

kratzenden Geschmack unterschieden werden muß, auf keine Weise sich beseitigen läßt.

Wir haben noch andere Mittel, um den Geschmack zu verbessern.

Dunstet man die Lauge vollständig zur Trockne ein und zerreibt den Rückstand, so läßt durch Kochen mit Alkohol (und auch durch Amylalkohol) der Bitterstoff sich ausziehen. Dies Verfahren ist im Großbetriebe nicht ausführbar, indem (ganz abgesehen von dem zu hohen Preise des Alkohols) die eingetrocknete Masse beim Übergießen mit Alkohol zusammenbackt, so daß der Alkohol bei Verarbeitung größerer Mengen nicht ins Innere eindringt.

Zur Entfernung des Bitterstoffes sind von uns außerdem die verschiedenartigsten Lösungsmittel benutzt: Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Petroläther und andere waren ganz wirkungslos. Eine Verbesserung des Geschmacks der Ablauge nach Entfernung der schwefligen Säure läßt sich durch Schütteln mit einem fetten Öle herbeiführen, aber das Verfahren ist teuer, auch wird ein Teil des Öles in eine Emulsion verwandelt, die sich nur unvollkommen von der sonstigen Flüssigkeit trennen läßt, so daß Verluste an Öl unvermeidlich sind. Billiger ist die Anwendung von Mineralöl. Die rohe Lauge wird durch Eindampfen auf ungefähr die Hälfte des Volumens konzentriert, mit  $\text{CaCO}_3$  und wenig Formalin versetzt, filtriert und so viel Vaselinöl hinzugegeben, als annähernd einem Zehntel des Raummaßes der konz. Lauge entspricht. Dann wird das Gemisch entweder stark gerührt oder geschüttelt oder Wasserdampf eingeleitet, um das Mineralöl in innige Berührung mit der übrigen Flüssigkeit zu bringen.

Läßt man dann das Ganze ruhig stehen, so sondert das Mineralöl in kurzer Zeit sich von der Lauge, und es hat erstere gewisse Geschmacksstoffe aufgenommen, die, wie ich vermutete, vorwiegend aus Zersetzungsprodukten von Harzen bestehen, und die in Ölen leichter als in der übrigen Flüssigkeit löslich sind. Der Geschmack ist durch das Schütteln mit Öl wesentlich milder geworden. Der Geschmack kommt nur dann in Frage, wenn die Ablauge wegen ihres hohen Energiegehalts als Futtermittel verwendet werden soll. Das beste Mittel zur Verbesserung des Geschmacks ist zweifellos eine Zugabe von Melasse, wodurch es leicht möglich ist, ein haltbares Melassemischfutter herzustellen, welches von den Tieren sehr begierig aufgenommen wird.

Von den sehr zahlreichen Mischungen, die ich versuchte, hat die nach folgendem Verfahren hergestellte am besten sich bewährt: 100 l Ablauge werden durch Eindunsten im Vakuum oder in offenen Gefäßen auf ungefähr die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeengt, dann mit Formalin und so viel gemahlenem Kalkstein oder hochprozentigem Mergel versetzt, daß ein Überschuß von  $\text{CaCO}_3$  vorhanden ist, dann filtriert, weiter eingedunstet, mit 20 kg Rübenmelasse und zuletzt mit 6,25 kg genügend zerkleinertem Moostorf (Torfstreu) vermengt, so daß eine in Säcken versendbare Masse entsteht, die trockner wie die als Futtermittel gebräuchliche Torfmelasse ist und nur halb soviel Torf enthält. Das Eindunsten muß so weit fortgeführt werden, daß aus den angegebenen Mengen 45 kg eines Futtermittels entstehen.

Als Versuchstiere haben wir Schafe genommen. Sie erhalten auf 1000 kg Lebendgewicht 8 kg von dem Futtermittel, enthaltend die Bestandteile von 18 l Ablauge und 3,5 kg Melasse. Auch größere Mengen werden sehr begierig verzehrt, sie haben eine gerade nicht abführende Wirkung, es wird aber der Kot ziemlich weich, welcher Umstand vielleicht zum Teil durch die Salze der Melasse mit veranlaßt sein kann. Wir halten auf Grund der bisherigen Versuche es nicht für empfehlenswert, auf 1000 kg Lebendgewicht mehr als 20 l Ablauge zu geben, jedoch wird erst dann ein endgültiges Urteil darüber gefällt werden können, wenn weitere Erfahrungen gesammelt sind. Auch über die Menge des bei der Reinigung zu gebenden Formalins lassen sich erst im Großbetriebe zuverlässige Erfahrungen sammeln. Wir haben zunächst recht große Mengen hiervon genommen, nämlich auf 100 l Ablauge 0,5 kg Formalin. Sollte man nicht mit geringeren Mengen auskommen, so wird man im Fabrikbetriebe einen wesentlichen Teil des im großen Überschuß von uns verwendeten Formalins wieder gewinnen können und dadurch die Reinigung der Ablauge billiger gestalten.

Bei der Analyse wurde eine abgewogene Menge des Futtermittels mit heißem Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit verdunstet und der Rückstand bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Die Menge des aus dem Futtermittel gewonnenen Rückstandes betrug 64,8%. Die Untersuchungen in der calorimetrischen Bombe ergaben für 1 kg des trockenen Extraktes (einschl. der beigemengten Mineralstoffe) 4043 Calorien. 1 kg des (nicht getrockneten) Futtermittels liefert in seinen in Wasser löslichen Bestandteilen demnach 2620 Calorien. Diese Zahlen sind höher als die für Torfmelasse entsprechenden. Selbstverständlich ist nicht nur der Energiewert, allgemein ausgedrückt, sondern die nutzbare Energie maßgebend, und es müssen hierüber weitere Versuche Auskunft geben.

Nach meiner Ansicht ist es erstrebenswert, die höchste Ausnutzung der Ablauge durch ihre Verwendung als Futtermittel zu suchen. Ganz abgesehen hiervon dürfte die nach meinem Verfahren in vollkommenster Weise von schwefliger Säure gereinigte Ablauge auch für manche andere technische Zwecke brauchbar sein. [A. 154.]

## Zur Kenntnis der neuen Kobalt-Nickeltrennung von Sanchez.

Von Privatdozent Dr. H. GROSSMANN-Berlin.

(Eingeg. d. 15./7. 1909.)

Die vor kurzem erschienene Arbeit von J. A. Sanchez, die Anspruch darauf macht, als eine der sichersten und exaktesten Methoden zur Trennung und Bestimmung von Kobalt und Nickel zu gelten, erwies sich bei einer Nachprüfung keineswegs als derartig brauchbar. Da das Prinzip, auf dem Sanchez<sup>1)</sup> sein neues Trennungsverfahren aufgebaut hat, aber durchaus beachtenswert, wenn auch etwas umständlich erscheint, so sei im folgen-

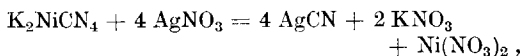
<sup>1)</sup> Bll. Soc. chim. [4] 5—6, 641 (1909) Juniheft

den ganz kurz auf diese Arbeit eingegangen, die allerdings in der vom Verf. vorgeschlagenen Form niemals Resultate à l'abri de toute critique liefern kann.

Sanchez geht aus von der primären gemeinsamen Abscheidung von Kobalt und Nickel von den übrigen Elementen der Schwefelammoniumgruppe, die er mit verdünnter Salzsäure durchführen will. Daß diese Methode aber niemals genaue Werte liefern kann, hat u. a. erst vor einigen Jahren Funk<sup>2)</sup> gezeigt.

Auf ebenso unsicheren Grundlagen aber ruht in quantitativer Hinsicht die nun folgende gleichzeitige Bestimmung von Kobalt und Nickel, die, als Sesquioxhydrat abgeschieden, beim Glühen nach den Angaben von Sanchez  $\text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{Co}_2\text{O}_3$  geben sollen. Hierzu muß bemerkt werden, daß die bei starkem Glühen beständigen, nach der angewandten Methode übrigens stets alkalihaltigen Oxyde von Nickel und Kobalt, wie in jedem Lehrbuch der analytischen Chemie zu lesen ist, die Zusammensetzung  $\text{NiO}$  und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  besitzen. Es erscheint demnach ganz ausgeschlossen, daß Sanchez auf Grundlage einer unrichtig angenommenen Zusammensetzung des Glührückstandes der Oxyde richtige Werte für Nickel oder Kobalt allein erhalten haben kann. Leider sind aber Analysenresultate selbst in der 6 Seiten langen Arbeit überhaupt nicht zu finden.

Den Glührückstand der Oxyde löst der Verf. dann in Salzsäure, dampft ein zur Befreiung von überschüssiger Säure, neutralisiert ev. noch mit  $\text{NaOH}$  und setzt dann eine abgemessene Menge 10%iger Cyankaliumlösung hinzu, welche er aus einer Bürette tropfen läßt, bis sich der anfangs ausfallende Niederschlag der Cyanide wieder gelöst hat. Zur Oxydation von Kobalto- zu Kobaltcyanid wird dann eingedampft und die Trennung des Nickels vom Kobalt mit überschüssigem Silbernitrat durchgeführt, das sich mit Kaliumkobaltcyanid zu dem entsprechenden Silbersalz umsetzt, während das viel weniger komplexe Kaliumnickelcyanid in folgender Weise reagiert:



d. h. es wird alles Nickel in lösliche Form übergeführt und so von dem unlöslichen Silberkobaltcyanid geschieden. Diese interessante Reaktion erwies sich nun bei einer Nachprüfung durchaus als zu Recht bestehend. Zur Abscheidung des überschüssigen  $\text{AgNO}_3$  benutzt der Verf. eine Lösung von  $\text{KBr}$ , und aus der silberfreien Lösung fällt er schließlich mit Brom und Natronlauge das Nickel, das nach seinen Angaben als „Sesquioxhydrat“ ausfällt und exakt jodometrisch titriert werden kann. Leider aber ist auch diese Angabe, auf der ja die Nickelbestimmung von Sanchez beruht, unzutreffend. Es ist nämlich vor allem durch die schönen Arbeiten von J. Bellucci und Clavari<sup>3)</sup> gezeigt worden, daß weder Brom und Kalilauge, noch andere Oxydationsmittel, wie man auch die Versuchsbedingungen wählt, ein bestimmtes Nickelsesquioxid oder

dessen Hydrat liefern, daß vielmehr stets sauerstoffreichere, oder -ärmere Kalilaugen entstehen, als der Formel  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  entspricht.

Es bleibt somit von der neuen Trennungsmethode des Nickels und Kobalts nur das fundamentale Prinzip der Scheidung der Silbersalze übrig. Vor den neueren Trennungsmethoden mit Hilfe der Sulfocyanide, des Dimethylglyoxims und des Dicyandiamidins, die jedenfalls viel schneller zum Ziele führen, kann es in der vorliegenden an Fehlerquellen reichen Form aber jedenfalls nicht den Vorrang beanspruchen.

## Bakelit und Resit.

### Erwiderung auf Dr. H. Lebachs Veröffentlichung über Resinit.

In dem theoretischen Teil seiner Abhandlung teilt Dr. Lebach mit, daß es ihm nicht gelungen ist, sein Material zu reinigen, und daß er eine Elementaranalyse nicht versucht hat. Es wirft sich hier sogleich die Frage auf, ob sein Resinit nicht noch freies Phenol oder freien Formaldehyd enthielt, oder ob er nicht eine Mischung verschiedener chemischer Körper ist.

Ich habe meine nach verschiedenen Methoden erhaltenen Produkte gereinigt; mehrfach gebrauchte ich absichtlich einen Überschuß von Formaldehyd oder Phenol, und in jedem Falle gelangte ich zu einem Endkörper, der ungefähr dieselbe Zusammensetzung aufwies. Sollte es daraufhin nicht gewagt sein, Resinit mit Bakelit C zu identifizieren und meine Ergebnisse mit Bakelit C nach denjenigen mit Resinit zu beurteilen?

Nach meinen eigenen Versuchen darf ich sagen, daß der nach den von Dr. L. beschriebenen Verfahren gewonnene Resinit nur eine Mischung mehrerer Substanzen, die aus der unvollständigen chemischen Umsetzung hervorgeht, und nicht wie Bakelit C ein Endprodukt der Polymerisation darstellt. Die großen von Dr. L. angewandten Mengen an Alkali oder Natriumsulfit führen nämlich sogleich zu den Metallerivaten der Phenolalkohole oder ihrer partiellen Anhydride, und die Anwendung von Säuren liefert Mischungen verschiedener Saliretin-körper.

Ich bin so fest überzeugt von der technischen Wertlosigkeit dieser Körper, namentlich wenn sie bei verhältnismäßig niederen Temperaturen hergestellt sind, daß ich mich in meinen Patentschriften sehr bemüht habe, diese Tatsache zu betonen und meine Ansprüche demgemäß zu beschränken, obgleich ich betreffs der Verwendung von Alkalien wohl das Recht für weitergehende Ansprüche gehabt hätte. Aus diesen habe ich indessen alles ferngehalten, was die Praxis mir als unwesentlich oder nutzlos erwiesen hat.

Ich weiß sehr genau und habe das betreffende Verfahren durch einige meiner Patentansprüche geschützt, daß die Anwendung von Basen bei gewissen Temperaturen eine Art Härtung gestattet, ohne daß man absolut gezwungen ist, gleichzeitig erhöhten Druck anzuwenden. Ich weiß aber aus Erfahrung, daß viel bessere, härtere, festere, chemisch und phy-

<sup>2)</sup> Z. anal. Chem. 1906, 562.

<sup>3)</sup> Atti [5] 14, II, 234, und Gaz. chim. ital. 36, I, 58.