

4,5488 g Sulfitecellulose, gebleicht, gaben im Toluoltrockenschränk (100—105°) 0,3348 g Wasser ab = 7,3%. Abgelesen: 7,3 ccm = 7,3% bei 100 g Apparatfüllung.

4,9704 g Sulfitecellulose, gebleicht, ergaben im Toluoltrockenschränk 0,4006 = 8,06%. Abgelesen: 4 ccm bei 50 g Apparatfüllung.

4,4608 g Natroncellulose, gebleicht, ergaben 0,3658 g Wasser = 8,1%. Abgelesen: 4,054 ccm bei 50 g Apparatfüllung.

Ich möchte noch bemerken, daß die Verwendung von Toluol-Benzolgemischen von ca. 105°

Siedepunkt keine brauchbaren Resultate gab. Im Hinblick auf die beginnende Zersetzung der Sulfitecellulose bei 90° wäre es wünschenswert gewesen, mit niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen auszukommen. Die Entwässerung ist aber beim Siedeintervall 90—110° durchaus ungenügend. Von Toluol wurde des Preises wegen Abstand genommen. Bei 50—100 g Zellstoff verliert man ca. $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ l Petroleum, die aufgesaugt werden. Durch Aufbewahrung des Petroleumvorrates über Wasser erübrigts es sich, eine Korrektur für das vom Petroleum gelöste Wasser anzubringen.

Referate.

Anmerkung: Die Abkürzungen der häufig wiederkehrenden Firmen der chemischen Industrie werden bei den Überschriften der Patent-Referate in derselben Weise wie im Register des Jahrganges 1907 angewendet.

I. 4. Agrikultur-Chemie.

C. G. Hopkins und J. E. Readhimer. Die Verbesserung des Bodens im Hügelland von Illinois. (Bil. Univers. of Illinois 115, 1907.)

Es wäre von größter Wichtigkeit, die ausgedehnten unproduktiven Länderecken des südlichen und westlichen Teiles von Illinois der Kultur zugänglich zu machen. Der Boden ist arm an Stickstoff und Humus und stark sauer; Kalkdüngung ist mit bestem Erfolg angewendet. Bei den Anbauversuchen ergab sich, daß in einer dreijährigen Rotation, Mais, Weizen, Klee oder Kuhbohne, die Getreideerneute (im County Johnson) pro Morgen des unbearbeiteten Bodens 7,75 Doll., nach Gründüngung (untergepflügt) 9,54 Doll., nach Kalken und Gründüngung 14,71 Doll. betrug. Nn.

A. R. Whitson und C. W. Stoddart. Die Beziehungen der Bodensäure zu dem Mangel an ausnutzbaren Phosphaten. (J. Am. Chem. Soc. 29, 757 [1907]. Wisconsin.)

Es ist in verschiedenen Vegetationsversuchen gezeigt worden, daß saure Böden auf Phosphatdüngung sehr reaktionsfähig sind; doch hat man die Natur dieses Zusammenhangs noch nicht scharf charakterisiert. In vorläufiger Mitteilung geben Verff. ihre Versuchsresultate bekannt, die in dieser Richtung gefunden wurden. Von 19 Böden der im Sommer 1906 ausgeführten Feld- und Gefäßversuche waren 13 saurer Natur. Letztere bedurften alle der Phosphatdüngung; von den nicht sauren drei. Für den Mangel an ausnutzbarer Phosphorsäure kommt bei den sauren Böden ihr geringer Kalkgehalt in Betracht, der nie mehr als 0,11% CaCO_3 entsprach, während die nicht sauren Böden alle einen beträchtlich höheren Kalkgehalt aufwiesen. Nn.

A. D. Hall und C. T. Gimingham. Die Reaktion zwischen Ammoniumsalzen und den Bodenbestandteilen. (J. chem. soc. 91, 677 [1907]. Rothamsted.)

Es ist bekannt, daß nach intensiver Ammoniakdüngung leicht saure Reaktion des Bodens eintritt. Verff. haben den Einfluß der Ammoniumsalze auf die Bodenbestandteile prüfen wollen, um eine Aufklärung dieser Erscheinung zu ermitteln. Ammoniumsalzlösungen verschiedener Konzentration ($\frac{1}{1}\cdot n$. bis $\frac{1}{100}\cdot n$.) wurden 24 Stunden lang mit Kieselerde, Tonerde, Calciumcarbonat, Humus geschüttelt und dann die Zusammensetzung der Lösung bestimmt. Mit Kieselerde wurde keine Umsetzung beobachtet. Mit Tonerde war eine Reaktion erfolgt, indem Ammoniak der Lösung entzogen und durch äquimolekulare Mengen Ca, Mg und K ersetzt war. Bei verschiedener Stärke der Lösung kann die Reaktion durch die Formel:

$$\frac{(\text{NH}_4 \text{ Menge entzogen})^2}{\text{NH}_4 \text{ Menge verblieben}} = K$$

dargestellt werden, solange Ton im Überschuß war. Ist dieses nicht der Fall, so ist die Reaktion unabhängig von der Konzentration der Lösung, und es wird nur ein bestimmter Betrag an NH_4 aufgenommen. Es tritt keine saure Reaktion auf, und auch Salz als ganzes wird nicht absorbiert. Mit Calciumcarbonat geht die Reaktion nicht weit, der Verlauf läßt sich durch eine ähnliche Formel ausdrücken. Auch mit natürlichem Humus ist die Reaktion eine ähnliche, wie mit Tonerde; Kalk und andere Basen werden durch NH_4 substituiert, Absorption des ganzen Salzes und saure Reaktion sind dagegen nicht beobachtet. Die im Ackerboden festgestellte saure Reaktion ist also nicht anorganischen Ursprungs, sondern wohl auf biologische Vorgänge zurückzuführen. Nn.

H. Immendorf, H. Schmoeger, F. Mach, B. Schulze, W. Schneidewind, E. Wein, F. Strohmer, A. Hardt, M. Gerlach, v. Koppen, v. Feilitzen. Neue Düngungsversuche mit Kalkstickstoff und anderen stickstoffhaltigen Düngemitteln. (Mitt. d. L. D. G. 1907, 93.)

Bei der Wichtigkeit billiger Stickstoffnahrung für unsere Kulturgewächse ist es erklärlich, daß von allen Seiten Berichte über Düngungsversuche mit dem aus dem Luftstickstoff gewonnenen Calciumcyanamid veröffentlicht werden. Immendorf, der wohl am eingehendsten das Verhalten dieses Düngemittels studiert und seine Anwendungsart festgelegt hat, gibt folgende Direktive: Der Stick-

stoffkalk ist kein Düngemittel für saure Böden und für leichte, wenig tätige Sandböden. Feinerdige, kalkhaltige Böden vertragen Stickstoffkalk sehr gut und liefern anderen Stickstoffdüngern gleichwertige Erträge. Die Erfahrungen, die mit Stickstoffkalk gemacht wurden, sind übrigens ziemlich vollständig in den Broschüren von M. P. Neumann: „Der Stickstoffkalk“ und: „Neue Erfahrungen über die Düngung mit Stickstoffkalk“ abgehandelt. *Nn.*

Neubauer. Zur Bestimmung des Kalis in Kaliumsalzen und Mischdüngern nach der modifizierten Finkenerschen Methode. (Z. anal. Chem. 46, 311—314.)

10 g Substanz (Mischdünger) werden in einem Meßkolben von 500 ccm mit ca. 300 ccm Wasser eine halbe Stunde lang gekocht, dann mit einem Tropfen Phenolphthalein und so viel dünner Kalkmilch versetzt, bis eben deutliche Rotfärbung eintritt. Nach einigen Minuten wird so viel Oxalsäure zugesetzt, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Nach Abkühlen, Auffüllen und Mischen wird filtriert. Vom Filtrat werden 25 ccm in einer Platschale eingedampft und zur Entfernung der Ammoniumsalze bis fast zum Glühen erhitzt. Der Schaleninhalt wird mit Wasser und etwas Salzsäure auf dem Wasserbade digeriert. Nun wird filtriert, in einer Porzellanschale mit Platinchlorid eingedampft und das erhaltene Kaliumplatinchlorid mit Leuchtgas reduziert. Wenn man nach der Reduktion des Platins den Tiegel mit heißer 10%iger Salpetersäure behandelt, so wird etwa vorhandener Gips mit Sicherheit aufgelöst.

Wr.

II. 3. Anorganisch-chemische Präparate u. Großindustrie (Mineralfarben).

Franz Fischer. Über die Darstellung von Argon aus Luft mit Calciumcarbid. Nach Versuchen von E. B. Maxted und G. Illoviči. (Z. f. Elektrochem. 13, 107—108. 22./3. [5./3.] 1907. Berlin.)

Über das vorher im Vakuum bei 800° erhitzte Calciumcarbid mit Zusatz von 10% Chlorecalcium wurde getrocknete Luft bei 800° geleitet. Dabei setzt sich das Carbid mit dem Sauerstoff zu CaO und C um, während der Stickstoff als Cyanamid absorbiert wird, so daß Rohargon zurückbleibt. *M. Sack.*

Albert Bruno. Darstellung von Wasserstoff aus Eisen und Kohlensäure in der Kälte und bei gewöhnlichem Druck. (Bll. Soc. chim. Paris, 4. Serie, Bd. 1/2, 661 [5./7. 1907].)

Die Reaktion $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Fe} = \text{FeCO}_3 + \text{H}_2$ kann mit mechanischen Hilfsmitteln so beschleunigt werden, daß eine Darstellungsmethode von Wasserstoff resultiert. In eine Stahlflasche von 2,5 l Kapazität gibt man 250—300 g zerbrochene Kieselsteine und Wasser. Dann wird Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet, die Flasche wird geschlossen und 36 bis 40 Stunden lang um ihre eigene Achse in Umdrehung gesetzt; Tourenzahl 2000 pro Stunde. Eine andere Versuchsanordnung ist die folgende: 10 g Gußeisenfeilspäne, 250 g Stahl- oder Gußeisenstücke, 250 g Wasser, Kohlensäure bis zur Sättigung; das Ganze wird wieder 36—40 Stunden in Bewegung erhalten. In beiden Fällen kann man mit der Luft-

pumpe reines Wasserstoffgas, ohne Kohlensäureverunreinigung, absaugen; Druckänderung war nicht zu konstatieren. Der sich bildende Wasserstoff kann auch zur Reduktion organischer Verbindungen verwandt werden. *Kaselitz.*

Konrad W. Jurisch. Aus der Entwicklungsgeschichte der Ammoniaksoda-industrie. (Chem. Industr. 30, 146. 174 [1907].)

Der Aufsatz bespricht, z. T. an Hand beigefügter Skizzen, Einzelheiten des Systems Pollaczek und schildert die Gründe, aus denen sich die Leitung der Société Anonyme des Manufactures de Produits Chimiques du Nord seinerzeit genötigt gesehen hat, ihre nach genanntem System arbeitende Ammoniaksodafabrik in La Madeleine stillzulegen und sie durch eine nach dem System Mallet-Bouluvard arbeitende zu ersetzen. Die hauptsächlichsten Gründe waren: der unverhältnismäßig hohe Kohlenverbrauch; die enormen Kohlensäureverluste — mit einer Menge Kohlensäuregas, das nach Solvay's Verfahren in 24 Stunden in 4,68 t Soda liefert, wurden nur 2,1 t erhalten —; die häufige Verstopfung der Apparaturen durch verdichtetes Ammoniumcarbonat, dessen Ausräumung zu großen Ammoniakverlusten Anlaß gab; und schließlich ungeeignete Konstruktion der Carbonatoren, die zu Verstopfungen und den Abfluß hindernden Inkrustationen führte. Das System Mallet-Bouluvard arbeitet seit 1883 zufriedenstellend.

Herrmann.

Fr. Fichter. Über Aluminiumnitrid. (Z. anorg. Chem. 54, 322 [9./7. 1907].)

Nach einer kurzen Zusammenstellung der bisher unternommenen Versuche zur Darstellung von reinem Aluminiumnitrid teilt der Verf. mit, daß er die besten Resultate erhalten hat durch Überleiten von Stickstoff über auf 700° erhitzte entfettete und getrocknete Aluminiumbronze. Die Reaktion tritt unter Aufliechten ein. Die so erhaltene Masse wird am besten pulverisiert und noch einmal mit Stickstoff behandelt. Die Umsetzung ist dann quantitativ. Weiterhin gibt Verf. einige Eigenschaften und Reaktionen des Aluminiumnitrids an. Die Bestimmung der Bildungswärme konnte noch nicht einwandsfrei durchgeführt werden. Das Aluminiumnitrid spielt eine Rolle bei einem patentierten Verfahren (D.R.-P. 181 991 und 181 992, vgl. diese Z. 20, 1376 [1907]), nach welchem die Stickstoffbindung mit Hilfe des aluminiumcarbidreichen Reaktionsproduktes erzielt wird, welches man beim Erhitzen von Tonerde und Kohle im elektrischen Ofen erhält.

Kaselitz.

E. G. Acheson. Nichtflockiger Graphit. (Transact. Am. Chem. Soc., Toronto, 27.—29./6. 1907; advance sheet.)

Wie vom Verf. i. J. 1901 ausgeführte Versuche nachgewiesen haben, wird durch Zusatz von vegetabilischen Extrakten (Gallusgerbsäure, Strohextrakt) zu mäßig plastischen, weichen Tonen ihre Plastizität erhöht, die zur Erreichung eines gewissen Flüssigkeitsgrades erforderliche Menge Wasser vermindert und die Größe der in Suspension befindlichen Teilchen bedeutend verringert. Die Behandlung von feinzerteiltem Graphit auf derartige Weise führt zu sehr ähnlichen Ergebnissen. Durch Eingravur einer geringen Menge Gallusgerbsäure und

einigen Tropfen Ammoniak lassen sich Suspensionen von dauernder Beständigkeit herstellen. Es sind gegenwärtig umfangreiche Untersuchungen im Gange, um den Wert des von A. als „deflocculated graphite“ bezeichneten Stoffes als Schmiermittel festzustellen. Bis jetzt sind dabei sehr günstige Resultate erhalten worden. D.

O. P. Watts. Über die Einwirkung von Kohle auf Magnesia bei hohen Temperaturen. (Transact. Amer. Electrochem. Soc., Philadelphia 2—8./5. 1907.)

In einem Widerstandsofen, der mit Magnesitsteinen ausgekleidet und mit einem Kohlenresistor versehen war, zeigte sich Grubenbildung in dem Magnesit, während sich zugleich ein Körper kondensierte, der Lampenröhre zu sein schien. In einem anderen Falle wurden Magnesitrohren, eingepackt in Kohle, angewendet. Diese verschwanden vollständig und ließen in der Kohle nur die leere Form zurück. Watts glaubt, daß es sich in diesem Falle nicht um die Bildung einer chemischen Verbindung, sondern um die Entstehung eines physikalischen Gemenges von Magnesia und Kohle handelt, da es ihm gelungen ist, einen ähnlichen Körper durch Mahlen von Kohle und Magnesia in einer Kugelmühle und Mischen der beiden Stoffe herzustellen.

D.

Hugo Kühl. Zur Kenntnis der Zinnsäuren. (Pharm. Ztg. 53, 49. 15./1. 1908. Berlin.)

Verf. Untersuchungen erstrecken sich auf das Verhalten verschieden dargestellter Zinnsäuren gegenüber verdünnter Salzsäure und Kalilauge einerseits und konz. Schwefelsäure andererseits. I. Er löste Natriumstannat in heißem Wasser und versetzte die klare Lösung mit verd. Schwefelsäure zur Abscheidung der Zinnsäure. II. Dasselbe in der Kälte. In beiden Fällen wurde die ausgefällte Zinnsäure mit destilliertem Wasser digerierend gewaschen, dann an der Saugpumpe abgenutscht. Die nach I in der Wärme und nach II in der Kälte hergestellte Zinnsäure diente zu den einzelnen Versuchen. Während beispielsweise Säure Nr. I sich in der hinreichenden Menge konz. Schwefelsäure löste und schon beim Erhitzen dieser Lösung in Form einer gallertartigen Krystallmasse wieder ausschied, ließ sich die analoge Lösung von Säure Nr. II fast vollkommen ohne irgend welche Ausscheidungen abrauchen. Erst als der größte Teil der Schwefelsäure fort war, schieden sich aus der nunmehr sehr konz. Lösung Krystalle ab. Alle weiteren Unterschiede wolle man im Text nachlesen. Fr.

A. Partheil. Über Mennige und ihre Prüfung. (Ar. d. Pharmacie 245, 519—528. 23./11. 1907. Königsberg.)

Vgl. diese Z. 20, 1686 (1907).

Frederik Carlson. Neue Methode zur Darstellung von Kalkstickstoff. (Chem.-Ztg. 30, 1261 [1906].)

Verf. benutzt an Stelle des der Gesellschaft für Stickstoffdünger patentierten Zusatzes von Chlorcalcium zum Calciumcarbid bei der Kalkstickstoffherstellung Fluorecalcium. Die Stickstoffbindung geht dann ebenfalls bei weit niedrigerer Temperatur als ohne diesen Salzzusatz vor sich, das erhaltene Produkt ist aber zum Unterschied von dem der genannten Gesellschaft nicht hygroskopisch, wodurch verschiedene unliebsame Eigenschaften des letz-

teren wegfallen. Auf das Verfahren sind schon in verschiedenen Staaten Patente erteilt worden.

Hermann.

L. M. Dennis und Helen Isham. Stickstoffwasserstoffäsäre V. (J. Am. Chem. Soc. 29, 18—31 [1907].)

Verff. beschreiben zunächst Darstellung, Eigenschaften und Analyse einiger neuer Salze der Stickstoffwasserstoffäsäre: CuN_6NH_3 ; $\text{CuN}_6\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; $\text{ZnN}_6\text{2NH}_3$; $\text{ZnN}_6\text{2C}_5\text{H}_5\text{N}$; $\text{NiN}_6\text{4C}_5\text{H}_5\text{N}$; $\text{NiN}_6\text{6C}_5\text{HN}_5$; $\text{CoN}_6\text{6C}_5\text{H}_5\text{N}$. Silbertrinitrd, AgN_3 , löslich in Ammoniak, krystallisiert aus dieser Lösung ohne NH_3 . Von den Hydroxylaminsalzen gelang nur die Darstellung des Dihydroxylammoniumsalzes. Aus den Versuchen der Verff. zur Bestimmung des HN_3 durch Fällung als AgN_3 ergibt sich 1. AgN_3 ist in freier Salpetersäure löslich, auch wenn sie in sehr geringen Mengen zugegen. 2. AgN_3 ist aus neutralen oder freie Essigsäure enthaltenden Lösungen quantitativ fällbar. 3. Die Gegenwart von Phenolphthalein beeinflußt die Fällung des AgN_3 nicht.

Methylalkoholische Stickstoffwasserstoffäsäre wurde dargestellt durch Einteilen von HN_3 , dargestellt aus KN_3 und H_2SO_4 2 : 1, in Methylalkohol. Weiterhin versuchten Verff. die Reduktion der HN_3 und ihrer Salze in saurer Lösung nach der von A. s. b o t h angegebenen Abänderung der K j e l - d a l l s c h e n Methode und in alkalischer Lösung nach der Methode von B a r d o c h . Die Reduktion verläuft unter Abspaltung von $\frac{2}{3}$ des N als Gas zu Ammoniak, in saurer Lösung fast quantitativ, wenn nicht ein geringer Verlust an HN_3 als solcher zu verzeichnen wäre. Die Einwirkung von gasförmigem HCl auf wasserfreie HN_3 verläuft nach der Gleichung $3\text{HN}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{N}_2$.

Hermann.

Gewinnung von Ammoniak aus Torf.

Der amerikanische Konsul in Birmingham, A. Halstead, hat folgenden Bericht über das Wolter-eksche Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak und anderen Stoffen aus Torf nach Washington eingesandt. Der Torf wird selbsttätig in die mit Druckluft arbeitenden Beschickungsrichter eingetragen und von diesen in schneller Weise in die Öfen eingeführt, in denen er mittels eines mit Wasserdampf geladenen Luftgebläses feuchter Verbrennung unterworfen wird. Die sich entwickelnden Gase enthalten Paraffintiere, Essigsäure und Ammoniak. Die Paraffintiere werden durch den Wolter-ekschen Scheuerturm abgeschieden, der alle teerigen Stoffe zurückhält, ohne irgendwelche Kondensierung, die Ammoniakverlust zur Folge haben würde, zu verursachen. Dann wird die Essigsäure in dem Alkaliturm aufgefangen, in welchem die Gase durch eine heiße Lösung von Soda oder Kalkmilch hindurchgehen. Sodann gelangen die Gase in die Säuretürme, wo sie einem Strom heißer Schwefelsäure begegnen, die sich mit dem Ammoniak zu Ammoniumsulfat vereinigt, welches das Hauptprodukt des Verfahrens bildet. Sobald die Säure vollkommen neutralisiert ist, wird sie in die Krystallisierungsgefäß abgezogen, wo das Salz auskrystallisiert. Das Paraffintier wird aus dem Scheuerturm abgezogen, sobald eine Probe des Öles beim Abkühlen fest wird. Die leichteren Öle werden sodann durch Destillation abgeschieden. Das zurückbleibende rohe Paraffinwachs hat einen Wert

von ungefähr 19,50 Doll. für 1 t. Die aus dem Alkaliturm erhaltene Acetatlösung wird zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure destilliert, um konz. Essigsäure zu erhalten, oder der trockenen Destillation unterworfen, um Aceton zu erzeugen. Die Asche, welche Kaliumsalze, Kalk und Phosphorsäure enthält, läßt sich als billiges Düngemittel verwenden.

D.

L. Pellet und T. Corni. Über die technische Darstellung der Alkalinitrite. (Bll. soc. vandoise 43, 177 [1907].)

Verff. besprechen die verschiedenen für die Reduktion des Salpeters zu Nitrit vorgeschlagenen rein chemischen Verfahren, nach denen als Reduktionsmittel Blei, Schwefel, Pyrit, Bleiglanz, Zinkblende, schweflige Säure, Formiate, Kohlenoxyd und Alkali und Kohle, z. T. bei Gegenwart alkalischer Agenzen, verwendet werden. Sie untersuchten selbst die Verhältnisse bei der Benutzung von Schwefel. Maximalausbeute 56%, Pyrit 66,7%, Schwefeleisen 63%, Eisen 86,4%, Eisenoxyduloxid 83%, Kohle, als Holzkohle 25%, als Koks 77%. Die Versuche ergaben allgemein günstigen Einfluß der Gegenwart eines schmelzenden Alkalis und zu heftige Wirkung der leicht oxydierbaren Reduktionsmittel, wie Schwefel, Pyrit usw. Verff. glauben, vom technischen Gesichtspunkte aus die Anwendung von Koks und Eisenfeilspänen empfehlen zu können.

Herrmann.

Werner von Bolton. Das Niob, seine Darstellung und seine Eigenschaften. (Z. f. Elektrochem. 13, 145 [1907].)

Verf. gibt einen kurzen Überblick über die verschiedenen Versuche anderer Forscher, metallisches Niob, das meist mit Tantal zusammen vorkommt, darzustellen. Ihm ist es aber erst gelungen, reines Niobmetall zu erhalten. Die Darstellung schließt sich eng an die vom Tantal an. Niobpentoxyd wurde mit Paraffin plastisch gemacht und diese Masse zu Fäden von 0,5 mm Durchmesser gepreßt. Durch 4—5stündiges Glühen in Kohlepulver entsteht Niobtetroxyd, welches den Strom gut leitet und durch direktes Durchleiten von Wechselstrom im Vakuum glatt in Niobmetall und Sauerstoff zerlegt wird. Um größere Mengen zu erhalten, wurde Niobpentoxyd nach dem alumino-thermischen Verfahren von Goldschmidt reduziert. Der Regulus, der Aluminium enthielt, wurde im Flammbojen des elektrischen Vakuumofens solange geschmolzen, bis alles Aluminium verflüchtigt war. Die Analyse des resultierenden Regulus ergab die völlige Abwesenheit fremder Beimengungen (Niobsäure, Aluminium). Verf. gibt dann eine genaue Übersicht über die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Metalls, aus der hervorgeht, daß alle früheren Darstellungsmethoden kein reines Material ergeben haben.

Kaselitz.

M. Parthey. Die Entwicklung der Apparate zur Erzeugung von Ozon. (Z. f. chem. Apparatekunde 2, 16—17, 417—453. 15./8. 1907.)

Die Ozonisierung der Luft findet im Großen nur auf elektrischem Wege statt, und zwar nach dem zuerst von Werner v. Siemens angewendeten Prinzip, daß man die vorgetrocknete Luft in dünner Schicht durch die Glimmentladung bis zu 40 000 Volt gespannter Wechselströme hindurchstrecken

läßt. Diese von Siemens & Halske gebauten Apparate bestanden ursprünglich aus einem U-Rohr aus Glas, das in ein Gefäß mit Wasser tauchte, und in dessen einen Schenkel ein unten geschlossener, ebenfalls mit Wasser gefüllter Zylinder eingehängt war. Durch den ringförmigen Zwischenraum strich die durch den anderen Schenkel zugeleitete Luft hindurch und wurde oben abgeführt. Der eine Pol wurde in den inneren Zylinder eingehängt, der andere in das äußere Gefäß. Ursprünglich war der U-Rohrschenkel außen und das innere Rohr auf der Innenseite noch mit leitendem Belag versehen. Bei längerem Betrieb trat aber Erwärmung ein, die eine Kühlung erforderlich machte. Weiterhin wurde das eine Glasrohr durch Metall ersetzt, das andere als Dielektrikum durch Glimmer oder dgl. Eine vorteilhaftere Form ergab sich, indem man sechs solcher Rohre im Kreise um ein siebentes grupperte und diese Gruppe mit einem Mantel umschloß. Solche Gruppen wurden mehrere hintereinander geschaltet. Der Einfachheit halber benutzen Siemens & Halske heute als innere Elektrode hohle, beiderseits geschlossene Aluminiumzyylinder mit Stromzuleitung am oberen Ende, während das untere auf einer Glasplatte steht. Der umgebende Glaszyylinder, beiderseits offen, wird vom Wasser umspült, während die Luft den Zwischenraum durchstreicht. Solche Rohre sind in größerer Zahl in die Böden des Gehäuses eingesetzt, dessen untere Haube die Zuführung, dessen obere Haube die Abführung der Luft enthält, während im mittleren Teil das Kühlwasser zirkuliert. Der Apparat leistet bei 2—3,5 g Ozon pro Kubikmeter Luft bis zu 50 g stündlich.

In dem Apparat von Tindal findet die Entladung anstatt in Röhren in ebenen Platten statt, und zwar von Metall zu Metall ohne zwischenliegendes Dielektrikum. Abramarmier verwendet ebene Metallflächen mit zwischengestellten Glasplatten. Otto benutzt als Elektrode Aluminiumscheiben, die in Abständen auf einer horizontalen Drehachse sitzen und von einem eisernen Zylinder als zweiter Elektrode umschlossen sind, während die Luft durch den Zylinder hindurchströmt.

Die Leistungsfähigkeit der Apparate wird gesteigert durch gute Trocknung der Luft und durch häufigeren Stromwechsel. Ozonisierung von reinem Sauerstoff ist bislang nur für Laboratoriumszwecke ausgeführt. — Die Siemens-Halskeschen Apparate finden sich in der Praxis am häufigsten. Im Wasserwerk in Paderborn wird die aufsteigende, ozonhaltige Luft im Kiesturm vom Wasser aufgenommen und dieses völlig sterilisiert. Weitere Verwendungen, wie zum Bleichen, zum Entfärbeln von Öl u. a. scheiterten bislang an dem hohen Preise.

Fw.

Ottokar Hofmann. Über Schwefelsäurelaugerei.

(Metallurgie 4, 582—587. 8./9. 1907.)

Verf. beschreibt die Laugerei auf den Werken der Consolidated Kansas City Smelting and Refining Company, Argentine in Kansas. Der dort verarbeitete Kupferstein enthält 35—40% Cu und 12—14% Pb. Das Material wird nach Vorzerkleinerung in einem Steinbrecher in einer Kruppschen Kugelmühle auf einen Feinheitsgrad von 50 Maschen auf den laufenden englischen Zoll (20 cm) gebracht. Die Röstung wird auf drei Pearceöfen durchgeführt.

Hierbei geht das Kupfer in CuO und CuSO₄, das Eisen in rotes Oxyd über, welches in heißer verdünnter H₂SO₄ nur wenig löslich ist. Die Durchführung des Röstprozesses wird näher beschrieben. Der geröstete Stein wird in einer Krupp'schen Kugelmühle nochmals zerkleinert und kommt nun in die mit Rührwerken versehenen Bottiche. Für die Laugerei werden die Bottiche zu etwa 2/3 mit Wasser gefüllt. Nach Inbetriebsetzung der Rührer läßt man dann so viel H₂SO₄ zufließen, daß eine etwa 3%ige Säure entsteht. Nun erfolgt eine allmähliche Beschickung mit Röstgut, stets aber unter gleichzeitiger Zufuhr eines Stromes von H₂SO₄, um den angegebenen Gehalt an freier Säure zu erhalten. Die Erwärmung erfolgt durch Einblasen von Dampf. Der Schlamm gelangt durch Druckfässer in große Filterpressen. Das Filtrat fließt in mit Blei auskleidete Vorratsbehälter, von dort wieder mittels Druckfässer auf die Reinigungstürme. Dort bläst man in die unreine CuSO₄-Lösung Dampf und etwas Luft ein und befördert die Ausfällung des Eisens durch Einschütten von geröstetem Stein, sobald die Flüssigkeit 75—80° warm geworden ist. Die gereinigte und filtrierte Lösung geht zur Verdampfanlage. Aus den Verdampfern gelangt die konzentrierte Lösung in ein Sammelgefäß und von dort in die Krystallisierbehälter. Der Apparat wird an der Hand von Zeichnungen näher beschrieben. *Ditz.*

J. M. Bell und W. C. Taber. Doppelsulfate von Ammonium und Calcium. (Transact. Am. Chem.

Soc. Toronto, 27.—29./6. 1907; advance sheet.)

Veranlaßt durch die von d'Ans kürzlich ausgesprochene Behauptung, daß die von den Verff. für das Doppelsulfat von Kalk und Ammonium festgestellte Formel CaSO₄ + (NH₄)₂SO₄ + 2H₂O dahin zu berichtigten sei, daß sie nur 1 Mol. Wasser enthalte, haben Verff. durch neue Untersuchungen festgestellt, daß die von d'Ans zum Waschen des Doppelsulfats verwendeten Flüssigkeiten eine schnelle Zersetzung verursachen, und daß die neuen Untersuchungsergebnisse die Richtigkeit der von ihnen aufgestellten Formel bestätigen. *D.*

A. von Bartei. Über die Verschiedenheit des Selens vom Schwefel in der Beständigkeit seiner Verbindungen. (Chem.-Ztg. 31, 347 [1907].)

Verf. tritt der Ansicht entgegen, daß Schwefel und Selen einander ähnlich seien; er findet vielmehr, daß Selen dem Tellur viel näher stehe. Eine Übersicht über die Beständigkeit der einzelnen Verbindungen von S, Se, und Te erläutert dies Behauptung. Verf. findet den Grund des verschiedenen Verhaltens in der Wertigkeit: S hat das Bestreben 2- und 6-wertig aufzutreten, Se bildet, wie Te, nur 4-wertige beständige Verbindungen. *Kaselitz.*

Victor Lehner und H. B. North. Die Wirkung der Thionyl- und Sulfurylchloride auf Selen und Selendioxyd. (Trans. Am. Chem. Soc., New York. Nach Science 25, 402.)

Das Tetrachlorid des Selens läßt sich sowohl durch Einwirkung von Thionylchlorid, als von Sulfurylchlorid auf das Element darstellen, dagegen kann Selendioxyd in Dämpfen von Sulfurylchlorid unverändert sublimiert werden. *D.*

Gilbert Newton Lewis. Das Gleichgewicht beim Deaconprozeß. (J. Am. Chem. Soc. 28, 1380—1395.)

Der Prozeß verläuft nach der Reaktion:



welche aber nur bis zu einem von Konzentration und Temperatur abhängigen Gleichgewicht verläuft. Verf. stellte die Lage desselben für verschiedene Temperaturen fest indem die über konz. H₂SO₄ in verschiedenen Verhältnissen gemischten Gase über mit CuCl₂ getränktem Bimsstein geleitet wurden, der in einem Glasrohr befindlich durch geschmolzenes K-NaNO₂-Gemisch auf die nötige Temperatur erhitzt wurde. Nach Absorption der HCl und Cl₂ mit 1/5-n. KJ-Lösung wurden diese Gase titrimetrisch, der unabsoorbierbare O volumetrisch bestimmt. Hatte der Katalysator seinen stationären Zustand erreicht, so wurden übereinstimmende Resultate erhalten bei Variation der Zeit, während dessen das Gasgemisch erhitzt wurde, von 20 Minuten bis 12 Stunden, und des Verhältnisses O₂ : HCl von 1 : 10. Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten k der Gleichung

$$k = \frac{\text{P}^{\text{l}}_{\text{H}_2\text{O}} \text{Cl}_2 \text{P}^{\text{l}}_{\text{O}_2} \text{H}_2\text{O}}{\text{P}^{\text{l}}_{\text{HCl}} \text{P}^{\text{l}}_{\text{O}_2}}$$

aus den erhaltenen Resultaten ergibt für

352°	4,15	und 3,95
386°	2,94	und 3,01
419°	2,40	

Die thermodynamisch aus der Wärmeentwicklung der Reaktion berechneten Werte für k stimmen mit den experimentell gefundenen gut überein.

Herrmann.

Theodor Meyer. Das Öhlersche Verfahren zur Fabrikation von Salzsäure und Sulfat. (Chem.-Ztg. 30, 1295.)

Das vom Verf. für die Firma K. Öhler in Offenbach ausgearbeitete Verfahren hat sich dort in mehr als einjährigem Versuchsbetriebe größeren Stils in technischer wie ökonomischer Beziehung gut bewährt. Der Patentanspruch lautet: Verfahren zu Dartsellung von Natriumsulfat und konz. Chlorwasserstoffgas, darin bestehend, daß ein inniges Gemisch von feingepulvertem Natriumchlorid und Natriumbisulfat in dem für ihre chemische Umsetzung günstigen Verhältnis in geschlossenen, nur mit Gasableitungsrohr versehenen Gefäßen unter Vermeidung mechanischer Durcharbeitung auf die für die Zersetzung erforderliche Temperatur erwärmt wird.

Verf. beschreibt die Operationen des Mahlens und Mischens der Charge, des Füllens der Muffel und die Art der Erhitzung. Die Temperatur innerhalb der Muffel, auf der Oberfläche des Sulfats gemessen, soll schließlich zwischen 450—500° liegen. Die Charge schmilzt nicht, sondern sintert nur zusammen. Daher halten die Sulfatplatten bedeutend länger als beim alten Prozeß.

Zur Kondensation werden am zweckmäßigsten Cellariustonrills, im vorderen Teil mit Wasserkühlung, verwendet. Vorteile des Verfahrens sind vor allem: Brennstoffersparnis, geringer Verschleiß der Apparatur, Fortfall der mechanischen Bearbeitung während der Operation und Entwicklung des Chlorwasserstoffs in konz. Form, als 65—80%iges Gas. *Herrmann.*

F. Rinne und H. E. Bocke. Die Modifikationsänderung des Schwefeleisens. (Z. anorg. Chem. 53, 339 [1907].)

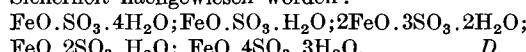
Verff. machten die Beobachtung, daß von ihnen selbst dargestelltes reines Schwefeleisen die bei käuflichem Schwefeleisen bekannte Modifikationsänderung bei 130° nicht zeigte. Dasselbe negative Verhalten zeigte Magnetkies von Bodenmais (Bayern), während Schwefeleisen (Troilit) aus dem Metcoreisen von Toluca und Iquique die Umwandlung sehr deutlich zeigte. Verff. haben nun festgestellt, daß der Eisengehalt die Ursache der Modifikationsänderung des käuflichen Schwefeleisens ist, Eisen und Eisensulfid bilden bei 138° Mischkristalle mit maximal 7% Eisengehalt. Diese Mischkristalle erfahren bei 138° ohne Temperaturintervall, also ohne Konzentrationsänderung einen Modifikationsumschlag. Mischkristalle mit weniger Eisen besitzen eine niedrigere Umwandlungstemperatur, es tritt ein Umwandlungsintervall auf, und die Modifikationsänderung zeigt mehr und mehr Verzögerungen. Schließlich bleibt sie ganz aus. Kohlenstoffgehalt wirkt ähnlich, so daß anzunehmen ist, daß die Umwandlungsfähigkeit des Troilits die Folge seines analytisch festgestellten geringen Kohlenstoffgehaltes ist.

Herrmann.

Frank B. Kenrick. Die beständigen Hydrate und sauren Salze von Eisensulfür.

(Transact. Am. Chem. Soc., Toronto, 27.—29./6. advance sheet).

Der Aufsatz enthält die Untersuchungsergebnisse des Verf. über die Zusammensetzung der bei gewöhnlichen Temperaturen beständigen Eisensulfure in Systemen, enthaltend die Glieder FeO , SO_3 und H_2O . Gemenge der letzteren in verschiedenen Verhältnissen wurden mit ein wenig Ammoniumsulfat so lange geschüttelt, bis Gleichgewicht erreicht wurde, und die flüssigen und feuchtfesten Phasen wurden sodann analysiert. Aus den auf diese Weise erhaltenen Resultaten wurde die Zusammensetzung der festen Phase berechnet, indem man die der festen Masse anhaftende Flüssigkeitsmenge von der gefundenen Ammoniummenge bestimmte. Neben dem gewöhnlichen grünen Vitriol ist die Existenz folgender chemischer Verbindungen mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen worden:



D.

Wichtige grüne Farbstoffe. (Oil. and Colour. 31, 1033. [1907].)

Verf. bespricht die grünen Farbstoffe mineralischen Ursprungs: Chrom, Kupfer und Ultramaringrün, von denen die ersten besondere Bedeutung haben und auch eingehender behandelt sind. Die grünen Chromfarbstoffe werden in den verschiedensten Nuancen dargestellt. Das Chromoxyd in reinem Zustand wird nicht als Malerfarbe gebraucht. Es hat ein Grün mit grauem Ton. Sein Preis ist ziemlich hoch, da die Herstellung — Reduktion von Bichromat — nicht glatt verläuft. Besser läßt sich die Phosphorsäureverbindung reduzieren. Als gebräuchliche Ersatzmittel existieren verschiedene Produkte: Plessys Grün, Casalis Grün u. a., Plessys Grün wird durch Reduktion einer Bichromat- und Dicalciumphosphatlösung mit Zucker dargestellt. Es scheint keine konstante Zusammensetzung zu haben, vielmehr eine veränderliche Mischung von Chromhydroxyd und Phosphat zu sein. Häufig werden Mischungen von Chromoxyd mit besser deckenden Substanzen hergestellt. So ist das „Per-

manentgrün“ eine Mischung von Chromoxyd und Zinkoxyd. Diese Farben haben dann natürlich auch nicht die Beständigkeit, die dem Chromoxyd eigen ist. So wird das Permanentgrün von Säuren angegriffen, und hohen Temperaturen gegenüber ist es nicht beständig.

Nn.

William F. Gordon. Zinkoxyd- und Zink Bleifarbenfabrikation. (Eng. Min. Journ. 83, 1033—1036. 1./6. 1907.)

Verf. beschreibt kurz den Zinkoxydprozeß und weist auf die Schwierigkeit hin, ein reines, sulfatfreies Produkt zu erhalten. Der hohe Preis von reinen Zinkerzen führte zur Verarbeitung von etwas Blei enthaltenden Erzen. Eine derartige Anlage wurde im April 1906 in Coffeyville, Kan. mit gutem Erfolg in Betrieb gesetzt. Die verarbeiteten Erze enthalten Sulfide, Carbonate und Silicate von Zn und Pb und zwar müssen die Erze mindestens 30% Metall enthalten, vorteilhaft $\frac{1}{3}$ Pb und $\frac{2}{3}$ Zn. Man erhält dann ein Produkt aus annähernd $\frac{1}{3}$ basischem Bleisulfat und $\frac{2}{3}$ Zinkoxyd. Mit dem Verfahren wird manchmal die Gewinnung von Cu, Au, Ag verbunden, welche Metalle bei der Verflüchtigung des Zinks im Rückstand verbleiben.

Ditz.

P. Beck. Über weiße Mineralfarben und die sog. Bleiweißersatzmittel. (Chem. Ind. 30, 270 bis 277 und 305—311. [1907].)

Verf. gibt eine umfangreiche Zusammenstellung aller einschlägigen Verfahren zur Erzeugung von Bleiweiß, Zinkweiß, Lithopone und anderen Bleiweißersatzmitteln. Feststehende Tatsache ist, daß die Deckkraft des Bleiweißes, welche er als das Produkt aus den beiden Faktoren „Deckmasse“ und „Haftintensität“ bezeichnet, von keinem der Ersatzmittel, die allerdings den Vorzug der Ungiftigkeit (bzw. verringerten Giftigkeit) haben, erreicht wird. Die guten Eigenschaften der Farbe erklärt Verf. aus der Bildung einer chemischen Verbindung zwischen Bleiweiß und dem zum Anmachen der Farbe verwendeten Öl. Kaselitz.

Coppalle. Über die Untersuchung der Lithopone.

(Ann. Chim. anal. 12, 62—65. 15./2. 1907.)

Zur qualitativen Prüfung wird mit Salzsäure gekocht und mit heißem Wasser verdünnt, wodurch sich Schwefelwasserstoff und Unlösliches zu erkennen geben; in der Lösung werden Baryt, Zink, Aluminium, Kalk und Magnesia nachgewiesen, die als Verfälschungsmittel vorhanden sein können. Zur quantitativen Bestimmung wird 1 g mit Salpetersäure erst kalt, dann heiß und schließlich unter Zusatz von Salzsäure behandelt; wenn der Gehalt an Unlöslichem 66—68% übersteigt, ist auf Kaolin neben Baryt zu achten. Das Gesamtzink wird in der Lösung mit Natriumcarbonat gefällt. Den Gehalt an Zinksulfid erfährt man durch Bestimmung des Gesamtschwefels als Bariumsulfat und Multiplikation mit 3,03. Zinksulfid \times 0,835 ergibt Zinkoxyd; durch Abziehen dieses Wertes vom Gesamtzinkoxyd erhält man das vorhandene Zinkoxyd. Bariumcarbonat und -sulfat werden in bekannter Weise bestimmt.

C. Mai.

Verfahren zur Umwandlung schwer krystallisierbarer anorganischer chemischer Verbindungen in krystallisierte Form. (Nr. 182 200. Kl. 12g. Vom 5./6. 1904 ab. Dr. William Einot Guertler in Göttingen.)

Patentanspruch: Verfahren zur Umwandlung schwer

krystallisierbarer anorganischer chemischer Verbindungen in krystallisierte Form, dadurch gekennzeichnet, daß diese Verbindungen oder ihre Bestandteile in geschmolzenem Alkalimetaborat (z. B. NaBO_2) gelöst und durch Abrauchen dieses Lösungsmittels zur Abscheidung gebracht werden.

Die zur Anwendung gelangenden Metaborate sind neutrale Stoffe und besitzen eine nahezu unbegrenzte Lösungsfähigkeit für alle Oxyde, Silicate, ja sogar Carbide, Boride, Silicide, Phosphide, Nitride, Fluoride und ähnliche Körper. Endlich aber sind die Alkalimetaborate leicht flüchtig; in einem offenen Platintiegel bei etwa $850\text{--}950^\circ$ im Schmelzfluß erhalten, sieden sie in kurzer Zeit ab, und zwar Lithiummetaborat in etwa 8, Natriummetaborat in etwa 4, Kaliummetaborat in etwa 1 Stunde, und lassen das Innere des Tiegels so blank und rein zurück, wie etwa abgedampftes, destilliertes Wasser.

Oettinger.

Verfahren zur Darstellung von Hydriden aus Metallsalzen mit Hilfe von Wasserstoff. (Nr. 191 595. Kl. 12i. Vom 30./10. 1906 ab. Dr. Wilhelm Borchers und Erich Beck in Aachen.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Hydriden aus Metallsalzen mit Hilfe von Wasserstoff, dadurch gekennzeichnet, daß eine das Hydrid bildende Metall enthaltende Legierung in geschmolzenem Zustande mit Wasserstoff in Berührung gebracht wird, während gleichzeitig die gleiche Menge des als Hydrid austretenden Metalles durch Elektrolyse von Metallsalzen der Legierung wieder zugeführt wird. —

Die Herstellung von Legierungen durch Elektrolyse geschmolzener Salzmischungen mit Kathoden aus einem oder mehreren der zu legierenden Metalle einerseits und die Herstellung von Hydriden durch direkte Vereinigung von Wasserstoff mit reinen oder legierten Metallen andererseits sind an sich bekannt. Bei dem vorliegenden Verfahren wird aber die kostspielige Herstellung der Metalle in reinem Zustand vermieden und mit der Überführung in das Hydrid derart in demselben Apparat vereinigt, daß die Erneuerung der Legierung in dem gleichen Maße wie ihre Zersetzung durch den Wasserstoff stattfindet.

Karsten.

Verfahren zur Herstellung von krystallisiertem Ätzkali. (Nr. 189 835. Kl. 12i. Vom 17./6. 1906 ab. Salzbergwerk Neustadt und Teilnehmer in Zscherndorf b. Bitterfeld.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von krystallisiertem Ätzkali, und zwar

1. von wasserfreiem Kalihydrat, dadurch gekennzeichnet, daß man sehr hoch konz. Kalihydratlösungen abkühlen läßt und die Krystalle von der Mutterlauge trennt, bevor die Konzentration auf 85% Ätzkali gesunken ist;

2. von einfach gewässertem Kalihydrat, dadurch gekennzeichnet, daß man konz. Kalihydratlösungen mit einem Gehalt von 59—85% KOH erkalten läßt und die Krystalle von der Mutterlauge trennt, bevor eine Konzentration von 58% abwärts bzw. 86% aufwärts überschritten ist;

3. von einem Gemisch von wasserfreiem und einfach gewässertem Kalihydrat, dadurch gekennzeichnet, daß man hoch konz. Kalihydratlösungen

mit einem Gehalt von über 85% KOH erkalten läßt und je nach dem gewünschten Gehalt die Krystallisation unterbricht, indem man die Krystalle von der Mutterlauge trennt;

4. von einem Gemisch von einfach gewässertem und zweifach gewässertem Kalihydrat, dadurch gekennzeichnet, daß man Kalihydratlösungen mit einem Gehalt von unter 75% KOH erkalten und dabei die Konzentration unter 58% Kalihydrat so weit sinken läßt, bis die abgeschiedenen Krystalle den gewünschten Gehalt erreicht haben;

5. von natronfreiem, krystallisiertem Ätzkali mit einem unter 1.—4. angegebenen Ätzkaligehalt durch geeignete Trennung der Krystalle und Ausdeckung der Mutterlauge. —

Das Verfahren liefert ein hochprozentiges, fein verteiltes Ätzkali, das nicht wie das bekannte feste Handelsätzkali zum Gebrauch erst zerkleinert werden muß. Außerdem wird die bei der Konzentration sonst eintretende Korrosion der Schmelzapparate vermieden. Das Verfahren beruht auf den eigentümlichen Krystallisierungsverhältnissen, die in der Patentschrift eingehend erläutert sind. Karsten.

Verfahren zur Herstellung von reinem Kaliumsuperoxyd oder eines an Kaliumsuperoxyd reichen Gemisches. (Nr. 189 822. Kl. 12i. Vom 4./8. 1906 ab. Dr. George François Joubert in Paris.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von reinem Kaliumsuperoxyd oder eines an Kaliumsuperoxyd reichen Gemisches, dadurch gekennzeichnet, daß entweder eine Legierung des Kaliums mit z. B. Blei, Zinn oder Natrium bei langsamer Luftzuführung mäßig erwärmt oder zunächst in einer flüssigen Mischung von Kalium und Natrium durch Behandeln mit Luft bei gewöhnlicher Temperatur das Kalium in Kaliumoxyd übergeführt und dieses dann nach Abtrennung weiter oxydiert wird.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei sehr kaliumreichen Kaliumnatriumlegierungen die ganze Legierung bei möglichst niedriger Temperatur in Superoxyd übergeführt wird, wobei zunächst das Kalium und dann das Natrium oxydiert wird, so daß eine Mischung der beiden verschiedenen Superoxyde entsteht, von welcher das Kaliumsuperoxyd im Bedarfsfalle abgesondert werden kann. —

Das übliche Verfahren, metallisches Kalium in einem Luftstrom zu erhitzen, hat den Nachteil, daß reines Kalium verwendet werden muß, welches nur in geringen Mengen und auf kostspieligem Wege gewonnen werden kann, so daß die Herstellungskosten des Kaliumsuperoxyds zu hoch werden. Unter den Bedingungen des vorliegenden Verfahrens wird das Kalium allein in das Superoxyd übergeführt, so daß ein für industrielle Zwecke genügend reines Superoxyd erhalten wird. Zur Ausführung wird ein eisernes Rohr, welches mit Glimmer verschlossene Schauöffnungen besitzt, mit einem Luftpfeil am jedem Ende versehen. Das Rohr wird von außen erwärmt; innerhalb wird ein eiserner Behälter angebracht, der z. B. eine Legierung von Blei mit 20—25% Kalium enthält. Diese Legierung kann durch Elektrolyse von Kaliumchlorid bei Anwendung einer Bleielektrode erhalten werden. Durch langsames Überleiten des trockenen und kohlensäurefreien Luftstromes bei mäßigem

Erwärmung des Rohres wird die Reaktion vorgenommen, wobei darüber zu wachen ist, daß sich die Masse während des ganzen Verlaufes des Verfahrens nicht entzündet. Nach Beendigung der Reaktion enthält der Behälter im Rohre Blei oder Bleioxyd in Stücken oder Körnern und pulveriges Kaliumsuperoxyd, das durch Sieben aus dem Gemisch abgeschieden wird. *W.*

Verfahren zur Herstellung hochprozentiger bzw. technisch reiner Pottasche aus Schlempe Kohle.

(Nr. 191 105. Kl. 12*l*. Vom 4./12. 1906 ab.)

E m i l B a u e r i n R a a b [Györ, [Ungarn.]

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung hochprozentiger bzw. technisch reiner Pottasche aus Schlempe Kohle, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Auslaugung der Schlempe Kohle erhaltene Lauge, nachdem sie in bekannter Weise vom größten Teile der verunreinigenden Salze befreit wurde, auf eine Dichte von etwa 56—62° Bé. eindampft, wobei in der Wärme oberhalb 90° die überwiegende Menge des noch vorhandenen Natriumcarbonats in Form eines Kaliumnatriumcarbonats zur Ausscheidung gelangt, und hierauf aus der von dem ausgeschiedenen Doppelsalz getrennten Restlauge durch Abkühlen derselben bis höchstens 50° das gewünschte technisch reine Kaliumcarbonat zur Abscheidung bringt. —

Bei den bisher üblichen Verfahren der fraktionierten Krystallisation war es nicht möglich, ein Produkt zu erhalten, das mehr als 95% Kaliumcarbonat enthält. Nach vorliegendem Verfahren dagegen wird ein wasserhaltiges Kaliumcarbonat ausgeschieden, welches auf wasserfreies Salz berechnet bis über 99% an Kaliumcarbonat enthält, während die verunreinigenden Salze in der Mutterlauge verbleiben.

Karsten.

Krystallisiervorrichtung, insbesondere zur Herstellung von Krystalsoda und Glaubersalz. (Nr.

184 228. Kl. 12*l*. Vom 15./8. 1905 ab.)

G e o r g S c h i c h t i n W i e n. Zusatz zum Patente 182 299 vom 21./5. 1905.; siehe diese Z. **20**, 1375 [1907].)

Patentanspruch: Ausführungsform der Krystallisiervorrichtung, insbesondere zur Herstellung von Krystalsoda und Glaubersalz gemäß Patent 182 299, dadurch gekennzeichnet, daß die Kühlzellen mit seitlichen, auf dem Behälterrand aufliegenden Armen versehen sind, die gleichzeitig als Rinnen für den Zu- und Abfluß der Kühlflüssigkeit ausgestaltet sind. —

Die Vorrichtung macht die im Hauptpatent angeordneten besonderen Rohrleitungen, für den Zu- und Abfluß der Kühlflüssigkeit unnötig. *Sch.*

Austragevorrichtung für Soleverdampfapparate. (Nr.

186 936. Kl. 12*l*. Vom 8./5. 1906 ab.)

G eorge B i n g h a m W i l l e o x i n S a g i n a w [V. St. A.]. Priorität [Vereinigte Staaten von Amerika] vom 8./5. 1905.)

Die Vorrichtung vermeidet die den bekannten Apparaten anhaftenden Nachteile, indem nicht nur die antreibenden Glieder unmittelbarer als bisher und in derselben wagerechten Ebene wie die Austragevorrichtung zur Einwirkung auf letztere gebracht werden, sondern auch der antreibende Motor so außerhalb des Apparates gelagert wird, daß er nicht in einer Dampfwolke liegt und somit leicht zugänglich und Beschädigungen nicht ausgesetzt

ist. Der Kreuzkopf, seine Führung und alle Balken fallen weg, so daß der Apparat von oben vollkommen frei liegt, wobei ein Kraftverlust durch indirekte Kraftübertragung vermieden wird. *Sch.*

Verfahren zur Darstellung von Alkalibicarbonaten durch Behandlung der entsprechenden wasserfreien Monocarbonate mit Kohlendioxyd und einer diesem äquimolekularen Menge Wasserdampf enthaltenden Gasen. (Nr. 184 728. Kl. 12*l*. Vom 15./2. 1905 ab.) **D r. J o h. B e h r e n s i n B r e m e n .)**

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Alkalibicarbonaten durch Behandlung der entsprechenden wasserfreien Monocarbonate mit Kohlendioxyd und einer diesen äquimolekularen Menge Wasserdampf enthaltenden Gasen, dadurch gekennzeichnet, daß diese Behandlung bei einem der Zersetzung des Bicarbonats entsprechenden erhöhten Druck vorgenommen wird.

2. Das Verfahren gemäß Anspruch 1 unter Benutzung der Auspuffgase eines Generator- bzw. Sauggasmotors.

Wiegand.

Verfahren zur Darstellung von hochprozentigem Magnesiumsuperoxyd unter Anwendung von Ammoniumsalzen. (Nr. 179 781. Kl. 12*l*. Vom 27./7. 1901 ab.) **A l f r e d K r a u s e i n Berlin.)**

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Magnesiumsuperoxyd durch Einwirkenlassen von Natriumsuperoxyd auf gelöste Magnesiumsalze, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Gewinnung eines hochprozentigen Präparates mit dem Natriumsuperoxyd zugleich ein Ammoniumsalz in die Lösung des Magnesiumsalzes einträgt. —

Nach der Erfindung soll eine Probe von 35 bis 40% Magnesiumsuperoxydgehalt erzielt werden. Die Wirkung der Ammoniumsalze ist folgende. Sie wirken magnesialösend, verhindern also, daß das ausfallende Superoxyd durch nachher gebildetes Magnesiumhydroxyd allzu stark verunreinigt wird, indem sie letzteres in Lösung halten. Sie haben ferner zum Teil auch die zersetzende Wirkung des Wassers auf das feuchte Superoxyd auf, da sie mit dem entstehenden Reaktionswasser sofort eine konz. Lösung bilden. Sie wirken schließlich durch die bei ihrer Lösung eintretende Wärmeabsorption der Reaktionswärme des Natriumsuperoxydes entgegen, verhindern also eine schädliche Erwärmung des Reaktionsgemisches.

Wiegand.

Verfahren zur Darstellung von Calciumhydrür. (Nr. 188 570. Kl. 12*l*. Vom 20./5. 1905 ab.) **E l e k t r o c h e m i s c h e W e r k e , G. m. b. H. i n B i t t e r f e l d .)**

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Calciumhydrür durch direkte Vereinigung von Wasserstoff mit Calcium, gekennzeichnet durch Einleiten von Wasserstoff in geschmolzenes Calcium. —

Das Hydrür soll im Großen mit fast theoretischer Ausbeute erhalten werden, wenn man Calcium zweckmäßig in eisernen Gefäßen einschmilzt und in das geschmolzene Metall Wasserstoff einleitet. Dieser wird dann äußerst stürmisch absorbiert, so daß beim Abstellen des Wasserstoffes sogar ein Vakuum entsteht. Man erhält die ganze Masse während der Reaktion flüssig. Ein Versuch zeigte, daß aus einem Kilogramm Calciummetall innerhalb

5 Minuten ein Hydrür von 84% CaH₂ erhalten werden konnte.
Wiegand.

Verfahren zur Darstellung von Chlorbarium aus Schwefelbarium. (Nr. 186 738. Kl. 12m. Vom 3./1. 1907 ab. Rudolf Heinz, Technisches Bureau für die chemische Industrie, C. m. b. H. in Hannover.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Chlorbarium aus Schwefelbarium und Chlormagnesium (Abfalläugen der Kaliindustrie) bei gleichzeitiger Gewinnung reiner Magnesia, gekennzeichnet durch Umsetzen des Schwefelbariums und Chlormagnesiums in wässriger Lösung im Autoklaven unter Druck und Erhitzung. —

Das Rohschwefelbarium, wie es als grau-schwarze Masse durch Reduktion von Schwerspat mit Kohle resultiert, setzt sich mit einer wässrigen Lösung von Chlormagnesium sehr leicht, teils schon in der Kälte, in Chlorbarium und Magnesia um. Die so resultierende Magnesia ist jedoch durch die das Rohschwefelbarium verunreinigenden Substanzen dunkelgrau gefärbt und wertlos. Wässrige Lösungen von Schwefelbarium setzen sich mit Chlormagnesium nicht um. Eine vollständige Umsetzung zwischen beiden Lösungen wird jedoch erreicht, wenn man sie unter Druck im Autoklaven erhitzt. Die Umsetzung ist eine vollständige und ergibt außer Chlorbarium die sämtliche Magnesia in voluminöser und reiner Form von weißer Farbe. — Das Verfahren könnte für einzelne Kaliberwerke, welche ihre Endläugen nicht oder nur in beschränktem Maße den Flußläufen zuführen dürfen, großes Interesse haben und näherer Beachtung zu empfehlen sein.

Verfahren zur Darstellung von Metallen, Metalloiden oder Legierungen derselben miteinander und mit Aluminium aus Gemengen von Aluminium mit den sauerstoffhaltigen Verbindungen derjenigen Elemente, welche nach dem Aluminiumthermitverfahren von Goldschmidt in einheitlicher regulinischer Form nicht darstellbar sind. (Nr. 179 403. Kl. 40a. Vom 21./5. 1904 ab. Karl August Kühne in Dresden.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Metallen, Metalloiden oder Legierungen derselben miteinander und mit Aluminium, aus Gemengen von Aluminium mit den sauerstoffhaltigen Verbindungen derjenigen Elemente, welche nach dem Aluminiumthermitverfahren von Goldschmidt nicht in einheitlicher regulinischer Form darstellbar sind, dadurch gekennzeichnet, daß dem Reduktionsgemisch Chlorate oder Perchlorate zugesetzt werden.

Eine zweckmäßige Mischung für die Darstellung von Bor ist 9 T. fein zerkleinertes Aluminium, 5 T. Kaliumchlorat, 3 T. Borverbindungen. Die Entzündung wird durch einen glühenden Eisenstab eingeleitet. Die Mischung fängt an zu brennen und schmilzt unter Weißglut zu einer dünnflüssigen kochenden Masse zusammen, welche nach dem Erkalten aus zwei leicht trennenden Schichten besteht. Oben findet sich geschmolzene Tonerde, unten ein Regulus von Aluminium, welcher kry-stallisiertes Bor enthält. Das Bor isoliert man durch Lösen des Aluminiums in verdünnten Säuren.
Wiegand.

Verfahren zur Darstellung von Tonerdehydrat und Alkalialuminaten. (Nr. 182 775. Kl. 12m.

Vom 25./11. 1905 ab. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron in Frankfurt a. M.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von Tonerdehydrat und Alkalialuminaten, dadurch gekennzeichnet, daß die tonerdehaltigen Ausgangsmaterialien zwecks Erzielung einer technisch vollkommenen Aufschließung mit Ätzkalilauge bei Atmosphärendruck und bei Temperaturen, welche 180—200° nicht wesentlich übersteigen, behandelt werden.

2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß zum Aufschließen die Ätzkalilauge durch Ätznatronlauge ersetzt, und eine Temperatur von 180—500° angewandt wird. —

Das Verfahren weist nach Angabe der Patentschrift alle die Vorteile, die der Aufschluß von Bauxit mit Alkalilauge unter Druck gegenüber dem bisherigen Aufschlußverfahren mit Soda bzw. Ätzalkalien im Flammofen hat, in gleicher Weise auf. Das Verfahren kann ebenfalls mit Eisen ausgeführt werden, hat aber den Vorzug, gänzlich ungefährlich zu sein. Ferner erfordert es weniger Alkali als das Aufschlußverfahren unter Druck, und infolgedessen ist eine raschere und gründlichere Ausfällung der Tonerde aus der Aluminatlauge möglich. Wiegand.

Verfahren zur gleichzeitigen Darstellung von Tonerde und Alkalithiosulfat durch Glühen von Bauxit oder ähnlichen tonerdehaltigen Materialien mit Alkalisulfat und Kohle. (Nr. 180 554. Kl. 12m. Vom 8./6. 1905 ab. Dr. Adolf Clemm in Mannheim.)

Patentanspruch: Verfahren zur gleichzeitigen Darstellung von Tonerde und Alkalithiosulfat durch Glühen von Bauxit oder ähnlichen tonerdehaltigen Materialien mit Alkalisulfat und Kohle, dadurch gekennzeichnet, daß man das Sulfat (und die Kohle) in einer mehrfachen Menge von derjenigen, wie sie theoretisch zur Bildung von Aluminat erforderlich ist, anwendet, die erhaltene Masse mit Wasser auslaugt, aus der so gewonnenen Lösung die Tonerde durch Ausfällen mittels schwefliger Säure gewinnt und das sich gleichzeitig bildende Thiosulfat aus der verbleibenden Lösung auskristallisieren läßt, wobei man auch nach dem Auslaugen der Glühmasse im Rückstand verbliebene Mengen von Alkali und Schwefel durch Oxydation des Rückstandes mit Luft, Auslaugen der Masse mit Wasser und Auskristallisieren als Thiosulfat gewinnen kann. —

Die Vorteile des Verfahrens sind, daß man durch Anwendung eines sehr großen Überschusses von Alkalisulfat und Kohle eine fast vollständige Aufschließung des Bauxits erzielt, daß in einer Glühoperation die Aufschließung des Bauxits und die Bildung von auf Thiosulfat zu verarbeitendem Alkalisulfid erfolgt, daß, anstatt mit Kohlensäure zu fällen und kohlensaures Alkali zu gewinnen, durch Einleiten von schwefliger Säure in einer Operation gleichzeitig Tonerde gefällt und Thiosulfat in Lösung gebildet wird, und daß schließlich das in den Auslaugerrückständen in Wasser unlöslich gebliebene sonst in Verlust geratende Alkali in wertvoller löslicher Form als Thiosulfat gewonnen werden kann.
Wiegand.

Verarbeitung von Bauxit und Alkalisulfat auf Tonerde und Alkalisulfide. (Nr. 185 030. Kl. 12m.
Vom 2./3. 1906 ab. Dr. Adolf Clemm in Mannheim. Zusatz zum Patente 180 554 vom 8./6. 1905; s. vorstehendes Referat.)

Patentanspruch: Das Verfahren nach Patent 180 554 dahin abgeändert, daß man behufs Ausfällens der Tonerde aus der Glühmasselauge die schweflige Säure durch Schwefelwasserstoff ersetzt.

Der nach Verfahren des Hauptpatentes benutzte Schwefelwasserstoff soll nach vorliegendem Verfahren durch schweflige Säure mit Vorteil ersetzt werden. *Wiegand.*

Verfahren zur Herstellung von Aluminiumnatriumchlorid und Eisenchlorid unter gleichzeitiger Gewinnung eines citronensäurelöslichen Phosphatdüngers. (Nr. 192 591. Kl. 16. Vom 17./11. 1906 ab. Heinrich Schröder in Neindorf b. Hedwigsburg.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Aluminiumnatriumchlorid und Eisenchlorid unter gleichzeitiger Gewinnung eines citronensäurelöslichen Phosphatdüngers, dadurch gekennzeichnet, daß man Tonerdeisenphosphate im Gemisch mit den Chloriden von Magnesium und Calcium als solchen, in Gestalt ihrer Verbindungen mit Alkalichloriden (wie Rohcarnallit, künstlicher Carnallit), oder in Gestalt von Abfallsalzen der Salzindustrie glüht, die zunächst abgehenden Aluminiumchloriddämpfe in Chlornatriumlösung leitet, die dann entwickelten Eisenchloriddämpfe getrennt auffängt und den phosphathaltigen Rückstand auf Phosphatdünger verarbeitet. —

Das Verfahren ermöglicht die Aufschließung der Phosphate, die nach den Angaben des engl. Patentes 512/1865 nicht gelingt, da die dort vorgeschlagenen Alkalichloride, anstatt gespalten zu werden, unzersetzt sublimieren. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung kalkfreien Calciumcarbids. (Nr. 185 324. Kl. 12i. Vom 1./5. 1906 ab. Herman Lewis Hartenstein in Constantine [Mich., V. St. A.].)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung kalkfreien Calciumcarbids durch nochmaliges Erhitzen der im Carbidofen erhaltenen Schmelze mit Kohle, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Schmelze in feinpulverige Kohle enthaltende, erhitzte Formen einlaufen läßt. —

Der zwecks Erreichung des Schmelzens in dem Schmelzgut vorhandene große Kalküberschuß wird durch das Verfahren in einfacher Weise in Carbid übergeführt, während man bisher eine wiederholte Schmelzung unter nochmaligem Kohlezusatz vornehmen mußte. *Karsten.*

Verfahren zur Herstellung von Körpern aus Silicium- oder Borcarbid. (Nr. 183 133. Kl. 80b. Vom 24./9. 1905 ab. Friedrich Bölling in Frankfurt a. M. Zusatz zum Patente 173 066 vom 24./4. 1904 s. diese Z. 20, 933 (1907.).

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Körpern aus Silicium- oder Borcarbid nach Patent 173 066, dadurch gekennzeichnet, daß die aus Kohle geformten Gegenstände, in ein Gemisch von Kohle mit Sand oder Borsäure eingebettet, dem Glühprozeß unterworfen werden. —

Nach dem Hauptpatent werden die Kohlen-

gegenstände in fein gepulvertes Silicium- oder Borcarbid eingebettet und geglüht, bis der aus den Carbiden erzeugte Bor- oder Siliciumdampf in die Kohlekörper eingedrungen ist. Das vorliegende Verfahren soll statt des teuren Silicium- oder Borcarbids die Stoffe verwenden, aus denen diese Carbide erzeugt werden. *Wiegand.*

Desgleichen. Zusatz zum Patente 173 066 vom 24./4. 1904; s. dieso Z. 20, 933 (1907.).

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Körpern aus Silicium- oder Borcarbid nach Patent 173 066, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlekörper einem Glühprozeß unterworfen werden, während sie sich in Hohlräumen befinden, welche in einer silicium- oder borreichen Masse ausgespart oder in bereits silicierten bzw. borierten Körpern gebildet sind. —

Nach dem Verfahren des Hauptpatentes bedecken sich die Kohlekörper leicht mit einer Kruste von Carborundumkrystallen, die man wieder abkratzen muß. Nach dem vorliegenden Verfahren treten die Bor- bzw. Siliciumdämpfe nicht so reichlich auf, so daß die Kohlekörper nach ihrer Umwandlung keine Kruste besitzen; ihre Oberfläche wird nicht verändert, so daß auch die vorher auf den Kohlekörpern angebrachten Zahlen, Fabrikmarken usw. deutlich sichtbar bleiben. *Wiegand.*

Verfahren zur Herstellung von wasserhaltigen Aluminatsilikaten oder künstlichen Zeolithen. (Nr. 186 630. Kl. 12i. Vom 24./2. 1906 ab. J. D. Riedel, A.-G. in Berlin.)

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von wasserhaltigen Aluminatsilikaten oder künstlichen Zeolithen in krystallartiger Form, dadurch gekennzeichnet, daß man beim Schmelzen von Tonerde-mineralien oder Tonerdesilikaten oder Aluminaten mit Alkalisilikat oder mit Alkali oder Alkalcarbonat unter Zusatz von Quarz oder quarzreichen Gesteinen die Mengenverhältnisse so reguliert, daß in dem Schmelzprodukt freies Alkali oder Alkalcarbonat nicht enthalten ist und die Schmelzen mit Wasser auszieht. —

Die nach dem Verfahren erhaltenen Zeolithe sind infolge ihrer krystallartigen Beschaffenheit sehr leicht durchlässig, zeigen keine Neigung, kolloide Lösungen zu bilden und sind deswegen von großem technischen Wert. Sie tauschen ihre Basen sehr leicht aus und können durch Waschen mit Salzlösungen in beliebige andere Zeolithe verwandelt werden. *Wiegand.*

Desgleichen. (Nr. 192 156. K. 12i. Vom 4./7. 1906 ab. Zusatz zum Patente 186 630 vom 24./2. 1906; siehe vorstehendes Referat).

Patentanspruch: Abänderung des Verfahrens zur Herstellung von wasserhaltigen Aluminatsilikaten oder künstlichen Zeolithen in krystallartiger Form, gemäß Patent 186 630, dadurch gekennzeichnet, daß man hierbei an Stelle von Quarz oder quarzreichen Gesteinen andere anorganische Säuren oder deren Salze verwendet. —

Es werden Tonerdemineralien mit kaustischen, kieselsäuren oder kohlensäuren Alkalien unter Zusatz der betreffenden Säuren oder von deren Salzen in solchen Mengen verschmolzen, daß freies Alkali oder Alkalikarbonat in dem Produkt nicht vorhanden ist. Als Säuren kommen z. B. Borsäure, Phos-

phorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder deren Salze, insbesondere die Borsäure, in Betracht.

Karsten.

Verfahren zur Herstellung von Stickstoffdioxyd. (Nr. 193 696. Kl. 12i. Vom 11./4. 1907 ab. Paul Winaud in Köln.)

Patentanspruch: 1. Verfahren zur Herstellung von Stickstoffdioxyd, dadurch gekennzeichnet, daß man auf eine Mischung eines Nitrates mit einer starken Säure (z. B. rauchende Schwefelsäure) eine Mischung von Stickstoffdioxyd und Stickoxyd, welche in bekannter Weise durch Einwirkung einer Säure auf ein Nitrit bereitet wird, einwirken läßt.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die starke Säure auf ein Gemisch von Nitrat und Nitrit einwirken läßt.

3. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst eine geschmolzene Mischung von Nitrat und Nitrit hergestellt und diese dann mit der Säure zusammengebracht wird.

4. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das geschmolzene Gemisch, zwecks Vermeidung einer Entmischung, z. B. durch Eingießen in eine kältere Flüssigkeit, rasch abgekühlt wird.

5. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Bindung des Anhydrids in der rauchenden Schwefelsäure einen Teil des bei einem früheren Arbeitsgange entstandenen Rückstandes mit der Säure vermischt. —

Das Verfahren erleichtert die Herstellung eines möglichst von anderen Gasen freien Stickstoffdioxyds, was für die Verflüssigung wertvoll ist. Die angewendete Säure muß möglichst konz. sein und wasserentziehend wirken, damit sich kein Wasser oder Salpetersäure oder Stickoxyd bildet. Kn.

Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure oder Stickstoffoxyd aus atmosphärischer Luft. (Nr. 193 402. Kl. 12i. Vom 14./3. 1907 ab. Salpetersäureindustrie - Gesellschaft G. m. b. H. in Gelsenkirchen i. W. Priorität vom 3./4. 1906 auf Grund der Anmeldung in Österreich.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure oder Stickstoffoxyd aus atmosphärischer Luft, bei welchem Luft oder mit Sauerstoff angereicherte Luft auf eine über 1200° liegende Temperatur erhitzt und unmittelbar hinter der Stelle höchster Erhitzung schnell abgekühlt wird, dadurch gekennzeichnet, daß als Abschreckungsmittel das aus dem Verfahren sich ergebende, bereits abgekühlte Reaktionsgemisch angewendet wird, wodurch eine Vergroßerung des weiter zu verarbeitenden Gasvolumens und die damit verbundene weitere Verdünnung der Reaktionsgase vermieden wird. —

Durch das Verfahren wird eine Verdünnung der Reaktionsgase wie bei der Abkühlung mit Luft und die damit verbundenen Verluste und großen Dimensionen der Apparate vermieden. Außerdem kann man die Abkühlung besser regeln. Kn.

II 14. Gärungsgewerbe.

Jahresbericht des Vereins Österreichische Versuchsstation und Akademie für Brau- und Malzindustrie in Wien. 1906

Als von allgemeinem Interesse sind aus dem vorliegenden Jahresbericht die Sonderberichte der einzelnen Abteilungen der Akademie für Brauindustrie zu erwähnen, so der Bericht der analytischen Abteilung über Untersuchung von Wässern, Gerste und Malz, Bier, Brennmaterialien u. dgl., über Kontrolle von Instrumenten, weiter der Bericht der biologischen Abteilung über die Befunde der biologischen Untersuchung von Brauereirohstoffen, Zwischenerzeugnissen und Endprodukten. In einem Bericht der Abteilung für Betriebskontrolle und technisches Versuchswesen bespricht der Leiter der Versuchsstation, Prof. Dr. Prior, die Stellungsnahme der Versuchsstation und der österreichischen Brauindustrie zu neueren Verfahren und Erfahrungen im Braugewerbe. Mohr.

G. C. Jones. Das Verhältnis des Chemikers zur Brau- und Malzindustrie. (J. Soc. Chem. Ind. 26, 298—304. 15./4. 1907.)

Daß die Fähigkeiten der Chemiker nicht auch, wie für andere Industrien, in der wünschenswerten und möglichen Weise für die Brau- und Malzindustrie ausgenutzt werden, liegt nach Verf. Meinung hauptsächlich daran, daß in England technische Direktoren selten sind, resp. fehlen, die in stande sind, die Tätigkeiten und Fähigkeiten der drei technischen Hauptpersonen in der großen Brauerei: des Chemikers, des Braumeisters und des Ingenieurs zu ersprießlichem Zusammenwirken zu vereinen und anzuregen. Statt dessen hemmen gegenseitige Eifersüchte, namentlich zwischen Chemiker und Braumeister, einen gegenseitig befürchtenden Einfluß von Theorie und Praxis. Gewissermaßen als Beweis für diese Ausführungen soll die Erörterung einiger Malzfragen dienen, in denen zwischen dem Chemiker und dem Praktiker z. T. große Meinungsverschiedenheiten bestehen. So z. B. bezüglich der Frage der Verwendung forzierten Malzes, deren Herstellung im Interesse der Mälzerei liegt, während die meisten Chemiker das Hauptgewicht auf eine hohe Extraktausbeute (berechnet auf Malzgetreide) legen. Verf. ist der Meinung, daß die Nachteile, welche die Verarbeitung forzierten Malzes mit sich bringen soll, nach der Meinung der Brauer und vieler Betriebschemiker nicht erwiesen sind. Weiter wendet sich Verf. gegen die Berechnungsweise Bakers im „Diary for the Brewing Room“ für den Malzpreis auf Grund der Extraktausbeute bei der Analyse, die eine Prämie auf minder gehaltvolle Lieferungen darstelle. Eine vom Verf. vorgeschlagene modifizierte Berechnungsweise soll diese Nachteile vermeiden. Mohr.

E. Kaiser und H. Marchand. Einfluß der Mangansalze auf die alkoholische Gärung. (Compt. r. d. Acad. d. sciences 144, 574—575. 11./3. 1907. Paris.)

Wenn man in eine zuckerhaltige Nährlösung mit oder ohne Zusatz eines Mangansalzes Hefe impft, so wird die Gärung um so langsamer, je größer die Menge des zugesetzten Salzes ist. Außerdem hat die Hefe bei Gegenwart von Mangansalzen eine ausgesprochene Neigung zum Zusammenballen (Agglu-

tination). Bei Zusatz von Mangansulfat ging die Gärung viel weiter; die Menge des Alkohols wurde beträchtlich vermehrt. Das Gleiche gilt für das Glycerin und die flüchtige Säure. Manganlactat und -acetat verhielten sich wie das Sulfat. Beim Succinat und Phosphat dagegen beobachtet man bei einem stärkeren Verschwinden des Zuckers einen viel schwächeren Alkoholgehalt als im Kontrollversuch; dagegen findet eine stärkere Glycerinbildung statt. Das Mangannitrat rief bei verschiedenen Wein- und Mosthefen sehr rasche Vergärung hervor. Der Zusatz von Mangansalzen hat bei einigen Versuchen eine Mehrausbeute an Alkohol ergeben, die manchmal 3% erreichte. Das läßt hoffen, daß bei Benutzung dieser Salze in der Brennerei die Vergärung von Dickmaischen leichter verläuft, und höhere Alkoholausbeuten erzielt werden.

H. Will.

Fortsetzung. (Compt. r. d. Acad. d. sciences 144, 714—716. 2/4. 1907. Paris.)

Wenn man Wein-, Most- oder Bierhefe in gezuckerter Würzen mit einem Zusatz von Mangansalzen in mehreren Generationen züchtet, wobei die Salzmenge von 1 auf 2, 3, 4 und 6% gesteigert und gleichzeitig die Zuckermenge bis auf etwa 28—30% vermehrt wird, so behalten die an Mangansalze gewöhnten Hefen bei der Gärung ohne Salzzusatz einige ihrer neuerworbenen Eigenschaften bei. Die Gärung tritt viel schneller ein, es verschwindet eine viel größere Menge Zucker, gleichzeitig bildet sich um so mehr Alkohol, an je größere Mengen Mangan die Hefe gewöhnt war. Die flüchtige Säure wird vermindert, ebenso das Glycerin. Wein wird durch solche angewöhlte Hefen trockener. Verf. haben noch die gleichen zuckerhaltigen Nährflüssigkeiten (Malzkeimwasser mit 27,49% Zucker) mit an Mangan gewöhnten und nicht gewöhnten Hefen vergoren ohne und mit Zusatz von Mangan. Die mit Mangan behandelten Hefen behielten auch in diesem Falle ihre erworbenen Eigenschaften bei und zwar während einer gewissen Anzahl von Generationen trotz der geringen Menge von Mangan, welche die Aussaat von einer Generation zur anderen enthalten kann. Möglicherweise kann durch an Mangan gewöhnte Hefen aus zuckerreichen Traubenmosten ein Wein erhalten werden, der gegen Krankheitskeime widerstandsfähiger ist und sich infolgedessen besser hält. Vielleicht kann auch der Brauer davon Gebrauch machen, wenn er je nach der Jahreszeit und dem zu erzeugenden Bier seine Vergärung regulieren will.

H. Will.

H. Lange. Über den physiologischen Zustand der Hefe. (Wochenschr. f. Brauerei 24, 417—421, 433—436, 445—449, 457—463, 474—476, 489 bis 491, 505—515, 521—524. 10/8. 1907. Berlin.)

Verf. berichtet über umfassende Versuche, welche unter seiner Leitung im technisch-wissenschaftlichen Laboratorium des Institutes für Gärungsgewerbe ausgeführt wurden. Er studierte die Veränderung der Enzymbildung und damit des physiologischen Zustandes der fertigen Hefe unter Ausschluß der Wachstums- und nach Möglichkeit der Ernährungseinflüsse. Die Arbeit gliedert sich in Untersuchungen: A) Über die Veränderungen des Enzymbestandes der Hefe unter dem Einfluß der Temperatur, der Luft und der Ernährung; B) Über

enzymatische Veränderungen (Gärkraft) der Hefe durch Reizstoffe; C) Über Giftwirkungen von Getreideschrot auf Hefen, Bakterien und Schimmelpilze. Verf. hebt aus den Versuchsergebnissen folgendes hervor: 1. Der physiologische Zustand der Hefe ist bedingt durch den Bestand und die Tätigkeit ihrer Enzyme. 2. Auf die Veränderungen des Enzymbestandes und der Arbeitsleistung der Enzyme sind von Einfluß: a) Temperatur, sowohl in ruhender, wie in gärenden Hefe; b) Lüftung; c) Ernährung; d) Reizwirkungen. 3. Durch die genannten Einflüsse kann die Gärleistung einer bestimmten Zellenzahl in dem gleichen Zeitraum um ein Mehrfaches erhöht werden. 4. Die Hefe wird durch die Reizwirkungen zur Zymasebildung veranlaßt. 5. Durch Schrot oder Mehl von Weizen, Roggen und Gerste wird eine starke Giftwirkung auf Hefe hervorgebracht. Gewisse Heferassen werden in kürzester Frist bis über 95% der Zellen durch den Giftstoff getötet (Mais und Hafer zeigten die Giftwirkungen nach den bisherigen Versuchen nicht). 6. Am empfindlichsten gegen diesen Giftstoff sind die untergärtigen Brauereihfen in Rohrzuckerlösungen mit destilliertem Wasser unter Zusatz von Getreideschrot. Weniger empfindlich sind die Brennereihfen. 7. Die bisherigen Untersuchungen weisen darauf hin, daß der Giftstoff unter den eiweißhaltigen Stoffen zu suchen ist.

H. Will.

Paul Arauner. Über Reinzuchtheten. (Pharm. Ztg. 52, 660—662. 7/8. 1907. Kitzingen.)

Im ersten Teile seiner Abhandlung gibt Verf. einen geschichtlichen Überblick über die Erfahrungen und Kenntnisse auf dem Gebiete der Gärung. Im zweiten Teile wendet er sich der Hefe zu und bespricht die vier Stadien: „die sproßende, gärende, ruhende und tote Hefe“ an der Hand von Abbildungen. Den gärkräftigen Zustand der Hefe erkennt man durch die Glykogenreaktion mit Jod, dieselbe Reaktion zeigt auch in der Weinkellerei an, wann der Jungwein vom Trub abzustechen ist. Tote Hefezellen erkennt man an der sofortigen Färbung durch Methylviolettt, lebende Zellen verhindern einige Zeit den Eintritt dieses Farbstoffes. Im dritten Teile beschäftigt sich Verf. mit den Feinden echter Weinhefe, die die Gäraktivität hemmen und zur „unreinen Gör“ führen. Er nennt die Apikulatus-, Schleim- und Kahmhefen und führt als weitere Schädlinge der Gärhefe im Moste eine Reihe von Schimmelpilzen an. Deshalb ist es ratsam, der echten Gärhefe die denkbar besten Wachstumsbedingungen zu geben, um Schädlinge und Krankheitserreger nicht aufkommen zu lassen. Um dieser Gefahr ein- für allcmal vorzubeugen, bedient man sich der Reinzuchtheten. In der Praxis verwendet man hierzu Mosthefen hervorragend guter Jahrgänge, z. B. Steinberg 1893, Johannisberg Schloß 1893 usw., wie auch der betreffende Weinbergsboden benutzt werden kann. Als Nährflüssigkeit dient süßer Traubenmost. Die Gewinnungsweise von Reinzuchthefe nach dem Geisenheimer Verfahren ist im Text ersichtlich. Durch das schnelle Wachstum der Reinhefe wird das Gediehen anderer Keime hintenangehalten. Es wird ferner dadurch ein besseres Bukett erzielt. In der Obst- und Beereweinpereitung ist die Verwendung von Reinzuchthefe besonders zu empfehlen. Nicht jede Reinhefe paßt für jeden Wein, so wird z. B.

Rheinmost mit Moselhefe niemals einen reinen Charakter erhalten. Bei der Umgärung von Weinen spielt die Reinhefe eine außerordentliche Rolle, hier ist ihr schnelles Wachstum von besonderem Belang. Als Hefennahrung dienen pro Hektoliter ca. 20 g Chlorammonium, die durch die Hefe vollständig aufgezehrt werden. Verf. erwartet durch die Verwendung von Reinhufen in der Weinbereitung eine völlige Umwälzung der letzteren und durch die Herstellung dieser Hefen in wissenschaftlichen Laboratorien eine neue, nicht zu unterschätzende Einnahmequelle.

Fr.

Adolf Wiebold. Über Hefeextrakte. (Ar. d. Pharmacie 245, 291—311. 8./5. [26./6.] 1907. Braunschweig.)

Verf. hat durch seine Versuche über Hefeextrakte kurz folgendes ermittelt: 1. Die Selbstverdauung der Hefe ist das beste und rascheste Mittel, um Hefeextrakt von angenehmem Geruch und Geschmack bei hoher Ausbeute darzustellen. 2. Alle in Anwendung gebrachten Zusätze zur Hefe vermindern entweder die Ausbeute oder verschlechtern das Stickstoffverhältnis oder beeinflussen schließlich die organolytischen Eigenschaften des Extraktes ungünstig. 3. Hefe ohne jeglichen Zusatz ergibt die beste Ausbeute und geeignete Zusammensetzung des Extraktes; wie es auch im Geruch und Geschmack keinem anderen Extrakte nachsteht.

Fr.

F. Stockhausen. Hefenanalyse. (Jahrb. Vers. u. Lehranst. f. Brauerei in Berlin 9, 108.)

Bei der früheren Methode, die Hefe sogleich nach der Ankunft in Würze einzumischen und davon Tröpfchenkulturen anzulegen, kam es häufig vor, daß in den Tröpfchen nach zwei Tagen nur Wachstum von Kulturhefe zu verzeichnen war. Erst nach 8—14 Tagen fanden sich wilde Hefen und Bakterien vor. Verf. verfährt daher jetzt folgendermaßen. 1. Von der zu untersuchenden Hefe werden zwei bis drei kräftige Platinösen voll in 3—4 ccm steriles Wasser eingetragen, dann Tröpfchenkulturen angelegt. In dem Wasser findet keine Vermehrung der Kulturhefe statt. Dafür gibt die Hefe eine Menge von Nährstoffen an das Wasser ab, die ein vorzüglicher Boden für die wilden Hefen und Bakterien sind. Die feinsten Verunreinigungen kommen hierbei nach zwei Tagen zum Vorschein. 2. Will man Aufschluß über die Widerstandsfähigkeit und das Verhalten der fremden Organismen bei der Gärung erhalten, so wird gleichzeitig eine Tröpfchenkultur der zu untersuchenden Hefe in Würze angelegt. Oft wird dabei die Infektion vollständig unterdrückt, und man erhält in den Tröpfchen eine Reinkultur von normaler Hefe. Dies ist namentlich der Fall, wenn die zu untersuchende Hefe gewässert wurde. Alsdann hat die Hefe stets Bakterien aus dem betreffenden Wasser aufgenommen, die sich in den Tröpfchen mit steriles Wasser überraschend schnell vermehren, technisch aber ohne jede Bedeutung sind, da sie bei beginnender Gärung meist sofort verschwinden. 3. Eine gesonderte Prüfung auf Sarcina wird nach der Methode von Bettges und Heller ausgeführt. 4. Zum Schluß gibt ein gewöhnliches Vaselineinschlußpräparat einen allgemeinen Überblick über die Beschaffenheit der Hefe (ev. unter Zuhilfenahme von etwas Natronlauge).

H. Will.

Hugo Kühl. Die alkoholische Gärung durch Hefe. (Apothekerztg. 22, 728—730. 28./8. 1907. Berlin.)

Verf. hat am Rosinenmost Gärversuche mit Hefen, einzelligen Eumyceten, angestellt. Er beobachtete, daß der Verlauf der Gärung sehr verschieden ist, bald zu Beginn kräftig, bald langsam, danach sprunghaft schnell bis zum Maximum steigend, um darauf wieder langsam zu fallen. Der Einfluß verschiedener Ingredienzen auf die alkoholische Gärung durch Hefe ist ebenfalls verschieden; 5% Alkohol hemmen die Gärung wesentlich, noch mehr 0,5% Essigsäure. — Der Verlauf eines Gärprozesses unter normalen Verhältnissen dient zur Charakterisierung der Hefe; von zwei morphologisch voneinander nicht unterscheidbaren Unterhefen vom Typus Illipsoideus vermochte die eine nach zwei Tagen eine 0,8 g CO₂ entsprechende Zuckermenge, die andere dagegen nur den vierten Teil davon zu zersetzen. Die Versuche wurden mit je 200 ccm Most bekannten Zuckergehaltes von 14,7%—17,56% angestellt. Als Gärungserreger diente Johannissberger Hefe.

Fr.

J. Lebedeff. Zur Wirkung von Oxalsäure auf Braueri- und Preßhefe. (Wochenschr. f. Brauerei 24, 182—184; 197—199. 6./4. 1907. Berlin.)

Die Untersuchungen wurden mit reinen, gewaschenen und gepreßten Hefen, zwei untergärigem und zwei obergärigem, durchgeführt. Sie bestanden sowohl in Gärkraft- als auch in Triebkraftbestimmungen mit nachfolgender mikroskopischer Kontrolle, durch welche der Prozentsatz der toten Zellen nach zweistündiger Gärung ermittelt wurde. Verf. kommt zu folgenden Schlußfolgerungen: 1. Die Oxalsäure in sehr geringen Mengen (bis 0,05%) dient für Hefe in Würzen als Erreger, in größeren Mengen schädigt sie zunächst die Zymase der Hefe und die Vermehrungsfähigkeit, bei 0,4—0,5% tötet sie alle Hefezellen nach zwei Stunden. 2. Die Oxalsäure übt in Zuckerlösung schon von 0,001% an eine schädliche Wirkung auf die Hefe aus, und bei 0,1—0,2% werden alle Hefezellen getötet. 3. Die Oxalsäure in gebundenem Zustande (oxalsaurer Kalk) ist bei 0,25% für die gärende Hefe schädlich, doch in schwächerem Grade als freie Oxalsäure. 4. Gips und Asparagin schwächen die schädliche Oxalsäurewirkung, und zwar erhöhen sie beide weit mehr die Lebensfähigkeit und die Angärungskraft als die schließliche Gärleistung der Hefe. 5. Auf die Zymase in Hefepreßsaft (nach Buehner) hat die Oxalsäure bis inkl. 0,03% keinen Einfluß; 0,04 bis 0,05% Oxalsäure vernichten die Zymase vollständig.

H. Will.

R. O. Herzog und Franz Hörrth. Über die Einwirkung einiger Dämpfe auf Preßhefe. (Z. physiol. Chem. 52, 432—434. 3./8. [22./6.] 1907. Chem. Institut der Technischen Hochschule in Karlsruhe.)

Überläßt man lebende Preßhefe einige Zeit sich selbst, oder wird sie mit konz. Salz- oder Zuckerlösungen behandelt oder auch mit festen Salzen verknetet, so tritt bekanntlich Verflüssigung ein. Dasselbe geschieht nun auch beim Behandeln mit gewissen Dämpfen. (Vgl. Buehner & Gruber, D. R.-P. 113 181, 137 643, 137 995). Verf. brachten in einem Exsiccator verteilte Preßhefe und die betreffende Flüssigkeit, deren Dampf die Hefe ausgesetzt wer-

den sollte; die nach Evakuieren erzeugte Dampfentwicklung ließ zu wohl bestimmmbaren Zeiten Verflüssigung eintreten. Die mittlere Verflüssigungszeit bei 20° betrug bei dem Dampf von Methylalkohol 1,2 Min., Aceton 3,3 Min., Äthylalkohol 6,2 Minuten, Chloroform 13,8 Min., Äther 33,8 Min., Benzol 6,8 Stunden, Schwefelkohlenstoff 7,3 Std., Toluol 17 Std., Ligroin 8 Tage, Formaldehyd —. Um die Hypothese zu stützen, daß sich außen und im Innern der Zelle der osmotische Druck ändert, durch die eindringenden Stoffe hierauf die Eiweißstoffe koaguliert werden, und das herausgepreßte Lösungsmittel aus den Zellen dringt, wurden Gase, die im Wasser gelöst, Eiweiß stark fällen, auf ihr Verhalten gegen Hefe untersucht. Man fand als mittlere Verflüssigungszeit für NH_3 1,5 Min., für $\text{Br} = 1,5$ Min., $\text{HCl} = 1$, $\text{SO}_2 = 4,8$ und für Essigsäuredampf 2,5 Min. Die Hemmung der Gärwirkung der Hefe durch die im Wasser gelösten Stoffe, ausgenommen der mischbaren, scheint in ähnlicher Reihenfolge wie die Verflüssigung zu erfolgen: die am langsamsten verflüssigenden hemmen die Gärung am wenigsten. Ferner spielt jedenfalls die Auflösung von Lipoiden der Zellmembran durch das organische Lösungsmittel eine Rolle. K. Kautzsch.

A. Frank-Kamenetzky. Über die Anwendung des Eintauchrefraktometers im Brennereibetrieb.

(Chem.-Ztg. 31, 791—793. 10./8. 1907.)

Verf. hat unter Benutzung des von ihm konstruierten Rechenschiebers (vgl. diese Z. 20, 2051 [1907]) verschiedene Bestimmungen ausgeführt. Die mitgeteilten Beleganalysen (aus 42 Brennereien) zeigen im allgemeinen befriedigende Übereinstimmung mit den nach den bisher üblichen Methoden ermittelten Werten, allerdings kommen bei fertig vergorenen Maischen Differenzen im Alkoholgehalt bis zu 0,25, bei noch in Gärung befindlichen Maischen solehe bis zu 0,3% vor, so daß eine gewisse Vorsicht bei Anwendung der Methode am Platze zu sein scheint. Die Untersuchungen des Verf. erstrecken sich bislang nur auf Kartoffelmaischen, nach dem Hochdruckverfahren hergestellt. Der Vertrieb des Rechenschiebers geschieht durch die Firma Carl Zeiß, Jena.

Mohr.

E. A. Mann und C. E. Stacey. Die Anwendung der chemischen Analyse zur Beurteilung von Branntweinen des Handels. (J. Soc. Chem. Ind. 26, 287—289. 15./4. 1907.)

Verff. haben eine große Zahl Branntweine des Handels, Whisky, Brandy, Rum, die aus Kaufläden oder Hotels entnommen waren, eingehend chemisch untersucht und versuchen, auf Grund der chemischen Befunde festzustellen, ob reine oder verfälschte, d. h. mit Spiritus anderer Herkunft verschmierte Branntweine vorliegen. Bestimmt werden Alkoholgehalt, flüchtige Säuren, Gesamtsäure, Aldehyd, Furfurol, Äther, höhere Alkohole, Farbstoffe und Extraktgehalt. Für die Beurteilung der Unverfälschtheit ist namentlich der Gehalt an flüchtiger Säure und an Aldehyden maßgebend. Ein Teil der Ergebnisse ist zum Schluß der Arbeit tabellarisch zusammengefaßt.

Mohr.

Oldrich Miskorley. Über Sarcinen, welche Bierkrankheiten verursachen. (Z. ges. Brauwesen 30, 81—85, 104—108. [5./11. 1906]. 8./2. 1907. Prag.)

Verf. hat die gegen Sarcina besonders widerstands-

fähigen böhmischen Biere von Pilsener Charakter studiert. Er benutzte hierzu drei Bediokokken: A und B wurden aus einem durch Sarcina und wilde Hefe verdorbenen Bier, F aus schwach getrübtem dunklen, angenehm riechenden Lagerbier isoliert. Nach ihrem morphologischen und physiologischen Verhalten sind die drei Mikroorganismen den von Clausen als *Pediococcus damnosus* und *perniciosus* beschriebenen sehr ähnlich. Eine Identifizierung konnte nicht durchgeführt werden. — Es ist eine bekannte Tatsache, daß die aus schlecht verzuckerten Würzen, also Stärke- resp. Dextrin-jodreaktion aufweisenden Biere der Sarcinakrankheit früher anheimfallen, als solche aus normal verzuckerten Würzen. Nach den Erfahrungen der Praxis ist jedoch anzunehmen, daß es noch andere Würzebestandteile als Stärke sind, welche das Wachstum der Bierpediokokken ev. mehr zu fördern vermögen, als das der Hefe. Verf. hat deshalb die stickstoffhaltigen Substanzen nach dieser Richtung hin studiert. Um auch deren Einfluß mit denjenigen der ungenügend verzuckerten Stärke vergleichen zu können, bereitete er sich aus demselben Malze und demselben Wasser durch verschiedene Maischen chemisch verschiedene Würze von „Amido“- und „Peptoncharakter“ mit und ohne Stärkereaktion. Die Anwesenheit von Stärkepartikelchen übte keinen merklichen Einfluß auf das Sarcinawachstum aus, dagegen die stickstoffhaltigen Substanzen. Die Acidität in den Würzen mit Peptonzusatz stieg bedeutend mehr als in denjenigen von Amidocharakter. Versuche mit glucosehaltigen Mineralsalzlösungen, in welchen der Stickstoff durch verschiedene Verbindungen vertreten war, ergaben, daß die höheren Verbindungen das Wachstum fördern. Die besten Ergebnisse wurden mit Wittes Pepton und Baeyers Somatose erzielt. In Würze mit Peptonzusatz stieg die Acidität bedeutend schneller als in normaler Würze. Dabei entstand gleichzeitig nicht nur eine stärkere, längere Zeit sich haltende Trübung als in der gewöhnlichen Würze, sondern auch ein intensiverer Geruch und Geschmack. Der Charakter einer Sarcinakrankheit ist also sehr von der chemischen Zusammensetzung der Würze abhängig. Je weniger das Bier vergoren war, desto kleiner war die von den Pediokokken erzeugte Acidität, desto schwächer das Wachstum, und desto schwächer der Geruch und der Geschmack. Die durch Autolyse der Hefe in das Bier übergegangenen Stoffe fördern zwar das Wachstum der Pediokokken, aber in keiner auffallenden Weise. Hefenucleinsäure kann nicht nur für die Pediokokken, sondern auch für andere Mikroorganismen als Stickstoffquelle betrachtet werden.

H. Will

W. Bettges. Zum Nachweis von Sarcinen. (Wochenschrift f. Brauerei 24, 149—152. 23./3. 1907.)

Die vom Verf. empfohlene Methode zum Nachweis von Sarcina hat von verschiedenen Seiten eine Nachprüfung erfahren und kann als allgemein brauchbar bezeichnet werden. Nur in zwei Fällen war anfangs ein Mißerfolg zu verzeichnen. Während in dem einen der Grund hierfür nicht ermittelt werden konnte, wurde in dem anderen ein zu hoher Alkoholgehalt der verwendeten Nährlösung festgestellt. Verf. hat nun nochmals geprüft, welche Alkoholmengen beim Sterilisieren der Nährflüssigkeit entweichen, und ist zu anderen Ergebnissen als

früher gekommen. Er sah sich deshalb veranlaßt, die Arbeitsweise genau festzulegen und eine Nachprüfung in bezug auf den für den Nachweis günstigsten Alkoholgehalt vorzunehmen. Das Gesamtergebnis faßt er in folgender Weise zusammen.
 1. Für das Vaselineinschlußpräparat empfiehlt sich die Verwendung eines Substrates mit einem Alkoholgehalt von etwa 4%. 2. Bei Anwendung der Kölbenmethode ist dagegen die Verwendung eines Substrates mit etwas höherem Alkoholgehalt angebracht, dessen Höhe 5%, gegebenenfalls bis 6% betragen kann. Dieser Nachweis setzt einen gewissen Reinheitsgrad der zu untersuchenden Hefe in bezug auf luftliebende Bakterien voraus. Bei Erfüllung dieser Bedingung ist alsdann ein Erfolg gleich sicher wie beim Einschlußpräparat, aus welchem Grunde diese Art des Nachweises in Betriebslaboratorien, in denen man in dieser Hinsicht unterrichtet sein dürfte, speziell für die Untersuchung von Hefen mit gutem Erfolg gebraucht werden kann.

H. Will.

F. Rothenbach und W. Hoffmann. Versuche zur Erhöhung der Oxydationswirkung der Essigbakterien durch Zusatz von Eisen- und Mangan-salzen. (Essig-Ind. 11, 125—127. 19./4. 1907. Berlin.)

Gestützt auf die Befunde, daß Essigbakterien eisenhaltig sind, wurde die Anregung gegeben, durch

Zusatz einer Oxydulverbindung des Eisens die Oxygenase der Alkoholoxydase in ihrer enzymatischen Wirkung zu steigern. Versuche mit *B. ascendens*, *rancens*, *aceti* und *Kützingianum* wurden in der Weise angestellt, daß die Nährlösung in einer Reihe einen Zusatz von 0,1 g Ferrosulfat, in einer zweiten von 0,1 g Manganosulfat erhielt; in einer dritten blieb die Nährflüssigkeit ohne Zusatz. Die Salze wirkten nicht verstärkend auf die Säurebildung. Bei den Versuchen mit Eisensalz blieb die Säuerung in den ersten 5—8 Tagen sehr gering, steigerte sich vom 8. Tage an rasch und erreichte zum Teil die gleichen Werte wie die manganhaltige Nährlösung. Die Bakterien müssen erst an die Kulturflüssigkeit gewöhnt werden. In wiederholten Versuchen wurde der Alkoholzusatz bis auf 7% erhöht. Außerdem wurden sie noch in der Weise erweitert, daß neben dem an Eisen akklimatisierten und dem nicht akklimatisierten Stamm von *B. ascendens* auch Impfungen von dieser frisch auf Bier gezüchteten Bakterie sowohl in eisenhaltige als auch in eisenfreie Maische gemacht wurden. Aus den Versuchen geht nicht hervor, daß Ferro- und Manganosalze die Essiggärung in jedem Falle günstig beeinflussen. Andererseits ergibt sich aus ihnen auch nicht, daß die Bedingungen, unter denen eine Erhöhung der Enzymtätigkeit der Essigpilze eintreten könnte, erschöpft sind.

H. Will.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Der Bergbau in Korea. Das koreanische Minenwesen ist durch Erlaß eines am 15./9. 1906 in Kraft getretenen kaiserlichen Ediktes nebst Ausführungsbestimmungen gesetzlich geregelt worden. Auf Grund der neuen Gesetzesbestimmungen hat die Firma E. Meier & Co. für das „Deutsche Korea syndikat“ im März 1907 die Konzession für fünf in dem Distrikte Söntschn (Nord-Pyongan-do) gelegene „Claims“ von zusammen 2 000 000 Tsubo (1 Tsubo = 36 englische Quadratfuß) Flächeninhalt erhalten. Das Goldbergwerk ist von der Bahn Söul—Widschu ungefähr 10 km entfernt. Es sind also nach der Konzessionerteilung deutsche Ingenieure zur Vornahme von Prospektionsarbeiten nach den Minenfeldern abgegangen. Die Konzession für das in Tangkogä im Distrikte Kimsong (Kangwon-do) während einiger Jahre bis 1903 betriebene Bergwerksunternehmen, das sich nicht als lohnend erwies, wurde von dem Syndikat aufgegeben. Was die in früheren Jahren erteilten Konzessionen anlangt, so nimmt die mit einem Kapitale von 5 000 000 amerikanische Dollar ausgestattete Oriental Consolidated Mines die in Unsan (Pyongan-do) mit 240 Pochhämmern arbeitet, bei weitem die erste Stelle ein. In Suan werden die im Jahre 1905 begonnenen Prospektionsarbeiten von dem Korean Syndicate, Ltd. (London) fortgesetzt. Das Goldbergwerk in Tschiksan (Tschung-tschiöng-do), das früher von einer japanischen Gesellschaft im kleinen Maßstabe bearbeitet worden war, ist kürzlich von der Korean Exploration Company of Columbia, Ohio, übernommen worden. Über die

Konzession für die Kupferläger in Rapsan (Hamkyöng-do), für die eine Reihe von Bewerbern aufgetreten sind, ist eine Entscheidung noch nicht erfolgt. Der kaiserliche Haushalt soll in letzter Zeit den Wunsch zu erkennen gegeben haben, diese Minen auf eigene Rechnung bearbeiten zu lassen. Die Kohlenminen bei Pyöngyang in der Nähe des Taidongflusses harren ebenfalls noch einer systematischen Bearbeitung. Nach Äußerungen eines japanischen Sachverständigen können die Lagerungen mit denen von Karatsu verglichen werden. Es sollen 10 000 000 t Kohlen 600 Fuß unter der Erde lagern. Erst die nächsten Jahre werden ein Urteil über die Erschließung der Bodenschätze ermöglichten. Im Jahre 1906 hat die Goldausfuhr 4 666 130 Yen, seit 1900 das ungünstigste Jahresergebnis, betragen. Es steht nach einem Berichte des Kais. Konsulats in Söul außer Frage, daß nicht unbedeutende Mengen Gold von Koreanern heimlich ausgeführt werden, dessen Wert jährlich gegen 3 000 000 Yen betragen soll.

Kurze Nachrichten über Handel und Industrie.

Vereinigte Staaten von Amerika. Kürzlich sind die folgenden Zolltarifentscheidungen gefällt worden:

Kohleenteerpräparate, von Geisenheimer & Co. in Philadelphia importiert, als „chlorhydrate of toluidine“ und „paranitroorthotoluidine“