

Tonexhaustoren für den Schwefelsäurebetrieb
Herr Niedenführ zu!

Sehr dankbar bin ich aber Herrn Dr. Plath für die Mitteilung, daß der damalige Tonexhaustor bei weitem nicht die Leistungsfähigkeit gehabt hat, welche von der Lieferantin desselben angenommen und der den Versuch anstellenden Fabrik angegeben worden war. Nicht mit 112 cbm Minutenleistung, sondern „höchstens mit der Hälfte, eher mit noch weniger“ wäre zu rechnen gewesen!! Zu meiner großen Genugtuung ist durch diese Angabe meine damalige Annahme, daß der Tonexhaustor die ganze Menge der Gase nicht bewältigen konnte, voll und ganz bestätigt worden.

Mit „diesem“ Exhaustor konnte der Versuch daher unmöglich glücken.

Herr Dr. Plath macht mir den Vorwurf, der Apparat wäre falsch zusammengesetzt worden.

Das kann wohl insofern zutreffen, als nach Erledigung des Versuches, beim zweiten Zusammenbauen, ein Irrtum vorgekommen ist. Wenn auch der Exhaustor beim ersten Probelaufen etwas geschlagen hat, so ist dieses nur bei diesem ersten, selbstredend nur mit größter Vorsicht angestellten Probelaufen der Fall gewesen. Eine Zerstörung irgend eines Teiles ist hierbei, wie eine genaue Besichtigung ergab, nicht eingetreten. Beim Hauptversuche selbst lief der Apparat tadellos.

Ein besseres Resultat wäre zweifellos mit diesem Exhaustor erzielt worden, wenn als Aufstellungsplatz, wie es jetzt Paul Kestner (s. Chem.-Ztg., No. 13, 1903, S. 142) tut, nicht derjenige vor Kammer I, sondern das Ende der ganzen Leitung gewählt worden wäre, wo mit geringeren Temperaturen und kleineren Gasquantitäten zu rechnen ist.

Referate.

Technische Chemie.

H. Altmayer. Wasserumlaufvorrichtung für Dampfkessel. Mitt. aus d. Prax. d. Dampfkessel- u. Dampfmasch.-Betr. 25, 796.)

Die eingehend beschriebene Vorrichtung zum zwangsläufigen Wasserumlauf in Dampfkesseln besteht aus einem Doppeltrichter, welcher aufsteigende Dampfblasen sammelt und dieselben zwingt, durch den Verbindungshals beider Trichter nach oben zu entweichen. Infolge erhöhter Geschwindigkeit üben diese Dampfblasen eine saugende Wirkung auf den Inhalt des im Trichterhals ausmündenden Rohres aus, welches andererseits nach den kälteren Wasserzonen führt, und es wird mit Beginn der Dampfentwicklung ein stetiger Wasserumlauf in selbsttätiger Weise hervorgerufen. Die an den Apparat geknüpften Hoffnungen haben sich nicht nur bestätigt, sondern wurden auch in mancher Beziehung übertroffen. Die Vorteile erstrecken sich in der Hauptsache 1. auf einen Temperaturausgleich des ganzen Kesselinnern, 2. auf die Bekämpfung von Corrosionen (indem schädliche Agentien in Bewegung und dadurch zugleich in starker Verdünnung erhalten werden u. s. w.), 3. auf den günstigen Einfluß hinsichtlich Bildung von Kesselstein und Ablagerung von Schlamm, 4. auf eine wesentliche Kohlenersparnis und Erhöhung der Leistungsfähigkeit des Kessels. Der Apparat kann innerhalb weniger Stunden (etwa bei Gelegenheit einer Kesselentleerung) eingebaut werden, ohne daß zur Montage ein Anbohren der Kesselbleche notwendig wird; es ist derselbe auch bei der inneren Kesselreinigung nicht hinderlich.

— g.

Piepers. Zerstörung von Dampfkesseln aus Flußeisen. (Mitt. a. d. Prax. f. Dampfkessel- u. Dampfmaschinen-Betr. 25, 774)

Verf. berichtet ausführlich über das Aufreißen zweier Schiffskessel aus Flußeisen bei der Wasserdruckprobe. Bei dem einen war die Mannlochkonstruktion eine fehlerhafte. Bei dem zweiten

Kessel, bei welchem die Mantelnähte mit drei Reihen von Nieten überlappt waren — ungefähr 72 Proz. des vollen Bleches ergebend — entstand ein Riß durch die Nietreihen. Am zerrissenen Blech des einen Kessels vorgenommene warme und kalte, sowie Härtungsbiegeproben und Schmiedeproben waren anstandslos; als Zerreißfestigkeit aber ergab sich eine solche von 34,9 kg mit einer Dehnung von nur 4 Proz. und eine Kontraktion von 4 Proz. Die chemische Analyse ergab: Silicium Spur, Schwefel 0,06 Proz., Mangan 0,65 Proz., Kohlenstoff 0,10 bis 0,11 Proz., Kupfer 0,11 bis 0,12 Proz., Phosphor 0,08 bis 0,11 Proz. — g.

C. Zulkowski. Über die Konstitution der Hochofenschlacken. (Öst. Zeitsch. f. Berg- u. Hüttenw. 50, 647, 667).

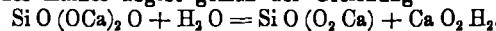
Verf. hat in einer Reihe von Arbeiten die Zusammensetzung und Konstitution der Gläser, Glasuren, Schlacken und hydraulischen Bindemittel in Untersuchung gezogen und teilt in der vorliegenden Abhandlung das Wichtigste über den Chemismus der Silikatschlacken mit und die praktische Anwendung dieser Kenntnisse für den Hochofenbetrieb. Die bisher übliche Einteilung der Silikate als Sub-, Singulo-, Bi-, Trisilikat, welcher das Sauerstoffverhältnis zwischen Kieselsäure und den Basen zu Grunde gelegt wurde, ist veraltet und mit der modernen Nomenklatur der Silikate nicht zu vereinbaren. Dieses als Silicierungegrund bezeichnete Sauerstoffverhältnis bildete fast das einzige Kriterium für die Beurteilung des chemischen Verhaltens, der Schmelzbarkeit etc. der Schlacke. Hierbei wurde der Fehler gemacht, daß man die Tonerde sowie andere Sesquioxide als Basen ansah, während in Wirklichkeit die Tonerde den Basen gegenüber in der Schmelzhitze die Rolle einer Säure übernimmt. Schmilzt man Kieselsäure mit überschüssigen Alkalicarbonaten, so entspricht die ausgetriebene CO_2 -Menge der Bildung von Metasilikaten, $\text{SiO}(\text{OM})_2$; bei Kieselsäureüberschüß entstehen Polymetasilikate, z. B.

$\text{M}'\text{O} \cdot \text{SiO} \cdot \text{O} \cdot \text{SiO} \cdot \text{O} \cdot \text{SiO} \cdot \text{OM}'$.

Die allgemeine Formel für derlei Silikate wäre $\text{Si}_n \text{O}_{2n} - 1 < \frac{\text{OM}'}{\text{OM}'} \text{ oder } \text{Si}_n \text{O}_{2n} - 1 < \frac{\text{O}}{\text{O}} \text{ M}''$

bez. $n \text{ SiO}_2$, $\text{M}'_2 \text{O}$ oder $n \text{ SiO}_2$, $\text{M}'' \text{O}$. Der molekulare Verhältnisexponent zwischen Kieselsäure und Basis muß immer eine ganze Zahl sein; Abweichungen hiervon weisen auf das Vorhandensein von Gemischen hin. Das Orthosilikat, $\text{Si}(\text{O}_2\text{Ca})_2$, lagert sich bei höherer Temperatur in ein basisches Dicalciummetasilikat, $\text{SiO} < \frac{\text{O} \cdot \text{Ca}}{\text{O} \cdot \text{Ca}} \text{ O}$ um.

Kühlt man dieses rasch ab, so verhindert man die Rückverwandlung desselben in das Orthosilikat und erhält eine basische Verbindung, die im gepulverten Zustande mit Wasser zusammengebracht die Hälfte des Kalkes abgibt gemäß der Gleichung



Die zwei durch hydrolytische Spaltung gebildeten Substanzen besitzen die Eigenschaft, im Wasser zu quellen und bilden eine hydraulische Masse. Die Tonerde mit überschüssiger Pottasche geschmolzen

bildet unter Austritt von CO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{OK}$. Bei gleicher Behandlung bildet Eisenoxyd, wie dies A. Glässner zeigte, das Ferrit $\text{Fe}_2\text{O}(\text{OK})_3$. Die entsprechenden Kalkverbindungen der Pyrosäuren des Aluminiums und Eisens besitzen hydraulische Eigenschaften.

Das Sättigungsgefälle kann durch den Sättigungs- oder durch den Säuregrad ausgedrückt werden. Der Sättigungsgrad zeigt an, wie viel Moleküle Basis auf 1 Molekül Säure kommen. Unter Säuregrad versteht man den Quotienten, den man erhält, wenn man die Anzahl der Basenmoleküle durch die Zahl der Säuremoleküle dividiert. Sättigungsgrad = $\frac{1}{\text{Säuregrad}}$. Für hochbasische Schlacken ist es bequemer, das Sättigungsgefälle durch den Sättigungsgrad auszudrücken, weil er in diesem Falle immer größer als 1 ist. Der Sättigungsgrad der verschiedenen eine Schlacke oder ein Glas zusammensetzenden Verbindungen kann gleich oder ungleich sein; die Differenz kann aber nie größer als 1 sein, weil sie sonst nicht nebeneinander in der Schmelzhitze bestehen könnten. Verf. setzt an Beispielen auseinander, wie man die Berechnung einer Hochofenbeschickung für einen bestimmten Sättigungsgrad vorzunehmen hat. Bei der Berechnung des Möllers kann man der Schlacke nicht nur einen bestimmten Sättigungsgrad, sondern auch ein bestimmtes Verhältnis zwischen Kieselsäure und Tonerde erteilen, wenn man anstatt eines zwei geeignete Erze oder zwei geeignete Zuschlagsmaterialien verwendet. Die Regelung des Verhältnisses zwischen Kieselsäure und Tonerde hat namentlich dort eine größere Bedeutung, wo die Hochofenschlacke zur Herstellung von Schlackenzement Verwendung finden soll. Von einer solchen Schlacke muß ein hoher Sättigungsgrad gefordert werden, welcher sich der Zahl 2 möglichst nähern soll, und außerdem ein hoher Tonerdegehalt, welcher mindestens $\frac{3}{5}$ des Kieselsäuregehaltes zu betragen hat. Hohen Tonerdegehalt erreichte man bisher nur dort, wo eben tonerdeiche Erze vorhanden waren; dasselbe ließe sich jedoch auch durch Anwendung von Mergel als Zuschlag anstatt Kalk erreichen. Dz.

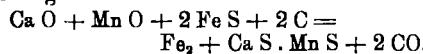
0. Simmersbach. Über die Verwendung schwefelreicher Brennstoffe im Hochofen. (Stahl und Eisen 32, 163).

Der Mangel an reinen Eisensteinen, wie auch die fortwährend steigende Nachfrage nach Roheisen veranlaßten die Hochofenwerke mehr und mehr außer den bisher benutzten Erzen auch solche mit schädlichen Beimengungen und Bestandteilen zu verhüten. Es gibt heute sogar Hochofenanlagen, deren Grundlage allein minderwertige Materialien, wie Kiesabbrände, bilden. Die schwefelreichen Materialien zeigen meist den Vorteil, daß sie zu den leicht reduzierbaren Eisenerzen gehören, so daß also die Schwefelverbindungen schon beim Niedergehen der Beschickung durch den aufsteigenden Gasstrom Veränderungen unterliegen und der Schwefel somit leichter vertrieben wird als bei schwer reduzierbaren Erzen oder gar bei schwefelreichen Brennstoffen, da deren Schwefel ganz bis vor die Formen ins Gestell rückt und direkt mit dem flüssigen Eisen in Berührung kommt.

Schwefelreichere Kokssorten sucht man nach Möglichkeit zu vermeiden. Die Ausführungen des Verfassers, welche sich auf den Gebrauch von Anthracit mit 3 bis 4 Proz. Schwefel beziehen, sollen klarlegen, daß man unter gewissen Verhältnissen sehr schwefelhaltige Brennstoffe im Hochofen ohne besondere Schädigung der Roheisenqualität noch vorteilhaft verwenden kann.

Bei der Fabrikation von manganarmen Roheisen, d. h. Gießereiroheisen und Hämatit, bildet der Kalk den Haupfaktor zur Elimination des Schwefels, indem Calciumsilikat bei Anwesenheit von Kohle Schwefeleisen unter Bildung von Schwefelcalcium zersetzt. Enthalten die Erze keine Tonerde, so entschwefelt Magnesia ebenso gut wie Kalk. Bei schwefelärmerem Möller und bei sehr hoher Temperatur unterliegt das Einfachschwefeleisen der Einwirkung des Siliciums, indem sich das Eisen mit dem Silicium zu einem Produkt, das nach Wedding etwa der Formel Fe_3Si oder Fe_4Si entspricht, verbindet und der Schwefel mit Kohlenstoff zu Schwefelkohlenstoff. Bei schwefelreichen Brennstoffen erhält man, sobald freie Kieselsäure sich zeigt, leicht ein Roheisen mit 0,2 Proz. bis 0,4 Proz. Schwefel bei einem Siliciumgehalt von 3 und mehr Prozent. Die großen Mengen Schwefel lassen sich nur durch Kalk binden, und zwar findet die Zersetzung des Schwefeleisens um so schneller statt, je höher die Temperatur und je mehr Kohlenstoff vorhanden ist, und die Bindung um so vollkommener, je größere Schlackenmengen sich bilden. Schlackenmengen und Temperaturstehen in einem gewissen Verhältnisse zu einander, indem die geringere Schlackenmenge eine höhere Windtemperatur zum gleichen Ergebnis verlangt, während eine niedrigere Windtemperatur noch für eine größere Schlackenmenge ausreichen kann. Man sollte im Hochofen immer mehr Schlacke als Roheisen haben, etwa 125 : 100 bei einer Windtemperatur von 650—700°C oder 115 : 100 bei 750—800°C. Sinkt die Windtemperatur zu sehr, z. B. beim Erblasen von Hämatit aus schwer reduzierbaren Erzen, auf 600°C und weniger, so findet nicht nur eine unvollkommene Zersetzung des Schwefeleisens statt, sondern auch der freigewordene Schwefel verbindet sich nicht

vollständig mit dem Calcium, so daß also das Roheisen einen höheren Schwefelgehalt aufweist. Bei der Darstellung von Martinroheisen und Spiegel-eisen mit schwefelreichen Brennstoffen kommt weniger die nahe Verwandtschaft des Schwefels mit Calcium, als seine Bindung mit Mangan in Betracht. Jedoch wirken auch beide zusammen, da das schwer schmelzbare Schwefelcalcium mit Schwefelmangan leichter schmelzbare Doppelsalze bildet nach der Gleichung:



Man erzielt ein um so schwefelärmeres Roheisen, je leichter die Eisenerze sich reduzieren lassen und je schneller die Manganoxyde reduziert werden; am besten verhalten sich daher die gerösteten Spateisensteine. Die Schlacke kann nicht so lang gehalten werden, wie bei schwefelarmem Möller. Die Windtemperatur läßt sich im allgemeinen beim Erblasen von Martinroheisen niedriger halten. Am einfachsten erweist sich die Bindung des Schwefels beim Erblasen von Spiegel-eisenen. Man sollte daher schwefelreiche Brennstoffe (bis 4 Proz. S im Mittel) zunächst zur Spiegel-eisendarstellung verwenden; falls passendes Erz nicht vorhanden, kommt in zweiter Linie die Fabrikation von basischem Martinroheisen und in letzter Linie der Betrieb auf Gießereiroheisen, besonders bei leichter Reduzierbarkeit der Erze. Die Höhe der Öfen unterliegt naturgemäß ebenfalls einer Begrenzung. Bei Spiegel-eisen kann die Tageserzeugung bis 50 t, bei Gießereiroheisen bis 100 t und bei Martinroheisen bis 150 t betragen. *Dz.*

A. Riemer. Manganerz als Entschwefelungsmittel beim basischen Martinverfahren. (Stahl und Eisen 22, 1357.)

Man nimmt im allgemeinen an, daß die Entschwefelung des metallischen Einsatzes im basisch zugestellten Martinofen nicht sehr bedeutend ist und schreibt sowohl für den sauren als auch für den basischen Prozeß ein schwefelarmes Roheisen von höchstens 0,1 Proz. Schwefel vor. Als Entschwefelungsmittel findet man in der Literatur den Kohlenstoff, eine kalkhaltige, eventuell mit Flußspat flüssig gemachte Schlacke, eine eisenoxydulhaltige kalkreiche Schlacke und das metallische Mangan angeführt. Die Versuche, auf welche diese Annahmen sich stützen, wirken nicht überzeugend genug, um bestimmte Schlüsse für die Praxis daraus ziehen zu können.

Um den Einfluß von Manganerz darzuthun, verarbeitete der Verf. zwei Chargen, die eine mit, die andere ohne Manganerzzusatz, unter sonst gleichen Bedingungen, soweit sich dies in der Praxis durchführen läßt. Bei einem Vergleiche der erhaltenen Analysenresultate tritt der entschwefelnde Einfluß des Manganerzes unverkennbar hervor. Weiters wurden zwei Chargen mit gleicher Zusammensetzung des Einsatzmaterials, zu welchem nur hochschwefelhaltiges Roheisen ohne Zusatz von Eisenabfällen genommen wurde, verarbeitet. Um den Einfluß des metallischen Mangans im Einsatzmaterial so viel als möglich auszuschalten, wurde ein niedriger Mangangehalt gewählt. Die Charge mit Manganerzzusatz nahm den gewöhnlichen Gang, während die andere Charge ohne Manganerz

einen ganz bedeutenden Zuschlag von metallischem Mangan in Form von Spiegeleisen und Ferromangan erforderte. Die angegebenen Analysen zeigen wieder den stark entschwefelnden Einfluß des Manganerzes, lassen aber außerdem die auffallende Tatsache einer Reduktion des Mangans aus dem Erze erkennen. Es kann mit Bestimmtheit angenommen werden, daß das Manganoxydul in großem Überschusse sowohl das Mangan, als auch den Kohlenstoff vor der Verbrennung schützt. Der Schwefel wird hauptsächlich schon während des Einschmelzens entfernt, ohne wieder aufgenommen zu werden; besonders in Hinsicht auf das beim Abfließen der Schlacke beobachtete Auftreten von schwefigsauren Dämpfen liegt die Annahme nahe, daß der Schwefel nicht in der Schlacke bleibt. Eine kalkreiche, eisenoxydulhaltige Schlacke besitzt an und für sich beim oxydierenden Schmelzen einen nur wenig entschwefelnden Einfluß. Kalk- und eisenoxydulhaltige Schlacken wirken nur bei Mithilfe von Mangan und Kohlenstoff entschwefelnd. Sie schaffen den Schwefel nicht endgültig fort, sondern speichern ihn auf und lassen ihn wieder in das Metall zurückwandern, wenn Mangan und Kohlenstoff nicht in genügender Menge vorhanden sind.

Es ist möglich, aus Roheisen mit dem höchsten Schwefelgehalt vorzügliches Material auf dem basischen Herde herzustellen. Als Einsatz zu einer Charge wurde ein Roheisen mit 0,45 Mn, 0,84 bis 0,92 S, 0,17 Si in der Menge von 1000 Pud, ferner 125 Pud Kalkstein, 130 Pud Eisenerz und 140 Pud Manganerz angewendet. Die Analyse des Ertigproduktes ergab 0,56 Mn, 0,12 S, 0,08 C; das Material ließ sich tadellos schmieden, walzen und schweißen. Zum Schlusse bemerkt der Verf., daß es keine Schwierigkeit bereitet, Chargen mit Manganerzzuschlag ohne Ferromangan und Spiegel-eisen abzustechen, wenn der Ersatz richtig bemessen und der Gang der Charge sachgemäß geleitet wird. Die Gattierung muß so gemacht werden, daß die Chargen womöglich ohne Erznachsetzen eine halbe Stunde gut auskochen können. Man findet dann die seltsame Erscheinung, daß die Charge zu Beginn des Kochens flüssig und rotbrüchig ist, aber schnell dickflüssig wird, bis eine Probe nur ganz wenig Korn zeigt. Es ist dies der richtige Moment zum Abstechen, falls man auf weiches Flüßeisen ausgeht. Während der Kochperiode tritt keine Reduktion des Mangans aus der Schlacke ein. Das Manganoxydul dürfte daher günstig auf die Entgasung des Bades einwirken. *Dz.*

Burgmeister. Über Regenerierung der Reinigungsmasse in den Reinigern und Beseitigung der Steigrohrverstopfungen. Journ. Gasbel. u. Wasserversorg. 46, 65.)

Verf. bespricht zunächst eine einfache und billige Art der Luftzuführung behufs Regenerierung der Reinigungsmasse in den Kästen, bei welcher die Druckdifferenz des Gases zwischen Ausgang des Scrubbers und Eingang des Luftkühlers als Triebkraft benutzt wird.

Zur Beseitigung der Steigrohrverstopfungen empfiehlt Verf. den Steigrohren Wasser tropfenweise zuzuführen, sodaß es im Steigrohr völlig verdampfen kann. Durch die Verdampfung des tropfenweise zugeführten Wassers wird dem Steig-

rohre Wärme entzogen, sodaß die Temperatur niedriger wird und auf diese Weise ein Ansetzen des Kohlenstoffs nicht aufkommen läßt. Es werden aber auch durch die Verdampfung des Wassers Kohlenstoffpartikelchen oder dergl., welche sich bereits im Steigrohr festgesetzt haben, aufgelöst und nach unten befördert. Bei der Einführung dieser Methode muß darum auch im Anfang öfters der Retortendeckel geöffnet und mittels Kreuzkopfs oder ähnlicher Instrumente die im unteren Teile der Steigerohre sich wieder festsetzende schmierige Masse beseitigt werden. — g.

O. Pfeiffer. Salmiakgeist-Fabrikation. (Journ. Gasbel. u. Wasserversorg. 46, 1.)

Nach Hinweisen auf die bisher üblichen Arbeitsweisen (cf. u. a. Journ. Gasbel. u. s. w. 1900, S. 89) gibt Verf. eine Beschreibung einer neueren Anlage zur Salmiakgeistgewinnung in der Gasanstalt Magdeburg. Neuartig ist bei derselben außer der möglichst günstigen Ausnutzung physikalischer Verhältnisse beim Anbau des ganzen Systems der Kocher mit Rückflußkühler, sowie die Absorptionsvorrichtung. Der Kocher mit Rückflußkühler ist auf Grund der Beobachtung eingeführt worden, daß das zurückfließende ammoniakalische Condensat in der obersten kältesten Zone des Kühlers den Schwefelwasserstoff absorbiert und nach der Destillierblase zurückbefördert, auf welchem Wege jedoch die Hauptmenge des Ammoniaks in viel reinerem Zustande wieder ausgetrieben wird. Bezuglich der Details sei auf das Original verwiesen. — g.

A. Feldmann. Sättigungsapparat für die Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak. (Journ. Gasbeleucht. u. Wasserversorg. 46, 86.)

Wenn die zur Absorption des Ammoniaks dienende Säure schon ziemlich gesättigt ist, ist die Absorption des neu hinzukommenden Ammoniaks gewöhnlich keine vollständige mehr. Verf. zeigt, wie die dadurch bedingten Verluste bei Einhängung einer Bleiglocke in den offenen Sättigungskasten vermieden werden können. Die unter der Bleiglocke abgefangenen ammoniakhaltigen Abgase werden in eine Vorlage geleitet, in der sie in feiner Verteilung mit Schwefelsäure gewaschen werden, sodaß das mitgeführte Ammoniak vollständig zurückgehalten wird. Um ein Auskristallisieren von schwefelsaurem Ammoniak in der Vorlage zu verhüten, muß mehrmals neue Säure eingefüllt werden. Die verdrängte, zum Teil abgesättigte Säure gelangt alsdann durch einen Überlauf unter die Bleiglocke, in deren oberem Teile sie den Ammoniakresten der Abgase begegnet, was namentlich gegen Ende der Neutralisation im Sättigungskasten von Wert ist. Durch die beschriebene Neneinrichtung soll gegenüber dem bisherigen Fabrikationsverfahren eine Mehrausbeute von 8 bis 10 Proz. an schwefelsaurem Ammoniak erzielt werden. — g.

J. Bueb. Zur Cyanfrage. (Journ. Gasbeleucht. u. Wasserversorg. 46, 81.)

Verf. nimmt Stellung zu den kürzlich veröffentlichten, das gleiche Thema behandelnden Publikationen von W. Feld u. A. O. Nauß (cf. Ref.

dies. Zeitschr. 16, 1903, S. 208.). Er zeigt u. a., daß für den Entschluß eines Gaswerks, zur nassen Cyanreinigung überzugeben, in den meisten Fällen neben der Aussicht auf höheren Gewinn auch das Bestreben maßgebend sein wird, den Konsumenten ein möglichst reines Leuchtgas zu liefern, und andererseits durch die quantitative Entfernung des Cyans aus dem Leuchtgas die durch dasselbe bedingte Zerstörung der Gasometerbleche und Gasuhrtrommeln zu vermeiden. Die Jahresresultate hinsichtlich der Cyanausbeute an drei Gasanstalten, welche verschiedene Kohlensorten zur Vergasung bringen, waren die folgenden:

Kohlen- sorte	Gas- produktion cbm	Erzeugtes Blau insgesamt kg	Cyan- schlamm pro 1 cbm Gas g
englische .	5 801 000	25 813,9	4,45
ober- schlesische .	26 817 930	76 953,0	2,87
westfälische .	3 225 150	11 445,7	3,55

Der Cyangehalt der Kokereigase ist wesentlich geringer als der des Leuchtgases, sodaß die Cyan- gewinnung bei den heutigen europäischen Kokereien wirtschaftlich überhaupt nicht möglich sein dürfte. Der Gehalt der Reinigungsmasse an unlöslichem Ammoniak steht mit dem Ferrocyangehalt in Verbindung und ist darum wesentlich. In der trockenen Reinigungsmasse ist das Verhältnis zwischen Cyan- gehalt und unlöslichem Ammoniak kein festes einheitliches, wohl aber bei dem bei nasser Reinigung erhaltenen Cyan schlamm. Es ist auch der Satz nicht unbedingt richtig, daß in ausgebrachten Reinigungsmassen hoher Ammoniakgehalt und hoher Rhodangehalt zusammengehen. Der Behauptung von W. Feld, daß die Cyanabsorption erst hinter der Ammoniakwäsche stattfinden darf, stehen nach Verf. die praktischen Betriebsresultate von 24 Gasanstalten mit einer Gasproduktion von über 200 Mill. cbm gegenüber.

Die über die Rhodanbildung von Dr. A. O. Nauß gemachten Mitteilungen hält Verf. für bemerkenswert. Das zur Cyan schlammbildung beanspruchte Ammoniak beträgt aber nicht die Hälfte der Ammoniakproduktion, sondern höchstens $\frac{1}{3}$.

Bezuglich der Rentabilitätsberechnung ist Verf. z. T. anderer Ansicht als Nauß. — g.

Ritzinger. Anlage und Betrieb einer Naphtalin-Cyanwäsche. (Journ. Gasbel. u. Wasserversorg. 46, 44.)

Verf. gibt eine ausführliche Beschreibung einer derartigen Anlage in der Gasanstalt Kaiserslautern und berichtet auch über die mit derselben erzielten Betriebsresultate. Auf Grund derselben dürfte der Dr. Bueb'sche Wäscher zu allgemeiner Einführung zu empfehlen sein. — g.

E. Schilling. Fortschritte in der Gasglühbeleuchtung. (Journ. Gasbel. u. Wasserversorg. 46, 7.)

Verf. hat sich durch Versuche überzeugt, daß der unter dem Namen „Degea“ neuerdings auf den Markt gebrachte Glühkörper in bezug auf die Be-

ständigkeit der Leuchtkraft als ein großer Fortschritt zu betrachten ist. Ein weiterer noch nicht genügend gewürdigter Fortschritt liege in der Anwendung der Regulierdüsen. In denselben besitzen wir ein Mittel, welches nicht nur von Anfang an das willkürliche Anbohren der Düsenlöcher durch die Installateure durch eine einfache und exakte Einregulierung ersetzt, sondern auch für späterhin dem Konsumenten die Möglichkeit giebt, falls sich der Glühkörper nach längerem Brennen deformiert, jederzeit das günstigste Verhältnis zwischen Leuchtkraft und Gasverbrauch herzustellen. — g.

Physiologische Chemie.

R. Chodat und A. Bach. Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle. III. Oxydationsfermente als peroxyderzeugende Körper. (Berichte 35, 3943.)

Verf. haben früher (vgl. diese Zeitschr. 1902, 1145) angenommen, daß die Fähigkeit mancher Pflanzensaft, aus Jodkaliumlösungen Jod abzuscheiden, von der Anwesenheit im Saft vorhandener Oxydasen abhängig sei. Eine derartige Oxydase haben Verf. aus dem ausgepreßten Saft von *Lactarius vellerius* in der Weise erhalten, daß derselbe mit Alkohol gefällt, der Niederschlag mit Alkohol gewaschen und im Vakuum bei 40° getrocknet wurde. Eine wäßrige Lösung dieses Präparats färbt Guajactinktur sofort blau, oxydiert eine Pyrogallollösung zu Gallopurpurin, Hydrochinon zu Chinchyon und gibt mit durch Essigsäure angesäuertem Jodkaliumstärkelösung nach einigen Minuten eine deutliche Violettfärbung, welche sich allmählich verstärkt. Diese Jodabscheidung tritt um so leichter ein, je reiner die abgeschiedene Oxydase ist, denn das nicht gereinigte Rohprodukt enthält reduzierende oder ungesättigte Verbindungen, welche Jod absorbieren. Daher wird eine von vornherein schwach blau gefärbte Jodkaliumstärkelösung bei Zusatz von Rohoxydase zunächst entfärbt und beginnt erst nach einiger Zeit wieder sich zu bläuen.

Die Oxydase ist sehr beständig und wird erst durch längeres Kochen oder durch Zusatz von Mineralsäuren (besonders Flußsäure) und Sublimat zerstört, nicht aber durch Gärung oder Fäulnis des ursprünglichen Saftes.

Die schwach oxydierende Wirkung der Oxydase wird durch Zusatz von Peroxydase erheblich verstärkt. Diese Tatsache ist am leichtesten bei der Guajacreaktion zu erkennen, welche mit stark verdünnter Oxydaselösung erst nach längerem Stehen, dagegen sofort eintritt, wenn man der Mischung einige Tropfen Peroxydaselösung (aus Kürbisfrüchten) oder direkt etwas Kürbissaft zusetzt. Diese Aktivierung der Oxydase durch Peroxydase findet ihr Analogon im Verhalten des Hydroperoxyds, welches Guajactinktur für sich nicht, dagegen sofort auf Zusatz von Peroxydase bläbt. Ebenso scheidet ein Gemenge von Jodkaliumlösung und Hydroperoxyd auf Zusatz von Peroxydase sofort Jod ab, während Jodkaliumlösung von Hydroperoxyd- bez. der Peroxydase allein nicht oxydiert wird.

K7.

A. Bach und R. Chodat. Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle. IV. Über Peroxydase. (Berichte 36, 600.)

Peroxydasen aus Pflanzenteilen wurden bisher in der Weise dargestellt, daß man die meist Gemenge von Oxydasen und Peroxydasen enthaltenden Säfte auf ca. 70° erhitzt, eine Temperatur, bei welcher die Oxydasen zerstört, die Peroxydasen dagegen nur mehr oder weniger abgeschwächt werden, oder daß man mit Alkohol fraktioniert fällt, in welchem die Oxydasen löslicher sind als die Peroxydasen, oder endlich die Pflanzensafte mit Fluornatrium oder Kieselfluornatrium versetzt, welches die Oxydasen tötet, die Peroxydasen aber wenig beeinträchtigt.

Einfacher ist es natürlich, von Pflanzenteilen auszugehen, welche von vornherein keine Oxydasen enthalten. Solche haben Verf. in den Kürbisfrüchten und den Meerrettigwurzeln gefunden. Die Kürbisfrüchte eignen sich zur Darstellung der Peroxydasen, ihres großen Wassergehaltes wegen, weniger gut, bessere Erfolge wurden mit Meerrettigwurzeln erzielt. Letztere wurden fein zerkleinert, einige Stunden sich selbst überlassen und dann 4—5 Tage lang mit 80-proz. Alkohol digeriert. Der Rückstand wird wiederholt mit 80-proz. Alkohol gewaschen, abgepreßt und mit 40-proz. Alkohol extrahiert. Dieser Extrakt, der die Peroxydasen enthält, wird im Vakuum bei 30° konzentriert, filtriert und mit absolutem Alkohol gefällt. Den Niederschlag löst man schließlich in Wasser, fällt von Neuem mit absolutem Alkohol und entfernt schließlich die dem Präparat anhaftenden Teile des letzteren im Vakuum.

Man erhält so eine gummiartige, gelblich-weiße Masse, welche in Wasser sehr leicht löslich ist und Fehlingsche Lösung stark reduziert. Durch Dialyse erhält man ein noch stärker reduzierendes Produkt; doch kommt die reduzierende Eigenschaft nicht der Peroxydase zu und die letztere kann durch wiederholtes Lösen und Fällen mit Alkohol schließlich frei von reduzierenden Beimengungen erhalten werden. Die reinsten Peroxydasen enthielten 6 Proz. Asche, in welcher Aluminium und Mangan, aber kein Eisen enthalten ist. — Erwärmst man Peroxydaselösung mit Alkali, so entweicht erst Ammoniak, dann eine pyridinartig riechende Base. — Erhitzen der wäßrigen Lösungen zum Sieden zerstört die enzymatische Wirkung der Peroxydase; nach einigen Stunden tritt die letztere allerdings wieder hervor, wird aber durch erneutes Kochen dauernd vernichtet. Kleine Mengen Hydroperoxyd werden durch Peroxydase stark aktiviert, größere Mengen zerstören das Enzym. Die Aktivierung des Hydroperoxyds tritt bei zahlreichen Oxydationsreaktionen hervor, z. B. der Oxydation des Pyrogallos, der Gallussäure, des Anilins, des Dimethylanilins, des p-Toluidins etc. Die Oxydationswirkung der Oxydasen wird durch die Gegenwart der Peroxydase erhöht. — Bei Abwesenheit von Peroxyden übt die Peroxydase nicht die geringste oxydierende Wirkung aus.

K7.

R. Chodat und A. Bach. Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle. V. Zerlegung der so genannten Oxydasen in Oxygenasen und Peroxydasen. (Berichte 36, 606.)

Wird eine Lösung von *Lactarius*-Oxydase einer methodischen fractionierten Fällung mit Alkohol unterworfen, so gelangt man zu zwei Endfraktionen, von denen die eine schwach, die andere gar keine oxydierenden Eigenschaften hat. Die erstere ist in 40 proz. Alkohol fast unlöslich und wird durch Peroxydase stark aktiviert, die letztere ist in Alkohol löslich und aktiviert Hydroperoxyd. Es ist demnach nur die letztere als eine Peroxydase zu betrachten, die alkohol-unlösliche Fraction funktioniert nur als Sauerstoffüberträger; sie wird von dem Verf. als Oxygenase bezeichnet. Die letztere konnte übrigens nicht ganz frei von Peroxydase erhalten werden. Eine teilweise Trennung der beiden Substanzen kann auch durch anhaltende Extraktion des Rohproduktes mit 30—50 proz. Alkohol oder durch Dialyse gegen reines Wasser erzielt werden. Die Peroxydase geht in letzterem Fall in das Dialysat über.

Pilzoxigenasen werden von Peroxydasen, die aus denselben Pflanzen gewonnen wurden, kräftiger aktiviert als durch die Rettich- oder Kürbis-Oxydase. Dagegen wird Hydroperoxyd von der Rettich- und Kürbis-Oxydase kräftiger aktiviert als von der Pilzoxydase, sodaß zwei verschiedene Peroxydasen von entgegengesetztem Verhalten zu existieren scheinen. *Kl.*

A. Harden. Über alkoholische Gärung mit Hefepreßsaft (Buchners Zymase) bei Gegenwart von Blutserum. (Berichte 36, 715.)

Hefepreßsaft übt praktisch keine proteolytische Wirkung auf das Serum des Kaninchenbluts. Kaninchen-, Schweine- und Pferdeblutserum vermindern vielmehr die Autolyse des Hefepreßsaftes sehr stark, während Eieralbumin keine derartig schützende Wirkung ausübt. Es geht das daraus hervor, daß 5 ccm Hefepreßsaft, welche mit je 5 ccm Wasser bez. 5-proz. Eieralbuminlösung bez. Blutserum 40 Stunden lang bei 37° unter Zusatz von Toluol sich selbst überlassen blieben, in den beiden ersten Fällen eine beträchtliche, im letzten eine wesentlich geringere Zunahme des löslichen Stickstoffs zeigten. Diese Verringerung der Bildung von löslichem Stickstoff ist am stärksten bei Anwesenheit von Pferdeblutserum, welches die Proteolyse des Preßsaftes fast vollständig sistiert, etwas geringer beim Schweineblut- und am schwächsten, aber immer noch sehr kräftig beim Kaninchenblutserum.

Da nun die Beobachtung, daß Hefepreßsaft nur relativ kleine Anteile des zersetzen Zuckers vergärt, gewöhnlich auf die Einwirkung des protolytischen Enzyms des Saftes auf die Zymase zurückgeführt wird, so war zu erwarten, daß ein Zusatz von Blutserum zu der Preßsaft-zuckermischung, seiner die protolytische Tätigkeit lähmenden Eigenschaften wegen die Vergärung befördern würde. Die in dieser Richtung angestellten Versuche haben diese Voraussetzung in der Tat bestätigt, sie ergaben eine Verstärkung der alkoholischen Gärung um 60—80 Proz. *Kl.*

E. Buchner und J. Meisenheimer. Enzyme bei Spaltpilzgärungen. (Berichte 36, 634.)

Nachdem durch E. Buchners Versuche nachgewiesen worden ist, daß die Alkoholgärung des Zuckers durch ein von der Hefezelle produziertes Enzym, die Zymase veranlaßt wird, lag es nahe zu versuchen, ob auch Bakteriengärungen durch analoge Enzyme, also bis zu einem gewissen Grade unabhängig von der Lebenstätigkeit des Bakteriums hervorgerufen werden können. Die Versuche wurden mit *Bacillus Delbrücki*, einen der verschiedenen Bakterien, welche die Milchsäuregärung bewirken und mit Bieressig-Bakterien vorgenommen und die Isolierung des Enzyms nach dem Verfahren von Buchner, Albert und Rapp durch Abtöten der Organismen mittels Aceton ausgeführt.

Bacillus Delbrücki wurde in zum Versuch ausreichender Menge durch Aussaat einer Reinkultur in sterilisierter Bierwürze und Centrifugieren der Kultur erhalten. Der centrifugierte Bodensatz wurde dann in 20 Teile Aceton eingetragen und auf dem Filter mit Aceton und Äther gewaschen. Das erhaltene Dauerpräparat stellt ein gelblich-braunes Pulver dar. Zum Gärungsversuch wird es unter Zusatz von Quarzsand und etwas Wasser ca. 10 Minuten lang verrieben. Die Masse enthielt dann keine Zellen mehr, war überdies, wie durch einen besonderen Versuch festgestellt wurde, durch das Aceton vollständig abgetötet, denn eine sterile Würze, welche mit einer reichlichen Probe geimpft wurde, zeigte auch nach 5 tägigem Stehen bei 42° kein Wachstum. Bei den Gärversuchen wurden Quantitäten von 4—6 g Dauerpräparat mit 4—7,5 g Saccharose in 20—35 g Wasser unter Zusatz von Toluol einige Tage bei 27° sich selbst überlassen, anfänglich direkt, später unter Zusatz von Calciumkarbonat, da sich herangestellt hatte, daß das Enzym wie die Bazillen selbst gegen Säure empfindlich ist. Es trat in der Tat Milchsäurebildung ein, was durch Darstellung und Analyse des Zinksalzes und die Uffelmannsche Reaktion erwiesen wurde. Bei einem unter Zusatz von Calciumkarbonat durchgeführten Versuche betrug die Menge der Säure (aus 7,5 g Saccharose) 1,1 g.

In analoger Weise mit durch Aceton abgetöteten Bieressig-Bakterien durchgeführte Versuche gaben, ebenfalls unter Zusatz von Calciumkarbonat beim Durchleiten von durch Watte filtrierter Luft Essigsäurebildung. Aus 120 ccm 4-proz. Alkohol wurden 0,4 g Essigsäure erhalten. *Kl.*

J. Stoklasa und F. Czerny. Isolierung des die anaerobe Atmung der Zelle der höher organisierten Pflanzen und Tiere bewirkenden Enzyms. (Berichte 36, 622.)

Bei der anaeroben Gärung (von Zuckerrübenwurzeln, Kartoffeln und Erbsensamen) kommt die verschwindende Saccharosemenge der produzierten Menge an Kohlendioxid und Alkohol gleich; die anaerobe Atmung stellt demnach eine alkoholische Gärung dar. Es war anzunehmen, daß diese Alkoholgärung in derselben Weise durch ein von der Zelle produziertes Enzym veranlaßt wird, wie bei der Hefegärung der Saccharose. Um das nachzuweisen und das oder die betreffenden Enzyme zu isolieren, verfuhren Verf. in folgender Weise: Mit destilliertem Wasser gut gereinigte und durch

Sublimatlösung sterilisierte Zuckerrübenwurzeln (Kartoffeln, Erbsensamen) wurden in Zylindern unter destilliertem Wasser der freiwilligen Vergärung überlassen. Nachdem die letztere einige Zeit angehalten hatte, wurden die Pflanzenteile zerrieben, der erhaltene Brei unter 300 Atmosphären Druck abgepreßt, und der Preßsaft durch Leinwand filtriert. Der Saft wird dann mit Alkohol und Äther versetzt, die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Niederschlag abgehebert, von neuem Äther zugegeben und nach Durchtränkung mit Äther filtriert und bei 25—30° getrocknet. Der gewonnene Niederschlag enthielt kleine Zellen; wird er mit Glykolslösung unter Zusatz von Toluol, Arsenik oder Sublimat als Antisepticum vermischt, so tritt Gärung ein, das Gärungsvermögen tritt am kräftigsten innerhalb der ersten drei Stunden des Versuchs hervor, sinkt nach 20 Stunden und ist nach 62 Stunden erloschen. Werden 10 g des Niederschlags mit 100 ccm Wasser digeriert und die Mischung durch Kieselguhr filtriert, so wird eine klare Flüssigkeit erhalten, welche, mit Glukose vermischt, augenblickliche Gärung hervorruft. Diese Gärung, welche nach Art der Darstellung des Enzyms und der Sterilisation nicht durch Lebewesen bewirkt sein kann (durch besondere Versuche wurde nachgewiesen, daß in nicht sterilisierten Lösungen zwar Bakterien auftraten, daß dieselben aber nicht im Stande sind, innerhalb der Versuchsdauer eine erhebliche Gärung hervorzurufen), tritt übrigens nicht nur in Glukose, sondern auch in Fructoselösung ein, augenblicklich und unter stürmischer Gasentwicklung, besonders

bei dem Temperatoroptimum von 30°. d-Glukose wird hierbei etwas energischer zersetzt als d-Fructose; Saccharose reagiert erst nach erfolgter Inversion durch die im Niederschlag enthaltene Invertase.

Nachdem so nachgewiesen war, daß ein gärungserregendes Enzym in Pflanzenteilen vorhanden ist, in welchen bereits eine alkoholische Gärung eingetreten ist, entstand die Frage, ob ein derartiges Enzym auch in der normal atmenden Pflanze vom Protoplasma sezerniert wird. Um das zu entscheiden, wurden frische Erbsenkeimlinge und unverletzte Zuckerrübenwurzeln direkt mit Wasser zerrieben und ausgepreßt, der Preßsaft in der oben beschriebenen Art weiter behandelt und der durch Alkoholäther abgeschiedene Niederschlag mit Glukoselösung vermischt. Es tritt auch hier augenblickliche Gärung ein. Das gärungserregende Enzym ist demnach schon in der normal atmenden Pflanzenzelle vorhanden. — Im Anschluß daran wurden Parallelversuche mit tierischen Zellen, Teilen von Herzen, Lungen, Nieren etc. von Rindern, Hunden und Gänzen angestellt und der in gleicher Weise durch Alkoholäther isolierte Niederschlag mit Glukoselösung zusammengebracht. Auch hier trat bald, zum Teil sofortige Gärung ein, sodaß nachgewiesen ist, daß auch die tierische Zelle ein gärungserregendes Ferment produziert.

Aus dem Mengenverhältnis der produzierten Kohlensäure und des Alkohols schließen Verf., daß, abgesehen von geringen Mengen von Nebenprodukten, der Reaktionsverlauf der Gleichung entspricht: $C_6H_{12}O_6 = 2CO_2 + 2C_2H_5 \cdot OH$.

Kl.

Patentbericht.

Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Darstellung von Bleisuperoxyd neben metallischem Blei durch Elektrolyse einer Bleinitratlösung. (No. 140 317. Vom 9. September 1902 ab. Dr. P. Ferchland in Halle a. S.)

Nach vorliegender Erfindung ist es möglich, in einem kontinuierlichen, in jedem Maßstabe ausführbaren Verfahren, bei einer Stromanspannung, die nahezu dem Faradayschen Gesetz entspricht, chemisch reines Bleisuperoxyd herzustellen. Als Ausgangsmaterial dient eine konzentrierte mindestens 25-proz. Bleinitratlösung. Als Anoden benutzt man starke Eisendrahtnetze, als Kathoden mit Bleirohr überzogene Eisenstäbe. Mechanisch bewegte Abstreicher aus geteertem Holz sorgen für eine kontinuierliche Entfernung der an den Kathoden sich abscheidenden Bleikristalle, die sich in dem geräumigen Unterteil des Elektrolysegefäßes ansammeln. Eine Schnecke führt — und hierin besteht das Wesen der Erfindung — kontinuierlich Bleioxyd zu, das die am positiven Pol entstehende Salpetersäure neutralisiert. Unter diesen Umständen schlägt sich das Superoxyd als festhaftender dichter Überzug nieder, dessen Stärke 5 bis 10 mm und dessen Gewicht 50 bis 100 kg auf das Quadratmeter betragen kann. Die Anoden

werden, sobald der Niederschlag die gewünschte Stärke erlangt hat, entfernt und durch andere ersetzt. Das Superoxyd wird durch Erhitzen der Anoden auf 150 bis 200° oder mechanisch zum Abspringen gebracht.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Bleisuperoxyd neben metallischem Blei durch Elektrolyse einer Lösung von Bleinitrat, dadurch gekennzeichnet, daß zum Zwecke der Bindung der auftretenden Salpetersäure die Lösung durch Zuführung von Bleioxyd (Bleihydroxyd, Bleicarbonat, basischem Bleicarbonat) dauernd neutralisiert wird.

Darstellung alkalilöslicher Kondensationsprodukte aus p-Amidophenol. (No. 139 961; Zusatz zum Patente 132 644¹) vom 14. März 1900. Dr. Chr. Rudolph in Offenbach a. M.)

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch Patent 132 644 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle des dort genannten p-Amidophenol hier Gemenge dieser Verbindung mit m- oder p-Diaminen der Benzolreihe bez. deren Acetyl derivaten bei Gegenwart von Salzsäure als Kondensationsmittel mit aromatischen Nitroverbindungen auf 135 bis 180° erhitzt werden.

¹) Zeitschr. angew. Chemie 1902, 719.