

IV. Internationaler Congress
für angewandte Chemie in Paris
vom 23.—28. Juli.

I.

Section II. Industrie der anorganischen
Producte.

I. Sitzung. 23. Juli 1900. Präsidium:
Étard. — Bloche berichtet

Ueber den gegenwärtigen Stand
der Industrie des Baryumsuperoxydes und des
Wasserstoffsuperoxydes.

Diese noch junge Industrie, i. J. 1880 in Deutschland begründet, hat sich in den letzten Jahren sehr gehoben. Man kannte ursprünglich nur die Prozesse von Thénard und Boussingault. Die Schwierigkeit der Fabrikation des Baryumsuperoxydes liegt erstens in der Herstellung von möglichst reinem Baryt, zweitens in der vollständigen Umwandlung desselben in Baryumsuperoxyd. Das aus Baryumnitrat hergestellte Superoxyd enthielt ursprünglich circa 80 Proc. Zu demselben Producte führten auch die i. J. 1887 zum ersten Male ausgeführten Versuche in Frankreich. Das erste Ausgangsproduct ist das in Schottland vorkommende Baryumcarbonat, der Witherit. Es sind auch zahlreiche Versuche mit Baryumsulfat angestellt worden; es erwies sich aber immer als nöthig, den Process über das Nitrat zu führen. Der Witherit wird in das Nitrat übergeführt und der am Schluss des Processes resultirende fast reine Baryt wird hierauf der Oxydation unterworfen. Seit 1887—1888 erzeugte man in Frankreich das Baryumsuperoxyd mit 82 Proc. In den darauffolgenden Jahren waren die Bemühungen darauf gerichtet, den Process speciell durch Abänderung der Öfen in der Weise zu modificiren, dass es gelang, ein Superoxyd mit 92 Proc. herzustellen. Weiter stellte man Versuche an, das Baryumsulfat in das Sulfid überzuführen, und erhielt hierbei befriedigende Resultate. Behufs Verwerthung der im Ofen sich ansammelnden Gase (Stickstoffperoxyd, Stickstoff und Sauerstoff) gewann man durch Absorption des Stickstoffperoxydes käufliche Salpetersäure, und gelang es auf diese Weise, 30 Proc. desselben nutzbar zu machen.

In Folge der Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd hat die Fabrikation des Baryumsuperoxydes an Bedeutung beträchtlich zugenommen. Frankreich erzeugt derzeit 800—1000 t. Die anfänglich gehegte Hoffnung, das Baryumsuperoxyd in der Glasfabrikation anwenden zu können, erwies sich als trügerisch.

Was das Wasserstoffsuperoxyd an-

belangt, so wird dasselbe in einer Menge von 2000—3000 t erzeugt. Es wird mit 20, 30 und 40 Vol.-Proc. Sauerstoff hergestellt und erleidet selbst bei grösseren Transporten keine merkliche Zersetzung. Demgemäss ist der Transport selbst im warmen Klima ein leicht durchführbarer. Angewendet wird das Wasserstoffsuperoxyd in der allgemeinen Hygiene; es ist als Antisepticum wegen seiner Ungefährlichkeit sehr geschätzt. Auch in der Bleicherei findet es Verwendung; heute wird es nicht nur wie früher zum Bleichen von Luxusgegenständen, wie Straussenfedern etc., angewendet, sondern man bedient sich desselben auch in der Textilindustrie zum Bleichen des Strohes, weiter der Korallen, der Perlen und der Perlmutterchalen.

Zu den Ausführungen des Redners bemerkte ergänzend Guillet, dass die Production von Baryumsuperoxyd i. J. 1899 875 t betrug. Der Transport desselben geschieht im Auslande in Holzfässern, in Frankreich in Fässern aus Eisen. Das ausländische Fabrikat kann in Frankreich in Holzfässern befördert werden und hält der Redner diesen Umstand für die Ursache der geringen Entwicklung der Industrie des Baryumsuperoxydes in Frankreich.

Der zweite Vortrag, von Douilhet, betrifft
Die Gewinnung der seltenen Erden aus den
Monazitsanden.

In Vertretung von Douilhet, der am Erscheinen verhindert ist, berichtet Séquard über die Resultate einer Arbeit, die er mit Ersterem und Chenel über die seltenen Erden ausgeführt hatte. Seitdem das Thoriumoxyd (ThO_2) zur Herstellung von Glühkörpern für Beleuchtungszwecke verwendet wird, hatten die technischen Chemiker, die sich mit der Fabrikation des Thoriumnitrates beschäftigten, je nach der Arbeitsweise grössere Mengen von Rückständen erhalten, welche die Oxyde der bisher mit dem Gesamtnamen „seltene Erden“ bezeichneten Elemente enthielten. I. J. 1894—1895 waren die auf dem europäischen Markte bekannten Rohproducte für Thorium der Orangit und Thorit, beide mehr oder weniger reine wasserhaltige Silicate des Thoriums. Der Preis für das Kilogramm Thoriumnitrat betrug zu dieser Zeit 1500 Fr.¹⁾; es entsprach die Grösse des Betrages dem hohen Kostenpreise des Rohmaterials. Um diese Zeit wurden auf Nord-Carolina und später in Brasilien mächtige Lager eines mit

¹⁾ In Deutschland betrug zu Anfang 1895 der Preis für reines Thoriumnitrat ca. 1800 M. pro 1 kg; in Frankreich ist er sicher nicht niedriger gewesen
W.

dem Namen „Monazitsand“ bezeichneten Productes aufgefunden, welches, grössere Mengen an Thorium enthaltend, den Preis für dasselbe bedeutend herabsetzte. Im Jahre 1894 betrug der Preis für eine Tonne Monazitsand 5000 Fr., im darauffolgenden Jahre 1250 Fr. (das Nitrat des Thoriums 1000 Fr. pro kg.) und im Jahre 1897 die Tonne Monazitsand 80—150 Fr. (das Thoriumnitrat 80 Fr. pro kg). Der Monazitsand, aus einem Gemenge verschiedener Mineralien bestehend, enthält als wichtigsten Bestandtheil den sogenannten „Monazit“, ein Phosphat der seltenen Erden. Der geringe Gehalt an ThO_2 im Monazitsande schwankt zwischen 3—7 Proc.

Folgende von den Verfassern ausgeführte Analysen geben ein Bild von der Zusammensetzung der Sande:

	I	II	III	IV	V
Glühverlust	—	0,15	—	4,80	0,43
Kieselsäure SiO_2	3,85	0,70	0,30	6,50	38,28
Phosphorsäure P_2O_5	21,40	25,93	—	Spuren	—
Zinnoxid SnO_2	0,15	—	—	—	—
Thonerde Al_2O_3	1,32	Spuren	—	1,30	19,34
Kalk CaO	0,83	0,77	—	—	0,51
Magnesia MgO	0,11	0,08	0,57	0,62	7,62
Eisenoxyd Fe_2O_3	4,75	0,46	14,4 FeO 21,6 Fe_2O_3	76,35	32,36
Uranoxyd U_3O_8	Spuren	—	—	—	—
Manganoxydul MnO	Spuren	—	—	3,90	2,37
Tantalsäure Ta_2O_5	7,80	—	—	1,10	—
Titansäure TiO_2	4,46	0,30	59,75	1,70	—
Zirconiumoxyd Zr_2O_3	0,98	—	—	—	—
Yttriumoxyd Yt_2O_3	1,20	0,58	—	—	—
Oxyde des Ce, Di, La etc. M_2O_3	48,25	62,34	3,80	4,20	—
Thoriumoxyd ThO_2	4,62	6,52	—	—	—
Unangegriffene nicht näher bestimmte Bestandtheile . . .	1,54	0,48	—	—	—
	101,16	98,31	100,42	100,47	100,91

Sand II stammt aus Nord-Carolina. Sand III enthält Titaneisen.

Sand IV enthält ein Eisenerz. Sand V enthält Granat.

Was die Trennung der seltenen Erden anbelangt, so wird der feingemahlene Monazitsand zunächst mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, danach die gebildeten Sulfate und die frei gewordene Phosphorsäure in einem Überschuss von kaltem Wasser gebracht, aus der Lösung die Oxalate abgeschieden und gelingt es nach dem nicht näher beschriebenen Verfahren, sogleich mindestens 70 Proc. des vorhandenen ThO_2 zu erhalten. Die Rückstände nach der Behandlung der Monazitsande zwecks Gewinnung des Thoriums werden behufs Abscheidung der verschiedenen seltenen Erden einer weiteren Behandlung unterworfen. Die Verfasser sind von 300 kg Oxyd, welche ungefähr 10 t des Minerals entsprechen, ausgegangen. In Anwendung kam die Methode der Nitratschmelze, hierauf die der

fractionirten Krystallisation der mit Ammoniak Doppelsalze bildenden Nitrats und schliesslich wurde noch der Process von Demarçay durchgeführt, welcher in der Krystallisation der Magnesia-Doppelsalze der Nitrats besteht.

Séquard legte eine Serie von Präparaten vor und zwar die Oxyde, Oxalate, Nitrats und Sulfate der verschiedenen Metalle, d. s. Cerium, Neodym, Praseodym, Lanthan, Samarium, Yttrium etc. Die verschiedenen Verbindungen besitzen charakteristische, mitunter sehr lebhaftes Färbungen; so ist das Neodymoxyd schön blau, während das Praseodym ein grünes Protoxyd und ein schwarzes Peroxyd liefert. Die Nitrats und Sulfate sind in schönen Krystallen vorhanden; die einzelnen Krystalle der Sulfate des Neodyms und des Praseodyms haben

ein Gewicht von 15—20 g und einige cm Seitenlänge.

Es gelang den Verfassern auch, annähernd den ausbringbaren Gehalt an Oxyden der einzelnen seltenen Erden im Monazitsande zu ermitteln:

Thoriumoxyd	4,60 Proc.
Ceriumoxyd	20—25
Lanthanoxyd	15
Praseodymoxyd	1
Neodymoxyd	3—4
Samariumoxyd	0,5—2
Gadoliniumoxyd weniger als . .	0,5
Yttererde	1,5

Aus den Analysenresultaten ist zu ersehen, dass der Monazitsand die sämmtlichen bis jetzt näher bekannten seltenen Erden enthält.

Des weiteren haben diese Arbeiten zur Gewissheit gebracht, dass der früher als Didym angesprochene Körper drei Bestand-

theile enthält, nämlich Neodym, Praseodym und Samarium, wie dies schon Auer von Welsbach angegeben hatte.

Étard macht am Schlusse des Vortrages auf das Interesse, welches dieser Arbeit entgegengebracht werden muss, aufmerksam, da man diese Salze bisher nur in geringen Quantitäten erhalten konnte, während in Folge dieser Ergebnisse, welche das Resultat einer mehr als drei Jahre währenden Arbeit sind, die Frage technische Bedeutung erlangt hat.

II. Sitzung. 24. Juli 1900. Präsidium: Ossipoff. — Boudouard spricht über die Bestimmung hoher Temperaturen.

Redner giebt, nachdem er die Temperatur definirt, sowie das Gaspyrometer als solches kurz beschrieben, eine übersichtliche Darstellung der verschiedenen, in der Industrie angewendeten pyrometrischen Methoden. Es sind dies 1. die calorimetrischen Pyrometer (Régnault, Niolle, Le Châtelier), welche von der Wärme erhitzter Metalle Gebrauch machen. 2. Pyrometer mit Ausstrahlung (Rosetti, Langley, du Boys), bei welchen die strahlende Wärme erhitzter Körper benutzt wird. 3. Optische Pyrometer (Becquerel und Le Châtelier), welche sich auf das photometrische Maass einer Ausstrahlung von gegebener Wellenlänge des sichtbaren Theiles des Spectrums stützen. 4. Pyrometer mit elektrischem Widerstande (Siemens, Calander), welchen die Änderungen des elektrischen Widerstandes der Metalle bei Änderung der Temperatur zu Grunde liegen. 5. Thermoelektrische Pyrometer (Becquerel, Barres, Le Châtelier), bei welchem als Maass die durch die Temperaturdifferenz an den beiden Löthstellen entstehenden elektromotorischen Kräfte dienen. 6. Pyrometer, welche auf der permanenten Zusammenziehung beruhen, welchen die thonigen Substanzen bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur unterworfen sind. 7. Schmelzproben (Lauth, Vogt, Seger), beruhend auf der ungleichen Schmelzbarkeit keramischer Producte von verschiedener Zusammensetzung. 8. Registrirende Pyrometer (Callendar, Le Châtelier, Charpy, Roberts-Austen), welche auf einer der vorher erwähnten Methoden beruhen und für die Technik insofern von grossem Interesse sind, als sie eine fortgesetzte Controle über die Thätigkeit der Arbeiter ermöglichen.

Boudouard schliesst seine interessanten Mittheilungen, indem er darauf hinweist, dass, wenn auch die Ermittlung hoher Temperaturen vom Standpunkte des Fortschrittes der reinen Wissenschaft von grossem Interesse

ist, die befriedigende Lösung des Problems in verschiedener Richtung nur unter dem Einflusse der industriellen Thätigkeit erfolgt ist.

Matignon stellt an den Redner die Anfrage, ob ihm die Arbeitsweise der in Deutschland hergestellten Apparate, welche direct die Temperaturgrade angeben, bekannt ist.

Granger giebt einige Aufklärungen über die Explosionspyrometer von Wiborgh. Lunge erwähnt, dass er sich des Wiborgh'schen Gaspyrometers lange Zeit hindurch bedient und dabei befriedigende Resultate erhalten habe. Seitdem aber das thermoelektrische Pyrometer von Le Châtelier sich in der Industrie Eingang verschafft hat, habe er ersteres nicht mehr angewendet. Gianoli stellt die Anfrage, ob man bei der Anwendung der Schmelzproben nicht eine Änderung der Zusammensetzung in Folge der Verflüchtigung der Alkalien zu befürchten habe. Granger hält dafür, dass die Alkalien von keinem Einfluss sind; in gewissen Fällen kann ein Verlust von Borsäure eintreten. — Ueber die derzeit in der Keramik in Anwendung stehenden Öfen

berichtet Granger. Nachdem Vortragender die wichtigsten der heute angewendeten Öfen besprochen hat, hebt er die Bedingungen hervor, die beim Brennen zu erfüllen sind und bezeichnet jene Typen von Apparaten, welche in der Industrie am häufigsten in Verwendung kommen, und zwar: Öfen für Ziegelsteine, dann solche für die Herstellung von Thonwaaren und Fayence, Steingut und Porzellan. Ferner lenkt er die Aufmerksamkeit auf die continuirlichen Öfen und auf die in mehrfacher Hinsicht beträchtlichen Vortheile, welche dieselben bieten. Nach einem kurzen Hinweise auf die am meisten angewendeten Vorrichtungen (das sind die Öfen von Hofmann, Schwandorf, Mendheim, Faugeron) schliesst er mit der Besprechung einiger Typen von Muffeln, und zwar gewöhnlicher und continuirlicher Muffeln.

Eine Anfrage von Urbain betreffend die Arbeit mit dem Ofen von Faugeron beantwortet Redner mit dem Hinweise auf die guten Resultate, die bei Anwendung dieses Ofens erhalten worden sind.

Gianoli bemerkt, dass man in Italien Öfen von ähnlicher Construction anwendet, wie solche zur Destillation von Kohle gebraucht werden; die damit erhaltenen Resultate sind recht befriedigend.

Emilio Damour spricht in Vertretung von E. Gobbe über

Die Construction der Glasöfen.

Redner führt vor Allem die für einen guten Ofengang günstigsten Bedingungen an. Die Wanne des Ofens soll von genügender Höhe sein, damit das Glas auf der Sohle nicht schmilzt, und zwar schwankt diese Höhe mit dem jeweiligen diathermanen Verhalten des Glases zwischen 2,20 m für Fensterglas und 0,80 m für Flaschenglas. Die Höhe der Wölbung muss genügend gross sein, von 1,5 bis 2,5 m über der Wanne, so dass die Erhitzung durch Strahlung ebenso wie direct erfolgt und ergeben sich die Eigenschaften des erzeugten Glases vollkommen entsprechend den getroffenen erwähnten Anordnungen.

Diese von Gobbe in Übereinstimmung mit Damour i. J. 1896 aufgestellten, allgemeinen Principien wurden allen Ofenconstructionen zu Grunde gelegt; die erhaltenen Resultate waren sehr befriedigend. Seit dieser Zeit hat sich Gobbe überhaupt mit der Construction von kleinen Wannen zur Herstellung von Krystallglas oder Hohlglas beschäftigt, welche in der Glasindustrie fehlen und welche ein bedeutend reicheres Gas als das der Siemens'schen Generatoren erfordern. Die ersten Wannen dieser Art wurden in Amerika hergestellt und mit natürlichem Gase geheizt. Gobbe ist der Ansicht, dass man sie auch mit Holzgas (Riché) erhitzen könnte; er sieht darin eine leichte Lösung eines für die Hohlglas-erzeugung wichtigen Problems. Dz.

Sitzungsberichte.

Allgemeine Versammlung des naturwissenschaftlichen Vereins für Sachsen und Thüringen
am 7. und 8. Juli 1900 in Gera (Reuss).

In der satzungsmässigen diesjährigen Hauptversammlung, welche gemeinschaftlich mit der Gesellschaft von Freunden der Naturwissenschaften in Gera stattfand, hatten sich zahlreiche Mitglieder und Gäste eingefunden. Am 7. Juli Nachmittags wurden zunächst verschiedene öffentliche und private Sammlungen und sonstige Sehenswürdigkeiten der Stadt besichtigt. Abends fand dann eine, lediglich für innere Vereinsangelegenheiten bestimmte, geschäftliche Sitzung statt, in welcher u. A. eine Anfrage des preussischen Landwirtschafts-Ministeriums, betreffend die Herausgabe eines forstbotanischen Merkbuches für die Provinz Sachsen nach dem Muster des für Westpreussen bereits fertig vorliegendem Werkes, zustimmend beantwortet wurde.

Die darauf stattfindende gemeinschaftliche, wissenschaftliche Sitzung beider Vereine, welche Herr Oberlehrer E. Fischer-Gera leitete, war sehr zahlreich besucht und brachte eine Fülle interessanter, vorwiegend den beschreibenden Naturwissenschaften angehörender, Vorträge und Mittheilungen, unter denen die Geologie und Palaeontologie der Umgegend von Gera in erster Reihe stand. Von sonstigen Mittheilungen seien erwähnt diejenigen der Herren Major Dr. Förtsch, welcher die von der historischen Commission der Provinz Sachsen herausgegebene prachtvolle Wandtafel frühgeschichtlicher Funde (in erster Linie für Schulen bestimmt, aber allen Interessenten sehr zu empfehlen) vorlegte; Dr. Bode, der seine Culturen von Farbbakterien aus Milch demonstrierte; Dr. von Schlechtendal, der über die Reblaus sprach; Dr. Brandes, der an einer grossen Reihe bildlicher Darstellungen die Verbreitung der Malaria-Parasiten durch Mücken veranschaulichte u. s. w. Professor Baumert legte dann die in einer grossen Tabelle zusammengestellten Analysen der wichtigsten neueren Eiweisspräparate

vor, die nach Abschluss der Untersuchungen veröffentlicht werden wird. — Am folgenden Tage fand eine zoologische und eine geologische Excursion statt; die an denselben nicht Betheiligten erfreute Herr Oberlehrer Bender inzwischen durch einen Experimentalvortrag über Teslalicht und Graugluth in dem vorzüglich ausgestatteten physikalischen Hörsaal des Realgymnasiums. Sehr interessant war die vom Vortragenden aufgefundene apparative Vereinfachung bei der Erzeugung des Teslalichts. — Durch Ausstellung der verschiedensten und interessantesten Objecte aus den Gebieten der Zoologie, Botanik und Mineralogie resp. Geologie während der zweitägigen Versammlung hatten sich einige Freunde der Naturwissenschaften in Gera besondere Verdienste erworben. — Die nächste allgemeine (Herbst-) Versammlung findet in Landsberg bei Halle a. S. statt. Bt.

Sitzung der Akademie der Wissenschaften in Wien, Mathem.-naturw. Klasse vom 12. Juli 1900.

Prof. Skraup übersendet aus Graz eine von ihm ausgeführte Arbeit: Zur Constitution der Chinaalkaloide. VI. Mittheilung: Die Überführung der Cincholoiponsäure in eine stickstofffreie Säure. Durch Verschmelzen des quaternären Jodmethylmethyleincholoiponsäurediäthylesters mit Ätzkali wurde Dimethylamin und eine gesättigte dreibasische Säure von der Formel $C_8H_{12}O_6$ erhalten, welche das gesammte Kohlenstoffskelett der Cincholoiponsäure enthält und deren Kenntniss daher für die Beurtheilung der Structur der Cincholoiponsäure, des Cinchonins und des Chinins von grosser Wichtigkeit ist. Nach der von Königs für das Cinchonin aufgestellten Constitutionsformel ergibt sich für die stickstofffreie Säure die Structur $COOH \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot COOH \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Es wurde nun diese Säure synthetisch durch Condensation von Methylglutaminsäureester mit Natriumalonester nach dem folgenden Reactionsschema erhalten