liefern, wenn dieselben mit Hypochlor- bzw. Hypobromsäure behandelt werden, Stickstoffchloride bzw. -bromide, welche sich leicht in die isomeren substituirten Toluide umlagern. Diese letzteren bilden wiederum Chloride und Bromide, die in die disubstituirten Toluide übergeführt werden können, in welchen der Wasserstoff der Aminogruppe wieder durch Cl oder Br ersetzt ist. Sind die in Bezug auf die Acetaminogruppe o- und p-Stellungen besetzt, so sind die letztgenannten Substanzen nicht weiter veränderlich, genau wie bei den betreffenden Aniliden. Ebenso tritt das Halogenatom immer in die p-Stellung, oder wenn diese besetzt ist, in die o-Stellung zu dem C-Atom, an welches der Stickstoff gebunden ist. Die Vortragenden haben ferner gezeigt, dass die Halogenirung von Anilin und Aniliden nicht direct stattfindet, sondern erst durch Umlagerung aus einem Hypochlorit oder -bromit, in welchem der Stickstoff fünfwerthig auftritt. Das Verhalten der Stickstoffhalogene, welche sich von den Toluiden ableiten, ist damit vollkommen übereinstimmend. Die Chloride bilden farblose, die Bromide schwefelgelbe, leicht krystallisirbare Verbindungen; mit Alkohol werden die entsprechenden Toluide zurückgebildet, mit  $\text{NH}_3$  wird Stickstoff frei, mit Blausäure entstehen Cyanhalogene; die Halogenwasserstoffsäuren machen die Halogene und Wasserstoffsuperoxyd macht O frei, in jedem dieser Fälle unter Rückbildung des Toluids. Eine grosse Anzahl der dargestellten Verbindungen wurde beschrieben.

K. J. P. Orton und W. L. Blackman berichten über die Bestimmung von Hypojoditen und Jodaten und über die Einwirkung

von Jodchlorid auf Alkalien: J Cl wirkt anfangs nach folgender Gleichung auf Alkali ein:  $\text{J Cl} + 2 \text{MOH} = \text{MJO} + \text{M Cl} + \text{H}_2\text{O}$ . Mit Pottasche, Soda, Kalk und Barytwasser ist das ganze Jod für 30 Sec. bis 5 Min. als Hypojodit vorhanden. Die Umsetzung in Jodat und Jodit ist nach 24 Stunden vollkommen; bei  $\text{NH}_3$  nimmt diese Umsetzung 2—3 Wochen in Anspruch. Eine Lösung von Methylamin verhält sich abweichend in dieser Beziehung; indem das Hypojodit verschwindet oxydirt es wahrscheinlich das Methylamin. Das Bleichen von Indigo wird nicht für die Bestimmung des Hypojodits empfohlen, auf Grund der Einwirkung der Alkalien auf Indigo. Schüttelt man Jod mit  $\text{HgO}$  in Wasser, so entsteht hauptsächlich Jodat und nur wenig Hypojodit.

Ed. Divers liest über Einwirkungsproducte von  $\text{SO}_2$  auf  $\text{NH}_3$ . Als der Vortragende zusammen mit Ogawa<sup>1)</sup> seinen Vortrag über Ammoniumamidosulfid veröffentlichte, war ihm unbekannt, dass eine Arbeit über das gleiche Thema von Schumann<sup>2)</sup> erschienen war. Schumann hat drei verschiedene Producte erhalten, welche von dem Vortragenden als Mischungen der spontan entstehenden Zersetzungspoducte des Ammoniumamidosulfids angesehen werden. Ogawa hat die genaue Formel eines dieser Zersetzungspoducte festgestellt, dieselbe ist  $\text{NH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3 \text{H}$



oder  $\text{NH}_2 - \text{S} - \text{NH}_3$ . Das  $\text{NH}_4^+$ , K-, Ba- und

Pb-Salz dieser Verbindung ist dargestellt worden. Bedauerlicherweise kann eine genaue Bestimmung aller dieser Zersetzungspoducte für die nächste Zeit nicht in Aussicht gestellt werden.

Die folgenden Vorträge werden als gelesen betrachtet: Gilbody, Perkin und Yates: Über Brasilin; Perkin und Yates: Über Hämatoxylin.

A. F. F.

## Referate.

### Anorganische Chemie.

H. Moissan. Erzeugung von Ozon durch Zersetzung des Wassers mit Hülfe von Fluor. (Bull. Soc. Chim. 3. Ser. 23/24, 259.)

Sauerstoff in statu nascendi polymerisiert sich bei niederer Temperatur mit grosser Leichtigkeit zu Ozon. Verf. hat schon 1891 beobachtet, dass Fluor bei gewöhnlicher Temperatur Wasser unter Bildung von Fluorwasserstoffsäure und Ozon zersetzt. Mit Hülfe seines kupfernen Apparates lässt er einen reichlichen Strom Fluor auf eine geringe Menge Wasser einwirken, das constant auf  $0^\circ$  gehalten wird. Das Gefäss mit dem Wasser ist mit einem Ballon verbunden, wie sie für die Bestimmung der Gasdichte benutzt werden. Sobald dieser Ballon mit ozonisirter Luft gefüllt ist, wird zur Bestimmung des Ozons Jodkaliumlösung bei Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure zulaufen gelassen und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat-

lösung titriert. Der Gehalt an Ozon im Liter wurde so nach 30 Minuten zu 0,3085 g entspr. 143,9 ccm, d. h. 14,39 Volumprocent gefunden. Er bleibt von da an beinahe constant. Die Concentration des ozonisirten Sauerstoffs ist bei seiner Entstehung noch grösser, da während der Füllung des Ballons sich bereits das concentrirte Ozon zum Theil zersetzt.

Kth.

H. Moissan. Darstellung des Fluors durch Elektrolyse im kupfernen Apparat. (Bull. Soc. Chim. 3. Ser. 23/24, 257.)

Kupfer wird von völlig wasserfreiem Fluor nur wenig angegriffen, da die hierbei entstehende Fluorverbindung des Kupfers dieses vor weiterer Einwirkung schützt. Auf Grund dieser Beobachtung elektrolysiert Verf. 200 ccm Fluorwasserstoffsäure, die

<sup>1)</sup> Trans. Ch. S. 1900 77, 327.

<sup>2)</sup> Zeitschr. anorgan. Chemie 1900, 23, 43.

durch 60 g saures Fluorwasserstoffsäures Kalium leitfähig gemacht wurde, in einem U-förmigen kupfernen Rohr von 300 ccm Inhalt. Der Verschluss desselben besteht aus gleichem Metall, die Isolirung aus Flussspathstopfen; die Elektroden aus Platin sind, um eine möglichst grosse Oberfläche zu erzielen, offene Hohleyylinder. Die Ausbeute bestimmt Verf. durch Messen des am negativen Pol entwickelten Wasserstoffs. Ein Strom von 15 Amp. und 50 Volt gibt bei einer Versuchsdauer von 6 bis 10 Minuten ungefähr 5 l stündlich; 20 Amp. bei gleichen Volt erhöhen die Ausbeute auf 8 l. Trotz Abkühlung auf  $-50^{\circ}$  tritt hierbei jedoch Erhitzung ein, sodass mit dem Fluor reichliche Mengen Fluorwasserstoffsäure entweichen. Der neue Apparat gibt bei stundenlangen Versuchen sehr gute Resultate. *Kth.*

**E. Cohen. Physikalisch-chemische Studien am Zinn.** (Zeitschr. f. physikal. Chem. 33, 56.)

Im Anschluss an seine frühere Mittheilung (vergl. diese Zeitschr. 1900, 138) theilt Verf. mit, dass er einen Block Bankazinn von etwa  $1/2$  kg mit grauem Zinn geimpft und zunächst drei Wochen lang in Berührung mit Pinksalzlösung einer Temperatur von  $-5^{\circ}$  ausgesetzt hat. Der Block war nach dieser Zeit vollständig von grauen Warzen bedeckt. Die Umwandlung schreitet nun auch bei gewöhnlicher Temperatur fort. — Sehr interessant ist ein in England gemachter Fund, welcher zeigt, wie weit im Verlauf von Jahrhunderten die spontane Umwandlung auch bei gewöhnlicher Temperatur fortschreiten kann. In einer alten römischen Villa sind dort Zinn-Gefäße ausgegraben worden, die seit mehr als 2000 Jahren in der Erde gelegen haben müssen. Die Untersuchung ergab, dass das Metall fast vollständig in die graue Modification verwandelt war. — Anschliessend studirt Verfasser die Umwandlungsgeschwindigkeit des grauen Zinns bei Temperaturen oberhalb des Umwandlungspunktes ( $25^{\circ}$ ) und findet, dass dieselben von  $30$  bis  $35^{\circ}$  rasch ansteigen und bei  $40^{\circ}$  eine Höhe erreichen, welche die Messung unmöglich macht. *Kl.*

**Technische Chemie.**

**P. Schubbert. Ein neuer Heissluftmotor.** (Mitth. aus d. Prax. d. Dampfkessel- u. Masch. Betr. 23, 221.)

Nach kurzem Rückblick auf die Entwicklung der für den Kleinbetrieb besonders wichtigen und darum auch für chemische Laboratorien geeigneten Heissluftmotoren und einigen allgemeinen Bemerkungen über die Wärmeausnutzung bei den verschiedensten Motoren geht Verf. spezieller auf einen neuen von Albrecht Heil in Frankfurt a. M. construirten Heissluftmotor ein, der unter sonst gleichen Bedingungen und unter gewöhnlichen Verhältnissen ca. 25 Proc., unter günstigen Umständen und bei stärkerer Erhitzung als üblich sogar ca. 30 Proc. Mehrleistung geben kann als ein gewöhnlicher Heissluftmotor mit gleichen Abmessungen. Es wird dies dadurch erreicht, dass der Feuertopf der Maschine und der Verdrängerkolben derselben aus Porzellan hergestellt werden, während der Kühlraum von einem die Wärme möglichst gut leitenden Materiale gebildet wird. Die Verwendung des

Porzellans für Feuertopf und Verdränger bietet den Vortheil, dass das an seiner unteren Stelle erhitze Porzellan seine Hitze nur sehr unvollkommen dem oberen Theile des Feuertopfes und des Verdrängers mittheilt derart, dass zwischen dem Erhitzungsraum und dem Kühlraum des Verdränger-cylinders ein sehr grosser Temperaturunterschied besteht, welcher durch rationelle Kühlung mittels circulirender Luft so gesteigert werden kann, dass ein um 25 Proc. höherer Wirkungsgrad erreicht wird als bei den bisherigen Heissluftmotoren. Da sich nach Versuchen von Heil das Porcellan dauernd ohne Schaden auf eine weit höhere Temperatur erhitzen lässt, als die bisher zur Verwendung gelangten Materialien, kann dem Feuertopf auch eine bedeutend grössere Hitze als bisher üblich zugeführt und dadurch eben ein bis zu 30 Proc. erhöhter Wirkungsgrad erreicht werden. Es ist übrigens nicht nötig, dass Feuertopf und Verdränger durchweg aus Porzellan bestehen, es soll anstatt desselben auch innen und aussen mit geeignetem Porzellan- (Email-) Überzug versehenes Metallblech Verwendung finden können. Von  $1/10$  P. S. abwärts empfiehlt es sich nach dem Verf., stets als Wärmequelle Heizgas zu verwenden, über  $1/4$  P. S. hinauf dürfte es aber zweckmässiger sein, den Heissluftmotor direkt mit Kohlen zu heizen. *-g.*

**Das Zusammenschweissen von schmiedeeisernen Rohren nach Dr. Hans Goldschmidt.** (Journ. Gasboleucht. u. Wasserversorg. 43, 288.)

Der Hauptunterschied zwischen allen bisherigen Schweißverfahren und der neuen Methode besteht darin, dass man bei dieser die nötige Wärmemenge vorher in Form eines bestimmten Quantums des sogenannten Thermits (i. e. Goldschmidt'sche Mischung von Metalloxyden mit Aluminium, welche einfach und schnell eine feuerflüssige Masse von besonders hoher Temperatur liefert) abwiegt oder abmisst und diese Mischung im feurig flüssigen Zustande auf die zu schweissende Stelle aufgießt, während die alten Verfahren, die mit Hülfe von Kohlenfeuer, Wassergas oder Elektricität die nötige Erwärmung hervorriefen, darauf basirten, dass die dem Arbeitsstück zu ertheilende Gluth mit dem Auge erkannt werden muss, eine Arbeit, die naturgemäss nur von geübten und befähigten Handwerkern sicher ausgeführt werden kann.

Die Ausführung geschieht in der Weise, dass die Rohre mit Hilfe eines Klemmapparates stumpf aneinander gepresst werden, während aus einem Tiegel über die Berührungsstelle, um die eine Form gebaut ist, die feurig flüssige Erwärmungsmasse gegossen wird, die den aneinanderstossenden Rohrenden z. B. anstatt des Schmiedefeuers die nötige Schweißhitze ertheilt. Da zur Ausübung des Verfahrens außer dem Thermit im wesentlichen nur ein Tiegel und ein einfacher Apparat zum Festhalten und Aneinanderpressen der Rohre nötig ist, so kann dasselbe überall Anwendung finden, nicht nur ausserhalb der Werkstatt, sondern auch direct an schwer zugänglichen Stellen in der definitiven Lage der Rohre. Die Verschweissung hat sich auch zur Anfertigung von Rohrschlangen aus einem Stück bewährt. Auch um Rohre von grossem Durchmesser aneinander zu schweissen eignet sich das Verfahren selbst dann, wenn die

Wandstärke nur einige Millimeter beträgt. Es lassen sich damit auch Böden in Kesseln und Gefäßen stumpf einschweissen. Die Festigkeit der so hergestellten Schweißungen ist eine ganz vorzügliche und den höchsten Anforderungen entsprechende. Verschiedene derartig verschweißte Rohre haben einen Druck von 400 Atmosphären ausgehalten. -g.

**W. F. Feld.** Neues Verfahren zur Darstellung von Bariumoxyd. (Neuste Erfahr. u. Erfind. v. Dr. Th. Koller 27, 179.)

Die Schwierigkeit, aus Bariumcarbonat durch Brennen Bariumoxyd herzustellen, liegt darin, dass sich an der Oberfläche der einzelnen Stücke eine geschmolzene Schicht bildet, welche die weitere Zersetzung des Bariumcarbonats verhindert. Dieses Schmelzen lässt sich nun verhüten, wenn man beim Brennen sorgfältig jeden Feuchtigkeitszutritt unmöglich macht. Dies geschieht durch einen luftdichten Abschluss des Ofens nach aussen hin, indem man ihn mit einem eisernen Mantel umgibt und durch Anwendung nur solchen Brennmaterials, das keine Wasserdämpfe entwickelt. A.

**H. Maxim.** Thatsachen gegen die Verwendung von flüssiger Luft. (Scientific American 1900, 163.)

Die Verwendung von flüssiger Luft als Kraftquelle wird auf Grund von Berechnungen als unrentabel nachgewiesen. Wenn flüssige Luft genügend billig hergestellt werden könnte, z. B. zum Preise von 5 Cents pro Gallon (4,5 l), würde sie zur Herstellung von Sprengstoffen geeignet sein. Durch Berechnungen und Versuche wurde die (übrigens auch bereits von Linde beschriebene) Thatsache gefunden, dass flüssiger Sauerstoff und brennbare Stoffe Sprengmittel geben, die zu den kräftigsten bekannten zu zählen sind. Flüssige Luft, die durch Abdestillation eines Theiles des Stickstoffs aus Sauerstoff angereichert ist, würde mit einem passenden brennbaren Stoffe einen dem Dynamit vergleichbaren Sprengstoff liefern. Das Aufthauen bei niederen Temperaturen mit seinen Gefahren würde fortfallen, die Verbrennungsprodukte würden rauchlos sein, besonders würden salpetrige Dämpfe fehlen. Die bei der Herstellung derartiger Sprengstoffe bestehenden Schwierigkeiten würden dadurch zu vermeiden sein, dass in vielen Minendistricten Wasserkraft sehr billig ist, in anderen Gegenden sehr billige Kohle gewonnen werden kann. Wenn hierdurch billig flüssige Luft darzustellen wäre, so könnte durch besonders construirte Centrifugen Sauerstoff vom Stickstoff ohne grosse Kosten zu trennen sein. Der Sauerstoff würde zur Herstellung der Sprengpatronen zu benutzen und dieselben in ein Bad von flüssigem Stickstoff einzutauchen sein. Da der Stickstoff flüchtiger ist wie Sauerstoff, so würden die Patronen keinen Sauerstoff verlieren und wären zu verschicken oder aufzubewahren. Beim Laden des Bohrloches könnte dasselbe zunächst durch einen Strahl von flüssigem Stickstoff so abgekühlt werden, dass ein zu schnelles Abtreiben des Sauerstoffs nach dem Laden vermieden würde. Zum weiteren Schutze der Patronen könnten dieselben mit einem brennbaren Nichtleiter für Wärme bedeckt werden, wobei derselbe einen Theil des

Sprengstoffes bilden würde. Die Wirkung des Sprengstoffes würde so schnell sein, dass die Besetzung nur durch einfaches Füllen des Bohrloches mit Wasser oder Sand zu geschehen hätte. Um zu verhindern, dass der Besatz durch Verdampfen des Sauerstoffs fortgeblasen würde, kann man ein kleines und sehr dünnes Kupferrohr in jedes Bohrloch einführen, wodurch das Loch ventiliert und gleichzeitig die Leitung für den elektrischen Strom zur Zündung geschaffen wird. Um einige Verdampfung des Sauerstoffs ohne Schädigung des Sprengstoffes zu gestatten, kann man 1,4 kg Sauerstoff auf 453 g Kohlensubstanz verwenden. Die Kosten dieser Sauerstoffmenge würden etwa 2 cents pro 453 g sein. Die Kohlensubstanz würde  $\frac{1}{2}$  cents pro 453 g kosten. 453 g Sprengstoff würden hiernach 2 cents kosten. Wenn man Amortisation etc. hoch berechnen würde, käme man auf die Kosten von 5 cents pro 453 g Sprengstoff. E.

**0. Guttmann.** Notizen über Sicherheitssprengstoffe. (Journ. Soc. of Chem. Ind. 19, No. 2.) Die von Hess kürzlich angestellten Versuche zeigten, dass, wenn zwei Ammonnitratsprengstoffe gegeneinander abgefeuert werden, beim Zusammentreffen der Explosionsgase ein Lichtschein entsteht. Beim Abthun eines Schusses im Bohrloch oder im Mörser der Versuchsstrecke wird eine Säule der Verbrennungsgase je nach der Schnelligkeit auf eine längere oder kürzere Strecke in die umgebende Atmosphäre geworfen. Die Atmosphäre wirkt wie ein fester Körper und wird einen um so grösseren Widerstand leisten, je stärker der Sprengstoff ist. Die Verbrennungsgase eines Schusses werden in gleicher Weise durch die Atmosphäre einer Strecke getrieben, dehnen sich allmählich nach Überwindung des Widerstandes aus und mischen sich mit der Atmosphäre. Die Gassäule erzeugt auf ihrem Wege durch die Atmosphäre Wärme, bis ein derartiger Betrag der Temperatur der Gase zugefügt ist, dass Zündung eintritt. Die Hitze ist nicht nur ein Ergebniss der Compression der Atmosphäre, sondern auch der Reibung. Bei gleichen Gewichtsmengen des Sprengstoffes muss der Druck der Oberfläche des Bohrloches proportional sein. Bei Bohrlöchern mit Besatz können zwei Fälle eintreten. Entweder wird der Besatz unmittelbar beim Verlassen des Geschützes zertrümmert. Dann kann keine compacte Gassäule vorhanden sein und die Arbeit pro Einheit der Oberfläche wird nicht gross sein. Es kann aber auch der Besatz als fester Körper vorwärts getrieben werden. Er wird dann mit der Gassäule zusammenwirken und kann selbst glühend werden. Es ist dies der Grund, weshalb ein besetzter ausblasender Schuss weniger sicher ist wie ein besetzter wender Schuss. Diese Theorie erklärt verschiedene Erscheinungen, z. B. das Auftreten einer Flamme in einer Entfernung von mehreren Metern von dem Bohrloch, den Einfluss von Hindernissen auf dem Wege der Explosivwelle, die leichtere Entzündung der Explosionsgase in einer engeren Strecke etc. Je grösser die Ladung pro Einheit ist, um so grösser muss der Einfluss auf die Entfernung sein, bis zu welcher die Gase geschleudert werden können und auf die hierdurch erzeugte Wärme.

Die Möglichkeit der leichteren Entzündung durch Ladungen in engeren Bohrlöchern soll experimentell untersucht werden.

E.

**G. Spica. Ueber die Zersetzung der Nitrosprenge-  
stoffe und die Prüfung ihrer Stabilität.**  
(Atti del Reale Instituto di Scienze 1899, 289,  
Mon. scient. 1900, 315.)

Es wurde beobachtet, dass mehrere Jahre nass aufbewahrte Schiessbaumwolle nach fünftätigem Erhitzen bei 35° C. im langsamem trocknen Luftstrom salpetrige Säure entwickelt. Trocken aufbewahrte Schiessbaumwolle entwickelte am 7. Tage salpetrige Säure, Ballistit bereits am 3. Tage. Die gleichen Resultate wurden im geschlossenen, vor Licht geschützten Gefässen erhalten. Hieraus wurde der Schluss gezogen, dass die Sprengstoffe sich allmählich zersetzen. Beim mehrjährigen Aufbewahren von Nitrosprengestoffen zeigte sich auch ein Rückgang im Stickstoffgehalt, z. B. bei Körnerballistit im Laufe von 4 Jahren von 15,13 auf 15,05. Ballistit in dünnen Blättchen 2 Jahre lang in einem gefirnißten Messingkästchen bei Temperaturen je nach der Jahreszeit zwischen — 6 bis + 32° C. aufbewahrt, hatte die Luft des Kästchens mit salpetriger Säure erfüllt. Das von Sabrero 1847 hergestellte Nitroglycerin, das in der Dynamitfabrik von Avigliano unter Wasser aufbewahrt ist und von Guttmann als Muster eines beständigen Sprengstoffes erklärt wird, hat das Wasser sauer gemacht. Auch gepulverte Schiessbaumwolle, die zur Entfernung etwa durch das Pulvern gebildeter salpetriger Säure mehrere Wochen im Vacuum aufbewahrt wurde, entwickelte noch später salpetrige Säure. Mit Wasser gewaschene Schiessbaumwolle, die zur Entfernung löslicher Producte mit Alkohol behandelt war, entwickelte während eines Jahres, trocken aufbewahrt, salpetrige Säure und gab dann an Alkohol eine allerdings geringe Menge einer gelbbraunen Substanz ab, die vorher jedenfalls nicht zugegen gewesen war. Bei diesen Versuchen kann eine Verseifung, wie sie in einigen Fällen Thomas (d. Ztschr. 1898 S. 1027) annimmt, keinen Einfluss gehabt haben. Es kann nur die Annahme einer langsam, freiwilligen Zersetzung zur Erklärung der Erscheinungen gemacht werden. Die von Thomas vorgeschlagene Prüfung auf Stabilität durch Erhitzen auf hohe Temperaturen würde keinen Schluss auf die Stabilität beim längeren Lagern zulassen. Die gelagerten Sprengstoffe müssen ebenso wie die Luft des Lagerraumes wiederholt untersucht werden. Die Thomas'sche Methode ist um so unzuverlässiger, als die Entwicklung von salpetriger Säure für die gleiche Substanz nicht immer bei der gleichen Temperatur eintritt.

E.

**G. Spica. Ueber eine neue Stabilitätsprobe für  
Schiessbaumwolle und rauchlose Pulver.**  
(Atti del Reale Instituto di Scienze 1899, 27,  
Mon. scient. 1900, S. 313.)

Die von Guttmann (d. Ztschr. 1898) vorgeschlagene Stabilitätsprobe für Sprengstoffe, wie Nitroglycerin, Schiessbaumwolle etc., durch Nachweis der beim Erwärmen entwickelten salpetrigen Säure durch eine Lösung von Diphenylamin in verdünnter

Schwefelsäure und Glycerin ist unsicher, wie auch Thomas (d. Ztschr. 1898 S. 1027) fand. Die Probe misslang auch bei im Vacuum aufbewahrten Substanzen, so dass der von Guttmann gemachte Einwand, dass die Versuche mit feuchten Sprengstoffen allein misslingen, unzutreffend ist. Die Probe ist auch deshalb verwerflich, weil das verwendete Reagens stark sauer ist und etwa am Glasrande hängen gebliebene Schiesswollstückchen auf das Papier gelangen und durch die Schwefelsäure salpetrige Säure entwickeln können. Die Wirkung der Schwefelsäuredämpfe auf den Sprengstoff ist auch nicht zu vernachlässigen. Zum Nachweis der durch Erwärmen aus dem Sprengstoffe entwickelten salpetrigen Säure wird an Stelle des Diphenylamins chlorwasserstoffsaures m-Phenylen-diamin empfohlen, das eine mehr oder weniger intensive Gelbfärbung mit salpetriger Säure infolge der Bildung von Bismarckbraun gibt und das vor Licht geschützt 1½ Jahre unverändert blieb. Guttmann hatte mit diesem Reagenz ungünstige Resultate erhalten. Wenn man allerdings wie beim Diphenylamin verfährt, ist die Reaction nicht deutlich, weil selbst zweimal destillirtes Glycerin mit salzaurem m-Phenylen-diamin eine Gelbfärbung liefert. Das Reagenspapier wurde durch Tränken von Filtrirpapier mit salzaurem m-Phenylen-diamin in Lösung 1:1000 bereitet. Das Papier ist vor Licht geschützt über Chlorcalcium aufbewahrt haltbar. Die Anfeuchtung des Papiers geschieht mit Zuckerlösung an Stelle des beim Diphenylamin benutzten Glycерins. Die bei der Probe innehaltene Temperatur betrug bei Schiessbaumwolle und Nitroglycerin 66 bis 67°, bei Ballistit 71°. Es wurde stets ein blinder Versuch angestellt, um den Einfluss von etwa in der Luft vorhandener salpetriger Säure auszuschliessen. Das m-Phenylen-diamin ist 4 bis 5 mal empfindlicher als Jod-kaliumstärke. Die Dauer des Erhitzens der zu untersuchenden Substanz wird auf 5 Minuten festgesetzt.

E.

**A. Wernekinek. Die Lage der Zuckerindustrie  
in Russland.** (Nach Sucrerie indigène et coloniale No. 10 vom 6. März 1900 S. 292 aus der Z. d. Vereins d. deut. Zuckerind. 50, 53.)

Die gegenwärtige Campagne in Russland ist besonders durch die gewaltige Ausdehnung der Production bemerkenswerth. Die dortige Zuckerindustrie befindet sich in einer Entwicklung von ganz ausserordentlicher ökonomischer Bedeutung, deren sämmtliche Folgen noch nicht vorauszusehen sind. Sicher indessen ist, dass man den Weg des langsam, aber beständigen Fortschrittes verlassen hat. Die Menge der verarbeiteten Rüben hat von der vorletzten Campagne zur letzten im Verhältniss von 100:121 zugenommen. Für die nächste Campagne (nach der Zahl der neuen Unternehmungen zu schliessen) wird eine Zunahme abermals eintreten. Die Zahl der arbeitenden Fabriken ist in der gleichen Zeit von 242 auf 268 gestiegen. Bezüglich der Zuckerproduction genügt es, daran zu erinnern, dass man nach der gegenwärtigen Campagne auf etwa 50 Mill.蒲t neuen Zucker rechnet; dazu kommen die noch vorhandenen Vorräthe der vorigen Campagne mit 53½ Mill.<sup>1)</sup> gegen

<sup>1)</sup> 876 330 t gegen 679 770 t.

41 $\frac{1}{2}$  Mill.蒲 in Jahre 1797/98. Im Verhältniss zu dieser enormen Zunahme der Production musste der Consument von einem Jahre zum andern um 1 $\frac{1}{2}$  Pfund pro Kopf der 130 Mill. Einwohner betragen. Es ist jedoch nicht einmal an eine um die Hälfte oder ein Drittel niedrigere Zunahme des Consumenten zu denken. Russland ist also auf den Export angewiesen, und zwar wird derselbe nunmehr ein systematischer und nicht nur ein gelegentlicher sein, wie es bisher der Fall war, wenn unter dem Druck der Überschüsse auf dem heimischen Markte bald grössere bald kleinere Posten Zucker über die Grenze abgesetzt wurden. Der Export nimmt eine schnell wachsende Ausdehnung an, er ist zwar noch nicht ebenbürtig, aber doch schon vergleichbar dem hohen Export, der Achillesferse der Industrie in den beiden Exportländern par excellence, Deutschland und Österreich-Ungarn.

v. Wm.

**A. J. Heerma van Voss. Ueber die Anwendbarkeit der Fluorverbindungen zur Verhinderung der Gährung auf der Diffusionsbatterie.**

(Z. d. Ver. d. deutsch. Zuckerind. 50, 439.)

Die Versuche, zu welchen Fluoraluminium und Fluorammonium verwandt wurde, bezweckten nicht, die gährungshemmende Wirkung der Fluoride an sich festzustellen, sondern speciell für Rübensäfte diejenigen Zusatzmengen des Antisepticums zu ermitteln, welche am günstigsten wirken. Das Ergebniss war folgendes: Eine Menge von 300 mg Fluoraluminium auf ein Liter Saft war noch nicht im Stande, die Invertzuckerbildung bei der Gährung zu hemmen. Den besten Erfolg lieferte ein Zusatz von 150 mg Fluorammon auf ein Liter Saft. Die Vermehrung des Invertzuckers betrug hierbei in 30 Tagen nur 0,178 Proc. Bei grösserem Zusatz wirkt das Fluorammonium selbst invertirend. Es empfiehlt sich daher die Anwendung von 10—15 g Fluorammon pro Hectoliter Saftabzug.

v. Wm.

**Th. Körner. Beiträge zur Kenntniss der wissenschaftlichen Grundlagen der Gerberei. (II.)**

(XI. Jahresbericht der Deutschen Gerberschule zu Freiberg i. S. Ostern 1899 bis Ostern 1900. Seite 1 bis 26.)

Vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der vorjährigen, die unter gleichem Titel veröffentlicht wurde. Sie enthält weitere Studien des Verfassers und neuere auf diesem Gebiete zusammenhängende Arbeiten anderer Autoren. Verf. ist ein begeisterter Anhänger der physikalischen Chemie, von der er in naher Zukunft für die Gerberei und die chemische Technik überhaupt ganz bedeutende Erfolge erhofft. Im ersten Abschnitt werden die verschiedenen Theorien der Quellung erörtert, wobei der Verf. dieselbe als eine Art fester Lösung im Sinne von Nägeli und van't Hoff auffasst. Von dieser Auffassung werden die Einflüsse von Temperatur- und Druckschwankungen theoretisch abgeleitet, und es ergiebt sich, dass fallende Temperatur und starker Druck die Quellung begünstigen und umgekehrt.

Weiter werden besprochen die Einflüsse von in Wasser gelösten Körpern auf die Quellung. Bei den meisten derselben, soweit sie elektrolytisch

dissociirt sind, nimmt Verf. eine chemische Einwirkung auf die Haut an. Die Hautsubstanz kann, da sie sowohl Amido- als Carboxylgruppen enthält, mit den verschiedensten Körpern Reactionen eingehen, nach dem Verf. sogar mit Neutralsalzen. Derartige Reactionen sollen aber eine Verminderung der Oberflächenspannung gegen Wasser und infolge dessen eine Anziehung auf dasselbe im Gefolge haben. Die Grösse der quellenden Wirkung einer Säure soll abhängen von dem Grade ihrer elektrolytischen Dissociation und der Oberflächenspannung ihrer Salze gegen Wasser, d. h. deren Löslichkeit.

Bei Besprechung der Gerbstoffe macht Verf. auf einige technisch wichtige Eigenschaften derselben aufmerksam, die sich von dem hohen Molekulargewichte und ihrer Natur als Kolloide herleiten, nämlich ihre geringe Diffusionsgeschwindigkeit und Fällbarkeit durch Elektrolyte. Den neuerdings von Hantzsch aufgestellten Begriff der Pseudosäuren hält Verf. auf die Gerbstoffe für anwendbar und erklärt daraus einige Eigenschaften derselben.

Bezüglich der Lederbildung verwirft Verf. wiederholt mit Entschiedenheit die Auffassung derselben als Salzbildung, u. a. auch aus elektrochemischen Gründen. Er fasst sie vielmehr auf als Adsorptionserscheinung, welche die Tendenz zur Bildung einer homogenen festen Lösung hat. Sie soll in der Weise vor sich gehen, dass die Adsorption mit einer Wasserverdrängung vor sich geht, wodurch die Beziehungen zwischen Gerbung und Schwellung erklärlich werden. Für den zeitlichen Verlauf der Gerbstoffaufnahme stellt Verf. als einfachsten Fall mit Ausschluss aller Complicationen die bekannte Gleichung für die Geschwindigkeit monomoleculärer Vorgänge (z. B. Zuckerinversion) auf. In der Praxis wird die Sache natürlich bedeutend modifiziert durch sehr verschiedenartige Nebenumstände. Sodann untersucht Verf. den Einfluss einiger solcher Factoren, wie Änderung des Druckes, der Temperatur, der Concentration, mechanischer Bewegung und Anwesenheit sonstiger Substanzen. Diese Ausführungen werden vielleicht in Zukunft auch praktische Bedeutung gewinnen, indem die Bestrebungen zur Abkürzung des Gerbeprozesses dadurch eine wissenschaftliche Grundlage erhalten. Verf. will übrigens auch den Kohlehydraten mit hohem Molekulargewichte eine gewisse Adsorptionsfähigkeit zuschreiben.

Zur Theorie der Mineralgerbung zieht Verf. ebenfalls neuere physikalisch-chemische Arbeiten über die Kolloide heran und erklärt damit verschiedene Erscheinungen aus dem Gebiete der Alaun- und Chromgerbung.

Zur Erklärung der Vorgänge bei der Sämischemerbung, Schmierung und Dégrasbildung benutzt Verf. die Erscheinungen der Oberflächenspannung, welche sich bei der Oxydation des Fettes vermindert. In der viel umstrittenen Dégrasfrage steht Verf. auf dem Standpunkte, dass den Oxyfettsäuren nur bis zu einem gewissen Grade Werth beigemessen werden kann, indem sie zwar einerseits die Oberflächenspannung erniedrigen, aber andererseits die Viscosität und damit die Unfähigkeit, in feine Porenräume einzudringen, erhöhen. Zum Schluss spricht Verf. die Hoffnung aus, dass die physikalische Chemie noch weiter in dieses dunkle

Gebiet Licht bringen und damit auch technische Erfolge zeitigen möge. A.

**H. Seidel.** Ueber Viscose. (Mitth. d. K. K. Technol. Gew.-Mus. Wien 1900, 35.)

Verf. empfiehlt folgende Darstellungsweise im Kleinen. Nachdem 100 g Sulfitcellulose mehrere Stunden in 1-proc. Salzsäure gelegen haben, darauf ausgequetscht und gespült worden sind, werde eine Lösung von 40 g Ätznatron in 200 ccm Wasser zugegeben, kräftig durchgerührt und drei Tage in einem verschliessbaren Gefäss stehen gelassen, darauf mit 100 g Schwefelkohlenstoff durchgerührt und zwölf Stunden stehen gelassen. Aus der dabei entstehenden honiggelben Lösung kann die Viscose durch Alkohol oder Chlornatrium ausgefällt werden. Die präcipitirte Viscose ist immer etwas schwerer löslich als die ursprüngliche, dagegen ist die Lösung heller, und kann sie sogar farblos erhalten werden. — Nach Verf. eignet sich die aus Sulfitcellulose dargestellte Viscose nicht in dem Maasse zur Herstellung von plastischen Massen, als es meist heisst. Dagegen ist sie mit Zink- oder anderen Metallsalzen zusammen ein ausgezeichnetes Papierleimmittel. Films aus Viscose, welche aus Sulfitcellulose gewonnen war, herzustellen ist Verf. nicht gelungen; wohl aber konnte er dünne Viscoid-häutchen erhalten. Mit den Salzen der Schwermetalle giebt die fast neutrale Viscoselösung Niederschläge. Die Salze der Viscose zersetzen sich noch leichter als die Viscose selbst. Zieht man Baumwolle zuerst durch eine Viscoselösung und nach Ausquetschen durch Acetatlösungen von Thonerde, Chromoxyd oder Eisenoxyd, so werden letztere in reichlicher Menge auf der Faser fixirt. (Baumwollbeizung!) — Viscoid in Form durchsichtiger widerstandsfähiger Platten zu erhalten, gelang Verf. folgendermaassen: Kattun ist zunächst zu behandeln wie sonst bis zum Schwefelkohlenstoffzusatz; dafür ist derselbe zwölf Stunden in eine Schwefelkohlenstoffatmosphäre einzuhängen. Die gespülte viscosisirte Masse wurde auf eine Glasplatte gespannt, zwei Tage bei gewöhnlicher Temperatur, darauf im Trockenschrank getrocknet und schliesslich in verdünnte Salzsäure oder Essigsäure eingelegt. Die gelblich braunen vegetabilischen pergamentähnlichen Platten werden bei 100° C. weich, sodass man ihnen jede beliebige Form geben kann; sie lassen sich mit Chlorkalk bleichen und auch färben wie Baumwolle, dabei vollkommen durchsichtig bleibend.

-g.

**O. Strohmeyer.** Die Algenflora des Hamburger Wasserwerkes. I. Einfluss der Algen auf den Filtrationsvorgang. II. Ueber den Einfluss einiger Grünalgen auf Wasserbakterien. Ein Beitrag zur Frage der Selbstreinigung der Flüsse. (Biedermann's Centralblatt f. Agric.-Chemie 29, 145.)

Versuche ergaben, dass die vom Wasser mitgeführten Algen den Filtrationsprocess durch 1 m dicke Sandfilter beeinträchtigen, indem sie sich zwischen den Sandkörnern zu vermehren beginnen und die Lücken bald ganz verstopfen. Andererseits aber zeigte es sich, dass infolge der durch Algen bewirkten Verengung der Lücken zwischen den Sandkörnchen die Schlammtheilchen weniger tief

in das Filter nach unten vordringen, und dass das Filtrat freier von Bakterienkeimen wurde. Auch lässt sich das allzu rasche Verstopfen der Filter einigermaassen einschränken, wenn man dem Lichte freien Zutritt zu den Filtern lässt. Die bei ungehindertem Lichtzutritt kräftig assimilirenden Chlorophyceen üben alsdann einen sehr günstigen Einfluss auf den Bakteriengehalt des Wassers aus; so brachte Enteromorpha, tagsüber dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, den Keimgehalt von Leitungswasser schon nach 22 Stunden auf Null.

Rh.

### Elektrochemie.

**A. Helfenstein.** Ueber die Anwendung des Faraday'schen Gesetzes bei der Elektrolyse geschmolzener Salze. (Z. f. anorgan. Chem. 33, 253.)

Verf. untersucht die Stromausbeuten bei der Elektrolyse von  $PbCl_2$ ,  $PbBr_2$ ,  $PbJ_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $SnCl_2$ ,  $CdCl_2$ ,  $BiCl_3$  und  $AgCl$  in verschiedenen Apparaten und bei wechselnden Bedingungen und kommt zu folgenden Resultaten:

In Apparaten, in welchen der Anoden- vom Kathodenraum nicht getrennt ist, lässt sich eine quantitative Zerlegung geschmolzener Salze dem Faraday'schen Gesetze gemäss nicht durchführen. — Die Stromausbeuten hängen ab von Temperatur, Stromstärke und Elektrodenabstand, auch von der Zeitspanne und der Form des Apparats. Die Abweichungen vom Faraday'schen Gesetz können sehr gross sein und bis 100 Proc. betragen.

Die Ursachen dieser Differenzen liegen: 1. in dem entstehenden Reststrom, der von der Diffusion der ausgeschiedenen anodischen und kathodischen Substanzen und deren Wiedervereinigung im Elektrolyten herrührt und vorzugsweise den Metallen zuzuschreiben ist, während die Halogene eine geringere vom Chlor zum Jod aufsteigende Rolle spielen. Temperaturerhöhung und mechanische Bewegung des Elektrolyten unterstützt die Entstehung des Reststroms.

2. in der Löslichkeit und Nebelbildung der Metalle im Elektrolyten, welche die Stromausbeuten durch einfache Materialverlust verringert. Die Löslichkeit und Nebelbildung steht im Zusammenhang mit der Dampfspannung, steigt mit der Temperatur und ist ceteris paribus gross bei leicht flüchtigen, klein bei schwer flüchtigen Metallen.

3. die Diffusion von Metalldämpfen aus der Schmelze. Sie steigt mit der Temperatur und dem Grade der Sättigung der Schmelze.

Werden die vorgenannten Fehlerquellen beseitigt, so verläuft die Elektrolyse der geschmolznenen Salze quantitativ im Sinne des Faraday'schen Gesetzes und ist dann unabhängig von Stromstärke, Temperatur und Zeit.

Der Reststrom kann beseitigt werden durch Trennung des Anoden- und Kathodenraumes, der durch die Löslichkeit der Metalle in den Schmelzen bedingte Fehler durch vorherige Sättigung derselben mit dem Metall, die Diffusion wird verhindert durch Einfrierenlassen der Oberfläche der Schmelze im Kathodenraum.

Kl.

**E. Langguth. Das elektromagnetische Aufbereitungsprincip.** (Z. für Elektrochemie 6, 500.)

Der elektromagnetische Aufbereitungsprocess vollzieht sich bekanntlich in der Weise, dass magnetisirbares und unmagnetisirbares Scheidegut gemischt in gemeinsamer Bahn einem Magneten zugeführt werden. Die magnetisirbaren Erztheilchen werden hier aus ihrer Bahn abgelenkt und, ehe sie sich wieder mischen, getrennt von den unmagnetischen aufgefangen. Als trennende Ursache tritt hierbei die Wechselwirkung zwischen der Schwere, der Bewegung und dem Magnetismus der Erztheilchen auf. Die Bedingungen nun, welche die beste Ausnutzung der magnetischen Energie zu Scheidungszwecken ergeben, werden vom Verf. in folgende Thesen zusammengefasst: 1. Erzeugung magnetischer Ströme geringster Spannung, grösster Dichte. 2. Durchführung des zu magnetisirenden Scheidegutes durch das Magnetfeld in gleichmässiger geringster Entfernung vom Scheidepol. 3. Regulirbare Aussenbewegung an das zu scheidende Gut. 4. Scheidung in homogenen Magnetfeldern. *-id-*

**H. Sonneborn. Ueber die elektrolytische Reduction des Paranitroanilins.** (Z. f. Elektroch. 6, 509.)

Wie Elbs und seine Schüler schon vor einiger Zeit nachgewiesen haben, bilden die Metanitroamine bei der elektrolytischen Reduction in alkalischer Lösung glatt Azo- bez. Hydrazokörper, während Ortho- und Paronitroamine zu Diaminen reducirt werden. Verf. hat nun festzustellen versucht, welchen Einfluss die Acetylierung der Paronitroamine auf den Verlauf der Reaction ausübt und hat Paronitroacetanilid der elektrolytischen Reduction unterworfen. Er erhielt hierbei in dauernd neutral gehaltener Lösung Diacetyl-p-Diamidoazoxybenzol, während sich in essigsaurer Lösung unter sonst gleichen Bedingungen Acetyl-p-Phenylendiamin neben wenig essigsaurem p-Phenylendiamin, jedoch kein Azoxykörper bildete. In schwach alkalischer Lösung trat verminderte Bildung des Azoxykörpers und vermehrte Bildung von p-Phenylendiamin ein; der entsprechende Azokörper konnte auch hier nicht erhalten werden. Das Diacetyl-p-Diamidoazoxybenzol konnte wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht direct elektrolytisch weiter reducirt werden. Nach dem Verseifen liess es sich jedoch leicht elektrolytisch in Paradiamidoazobenzol und die entsprechende Hydrazoverbindung überführen. *-id-*

**Agricultur-Chemie.****E. Wollny. Untersuchungen über die Beeinflussung der Fruchtbarkeit der Ackererde mittels Schwefelkohlenstoff.** (Vierteljahrsschr. d. Bayer. Landwirtschaftsraths 1898; Biedermann's Centralbl. f. Agric.-Ch. 29, 146.)

Verf. formulirt die Ergebnisse aller bisherigen Beobachtungen und Forschungen über den Einfluss des Schwefelkohlenstoffs auf die Fruchtbarkeit des Bodens folgendermaassen: 1. Die Einführung von Schwefelkohlenstoff in das Ackerland während der Vegetationszeit hat je nach der angewandten Menge entweder eine vollständige Vernichtung des Pflanzenlebens oder eine vorüber-

gehende Störung desselben, verbunden mit einer mehr oder minderen Depression der Production pflanzlicher Substanz, zur Folge. 2. Bei Anwendung des Schwefelkohlenstoffs einige Monate vor dem Anbau wird die Fruchtbarkeit des Bodens in einem meist beträchtlichen Grade gesteigert. Diese bisher unerklärliche Wirkung des Schwefelkohlenstoffs erstreckt sich je nach der angewandten Menge auf eine oder mehrere Vegetationsperioden, worauf, wenn keine Düngung stattfand, ein bedeutender Rückgang der Erträge auf den imprägnirten Feldern sich zeigt. — 3. Die bei der Zersetzung der organischen Stoffe und bei der Salpeterbildung in der Ackererde betheiligten niederen Organismen sowie die Knöllchenbakterien der Leguminosen werden selbst bei Benutzung sehr grosser Mengen von Schwefelkohlenstoff nicht getötet, sondern nur in ihrer Thätigkeit zeitweise gehemmt, um dann später ihre Functionen wieder vollständig aufzunehmen. — Von einer ausgedehnten Anwendung des Schwefelkohlenstoffs im landwirtschaftlichen Betrieb kann natürlich, schon wegen seines hohen Preises, keine Rede sein. *Rh.*

**Ueber den sogenannten Mineraldünger.** Mittheilung aus der landwirtschaftlichen Versuchsstation Hildesheim. (Biedermann's Centralbl. f. Agric.-Ch. 29, 210.)

Der sogenannte Mineraldünger, auch Dolomitmehl genannt, von der Firma Adolf Börner Nachfolger, Berlin, ist nichts anderes als gemahlener Kalkstein und enthält nur ca. 0,02 Proc. Stickstoff, 0,03 Proc. Phosphorsäure und ca. 0,08 Proc. Kali. Danach wird ein solcher Mineraldünger, der zudem um das 10 bis 12 fache zu theuer verkauft wird, die Felder nicht nur nicht verbessern, sondern sogar verschlechtern, und ist seine Werthlosigkeit auch bereits gerichtlich festgestellt worden. *Rh.*

**C. Schreiber. Neue Beiträge zum Studium der Phosphate.** (Biedermann's Centralbl. f. Agric.-Ch. 29, 162.)

Verfasser folgert aus seinen Versuchen: Für die Cerealien, die eigentlichen Gramineen, den Tabak, den Lein, die Mohrrübe, die Zuckerrübe, die Kartoffel, die Mohar-Hirse, und den Mais ist vom Gebrauch der Mineralphosphate völlig abzurathen. Ebenso würde sich derselbe bei den gegenwärtigen Handelspreisen nicht rentieren für die Serradella und den Klee. Dagegen ist die Düngung mit Mineralphosphat vortheilhaft für den Hanf, die Cruciferen, die Erbse, die Wicke und den Buchweizen. — Auf eine sichere Wirkung der Bodendüngung mit Mineralphosphaten ist nur beim Torf zu rechnen. Zugabe von kohlensaurem Kalk hebt die Wirkung der Mineralphosphate ganz auf resp. schränkt sie stark ein, doch ist Calciumcarbonat ohne jeden Einfluss auf die Wirkung des Thomasmehles. *Rh.*

**K. Bülow. Beitrag zur Bestimmung der sorbirebaren Eiweissstoffe in Futtermitteln.** (Journ. f. Landw. 48, 1.)

Durch scharfes Trocknen der Futtermittel wird ein Theil der Eiweisskörper derselben in Verdauungssäften unlöslich. Das zum Zerkleinern der Futterproben etwa nothwendig werdende Trocknen

hat demzufolge bei einer Temperatur stattzufinden, die 55 bis 60° nicht übersteigt. Die Kühn'sche Methode ist allein geeignet, das darmlösliche Eiweiss auf künstlichem Wege zu ermitteln. Man wird sie daher in der Praxis überall anwenden können.

wo es darauf ankommt, schnell den Gehalt eines Futtermittels an verdaulichen Eiweissstoffen zu bestimmen. Allerdings ist die Richtigkeit der Kühn'schen Methode bisher nur für die Wiederkäuer festgestellt. *Rh.*

## Patentbericht.

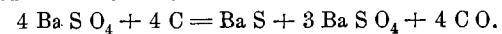
## Klasse 10: Brennstoffe.

Verkokungsverfahren insbesondere für  
Kohlen mit geringer Backfähigkeit.  
(No. 111 757. Vom 30. Juni 1899 ab.  
H. Schild in Bochum.)

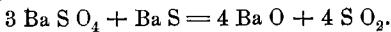
Um die Verkokungsfähigkeit nicht- oder schlecht-backender Kohlen auf chemischem Wege hervorzurufen oder zu verbessern, mischt man die betreffende Kohle vor dem Verkoken mit der Absfalllauge von der Sulfitcellulose-Fabrikation. Durch das Verkoken dieses Gemisches wird der erhaltene Koks in seinem Aschengehalt um ca. 0,5 Proc. erhöht. Da der hauptsächlich für die hier in Betracht kommenden Zwecke wirksame Körper in der Lauge Calciumligninsulfonat ist, so kann man die Aschengehaltserhöhung vermeiden, indem man den Kalk durch Zusatz eines geeigneten Ammoniaksalzes (z. B. Ammoniumcarbonat, Ammoniumsulfat) aus der Lauge ausfällt.

*Patentansprüche:* 1. Verkokungsverfahren, insbesondere für Kohlen mit geringer Backfähigkeit, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohle zweckmässig in zerkleinertem Zustande mit verdünnter oder concentrirter Sulfit-Cellulose-Abfalllauge versetzt und dann im Koksofen in üblicher Weise zur Verkokung gebracht wird. 2. Vorbehandlung der Sulfit-Cellulose-Abfalllauge vor dem Zusatz zur Kohle, darin bestehend, dass der Kalk der Lauge durch geeignete Fällungsmittel abgeschieden wird, zwecks Vermeidung der Erhöhung des Aschengehaltes des zu erzielenden Koks.

die Kohle beginnt, das Bariumsulfat zu Bariumsulfid zu reduciren:



Bei der hohen Temperatur des elektrischen Ofens ist die Affinität des Bariums zu Sauerstoff grösser als zu Schwefel; daher wirkt das Bariumsulfid auf den noch unveränderten Schwerspath unter Bildung von Bariumoxyd und Freiwerden von schwefliger Säure:



Da diese beiden Reactionen neben einander verlaufen, so kann man nicht das ganze angewendete Bariumsulfat in Bariumoxyd überführen, sondern nur etwa 60 Proc., während der Rest von 40 Proc. in Bariumsulfid verwandelt wird. Durch Behandeln des Reactionsgemenges mit heissem Wasser oder überhitztem Wasserdampf wird das Gemenge in Bariumhydroxyd übergeführt und letzteres durch Krystallisation gewonnen.

**Patentanspruch:** Verfahren zur gleichzeitigen Darstellung von Bariumoxyd und Bariumsulfid, dadurch gekennzeichnet, dass man Schwerspath mit der geeigneten Menge Kohle im elektrischen Ofen erhitzt.

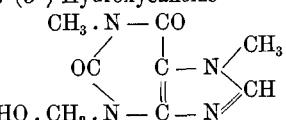
## Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Darstellung von Bariumoxyd und Bariumsulfid im elektrischen Ofen. (No. 111667. Vom 16. December 1898 ab. Charles Schenk Bradley in Avon und Charles Barrows Jacobs in East Orange (V. St. A.))

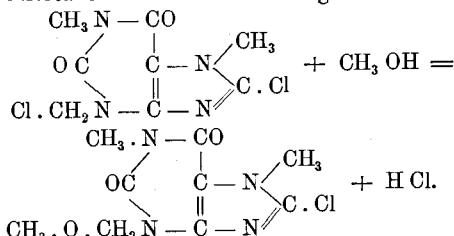
Um Bariumsalze darzustellen, wurde bisher Schwer-spather mit Kohle gemengt im geschlossenen Tiegel erhitzt. Man erhält dann ein Gemenge von über-schüssiger Kohle, etwa 60 Proc. Bariumsulfid und 40 Proc. unverändertem Bariumsulfat; durch Lösen in warmem Wasser wurde das Bariumsulfid isolirt und durch Zersetzen mit Wasserdampf in Wasser lösliches Bariumhydroxyd oder durch Lösen in Salzsäure oder Salpetersäure oder Essig-säure in die wasserlöslichen Salze dieser Säure übergeführt. In Folgendem ist ein Verfahren be-schrieben, welches es ermöglicht, direct ein Ge-menge von viel Bariumoxyd und weniger Barium-sulfid zu erhalten. In einem elektrischen Ofen wird ein inniges Gemenge von 137 Theilen Schwer-spather und 7 bis 12 Theilen Kohle erhitzt, so dass

Darstellung von Derivaten des (3<sup>1</sup>)-Hydroxycafféins. (No. 111312. Vom 17. December 1897 ab. C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof b. Mannheim.

## Derivate des (3<sup>1</sup>)-Hydroxycafféins



waren bisher ebenso wenig bekannt, als das (3<sup>1</sup>)-Hydroxycaffein selbst. Es gelingt nun, derartige Derivate zu erhalten, indem man von dem in Patent 105 050<sup>1</sup>) beschriebenen (3<sup>1</sup>)-Dichlorcaffein ausgeht. Lässt man zunächst auf dasselbe Alkohole einwirken, so erhält man bequem das entsprechende (3<sup>1</sup>)-Alkoxy-(8)-chlorcaffein. Aus (3<sup>1</sup>, 8)-Dichlorcaffein und Methylalkohol z. B. entsteht das (3<sup>1</sup>)-Methoxy-(8)-chlorcaffein nach der Gleichung:



Analog verläuft die Einwirkung von Äthylalkohol. In diesen Alkoholäthern des (3<sup>1</sup>)-Hydroxy-

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1899, 834.