

gestampft oder gewalzt mit dem Feuchtwasser zu durchfeuchten. In beiden Fällen ist der Verlust an Fettsubstanz nur gering. Im Nachtheil gegen die letztgenannte Methode ist die erstere dadurch, dass bei ihrer Anwendung eine starke Zersetzung der Triglyceride stattfindet und dass das durch Extraction gewonnene Öl eine sehr dunkle Färbung hat.

Abgesehen von dem Werth, den die zweite Methode für die Erhaltung des Öles in den Bagassen in nahezu seiner ursprünglichen Quantität und auch theilweise seiner Qualität hat, ist noch ein anderer Umstand zu berücksichtigen, nämlich der, dass durch Zusatz des Vegetationswassers die Stickstoffmenge und Quantität der Aschenbestandtheile erhöht wird, was für die Pressrückstände als Futter- und Düngemittel von Bedeutung ist. Die Rückstände, so wie sie von der Presse kommen, sind verhältnismässig arm an Stickstoff und Mineralstoffen und namentlich an Kali und Phosphorsäure, welche in der *agua ruça* theils in Lösung, theils in Suspension fortgeführt werden und gewöhnlich unbenutzt verloren gehen.

Um diese Verhältnisse näher zu beleuchten, wurden Oliven, welche die Producte zu den vorstehenden Versuchen geliefert hatten, sowie auch die Presslinge und das Fruchtwasser der Analyse unterworfen.

Tabelle II.  
Analyse der Oliven (*azeitona gallega*).

	In der frischen Substanz Proc.	In der Trocken- substanz Proc.
Wasser . . . . .	46,60	—
Fett . . . . .	21,76	40,71
Protein . . . . .	5,83	10,93
Asche . . . . .	2,25	4,21
Kali . . . . .	1,299	2,432
Natron . . . . .	0,145	0,271
Kalk . . . . .	0,344	0,644
Magnesia . . . . .	0,088	0,164
Sesquioxide . . . . .	0,022	0,041
Phosphorsäure . . . . .	0,179	0,335
Kieselsäure . . . . .	0,121	0,227

Analyse der Pressrückstände.

	In der frischen Substanz Proc.	In der Trocken- substanz Proc.
Wasser . . . . .	27,51	—
Fett . . . . .	12,69	17,51
Protein . . . . .	5,38	7,43
Asche . . . . .	0,98	1,35
Kali . . . . .	0,295	0,408
Natron . . . . .	0,056	0,078
Kalk . . . . .	0,206	0,285
Magnesia . . . . .	0,027	0,038
Sesquioxide . . . . .	0,070	0,097
Phosphorsäure . . . . .	0,100	0,137
Kieselsäure . . . . .	0,068	0,094

Analyse des Fruchtwassers der Oliven (*agua ruça*).

Specifisches Gewicht . . . . .	1,015
Wasser . . . . .	95,03 Proc.
Trockenextract . . . . .	4,97 -
Fett . . . . .	0,095 -
Protein . . . . .	0,137 -
Asche . . . . .	0,604 -
Kali . . . . .	0,354 -
Natron . . . . .	0,032 -
Kalk . . . . .	0,034 -
Magnesia . . . . .	0,017 -
Sesquioxide . . . . .	0,004 -
Phosphorsäure . . . . .	0,063 -
Kieselsäure . . . . .	0,004 -

Eine Vergleichung der gefundenen Werthe zeigt, dass die Olivenpresslinge sowohl als Futtermittel als auch als Dünger nur von untergeordnetem Werthe sind. Im Vergleich zu den Oliven sind sie um 25 Proc. ärmer an stickstoffhaltigen Substanzen und um 75 Proc. an Aschenbestandtheilen, deren einzelne Componenten je nach Löslichkeit verschieden an diesem Verluste betheiligt sind, so die Kalisalze stärker als die phosphorsauren Salze. Die Resultate der Analyse des Fruchtwassers, welches bei der Pressung der Oliven abläuft, geben die Illustration zu dem Gesagten und lassen die Nothwendigkeit erkennen, dieses Nebenproduct nutzbar zu machen, was bisher nur von wenigen intelligenteren Landwirthen geschieht.

Giebt man es zu den comprimirten Presslingen, so wird deren Zusammensetzung sich mehr der der Oliven nähern, wodurch sie sowohl als Futter- als auch als Düngemittel an Werth gewinnen, ganz abgesehen von der besseren Conservirung und sich daraus ergebendem geringeren Verlust an nutzbaren Substanzen.

### Beitrag zur Kenntniss der Fabrikation der Essigsäure und des Acetons, sowie von Briketts aus Holzkohlen.

Von Ingenieur F. A. Bühler.

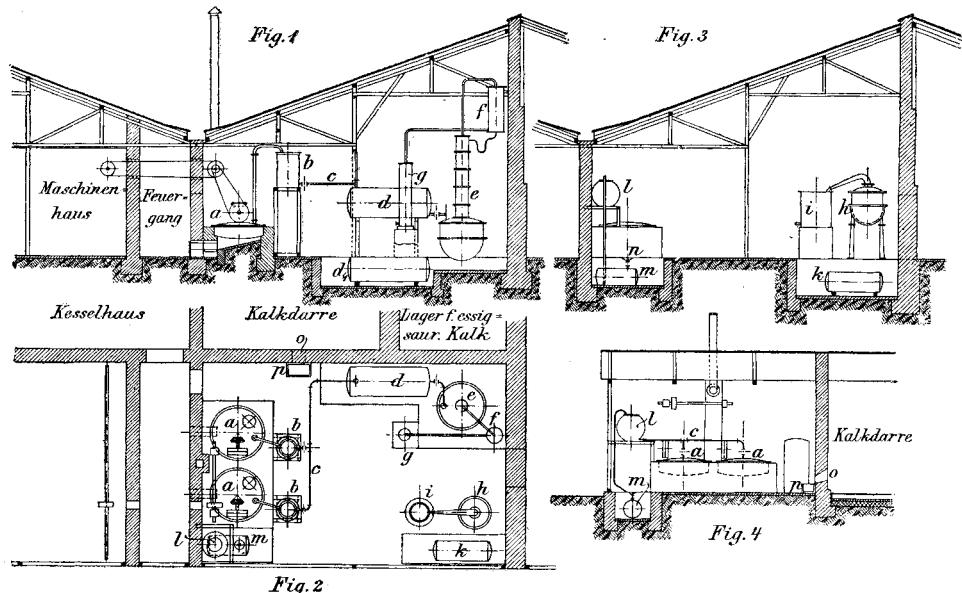
Im Anschluss an die in Heft 7 dieser Zeitschrift gegebene Übersicht über das Gebiet der modernen Holzverkohlung ist es vielleicht nicht unangebracht, noch Einiges über die Verarbeitung der erzielten Rohproducte zu bringen. Der essigsäure Kalk wird entweder auf Essigsäure oder Aceton verarbeitet; der rohe Holzgeist, welchen das Dreiblasensystem in verdünntem und stark verunreinigtem Zustand liefert, bedarf nur einer Concentration in Rectificirapparaten unter Beifügung geeigneter Reagentien, wobei die anhaftenden Theeröle durch Verdünnen mit Wasser ausgeschieden werden. Die Gewinnung der Essigsäure erfolgt gewöhnlich

nicht direct aus der Rohsäure, sondern aus dem Kalksalz derselben.

Vor 30 Jahren wurde die Herstellung der Essigsäure aus Holz in Deutschland in ganz geringem Umfange betrieben, weil die Spirituspreise damals noch niedrig genug waren, um die Verarbeitung des Sprits auf Essig rentabel erscheinen zu lassen, und weil man andererseits es für äusserst schwierig hielt, die Essigsäure aus dem Holzessig rein darzustellen. In England dagegen bestand schon zu jener Zeit trotz der höheren Holzpreise die Fabrikation von Essigsäure und Methylalkohol in grossem Maassstabe. Dort war eben der Spiritus theuer und somit die Rentabilität der Essigsäuregewinnung

worden, dass dieselben sich immer ernstlicher bedroht sehen und behufs Abwehr sich zusammenschliessen mussten.

Früher stellte man die Essigsäure aus dem essigsauren Kalk durch Zersetzen mittels Salzsäure dar, während man heute wohl allgemein Schwefelsäure verwendet. Dies wurde ermöglicht durch Anwendung der Destillirpfannen mit Rührwerk. Bei der Umsetzung scheidet sich Gyps aus, welcher, wenn sich selbst überlassen, Klumpen bildet, die Gleichförmigkeit des Vorganges stört und durch locale Überhitzung secundäre Zersetzung, Schaden an Rohmaterial und Geräthen, selbst Explosionen verursachen kann.



aus Holz von vornherein gesicherter als bei uns. Mit dem Anwachsen des Methylalkoholverbrauches für die Zwecke der Anilinfarben- und Pulverfabrikation, mit der Zunahme des Absatzes für die übrige Industrie — es sei nur an die Herstellung von Formaldehyd erinnert — änderten sich die Verhältnisse derart, dass der in Deutschland erzeugte Methylalkohol trotz ausserordentlich gesteigerter Production den Bedarf nicht mehr decken kann. Es muss ausländische Rohware zugeführt werden, die alsdann raffiniert wird. Der grosse Bedarf der Färbereien an Essigsäure und die Vertheuerung des Spiritus gaben Gelegenheit, die bei der Darstellung von Methylalkohol abfallende Essigsäure lohnend unterzubringen, und die Vervollkommnung der Arbeitsmethoden beseitigten die früheren Schwierigkeiten. Die Herstellung von Speiseessig aus Holzessig ist eine derartige Concurrenz für die Fabrikanten von Gährungsessig ge-

In den Fig. 1 bis 4 ist eine Einrichtung für Essigsäurefabrikation im Anschluss an eine Holzdestillationsanlage veranschaulicht.

Von der Kalkdärre aus wird der geröstete essigsaurer Kalk direct durch einen Einwurftrichter *o* in den Vorrathsbehälter *p* geworfen, der zugleich als Messgefäß für eine Charge dient. Die Zersetzung erfolgt in gusseisernen, mit Rührwerk versehenen, flachen Pfannen *a*, welche mit Mannloch im Deckel und Abzugsrohr, Sicherheitsstutzen und Einlauf für Säure versehen sind. Aus einem Behälter *l* lässt man concentrirte Schwefelsäure durch die Bleirohrleitung *c* einfließen. Auf 100 Theile essigsauren Kalk rechnet man gewöhnlich 60 Theile Schwefelsäure. Anfangs geht die Zersetzung von selbst von statten und etwa  $\frac{1}{6}$  der vorhandenen Essigsäure destillirt über. Als dann ist gelindes Erwärmen nöthig. Das Rührwerk muss beständig geben. Die Essigsäuredämpfe steigen aus *a* in einen Thon-

kühler *b* und fliessen durch *c<sup>1</sup>* in einen Vor-  
rathsbehälter *d* aus Thon; alle sonstigen  
Materialien werden in kurzer Zeit zerstört.

Die rohe Säure enthält noch Verunreinigungen, wie schweflige Säure, Spuren von Schwefelwasserstoff etc., welche die Schwefelsäure durch ihre theilweise Zersetzung mit der Kohle des Theers der Rohsäure geliefert hat; sie enthält ausserdem noch harz- und theerartige Substanzen und färbende Bestandtheile, welche durch Rectification über chromsaures Kali entfernt werden.

Zu dem Zweck lässt man aus dem Behälter *d* in die Blase Säure einfließen, setzt Wasser zu und rectificirt. Die heute verwendeten Apparate liefern ohne weiteres ein Product von 99 Proc. und höher. *e* ist die Colonne, *f* der Röhrenkühler mit Rücklauf und *g* ein Zargenkühler für die Säure. Für die Herstellung von Speiseessig rectificirt man die Säure auf dem Blasenapparat *h* unter Zusatz von chromsaurem Kali nochmals und erhält aus dem Thonkübler *i* ein völlig klares Product ohne jeden störenden Geruch. Die Blase *h* kann aus emaillirtem Gusseisen bestehen und ist mit Heizmantel versehen. Die Bewegung der Flüssigkeiten erfolgt mittels Druckluft und der Montjus *m*, *d<sub>1</sub>* und *k*.

Die Herstellung des Eisessigs erfolgt durch Zersetzen des Natronsalzes mittels Schwefelsäure. Durch schwefelsaures Natron, (rohes Glaubersalz) wird die essigsaure Kalklösung beim Eintragen des ersteren in eine solche von essigsaurem Natron verwandelt, und die Sättigung ist erreicht, wenn eine klar filtrirte Probe auf ferneren Zusatz von schwefelsaurem Natron keinen Niederschlag von ebensolchem Kalk mehr giebt.

Die Lösung wird vom Bodensatz abgezogen und letzterer bis zur Erschöpfung ausgelaugt. Die Concentration erfolgt in direct beheizten Kesseln bis zum spezifischen Gewicht von 1,3. Das hierbei auskrystallisirende, überschüssige schwefelsaure Natron wirft man in gelochte Körbe, aus denen die Mutterlauge wieder den Kesseln zufliest. Alsdann lässt man 8—10 Stunden absetzen und klären und zieht ab. Der Bodensatz besteht aus unlöslich gewordenen Beimengungen der Rohmaterialien, Theer und sonstigen Bestandtheilen. Auf Kühl- schiffen oder in Krystallisirkästen setzt sich in 3—5 Tagen der grösste Theil des essigsauren Natrons ab und wird als Rothsalz häufig direct verkauft. Die Mutterlauge wird abgezogen, wieder concentrirt, krystallisiert und so fort bis zur Erschöpfung; alsdann dampft man den Rest ein und erhitzt

bis zur Rothglut, um kohlensaures Natron zu gewinnen, oder erhitzt bis zur Schmelze, um den Theer zu entfernen. Das hierbei abfallende essigsaure Natron trennt man durch Lösung im Wasser von der Kohle. Die theerigen Beimengungen, Theeröle der verschiedensten Art, haften an allen Destillationsproducten mit grosser Hartnäckigkeit. Auch die zuerst erhaltenen Krystalle sind nie rein. Durch Wiederauflösen, Concentriren und Krystallisiren reinigt man sie. Alsdann werden die Krystalle in einem eisernen Kessel im Krystallwasser geschmolzen, dieses verdampft und geheizt, bis die zweite Schmelzung erreicht ist. Jetzt ist das Salz wasserfrei und Vorsicht sehr geboten, damit dasselbe nicht wegbrennt. Es wird dann durch concentrirte Schwefelsäure in Glasretorten im Sandbad zersetzt. Auf 92 Theile Salz werden 98 Theile Säure genommen. Aus dem Destillat scheidet sich der Eisessig bei Abkühlung in Krystallform aus. Aus der Beschreibung erkennt man, dass interessante technische Einrichtungen nicht vorkommen, weshalb auf deren Wiedergabe verzichtet ist.

Für die Herstellung rauchlosen Pulvers hat ein anderer, aus essigsaurem Kalk leicht gewinnbarer Körper grosse Bedeutung erlangt, den man zwar schon lange kannte, fabrikässig indessen erst einige Jahrzehnte allgemein herstellt. Es ist dies das Aceton. In den Zeichnungen Fig. 5 bis 10 ist die hierfür erforderliche Einrichtung dargestellt. Wie man sofort erkennt, ist dieselbe derjenigen zur Essigsäurefabrikation gebrauchten sehr ähnlich und hier unter denselben Verhältnissen wie letztere, in Verbindung bezw. im Anschluss an eine Holzverkohlung arbeitend gedacht.

Aceton wird durch trockene Destillation des essigsauren Kalkes gewonnen bei einer Temperatur von 300 bis 400° C.

Von der Kalkdarre wird der essigsaure Kalk durch einen Einwurftrichter in das Messgefäß geworfen und von hier aus den Destillationsblasen zugeführt. Letztere sind ziemlich flache gusseiserne Blasen gleicher Construction wie die vorhin beschriebenen, mit Rührwerk, Mannloch, Sicherheitsstutzen und Abzugrohr versehen. Die Blase sitzt in einem Bleibad, um eine gleichmässige Erwärmung zu gewährleisten. Der Werth dieser Einrichtung ist indess zweifelhaft; Überhitzungen sind keineswegs ausgeschlossen und Betriebsstörungen gleichfalls nicht. Mitunter brennt die äussere Schale durch, springt oder wird leck und das Blei läuft aus. Man hat das Bleibad daher auch schon oft weg-

gelassen und sucht durch aufmerksame Heizung und Wartung eine gute Ausbeute zu erzielen.

In den Blasen  $a$  wird das Aceton ausgetrieben, worauf die Dämpfe erst einen Staub- und Theerfänger  $a_1$  passiren, um in einem Kühler  $b$  condensirt zu werden. Da bei dieser Anlage Druckluftförderung vorgesehen ist, lässt man das Destillat einem Druckfass  $c$  zulaufen, hebt das Rohaceton alsdann in ein Klärgefäß  $d$  und setzt Wasser zu, um die Theeröle abzuscheiden. Diese zieht man nach  $e$  ab, während das verdünnte Aceton nach  $f$  gelangt. Von hier aus wird die Blase  $g$  gefüllt und die erste Rectification über Natronlauge gemacht.

ihrer anscheinenden Einfachheit, vorzüglich trennende Colonnen und Sachkenntniss der Bedienung. Der Grund liegt darin, dass die Beimengungen des Acetons fast dieselben Siedepunkte haben. Die Acetondämpfe sind brennbar und, wenn mit Luft vermischt, explosibel. Man legt die Feuerung entweder, wie hier gezeichnet, ausserhalb des Fabrikraumes an oder trennt die Blasen  $a$  von der übrigen Einrichtung.

Aus 100 kg essigsaurem Kalk erhält man in der Regel 24—25 kg Rohaceton oder 20—22 kg Reinaceton. Die gezeichnete Einrichtung würde zur Verarbeitung von etwa 360000 kg essigsaurem Kalk genügen, wobei eine Zersetzungsklappe in 8—10 Stunden

Fig. 5

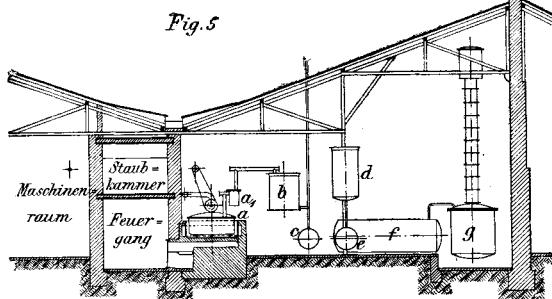


Fig. 7

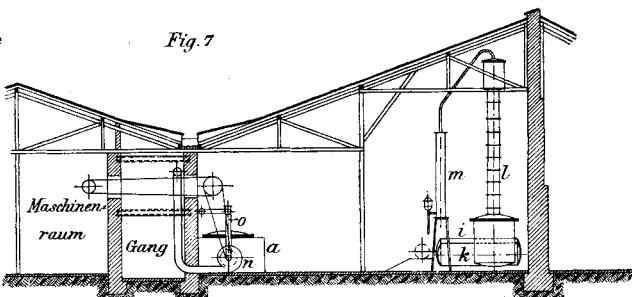


Fig. 6

*Fig. 9*

Fig. 8

Vor- und Nachlauf trennt man vom Mittellauf in den Behältern *i* und *k*. Erstere gehen zur Blase *g* zurück, letztere werden auf einer zweiten Blase *l* über Kaliumpermanganat rectificirt. Die in *e* abfallenden acetonhaltigen Öle werden mit Holzgeist destillirt und zur Denaturirung benützt. Der Rückstand wird verbrannt oder wird als Kienöl verwendet. Um das Ausdampfen der Pfannen *a* zu beschleunigen, ist mit ihnen ein Exhauster *n* verbunden, welcher die Dämpfe aus *a* durch *o* absaugt und sie durch *q* in eine Staubkammer drückt. *h* und *m* sind zu *g* und *l* gehörige Kühler.

Die Herstellung von reinem Aceton, wie es die sehr strengen Vorschriften der verschiedenen Staaten verlangen, ist eine nicht ganz leichte Fabrikation und verlangt, trotz

abgetrieben wird. Pro 100 kg zersetzen  
essigsauren Kalk kann man unter normalen  
Umständen einen Gewinn von 4,50—5,40 M.  
rechnen.

Oft erscheint es wünschenswerth, das abfallende Holzkohlenklein, welches als solches nur einen geringen Marktpreis hat, weiter zu verarbeiten. Seit langem werden deshalb hieraus Presskohlen oder Briketts hergestellt. Dieses Erzeugniss ist jedoch wesentlich verschieden von den Stein- oder Braunkohlenbriketts. Abweichend ist auch die gebrauchte Einrichtung. Während dort das Kohlenpulver fast trocken, mit wenig Theerzusatz, oft, wenn das Rohmaterial hinreichend bituminös ist, ohne solchen mit starkem Druck ohne weiteres in versandt-

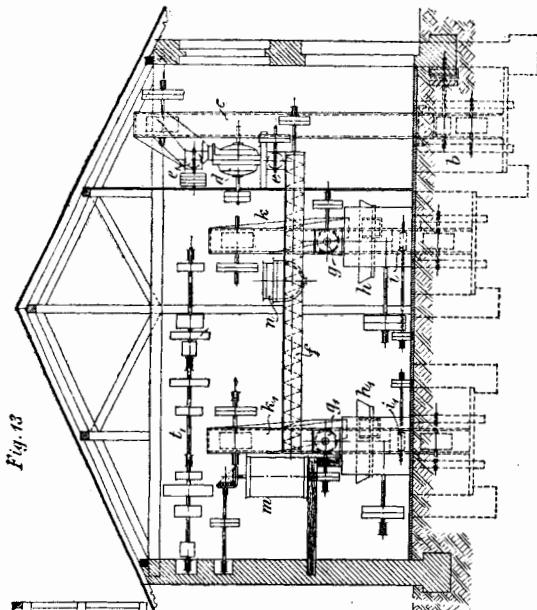
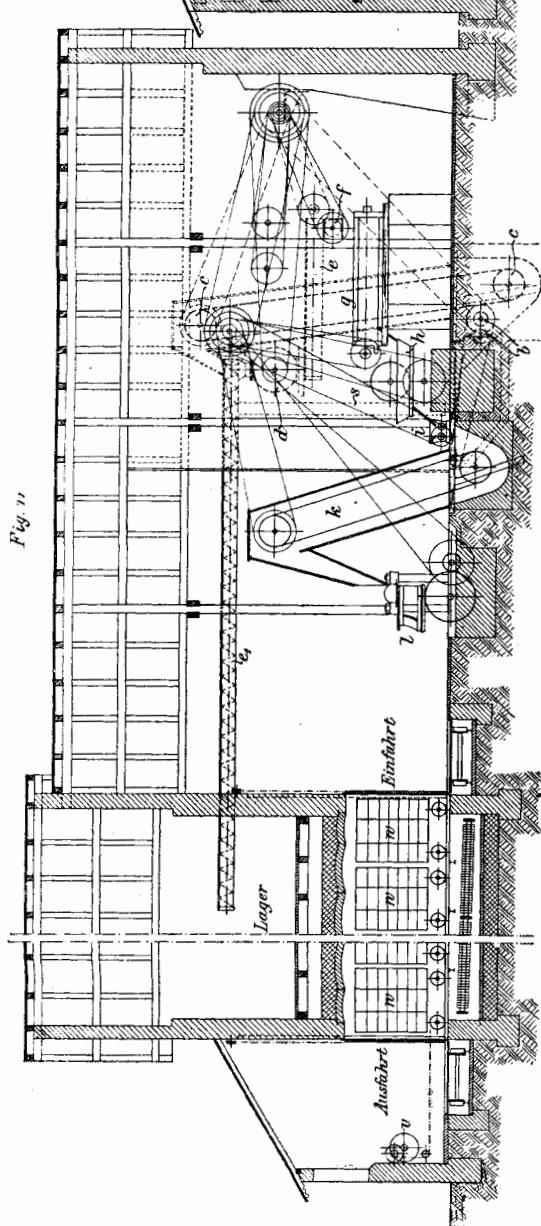
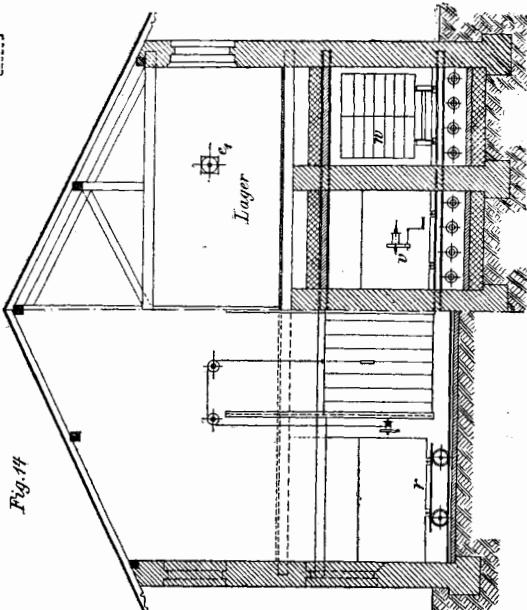
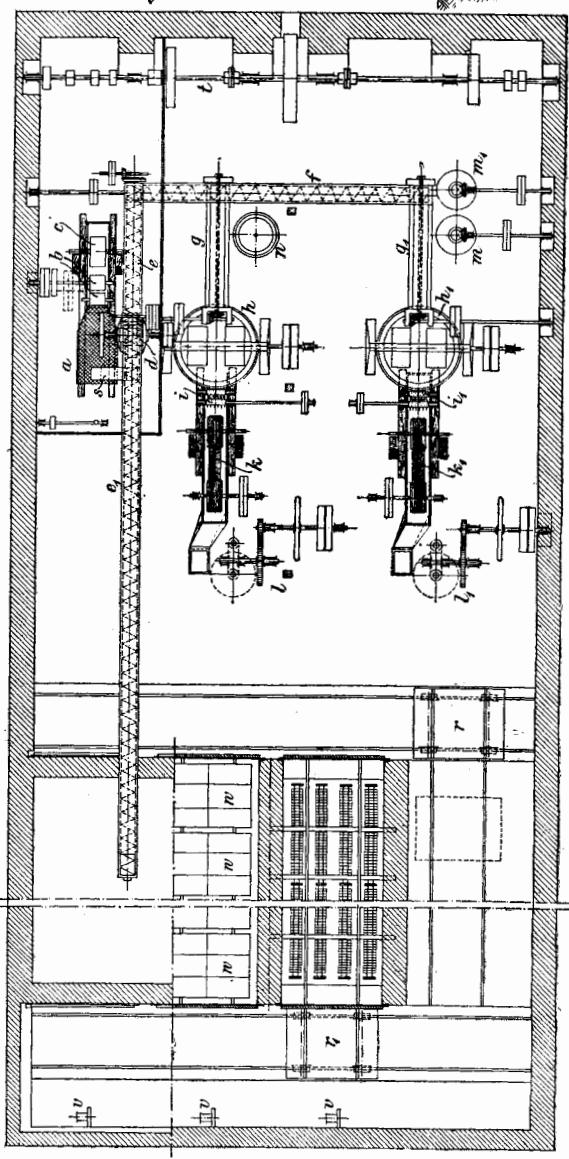


Fig. 12



fertiges Product verwandelt wird, arbeitet man hier mit plastischen Massen, welche einem geringen Druck ausgesetzt werden. Die für Transport und Gebrauch nötige Härte erreicht man nur durch nachheriges Trocknen bei erhöhter Temperatur oder durch Ausglühen. Stein- und Braunkohlenbriketts sind ein Feuerungsmaterial und werden wie gewöhnliche Stein- oder Braunkohlen verfeuert. Holzkohlenbriketts, deren Werth etwa das 5- bis 10-fache gegen erstere beträgt, sind hierfür ungeeignet und auf bestimmte Verwendungsarten beschränkt. Als solche kommen nur die Fälle in Betracht, wo die Kohlen ohne Rauch-, Russ- und Geruchsentwicklung, bei gleichmässiger Wärmeabgabe verbrennen sollen. Um künstliche Luftzuführung, die bei natürlichen Holzkohlen nötig ist, entbehren zu können, setzt man oft Sauerstoffträger, wie Salpeter, hinzu. Zur Beheizung von Eisenbahnwagen, Innenräumen, häuslichen Geräthen werden die meisten Briketts verbraucht. Es ist indessen noch nicht gelungen, auf billige Weise ein der natürlichen Holzkohle gleichwertiges Product für Industriezwecke zu schaffen; mit der Lösung dieser Frage ist auch die Verkohlung der Holzabfälle allgemein ermöglicht, da die oben erwähnten Verwendungsarten bei weitem nicht die ganze heutige Production aufzehren können. Dies kann nur die Industrie. Hierfür aber sind die Preise für Holzkohlenbriketts zu hoch (abgesehen von den Eigenschaften des Produktes), da 100 kg Naturkohlen etwa 4 M., Briketts früher 12—13 M., heute 7—9 M. kosten.

Eine Holzkohlenbrikettfabrik ist in den Fig. 11—14 dargestellt. Sie besteht aus zwei Theilen, dem Maschinenraum und dem Trockenraum. Im ersteren befindet sich die Pulverisir-, Misch- und Formeinrichtung. Das Rohmaterial wird durch eine Thüre *s*. Fig. 13 zunächst auf ein Rüttelsieb *a* s. Fig. 12 geworfen, um grössere Fremdkörper zu entfernen und Kohlenstücke vom Kohlenkleintrennen zu können. Letzteres fällt direct in den Elevator *c*, während die Stücke durch den Vorbrecher *b* vorzerkleinert werden. Von *c* fällt dasselbe auf die Pulverisirmühle *d* und gelangt durch die Schnecken *e* und *f* zu den Mischern *g* und *g<sub>1</sub>*, zu denen die Behälter *m*, *m<sub>1</sub>* und *n* gehören, wird das Kohlenpulver mit den verschiedenen Zusätzen, wie Salpeter, Aetzkalk, Wasserglas, Theer, Caragheenmoos, Kleister oder anderen Stoffen gemischt und fällt dann auf die Kollergänge *h* und *h<sub>1</sub>*. Von da aus gelangt die plastische Masse auf die Auflockerungswalzwerke *i* und *i<sub>1</sub>*, welche, wie der Name besagt, die Knollen

lockern und lösen. Die Elevatoren *k* und *k<sub>1</sub>* heben das Pressgut hoch, und füllen es entweder direct in die Pressen oder in Vorrathskästen, von denen aus die Pressen bedient werden. Die Pressen *l* und *l<sub>1</sub>*, welche in der angedeuteten Construction von unten nach oben pressen und gewöhnlich 3 Steine auf einmal fertigen, verlangen 3 Mann zur Bedienung und liefern 8—10000 Steine pro Tag im Normalgewicht von 0,3—0,5 kg. Die noch feuchten Briketts werden vorsichtig auf hölzerne oder eiserne Horden gelegt und diese in Etagenwagen eingeschoben. Diese Trockenwagen stehen beim Füllen auf einer Schiebebühne *r* und können mit leichter Mühe vor den Ofen geschoben werden. Die Öfen sind mit Dampfheizung versehen und müssen gut ventiliert sein. Ein zu starker Luftzug darf nicht herrschen, da sonst die Briketts springen. Die Trockenzeit ist bei 50—70° C. Innentemperatur etwa 36 Stunden. Die Verschlusstüren sind gewöhnlich Zugthüren mit Gegengewicht oder Winde. Bei langen Öfen kuppelt man die Wagen aneinander und zieht sie bei geöffneten Thüren vermittelst der Winden *v* heraus bez. herein. Die fertigen Briketts gelangen entweder zum Packraum oder ins Lager, welches über den Öfen, durch eine Erd- und Luftsicht isolirt, angelegt ist. Dort kann, in geeigneter Weise getrennt, auch das Rohmaterial in Vorrath gelagert werden. Diesem Zwecke dient die Schnecke *e<sub>1</sub>*, welche von dem Elevator *c* die Kohlen empfängt. *e<sub>1</sub>* ist mit Vor- und Rückwärtsgang ausgestattet, um vom oder zum Lager transportiren zu können. *t* ist die Hauptantriebwelle, *t<sub>1</sub>* eine Zwischenwelle. Die Einzelheiten und Formen der Pulverisir-, Misch- und Pressmaschinen sind je nach den Systemen der Lieferanten verschieden, und mögen deshalb nur, wie geschehen, schematisch angedeutet sein.

Wenn Briketts mit Theerzusatz hergestellt werden, genügt die Trocknung bei 50—70° nicht, um eine geruchlose Verbrennung zu ermöglichen. Sie müssen vielmehr noch nachträglich in Retorten oder Muffelöfen bis zur Verkokung geglüht werden. Alsdann sind sie hart und klingen wie Koks. Ein normales Bahnbrikett (zur Beheizung der Waggons) brennt 5—9 Stunden gleichmässig ab und hinterlässt nur ca. 10 Proc. Asche.

Wie man sieht, ist die technische Durchbildung der Veredlungsfabrikationen für Holzdestillationsprodukte schon ziemlich vollkommen; Erhöhung der Wirtschaftlichkeit durch weitere Verbesserungen ist wohl möglich, aber nicht ausschlaggebend für die Rentabilität dieses ganzen Industriezweiges,

der Holzverkohlung heisst. Erhöhung der Ausbeute und rationelle Verwerthung des aus Holzabfällen sich ergebenden Kohlen-

kleins, das sind die Faktoren, welche die Zukunft dieser Industrie beeinflussen werden.

## Referate.

### Physikalische Chemie.

#### M. Eckardt und E. Gräfe. Zur Kenntniss der physikalischen Constanten des Cäsiums. (Z. f. anorgan. Chem. 33, 378.)

Verf. haben die folgenden physikalischen Constanten des Cäsiums bestimmt: Spec. Gew. des flüssigen C. bei  $40^{\circ} = 1,827$ , bei  $27^{\circ} = 1,836$ , des festen C. bei  $26^{\circ} = 1,886$ . Erstarrungspunkt =  $26,37^{\circ}$ , Leitfähigkeit bei  $27^{\circ} = 3,63$  ( $\text{Ag} = 100$ ), Spec. Wärme = 0,04817, Atomwärme = 6,406; Schmelzwärme = 3,73 cal. pro 1 g, Contraction beim Erstarren = 0,02627 pro 10 cm = 2,627 Vol. Proc., Ausdehnungskoeffizient = 0,0003948. Kl.

#### B. v. Lengyel. Ueber radioaktives Baryum. (Berichte 33, 1237.)

Verf. sucht die vielumstrittene Frage, ob Radium ein Element sei, dadurch zu entscheiden, dass er radioaktive Barytverbindungen synthetisch darstellt. Zu diesem Zweck schmilzt er Uranylnitrat mit 2 bis 3 Proc. Baryumnitrat zusammen, verjagt durch Glühen die Salpetersäure und schmilzt die rückständigen Oxyde im elektrischen Bogen. Die Schmelze wird hierauf in Salpetersäure gelöst und die Lösung eingedampft. Die von dem zum grossen Theil als Nitrat abgeschiedenen Baryum abgegossene Lösung wird jetzt verdünnt und mit Schwefelsäure oder Sulfaten gefällt. Das ausgeschiedene Baryumsulfat erwies sich als radioaktiv. Es wirkte durch schwarzes Papier und dünne Metallblättchen hindurch auf die photographische Platte, brachte einen Baryumplatincyanürschild zum Leuchten und machte die Luft für Elektricität leitend. Dieselben Eigenschaften zeigten das aus dem Sulfat erhaltenen Carbonat und Chlorid. Kl.

V. Rothmund. Die Änderung der Löslichkeit durch Salze. (Z. f. physikal. Chem. 33, 401.) Die Änderung der Wasserlöslichkeit verschiedener Substanzen durch Zusatz von Salzen ist wiederholt Gegenstand physikalisch-chemischer Untersuchungen gewesen. Setschenow hat die einschlägigen Verhältnisse bei der Kohlensäure, Gordon und Roth beim Stickstoffoxydul, Steiner beim Wasserstoff, Raoult beim Ammoniak, Euler beim Äthylacetat untersucht. Verf. hat den Einfluss von Salzlösungen auf die Löslichkeit eines festen Körpers, des Phenylthiocarbamids, studiert und zu diesem Zweck bei konstanter Temperatur gesättigte Lösungen desselben successive mit  $1/8$ ,  $1/4$ ,  $1/2$  und  $1/1$  äquivalent-normalen Lösungen von Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Magnesiumsulfat, Natriumcarbonat, Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Lithium-, Baryumnitrat und Kaliumacetat behandelt und die Änderung der Löslichkeit durch die Analyse eines aliquoten Theils gemessen. Zur Analyse wird die herausgepumptte Lösung mit einer ammoniakalischen

Silberlösung von bekanntem Gehalt behandelt. Letztere entzieht dem Phenylthiocarbamid den Schwefel unter Bildung von Schwefelsilber, die unverbrauchte Silbermenge wird nach Volhard zurücktitriert. Es ergab sich, dass die Sulfate und das Carbonat die Löslichkeit erheblich herabsetzen. Kaliumacetat wirkt etwas schwächer. Die Nitrate üben einen sehr geringen Einfluss aus, ja durch Ammoniumnitrat wird sogar die Löslichkeit erhöht. Der Einfluss der Kationen ist geringer als der der Säurereste, bei den Alkalimetallen sinkt er im Sinne der Anordnung  $\text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$ . Genau gleiche Verhältnisse hat Euler beim Wasserstoff, Stickstoffoxydul und Äthylacetat, Setschenow bei der Kohlensäure beobachtet.

Untersucht wurde ferner die Einwirkung verschiedener concentrirter Kaliumsulfatlösungen bei verschiedenen Temperaturen und dabei die auffällige Thatsache constatirt, dass die relative Löslichkeiterniedrigung, d. h. die durch den Ausdruck  $\frac{l_0 - 1}{l_0}$  ( $l_0$  = Löslichkeit in Wasser, 1 = Löslichkeit in der Salzlösung) ausgedrückte Veränderung bei den Temperaturen von  $0^{\circ}$  bis  $40^{\circ}$  die gleiche, also von der Temperatur unabhängig ist. Ob die beobachteten Verhältnisse auf rein physikalische Erscheinungen oder auf die verschiedene Tendenz der zersetzenen Salze zur Hydratbildung zurückzuführen sind, bleibt vorläufig dahingestellt.

Kl.

#### W. Fresenius und L. Grünhut. Verhalten des Berlinerblau zu Lösungsmitteln bei Gegenwart von Fetten. (Neueste Erfahrungen und Erfindungen 27, 179.)

Bei Untersuchung von blauem Durchschreibpapier, welches einmal mit Äther, in einem anderen Falle mit Petroläther entfettet wurde, beobachteten die Verfasser (Anz. f. d. ges. chem. Gross- u. Kleinindustr.), dass die ätherische Lösung tiefblau gefärbt war, während der Petrolätherauszug sich vollständig farblos erwies. Die Prüfung des mit Petroläther behandelten Papiers ergab, dass letzteres, trotz des in Äther theilweise löslichen Farbstoffes, nur mit Berlinerblau gefärbt war. Versuche, welche mit einem mit Öl bez. Ölsäure verriebenen Berlinerblau angestellt wurden, zeigten, dass der in Äther vollständig unlösliche Farbstoff bei Gegenwart von Ölen und besonders Ölsäure in nicht unwesentlichen Mengen von dem Lösungsmittel, in noch beträchtlicheren Mengen aber von Chloroform aufgenommen wird. Merkwürdigweise nimmt diese Löslichkeit ab, wenn das Papier längere Zeit aufbewahrt wird. Die Beobachtung der Verf. ist deshalb von Interesse, weil die Thatsache, dass Berlinerblau in Ölen und Äther löslich ist, leicht zur Annahme veranlassen könnte, dass ein Theerfarbstoff vorläge.

A.