

# TECHNISCH-CHEMISCHES JAHRBUCH

1884—1885.

---

Ein Bericht  
über die  
Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie  
von Mitte 1884 bis Mitte 1885.

---

Herausgegeben  
von  
**Dr. RUDOLF BIEDERMANN.**

---

**Siebenter Jahrgang.**

---

Mit 291 in den Text gedruckten Illustrationen.



**Berlin.**  
Verlag von Julius Springer.  
1886.

V<sub>om</sub>

# Technisch-chemischen Jahrbuch

herausgegeben von

**Dr. Rudolf Biedermann**

erschienen bis jetzt folgende Bände:

Erster Jahrgang. Mit zahlreichen Illustrationen. Preis M. 2,50.

Zweiter " " " " " " 2,50.

Dritter " " " " " " 2,50.

(Die Jahrgänge I–III wurden als Beilage zum Chemiker-Kalender 1880–1882  
ausgegeben und erschienen in dem kleinen Format desselben.)

Vierter Jahrg. 1881–82. Mit 374 Illustr. In Leinwbd. Preis M. 10.

Fünfter " 1882–83. " 337 " " " " " 12.

Sechster " 1883–84. " 279 " " " " " 12.

Siebenter " 1884–85. " 291 " " " " " 12.

Vom IV. Jahrgang ab erscheint das Jahrbuch in dem vorliegenden grossen  
Format, elegant gebunden und in selbständiger Form, wird aber den Abnehmern  
des Chemiker-Kalenders (sofern sie sich als solche ausweisen) zu einem ermässigten  
Preise geliefert.

---

ISBN-13: 978-3-642-98818-9 e-ISBN-13: 978-3-642-99633-7  
DOI: 10.1007/978-3-642-99633-7

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1886

# INHALTS-VERZEICHNIS.

	Seite
I. Eisen . . . . .	1
A. Allgemeines . . . . .	1
B. Analytisches . . . . .	4
C. Technisches . . . . .	7
I. Darstellung des Roheisens . . . . .	7
II. Erzeugung des schmiedbaren Eisens . . . . .	11
III. Verarbeitung des Eisens . . . . .	17
H. Natrium, Magnesium, Aluminium . . . . .	25
III. Gold und Silber . . . . .	28
IV. Kupfer . . . . .	34
V. Blei . . . . .	39
VI. Zink . . . . .	42
VII. Zinn, Nickel, Antimon, Wismut, Quecksilber u. a. . . . .	46
VIII. Röstprocess . . . . .	52
IX. Chlor, Salzsäure, Brom, Jod . . . . .	54
X. Schwefel, Schweflige Säure, Schwefelsäure . . . . .	60
I. Schwefel, Schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Schwefel-	
kohlenstoff . . . . .	60
II. Schwefelsäure . . . . .	62
III. Schwefelsäureanhydrid . . . . .	67
XI. Soda . . . . .	70
Kochsalz . . . . .	70
Natriumsulfat . . . . .	70
Leblanc-Soda . . . . .	72
Ammoniaksoda . . . . .	73
Sodarückstände . . . . .	78
Soda als Nebenproduct . . . . .	81
XII. Kaliumverbindungen und verschiedene Alkalisalze . . . . .	85
1. Stassfurter Salze und Potasche . . . . .	85
2. Verschiedene Alkalisalze . . . . .	88
XIII. Ammoniak . . . . .	93

	Seite
XIV. Alkalische Erden . . . . .	96
I. Baryt und Strontian . . . . .	96
II. Kalk und Magnesia . . . . .	102
XV. Thonerde und Alaun . . . . .	104
XVI. Glas . . . . .	106
I. Schmelzen des Glases . . . . .	106
II. Verarbeitung des Glases . . . . .	108
XVII. Thonwaaren . . . . .	112
I. Rohmaterialien, Vorbereitung derselben . . . . .	112
II. Porcellan, Steingut, Steinzeug, Fayence, Töpfergeschirr . . . . .	113
III. Ziegel . . . . .	122
IV. Dachziegel, Falzziegel, Platten . . . . .	126
V. Oefen . . . . .	127
XVIII. Cement . . . . .	132
XIX. Künstliche Steine . . . . .	139
XX. Explosivstoffe . . . . .	143
I. Schiesspulver . . . . .	143
II. Schwarzpulver-Surrogate . . . . .	144
III. Schiessbaumwolle . . . . .	147
IV. Nitroglycerinsprengstoffe . . . . .	149
V. Knallquecksilber . . . . .	151
VI. Neue Explosivstoffe . . . . .	152
VII. Sprengtechnik . . . . .	154
VIII. Analyse und Chemie der Sprengstoffe . . . . .	158
XXI. Leuchtstoffe . . . . .	162
I. Petroleum . . . . .	162
II. Steinkohlengas . . . . .	173
III. Carburirtes Gas . . . . .	181
IV. Oelgas . . . . .	182
V. Gas aus verschiedenen anderen Materialien . . . . .	183
VI. Gasbrenner und Apparate zum Reguliren, Zünden und Löschen von Gasflammen . . . . .	187
VII. Paraffin und Erdwachs . . . . .	190
VIII. Anhang: Sonstiges intensives Licht . . . . .	193
IX. Photometrie . . . . .	194
XXII. Heizstoffe . . . . .	195
Steinkohle, Braunkohle, Briquets . . . . .	195
Coks . . . . .	197
Heizgase . . . . .	202
Feuerungsanlagen . . . . .	206
XXIII. Zucker . . . . .	210
1. Allgemeines . . . . .	210
2. Rübenbau und Rübenernte . . . . .	211
3. Reinigung der Rüben . . . . .	211

	Seite
4. Saftgewinnung . . . . .	213
5. Messapparate für Rübensaft . . . . .	216
6. Saftreinigung (Scheidung und Saturation) . . . . .	218
7. Filtration und Filterpressen . . . . .	224
8. Verdampfapparate . . . . .	227
9. Die Melasse und die Zuckergewinnung . . . . .	232
10. Herstellung und Verarbeitung von Rohzucker und raffinirtem Zucker . . . . .	235
11. Reinigung und Verwertung der Abflusswässer . . . . .	237
12. Die Untersuchungsmethoden . . . . .	238
13. Allgemeines über Chemie der Rüben und des Rübenzuckers . . . . .	241
Anhang: I. Rohrzucker aus anderen Pflanzen . . . . .	245
II. Invertzucker und Milchzucker . . . . .	246
XXIV. Stärke und Stärkezucker . . . . .	249
A. Stärke . . . . .	249
1. Rohmaterial . . . . .	249
2. Apparate und Methoden der Stärkefabrikation . . . . .	250
3. Verwertung der Rückstände . . . . .	252
B. Stärkezucker . . . . .	253
1. Fabrikation . . . . .	253
2. Untersuchungsmethoden . . . . .	253
Anhang: Stärke und Stärkezucker in den Vereinigten Staaten . . . . .	255
XXV. Wein . . . . .	257
1. Die Rebe . . . . .	257
2. Most . . . . .	261
3. Wein . . . . .	262
4. Rückstände und ihre Verwertung . . . . .	267
XXVI. Bier . . . . .	269
I. Rohmaterialien . . . . .	269
II. Mälzerei . . . . .	271
III. Brauen und Köhlen . . . . .	274
IV. Hefe und Gärung . . . . .	278
V. Kellerwesen . . . . .	280
VI. Untersuchung des Bieres . . . . .	282
VII. Allgemeines und Statistik . . . . .	283
XXVII. Spiritus . . . . .	285
I. Rohmaterial . . . . .	285
II. Dämpfen . . . . .	287
III. Maischen . . . . .	288
IV. Gärung . . . . .	292
V. Destillation und Rectification . . . . .	294
VI. Untersuchung von Spiritus . . . . .	301
VII. Rückstände von der Spiritusbereitung . . . . .	301

	Seite
VIII. Presshefefabrikation . . . . .	302
IX. Statistik . . . . .	304
XXVIII. Fette, Harze und Seifen . . . . .	307
I. Fette Oele und Fette . . . . .	307
II. Schmiermittel . . . . .	312
III. Harze und Firnisse . . . . .	312
IV. Seife und Glycerin . . . . .	313
XXIX. Wasser . . . . .	317
I. Tellurische Wässer . . . . .	317
II. Wasserversorgung . . . . .	319
III. Reinigung des Wassers für häusliche und gewerbliche Zwecke . . . . .	320
IV. Untersuchungsmethoden . . . . .	323
V. Künstliche Mineralwässer . . . . .	326
VI. Abflusswässer . . . . .	327
VII. Eisbereitung und Kälteerzeugung . . . . .	328
XXX. Düngemittel, Abfälle, Desinfection . . . . .	332
I. Düngemittel aus mineralischen und tierischen Stoffen . . . . .	332
II. Städtische und gewerbliche Abfallstoffe . . . . .	340
III. Analytische Verfahren . . . . .	342
IV. Antiseptica. Desinfection . . . . .	344
XXXI. Nahrungsmittel . . . . .	346
I. Milch . . . . .	346
II. Butter und Käse . . . . .	353
III. Fleischwaaren . . . . .	356
IV. Fette und Oele für Speisezwecke . . . . .	358
V. Stärkehaltige Nahrungsmittel . . . . .	359
VI. Malzextract . . . . .	362
VII. Honig . . . . .	363
VIII. Spirituosen . . . . .	365
IX. Kaffee . . . . .	365
X. Thee . . . . .	367
XI. Cacao und Chocolate . . . . .	367
XII. Gewürze . . . . .	368
XIII. Essig . . . . .	369
XIV. Conserven und Conservirung . . . . .	369
XXXII. Gerberei . . . . .	371
Gerbstoffe . . . . .	371
Gerbstoffextraction . . . . .	374
Gerbstoffbestimmung . . . . .	374
Vorbereitung . . . . .	375
Rotgerberei . . . . .	377
Saffian, Lackleder . . . . .	382
Glacé-Gerberei und Färberei . . . . .	383

	Seite
Mineralgerberei . . . . .	383
Sämischgerberei . . . . .	384
Schmieren und Wasserdichtmachen . . . . .	384
Maschinen und Werkzeug . . . . .	385
Kunstleder . . . . .	385
XXXIII. Leim . . . . .	387
XXXIV. Organische Säuren . . . . .	388
XXXV. Alkaloide . . . . .	393
I. Sauerstofffreie Alkaloide . . . . .	393
II. Sauerstoffhaltige Alkaloide . . . . .	399
XXXVI. Farbstoffe . . . . .	405
A. Unorganische Farbstoffe und Anstriche . . . . .	405
B. Organische Farbstoffe aus Pflanzen- und Tierreich . . . . .	409
C. Künstliche Farbstoffe . . . . .	414
1. Rohstoffe und Zwischenproducte . . . . .	414
2. Anilinfarbstoffe, Derivate des phenylirten Methans . . . . .	422
3. Phenolfarbstoffe . . . . .	431
4. Azofarbstoffe . . . . .	434
5. Schwefelhaltige Teerfarbstoffe . . . . .	442
6. Künstlicher Indigo . . . . .	444
7. Pyridin- und Chinolinfarbstoffe . . . . .	446
8. Anthracen und Acridin . . . . .	455
9. Verschiedene Farbstoffe . . . . .	457
XXXVII. Gespinnstfasern, Cellulose, Bleichen, Färben und Drucken . . . . .	461
Bleichen . . . . .	465
Färben, Beizen und Appretur . . . . .	468
XXXVIII. Papier . . . . .	477
Allgemeines . . . . .	477
Strohpapier . . . . .	479
Stoff aus altem Papier . . . . .	479
Holzstoff . . . . .	479
Dämpfen von Holz . . . . .	480
Holzzellstoffbereitung mit Alkalien und Schwefelalkalien . . . . .	481
Holzzellstoffbereitung mit Sulfiten . . . . .	481
Holzzellstoff nach neuem Verfahren . . . . .	484
Holländer . . . . .	484
Bleicherei . . . . .	485
Leimung . . . . .	486
Papiermaschinen . . . . .	486
Trocknen von Papier . . . . .	487
Pergamentpapier . . . . .	487
Sicherheitspapier . . . . .	488
Imprägniren, Papiererzeugnisse . . . . .	489
Tapeten . . . . .	489

	Seite
XXXIX. Photographie . . . . .	490
XL. Apparate . . . . .	494
I. Trockenvorrichtungen . . . . .	494
II. Filter und Filterpressen . . . . .	498
III. Verdampfen und Destillation . . . . .	502
IV. Centrifugen . . . . .	504
V. Thermometer, Wärmeregulatoren . . . . .	506
VI. Luftpumpen und Barometer . . . . .	507
VII. Galvanische Elemente etc. . . . .	509
VIII. Analytische Apparate . . . . .	513
IX. Verschiedene Apparate . . . . .	516
XLI. Bücherschau . . . . .	523
I. Physik . . . . .	523
II. Chemie . . . . .	527
III. Chemische Technologie . . . . .	537
IV. Mineralogie und Geologie . . . . .	546
V. Verschiedenes . . . . .	547
Namenregister . . . . .	548
Sachregister . . . . .	568
Verzeichnis der Abkürzungen . . . . .	IX

---

# VERZEICHNIS

der

in diesem Bande häufiger erwähnten Zeitschriften und deren Abkürzungen.

Allg. Br. u. H. Z.	Allgemeine Brauer- und Hopfenzeitung.	Chem. Cbl.	Chemisches Centralblatt.
Allg. Weinz.	Allgemeine Weinzeitung.	Chem. Ind.	Die Chemische Industrie.
Amer. Bierbr.	Der amerikanische Bierbrauer.	Chem. Ind. Soc. oder Journ. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industrie.
Am. Ch. J.	American Chemical Journal.	Chem. techn. Cent. Anz.	Chemisch technischer Centralanzeiger.
Analyst Ann.	The Analyst. Liebigs Annalen der Chemie.	Chem. J.	American chemical Journal.
Ann. Chim. Phys.	Annales de Chimie et de Physique.	Chem. N.	Chemical News.
Arch. Hyg.	Archiv für Hygiene.	Chem. soc. Journ.	Journal of the Chemical Society.
Arch. Pharm.	Archiv der Pharmacie.	Chem. Z.	Chemiker Zeitung.
Arb. Kais. Ges.	Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt.	Corps gras. Dingl.	Les corps gras industriels. Dingler's Polytechnisches Journal.
Bayr. Ind. Gew. Bl.	Bayrisches Industrie- und Gewerbeblatt.	D. Med. Z.	Deutsche Medicinalzeitung.
Ber.	Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.	D. Wbl. Ges. u. Rett.	Deutsches Wochenblatt für Gesundheitspflege und Rettungswesen.
Ber. d. bot. Ges.	Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft.	D. T. u. Z. Z.	Deutsche Töpfer- und Zieglerzeitung.
Ber. Chem. Ind. Oesterr.	Berichte der österreichischen Gesellschaft zur Förderung der chemischen Industrie.	D. Zuckerind.	Die deutsche Zuckerindustrie.
Berl. klin. Woch.	Berliner klinische Wochenschrift.	Eng.	Engineering.
Bg. u. H. Z.	Berg- und Hüttenmännische Zeitung.	Eng. a. Min. J.	Engineering and Mining Journal.
Bierbr.	Der Bierbrauer.	Gaz. chim.	Gazetta chimica italiana.
Biolog. Centrbl.	Biologisches Centralblatt.	Gerber.	Der Gerber.
Böhm. Bierbr.	Böhmischer Bierbrauer.	Gerberztg.	Deutsche Gerberzeitung.
Botan. Centrbl.	Botanisches Centralblatt.	Ind. Bl.	Industrie-Blätter.
Brenn. Z.	Brennerei-Zeitung.	Instrum. Kunde.	Zeitschrift für Instrumentenkunde.
The Brew. J.	The Brewer's Journal.	Iron.	Iron.
Bull. Mulh.	Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.	Jern. Kont. An. J. d'agric.	Jern Kontorets Annaler. Journal de l'agriculture.
Bull. Rouen.	Bulletin de la Société industrielle de Rouen.	Journ. Amer. soc. Society.	Journal of the American Society.
Bull. soc. chim.	Bulletin de la Société chimique de Paris.	J. Pharm. Chim.	Journal de Pharmacie et de Chimie.
Cbl. Agric. Ch.	Centralblatt für Agriculturchemie.	J. pr. Ch.	Journal für praktische Chemie.
Cbl. allg. Ges.	Centralblatt f. allgemeine Gesundheitspflege.	Landw. Jahrb.	Landwirtschaftliche Jahrbücher.
C. r.	Comptes-rendus de l'Académie des sciences.	Landw. Pr.	Landwirtschaftliche Presse.
		Landw. Vers. Stat.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen.

Leob. Jahrb.	Berg- und Hüttenmännisches Jahrbuch der Bergakademien Leoben, Schemnitz u. Przibram.	Verh. V. f. Gew.	Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes in Preussen.
Milchz.	Milchzeitung.	Weinl.	Die Weinlaube.
Mon. scient.	Le Moniteur scientifique Quesneville.	Wien. Ak. Ber.	Sitzungsberichte der Kais. Akademie der Wissenschaften.
Monatsh. Ch.	Monatshefte für Chemie.	Wien. med. Woch.	Wiener medicinische Wochenschrift.
N. Z. Rübenz.	Scheibler's neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie.	Wochenschr. f. Br.	Wochenschrift für Brauer.
Oe. Z.	Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen.	Z. d. l. Ver. Hesse.	Zeitschrift des landwirtschaftlichen Vereins für Hessen.
Pap. Z.	Papierzeitung.	Z. f. Mineralw. Fabr.	Zeitschrift für Mineralwasser-Fabrikation.
Pflüger's Arch.	Archiv für die gesamte Physiologie.	Z. phys. Chem.	Zeitschrift für physiologische Chemie.
Pharm. Centr.	Pharmaceutische Centralhalle.	Z. Spiritusind.	Zeitschrift für Spiritusindustrie.
Pharm. J. and Trans.	Pharmaceutical Journal and Transactions.	Z. V. dt. Ing.	Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure.
Pharm. Ztg.	Pharmaceutische Zeitung.	Z. Zuckerind.	Zeitschrift des Vereins für die Zuckerrüben-Industrie des Deutschen Reichs (Stammer).
Pharm. Z. Russ.	Pharmaceutische Zeitung für Russland.	Z. anal. Ch.	Zeitschrift für analytische Chemie.
Phot. Mitt.	Photographische Mitteilungen.	Z. Bg. H. u. S. W.	Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preussischen Staate.
Rep. an. Ch.	Repertorium der analytischen Chemie.	Z. f. d. ges. Brauw.	Zeitschrift für das gesamte Brauwesen.
Rep. Pharm.	Répertoire de Pharmacie.	D. P.	Deutsches Reichspatent.
Rev. univ.	Revue universelle des mines, par de Cuyper.	Engl. P.	Englisches Patent.
Riv. vit. ed enol. it.	Rivista di viticoltura ed enologica italiana.	Ver. St. P.	Vereinigte Staaten Patent
San. Rec.	Sanitary Record.	u. s. w.	u. s. w.
J. f. Gasbel.	Schilling's Journal für Gasbeleuchtung.		
Seiffabr.	Der Seifenfabrikant.		
Sprechsaal.	Der Sprechsaal.		
St. u. E.	Stahl und Eisen.		
Thonind. Z.	Thonindustrie-Zeitung.		
Ung. Mont. Ind. Z.	Zeitschrift für die Ungarische Montanindustrie.		

Die Titel weniger oft citirter Zeitschriften sind ganz ausgedruckt oder haben unzweideutige Abkürzungen erhalten.

# I. Eisen.

## A. Allgemeines.

a) **Geschichtliches.** Die von HOSTMANN ausgesprochene Ansicht über das Alter des Eisens, dass dasselbe bereits vor der Teilung der arischen Rassen bekannt gewesen sei, wie er aus dem Vorkommen des Namens Eisen in allen arischen Sprachen nachweist, wird heute auch von zahlreichen anderen namhaften Archäologen geteilt. Ueberdies spricht auch die Leichtigkeit der Herstellung und Bearbeitung desselben gegenüber der Schwierigkeit der Kupfergewinnung für sein höheres Alter. Nachweislich ist schon 3124 v. Chr. Eisen, vielleicht sogar Stahl, in Aegypten hergestellt worden. Die Annahme einer Stein-, Bronze- und Eisenperiode ist daher nicht mehr statthaft. Bg.- u. H. Ztg. **43**, 432.

Ueber Geschichte und Umfang des württembergischen Eisenhüttenbetriebs berichtet KELLNER in Bg.- u. H. Z. **44**, 29; die Entwicklung der Ilseder Hütte ist in einer Brochüre geschildert, von welcher St. u. E. **4**, 499 einen Auszug bringt.

b) **Constitution des Eisens.** OSMOND u. WERTH haben bezüglich der Mikrostructur des Gussstahls gefunden (C. r. **100**, 450), dass dieselbe zellig sei. Bei der Behandlung von 0·02—0·03 mm dicken Plättchen mit Säuren löst sich das Eisen auf, und die Zellenhülsen von Kohleneisen bleiben zurück, ebenso beim Lösen von Eisen in verdünnter Salzsäure mittels des galvan. Stroms. Das Korn des Eisens soll durch Vereinigung der Zellen zu Häufchen, die jedoch keine gemeinschaftliche Hülle besitzen, entstehen. HUGHES will dahin gelangt sein, die physikalischen Eigenschaften ausgeglühter Probestäbe durch Messung ihrer magnetischen Capacität mittels einer magnetischen Waage genau zu erkennen. Bg.- u. H. Ztg. **44**, 54.

A. JAROLIMEK hat eingehende Untersuchungen über den Einfluss der Anlasstemperatur auf die Festigkeit und Constitution des Stahls veröffentlicht, durch welche er nachweist: 1. dass Stahl auch in Flüssigkeiten von 400° Temp. gehärtet werden kann und dass die Härte von der Geschwindigkeit abhängt, mit welcher die Abkühlung auf die kritische Temperatur 500° erfolgt; 2. dass der Stahl auch bei andauerndem Erwärmen auf niedrigere Temperaturen angelassen werden kann, z. B. gelb in 1 Min. bei 225° und in 10 Std. bei 100°, blau in 1 Min. bei 310°, in 10 Std. bei

240°; 3. dass die Elasticitätsgrenze von Stahldrähten, Federn u. s. w. nicht nur durch andauernde Steigerung der Belastung, sondern auch durch Erwärmungen des einer starken Spannung oder Formveränderung unterliegenden Stahls und zwar wiederholt erhöht werden kann. Die hieran geknüpften Erörterungen über die physikalische Constitution des Stahls dürften kaum allseitige Zustimmung finden. Dass jedoch die Wärme von erheblichem Einfluss auf die Constitution des Eisens ist, hat auch M. L. FOURQUIGNON (C. r. **99**, 237) nachgewiesen; durch mehrtägiges Erhitzen auf 900 bis 1000° (also bis dicht an die Schmelztemperatur) in einem luftleeren Platinfass veranlasste er weisses, manganfreies Holzkohlenroheisen zur Ausscheidung bedeutender Mengen Graphit, der sowol als Ausblühung, die auf Papier und Biscuitporcellan schwarzen Strich gab, wie gleichmässig in der metallischen Grundmasse verteilt vorkommt. So zerfiel z. B. weisses Roheisen mit 2·959 Proc. geb. C durch das Glühen in solches mit 0·895 Proc. C und 2·061 Graphit; ein anderes mit 2·824 Proc. geb. C schied 1·676 Proc. Graphit aus. Diese Thatsache kann gleichzeitig als neuer Beweis für die von LEDEBUR vertretene Theorie gelten, zufolge welcher Roheisen nicht als eine chemische Verbindung oder als ein Gemenge mehrerer angesehen werden darf, sondern eine Legirung der verschiedensten Elemente ist. Auch die von diesem Metallurgen wiederholt beobachteten Saigerungserscheinungen (St. u. E. **4**, 634 u. 705) stützen seine Theorie. Diese Saigerung tritt natürlich bei stärker legirtem Eisen, also bei Roheisen, deutlicher auf als bei schmiedbarem, aber auch bei letzterem ist sie durch SNEIUS und STUBS, sowie neuerdings durch P. ZETSCHE (Bg.- u. H. Ztg. **43**, 521) unzweifelhaft nachgewiesen. Die strengflüssigeren Legirungen mit wenig fremden Körpern erstarren zuerst, die an fremden Elementen reicheren zuletzt und sammeln sich infolgedessen im Innern der Blöcke an. Derartige ausgesaigerte Teile können zuweilen schon mit dem Auge an ihrer Färbung erkannt werden, oder sie haben sich gar als lose Einschlüsse, bezw. als ausgeschwitzte Tropfen von dem reineren Metall getrennt; im letzteren Fall sind sie infolge der Schwindung durch das zuerst erstarrte herausgepresst worden. Da schmiedbares Eisen mit höherem Kohlenstoffgehalt fester, solches mit geringerem aber zäher ist, so wird bei dem Vorkommen beider in einem Block sowohl bei den mechanischen Proben als im Gebrauch ein Unterschied zwischen dem Mantel und dem Kern eines Blockes hervortreten. Hierauf ist die mit jedem Abdrehen auftretende Verminderung der Haltbarkeit der Radreifen zurückzuführen. — Vergl. auch die Versuche von W. CHEEVER über die Absonderung der unreinen Bestandteile in Bessemerblöcken beim Abkühlen (St. u. E. **4**, 537). Neue von den bisher geltenden abweichende Anschauungen über Legiren und Schweissen entwickelt BALCHE in der Z. d. V. dtsh. Ing. **28**, 947.

Unter den fremden Bestandteilen des Eisens, die ungünstig auf seine Arbeitseigenschaften einwirken, ist neuerdings besonders dem Arsen und dem Antimon Aufmerksamkeit geschenkt worden. So berichtet EUVERTE

(Bg.- u. H. Ztg. **44**, 93), dass die Verhüttung der Kiesabbrände von St. Gobain auf Puddelroheisen unmöglich war, weil das daraus erzeugte Stabeisen nicht schweisst; die Ursache ist in dem Arsengehalt des Erzes zu suchen, der auch die Aufarbeitung alter Eisenschienen von Alais zu Schweisseisen verhindert. Der Verhüttung der Abbrände auf Bessemerroheisen stand jedoch nichts im Wege. LEDEBUR vermutet (St. u. E. **4**, 640) mit Recht, dass die Einwirkung des Antimons und des Arsens nicht sowohl früher übersehen, als vielmehr erst neuerdings mit der Verhüttung der Kiesabbrände, die z. B. bis 0.55 Proc. As in Form eines Eisenarseniats (also nicht als flüchtiges Schwefelarsen) enthalten, häufiger aufgetreten ist.

In Betreff der im schmiedbaren Eisen eingeschlossenen Gase liegen neue Untersuchungen von H. ZYROMSKI vor (St. u. E. **4**, 534), nach welchen sich Schweisseisen dadurch vom Flusseisen unterscheidet, dass es neben Stickstoff und Wasserstoff grosse Mengen Kohlenoxyd (und zwar weit mehr als Wasserstoff) enthält, während der Kohlenoxydgehalt des Flusseisens in der Regel nur einige Procent der Gasmenge ausmacht und niemals nahe an den Wasserstoffgehalt heranreicht. Dieser Unterschied ist zur Classification bei der Verzollung vorgeschlagen worden; EVRARD befürwortet dagegen auf Grund zahlreicher, in Firminy vorgenommener Versuche mechanische Proben. Die französische Zollbehörde hat indess mit Recht an der Härtebarkeit als Unterscheidungsmerkmal festgehalten. C. G. F. MÜLLER weist nach (St. u. E. **5**, 79), dass die Ursache der zuweilen auftretenden rätselhaften Aufblähungen von Flusseisen bei der Bearbeitung darin zu suchen ist, dass, weil die Blasenschicht der Blöcke nicht schweisst und bei fortschreitendem Strecken ihre Wand endlich sehr dünn wird, diese nun durch die eingeschlossenen Gase aufgetrieben werden kann, wie an einzelnen Blöcken, an Blechen und an Schienenstegen oft beobachtet wird.

Ueber die Leitungsfähigkeit verschiedener Metalle für den elektrischen Strom hat L. WEILLER neue Versuche angestellt, deren Resultate in der Z. d. V. dtsh. Ing. **28**, 968 mitgeteilt sind.

c) **Classification des Eisens.** Der Streit über die Berechtigung der Einteilung des Constructionseisens nach gewissen Qualitätszahlen hat auch im vergangenen Jahre angedauert; obwol eine vollständige Klärung der schwierigen Frage noch nicht erfolgt ist, so ist doch nicht zu verkennen, dass sich mehr und mehr Stimmen und zwar in erster Linie die wissenschaftlicher Autoritäten gegen die WÖHLER'sche Qualitätszahl (Festigkeit + Contraction) erheben. So erklärt sich ÅKERMAN (St. u. E. **5**, 83) auf Grund eigener und fremder Beobachtungen energisch gegen dieselbe; auch die TETMAJER'sche Qualitätszahl (Festigkeit  $\times$  Dehnung) ergibt, obwol sie auf richtigen Grundlagen beruht, nicht immer mit der Wirklichkeit genügend übereinstimmende Resultate, so dass er die Rückkehr zu der alten, jederzeit bewährten Fallprobe empfiehlt. TETMAJER (St. u. E. **4**, 608) weist an gebrauchten Flusseisenschienen nach, dass Mangänstahl trotz mangelhafter Zerreißprobe nach WÖHLER sich vorzüglich bewährt hat, während Silicium-

stahl mit den besten Zerreißergebnissen sich sehr mangelhaft zeigte. Er folgert daraus die Unbrauchbarkeit sowohl der WÖHLER'schen als seiner eigenen Qualitätszahl zur Beurteilung von Schienen. Dass die letztere aber immer noch der ersteren vorzuziehen sei, weil die Dehnung durch minimale Fehlstellen im Probestab nicht in dem Maass beeinflusst wird wie die Contraction, berichtet P. ZETSCHKE in St. u. E. **4**, 646; aber auch er empfiehlt die Zerreißprobe nur neben der Schlagprobe mit ganzen Gebrauchsstücken.

Ein weiterer Schritt zur Erzielung eines einheitlichen Probeverfahrens ist durch eine von J. BAUSCHINGER berufene Conferenz von Sachverständigen gethan worden (St. u. E. **4**, 666); es bleibt freilich abzuwarten, ob die Eisenbahnverwaltungen geneigt sein werden, die von anderer sachverständiger Seite heute allgemein als unrichtig erkannte, aber von denselben bisher mit Zähigkeit festgehaltene WÖHLER'sche Qualitätszahl fallen zu lassen. Die Conferenz stellte Normen auf über die mit den einzelnen Eisenhüttenproducten, als a) Schienen, b) Achsen, c) Radreifen, d) Brückeneisen, e) Kesselblechen, f) Draht und Drahtseilen anzustellenden Proben. Für die Eisenbahnmaterialien wurde in erster Linie die Schlagprobe angenommen und die Zerreißprobe nur als nebenbei zulässig erklärt; für d bis f ist letztere jedoch obligatorisch.

Die Z. d. V. dtsh. Ing. **28**, 820 berichtet über Festigkeitsversuche mit verzinkten Eisen- und Stahldrähten. — Ausführliche Untersuchungen über die Dehnung von Fluss- und Schweisseisenblechen von DIDRON, WESTMAN und ANGSTROM bringt Rev. univ. **16**, 176.

A. SCHUCHART bespricht in einer Brochüre die Anforderungen, welche an die Grobbleche des Handels gestellt werden dürfen, deren Prüfung und Verwendung.

d) **Verschiedenes.** Im Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenwesen im Königr. Sachsen 1885 veröffentlicht LEDEBUR eine Abhandlung über das Eisen als Material für den Bergbau, eine kurze, übersichtliche und klare Darstellung der Einteilung, Eigenschaften, Erzeugung und Prüfung der verschiedenen Eisensorten mit besonderer Rücksichtnahme auf die Verwendung im Bergbau. — Eine Beschreibung der alten und bekannten Cyfartha und der Rhydney-Eisenwerke in Südwaes findet sich in St. u. E. **4**, 625.

Die Selbstkosten von Roheisen, Flusseisenblöcken und Schienen im Pittsburger Bezirk werden in der Z. d. V. dtsh. Ing. **29**, 316 zu 63,75 bzw. 94,42 und 112,70 *M* angegeben.

## B. Analytisches.

a) Die **Bestimmung des Eisens** mittels Chamäleon in salzsaurer Lösung erfolgt nach C. REINHARDT (St. u. E. **4**, 704) durch Lösen von 5 g Erz in 25 cbcm HCl (1.19), Reduciren mit SnCl<sup>2</sup> (1 cbcm = 20 mg Fe), Zusetzen von 60 cbcm Sublimatlösung (50 g in 1 l aq), Eingiessen der Flüssigkeit in 60 cbcm durch Chamäleon eben gerötete und mit 1 l Wasser verdünnte Mangansulfat-

lösung (200 g kryst. Sulfat in 400 ccm conc. Schwefelsäure und 1·6 l aq) und Titiren bis zur Rotfärbung. Organ. Substanz wird vor der Reduction mittels Chamäleon oxydirt. R. W. ATKINSON (Ch. n. **49**, 217) empfiehlt die Reduction mit  $\text{SO}^2$ . Die filtrirte Eisenchloridlösung wird mit Ammoniak neutralisirt und mit einer conc. Lösung von Ammoniumbisulfid und kochendem Wasser verzetzt. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure wird die überschüssige  $\text{SO}^2$  durch halbstündiges Kochen entfernt; die Titration erfolgt mit Kaliumbichromat. Die Löslichkeit von Eisenerzen in HCl wird nach W. HEMPEL (Ber. **31**, 1130) sehr vermehrt, wenn man sie mit Soda und etwa dem 7fachen Calciumcarbonat bei Luftzutritt 1 Std. glüht. (Die Ursache ist jedenfalls die Bildung einer Eisenoxyd-Kalkverbindung, deren Entstehung beim Sinterrösten kalkiger Magneteisenerze von ÅKERMAN nachgewiesen wurde. Der Ref.)

b) **Bestimmung des Kohlenstoffs.** Ueber die colorimetrische Kohlenstoffprobe nach STEAD, PARKER und EGGERTZ referirt Z. anal. Chem. **23**, 573; auch E. A. HUNT bespricht in Bg.- u. H. Ztg. **43**, 499 die verschiedenen Verfahrungsarten und ihren Einfluss auf das Resultat. Wegen der helleren Farbe von Lösungen gehärteten Stahls ist der Kohlenstoff in diesem nach SÄRNSTRÖM nicht colorimetrisch, sondern durch Verbrennen des entwickelten Kohlenwasserstoffs zu bestimmen (Jern. Kont. Ann. 1884. 385). CLERC in Terrenoire macht das Wägen der Kaliapparate entbehrlich indem er die durch Verbrennung mittels Chromsäure erhaltene Kohlsäure in U-Röhren mit je 1 ccm Kalilauge (entspr. 0·5 mg C) absorbtirt, deren mit Kaliummanganat grün gefärbter Inhalt sich bei der Sättigung rötet; es sind die roten Röhren dann nur zu zählen. PÉRISSON (Leob. Jahrb. **32**, 360) setzt an Stelle der Kalilauge ammoniakalische Chlorbariumlösung und wandelt den Niederschlag behufs Wägung in Bariumsulfat um.

c) **Bestimmung des Siliciums.** TH. TURNER verflüchtigt das zu analysirende Eisen im Chlorstrom; während sich das Eisenchlorid im kälteren Teil des Rohres niederschlägt, wird das Chlorsilicium in Kugelhöhren mit Wasser zersetzt. Die Kieselsäure wird durch Abdampfen, Auslaugen, Waschen und Glühen zum Wägen vorbereitet (Bg.- u. H. Ztg. **43**, 442). G. BUCHNER glaubt, dass sich beim Lösen von Eisen Siliciumwasserstoff bilde, der Silberpapier schwärzt, dass also diese Reaction durchaus nicht immer und allein von einem Schwefelgehalt herrühre. Chem. Z. **9**, 484. PÉRISSON (l. c.) löst in Salpetersäure, dampft zur Trockne und erhitzt im Platinschiffchen im Salzsäurestrom, wobei sich die Chloride verflüchtigen, während Kieselsäure zurückbleibt.

d) **Bestimmung des Mangans.** MAGNUS TROLLIUS (Bg.- u. H. Ztg. **43**, 284) und J. B. MAKINTOSH (ebd. 302) haben beide gefunden, dass bei wiederholtem Zusatz von Kaliumchlorat und Salpetersäure zur salpetersauren Eisenlösung nur Mangansuperoxyd ausfällt. Während aber ersterer den Niederschlag mit Ferrosulfat reducirt und den Ueberschuss an diesem zurücktitrirt, wählt letzterer Oxalsäure zur Reduction und titrirt gleichfalls zu-

rück. PÉRILLON (l. c.) oxydirt das Mangansuperoxyd mittels Bleisuperoxyd zu Uebermangansäure und titirt dieselbe mit Eisenoxydulammoniak. BLOXAM fällt das Eisen bei Gegenwart von Ammoniumacetat und freier Essigsäure mit einem Ueberschuss von Natriumphosphat und schlägt das Manganphosphat im kochenden Filtrat durch Ammoniak nieder. (Bg.- u. H. Ztg. **43**, 520). N. WOLFF teilt in St. u. E. **4**, 702 eine titrimetrische Methode mit, welche zur Voraussetzung hat, dass alles Eisen als Chlorid, alles Mangan als Chlorür in Lösung ist; ersteres wird mit Zinkoxyd ausgefällt, letzteres in Gegenwart des Eisenoxyds bei 80° mit Chamäleon titirt. Da die Umsetzung wahrscheinlich nicht genau nach der Gleichung  $3\text{MnO} + \text{Mn}^2\text{O}^7 = 5\text{MnO}^2$  verläuft, so ist auch die Titerstellung bei Gegenwart des Eisenniederschlags vorzunehmen, also nicht mit Oxalsäure oder Eisen, sondern mit Mangan (Spateisenstein mit genau bekanntem Mangangehalt). HOLTZOF erörtert in Z. anal. Chem. **23**, 491 die Fehlerquellen der verschiedenen Manganbestimmungsmethoden und wirft z. B. der von WOLFF vor, dass sie bei Anwesenheit von Kalk und Magnesia zu hohe Resultate ergab; er empfiehlt daher die Fällung mit Brom in ammoniakalischer salmiakhaltiger Lösung. C. REINHARDT (St. u. E. **5**, 81) findet den gerügten Fehler der WOLFFSchen Methode nur gering und durch doppelte Fällung vermeidbar.

e) **Bestimmung von Schwefel, Phosphor, Arsen u. s. w.** PÉRILLON (s. o. b) fängt den Schwefelwasserstoff in Silberlösung auf, löst den Niederschlag in Salpetersäure und titirt bei 80° mit Rhodankalium (3—4 g auf 1 l). Als Indicator dient Eisennitrat. Die Silberblechprobe ist nach LUNDIN (s. u.) bei Gegenwart von Arsen nicht zuverlässig, da das in verdünnten Säuren unlösliche Arsentrisulfid Schwefel zurückhält. PÉRILLON (s. o. b) erwärmt vor dem Fällen sowol die Eisenlösung, als auch das Reagens auf 100°, wodurch der Phosphormolybdänniederschlag in 1, höchstens 2 Min. ausgeschieden werden soll; er wird entweder dem Volumen nach bestimmt, oder ausgewaschen, gelöst, mit Zink und Schwefelsäure reducirt und mit Chamäleon titirt. Behufs Bestimmung des Arsens wird vorerst mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag in Königswasser gelöst, mit Molybdänlösung gefällt, gelöst, reducirt und titirt wie bei Phosphor. Beide können nebeneinander bestimmt werden, da der Phosphor im Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag enthalten ist. E. LUNDIN (St. u. E. **4**, 485) löst behufs Arsenbestimmung 6 g Eisen in 70 cbcm Salpetersäure (1'2), setzt 40 cbcm Schwefelsäure (1'83) zu, verdampft erstere vollständig und letztere zum Teil, reducirt die Arsensäure durch 8—12 g fein verteiltes Ferrosulfat, setzt 70 cbcm Salzsäure (1'19) zu, destillirt das Arsentrichlorid vorsichtig ab, fällt mit Schwefelwasserstoff und wägt den Niederschlag auf einem tarirten Filter. Ueber Titanbestimmung in Erz und Eisen s. LEDEBUR in St. u. E. **5**, 274. Den Nachweis und die Bestimmung von Wolfram in Erzen und Legierungen behandeln PÉRILLON (s. o. b) sowie SCHNEIDER und LIPP im Leob. Jahrb. **32**, 44. Die Bestimmung von Chrom in Chromstahl bespricht

H. PETERSON in der Oe. Z. **32**, 463. CLASSEN schreibt über elektrolytische Bestimmung von Kobalt, Nickel, Zink und Uran und deren Trennung von Eisen. Ber. **17**, 2467.

f) Die **Bestimmung des Sauerstoffs** im Eisen kann nach M. TROILIUS (Jern. Kont. Ann. 1884, 432) bei bekanntem Gehalt an Schwefel und Phosphor durch die Differenz geschehen. Von 5 g Bohrspänen wird das Eisen in 15 g Eisenchlorid (in 200 ccm ausgekochtem und abgekühltem Wasser) gelöst. Der Rückstand, enthaltend Phosphoreisen, Schwefeleisen, Kohlenstoff und Spuren von Kieselsäure, wird gewaschen, geglüht und gewogen, wonach man den Eisenoxydul- bzw. Sauerstoffgehalt berechnen kann. LEDEBUR (Chem. Ztg. **9**, 301) bestimmt ihn durch Glühen im Wasserstoffstrom; den Stickstoffstrom hat er ungeeignet gefunden.

g) Die **Porosität** und das **spec. Gewicht** von Holzkohle, Coks u. s. w. mit Hilfe des Volumenometers besprechen W. THÖRNER (St. u. E. **4**, 513, 594, 706) und C. REINHARDT (St. u. E. **4**, 521).

h) A. TAMM, Untersuchungen über die Zusammensetzung schwedischer Hochofen- und Bessemergase, übersetzt von JÜPTNER (Leob. Jahrb. **32**, 49) weist auf die Fehler hin, welche bei der Bestimmung des Kohlenoxyds entstehen, wenn bei der Arbeit mit ORSAT's Apparat die Tension von Kohlenoxydgas und Ammoniakdampf nicht berücksichtigt wird.

## C. Technisches.

### I. Darstellung des Roheisens.

a) **Rohmaterialien.** A. JÄGER bespricht in St. u. E. **4**, 509 den Eisensteinbergbau in Nassau vom technischen und vom wirtschaftlichen Standpunkt aus; KOSMANN (Bg.- u. H. Ztg. **44**, 1) erörtert dagegen die Fortschritte, welche durch Anreicherung des Möllers mit fremden Erzen infolge Veränderung der Transportverhältnisse, durch Verbesserung des Coks und höhere Erhitzung des Windes beim oberschlesischen Hochofenbetrieb zu verzeichnen sind. — Durch rationelle Setzarbeit ist es nach ARTH. WENDT (Bg.- u. H. Ztg. **43**, 539) auf den Crown Point Mines N. Y. nicht nur gelungen, Magnetite von 33 auf 65 Proc. Eisen anzureichern, sondern gleichzeitig den Phosphorgehalt erheblich zu verringern, da derselbe vorwiegend den Gangarten eigen ist. E. WILLIAM VANDUZEN hat auf eine Vorrichtung zum Waschen von Eisenerzen und zum Reinigen von Gusswaaren das D. P. 28030 genommen; sie besteht aus einer in einem Wasserkasten laufenden Waschtrommel eigenartiger Construction. — Das bisher so oft, aber fast stets ohne ökonomischen Erfolg versuchte Einbinden von Eisenerzen wird nach CORDIER in Terrenoire mit feinen Röstkiesen vorgenommen. Man mengt sie in einer Mühle mit 15 Proc. hydraulischem Kalk und presst Steine daraus, die nach dem Trocknen genügend fest sind, um in einem mittelhohen Hochofen nicht zermalmt zu werden. (Bg.- u. H. Ztg. **44**, 74.)

ÅKERMANN berichtet über die Retortenverkohlung des Holzes nach MATHIEW (Bg.- u. H. Ztg. **44**, 9), dass sie 70—80 Vol. Proc. Kohle ergebe, welche 16—20 Proc. mehr Erz trägt als Meilerkohle. — J. L. BELL hielt vor dem Iron u. Steel Inst. einen Vortrag über die Vorteile der Verwendung roher Steinkohle im Hochofen, der jedoch für die deutschen Hüttenleute nur untergeordnete Bedeutung hat, da nur oberschlesische nicht backende Steinkohlen genügend fest sind um roh verhüttet zu werden. (Iron **23**, 373.)

Ein Vortrag JOHN FULTONS über die physikalischen Eigenschaften der Coks vom Gesichtspunkte ihrer Brauchbarkeit als Brennmaterial für Hochöfen ist in der Rev. univ. **15**, 480 abgedruckt, und F. LÜRMAN referirt über denselben in Z. d. V. dtsh. Ing. **28**, 596. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind: 1. Im Hochofen wird um so weniger von einem Brennstoff gebraucht, je poröser derselbe ist und je mehr Wandfläche seine Poren der Einwirkung des Windes darbieten. Dabei ist gleiche Festigkeit der verschiedenen Brennstoffe vorausgesetzt. 2. Lose und weiche Coks tragen weniger Erz als feste und harte, die erst in tieferen Zonen des Ofens entzündet werden. 3. Freiheit von schädlichen Bestandteilen und Gleichmässigkeit ist besonders wertvoll. 4. Der Wert der schwarzen Köpfe schlechter Coks ist geringer als Null. (Ueber die Bestimmung des Porenraums in Coks s. o. II. g.)

Die Société des Aci ries de Longwy in Longwy hat auf die Vercokung eines Gemisches von Kohlen mit manganhaltigem Erz das D. P. 30545 genommen. Die nach dem Verfahren erzeugten Coks sollen so basische Asche besitzen, dass jede Spur Schwefel sowol im Hoch- als im Cupolofen vom Roheisen fern gehalten wird.

Wie schon früher so oft, sind auch in der Neuzeit wieder Vorschläge zur Verwendung gasförmiger Brennstoffe zur Reduction und Kohlung des Eisens gemacht worden, z. B. von WILL. ARTHUR in Cowes, Insel Wight, (D. P. 28220) und von E. THIBL MONT (D. P. 28223), welcher letzterer speciell Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe verwenden will.

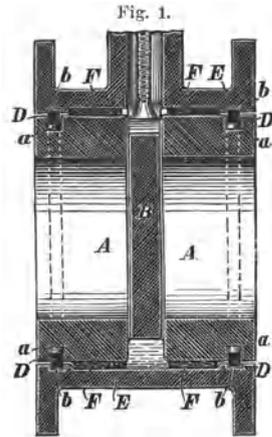
b) **Winderhitzung.** Die Steinverbindung des Ausbaus COWPER'scher Winderhitzer ist ziemlich complicirt, und die Winkel der quadratischen Schächte bieten viel Gelegenheit zum Absetzen von Gichtstaub. F. LÜRMANN macht in St. u. E. **4**, 484 Mitteilung über Formsteine, welche teils den Aufbau vereinfachen, teils die Staubwinkel vermeiden lassen, allerdings nicht alle ohne Verlust an Heizfläche. — Sowohl um Grundfläche zu sparen, was für ältere an Raummangel leidende Hüttenwerke wichtig ist, als behufs Vermeidung der Umkehrung der Bewegungsrichtung des Windes in einr umigen Winderhitzern hat WEIMER in Lebanon, Penn., einen derartigen Apparat stark nach der Höhe ausgedehnt und mit drei horizontalen, in verschiedener Höhe liegenden Verbrennungsr umen versehen, von denen jeder für sich in den Canälen der Apparatw nde erhitzte Verbrennungsluft zugeführt erhält. Aus Eng. u. Min. J. **37**, 459 in Z. d. V. dtsh. Ing. **28**, 993. — F. BURGERS hat Neuerungen an Heisswindschiebern (D. P. 29291) angebracht, welche

bewirken, dass der Schieber im geschlossenen Zustand dicht hält und auch beim Durchgang des heissen Windes Ausdehnung der Dichtungsflächen zulässt. Der Sitz für den Schieber *B* (Fig. 1) wird von ringförmigen Einbau Stücken *AA* gebildet, deren Abdichtung und Befestigung im Gehäuse *E* durch eine Asbestdichtung *F* und aufgeschnittene Ringe *D* bewirkt ist, welch' letztere in die Nuten *a* von *A* eingelegt werden und nach dem Einsetzen in *E* in die Nuten *b* hinüberfedern.

c) **Der Hochofen.** WEINLIG schreibt in Z. d. Ver. deutsch. Ing. **29**, 245 über den Einfluss der Hochofendimensionen sowie der Gasfänge auf die Betriebsergebnisse und findet auf Grund der Beobachtung zahlreicher Oefen, dass die Raumvermehrung bis zu einem gewissen Grad für Production und Coksverbrauch günstig ist, doch muss sie mehr durch Erhöhung als durch Erweiterung erzielt werden. Der Kohlensack soll nicht über 6 m weit sein; konische Schächte sind nur bei mehr als 5 m Durchmesser anzuwenden; weite Gichten ( $> 4$  m) sind nur bei centraler Gasabführung zulässig. Die Rastwinkel sollen 70 bis 80° betragen, da flache Rasten der Productionsvergrößerung entgegenwirken. Das Gestell darf zwischen den Formmündungen für mittlere Windtemperaturen nicht viel mehr als 2 m Durchmesser haben. Für Puddelisen sind mittelgrosse, für Bessemer- und Spiegeleisen grosse Oefen (bis 500 cbm) zu empfehlen, als Gasfang die LANGEN'sche Glocke mit Mittelrohr. Für die Dimensionsberechnung ist nicht ein bestimmtes Volumen für 1 t Production zu Grunde zu legen, sondern die Durchsetzzeit der Beschickung.

Ueber Versuche mit einem fast cylindrischen Hochofen, ausgeführt von W. T. TAYLOR in Chester berichtet LÜRMANN in Z. d. Ver. deutsch. Ing. **29**, 373; sie endeten mit einem vollkommenen Misserfolg, der aber wohl kaum der geringen Durchsetzzeit als vielmehr mancherlei anderen ungünstigen Umständen zuzuschreiben ist, da in Hiefrau in Steiermark ein Ofen ähnlichen Profils mit nur 5 Stunden Durchsetzzeit günstig arbeitet.

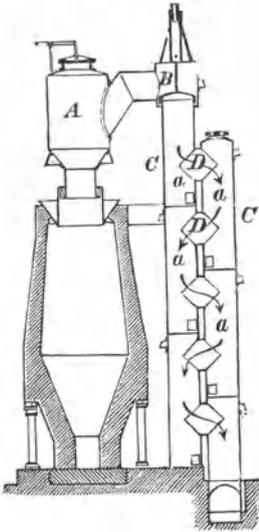
ARTHUR F. WENDT (Z. d. Ver. deutsch. Ing. **28**, 992; Oe. Z. **33**, 617; Dingl. **254**, 483) in Chicago hat einen Schmelzofen mit Kühlvorrichtungen, die von den bisherigen angeblich durchaus abweichen, construiert. Rost und Obergestell werden von einem doppelwandigen, mit Wasser gefüllten Blechmantel umhüllt, der am Tragkranz für den Ofenschacht aufgehängt ist. Die Ausmauerung ist nur 230 mm stark. Auch der Eisenkasten und der Bodenstein haben Eisenmäntel, aber ohne Kühlung; sie stehen auf Säulen, so dass sich das Stichloch 3 m über der Hüttensohle befindet. WENDT schlägt die Construction für Blei-, Kupfer-, Eisenhoch- und Cupolöfen vor. (Die An-



ordnung ist nicht neu, da nicht nur MINARY bereits 1867 einen ganz gleich gekühlten Mantel anwendete, sondern auch deutsche Bleihütten seit Jahren in Oefen mit Wassermänteln schmelzen. Auch der Cupolofen von GMELIN\*) gehört hierher. Der Ref.)

Ueber Hochofengasfänge mit besonderer Berücksichtigung des zweckmässigen Begichtens und der Gasentnahme veröffentlicht die Z. d. Ver. dtsh. Ing. **28**, 970 einen ausführlichen Vortrag von C. TH. JUNG, in welchem die

Fig. 2.



an einen gut wirkenden Gasfang zu stellenden Anforderungen präcisirt werden; denselben entspricht in erster Linie PARRY'S Trichter mit Mittelrohr, welches letzteres jedoch nicht zur Gasentnahme, sondern nur zur Auflockerung dient. — OSKAR SCHRADER in Zabrze und H. MACCO in Siegen haben einen Apparat zur Reinigung der Gichtgase vom Staub construirt (D. P. 28003), der aus einem weiten Gefäss A (Fig. 2) und zwei senkrechten, durch Stützen D verbundene Röhren C besteht, in denen teils durch Verlangsamung der Bewegung (in A) teils durch Veränderung der Bewegungsrichtung (in C) der Staub zum Niederfallen bewogen wird. — Eine Zusammenstellung älterer und neuerer Vorschläge zur Reinigung der Gichtgase von Staub und zur Gewinnung von Teer und Ammoniak aus ihnen bringt Dingl. **254**, 254. — Die Hochofenanlage der Crozer Eisenwerke in Roanoke, Virg., beschreibt J. P. WITHEROW in St. u. E. **5**, 84.

d. **Producte.** A. TAMM'S Untersuchungen der Gase zahlreicher schwedischer Hochöfen (Leob. Jahrb. **32**, 49, vgl. oben. B. h) haben bewiesen, dass schon 1'7' über den Formen fast stets nur noch geringe Mengen Kohlensäure vorhanden waren, und ferner, dass das Verhältnis  $CO^2/CO$  wächst, obwohl der Kohlenverbrauch abnimmt, dass also mit umso geringerem Brennstoffverbrauch gearbeitet wird, je höher der Oxydationsgrad der Beschickung ist, dass also hoch oxydirte Erze in weit grösserem Maasse der indirecten Reduction unterliegen als sauerstoffärmere. — STÖCKMANN, über Einführung der Ferromanganfabrikation in Deutschland. (Z. d. Ver. dtsh. Ing. **28**, 725.)

Nach den Erfahrungen, die H. M. HOWE und EDW. D. PETERS mit Silbererzen und G. C. STONE beim Verschmelzen von Franklinit auf graues und Spiegeleisen gemacht haben (Eng. u. Min. J. **36**, 306, 323) hat Thonerde das Bestreben, eine Schlacke von gleichbleibender Acidität zu bilden. In kieselensäurereichen, thonerdearmen Schlacken tritt sie als Base auf, bei wenig Kieselsäure und viel Thonerde als Säure. (Bg.- u. H. Ztg. **43**, 312.)

\*) Techn.-chem. Jahrb. **5**, S. 23.

Die VER. KÖNIGS- UND LAURAHÜTTE in Königshütte hat auf eine Vorrichtung zu Erzeugung von Schlackenkies das D. P. 30643 erhalten. Die Vorrichtung besteht aus einer langen, endlosen Kastenkette, die an einem Wendepunkte die Schlacke in die Kästen aufnimmt; auf dem ersten Teil des Umlaufs werden die Kästen von aussen gekühlt, auf dem zweiten mit Wasser besprengt, um die Schlacke in Kiesform überzuführen. Wichtiger ist das der KÖNIGIN-MARIENHÜTTE zu Cainsdorf erteilte D. P. 27086 auf ein Verfahren zur Herstellung von Schlackenformgussstücken, z. B. Pflastersteinen, Belegplatten u. s. w., welches darauf beruht, die Gussstücke in Formen erstarren zu lassen, welche allseitig von heisser, früher erstarrender Schlacke umgeben sind. Die Abkühlung findet dann so allmähig statt, dass ein nachträgliches Tempern überflüssig ist. Die Pflastersteine sind sehr fest und zäh, haben durchaus krystallinisches, steiniges Gefüge und bewähren sich selbst auf sehr stark befahrenen Strassen gut. — Wegen ihres Schwefelgehalts sollen sich nach Bg.- u. H. Z. **43**, 318, Hochofenschlacken wirksam gegen die Phylloxera gezeigt haben; das atmosphärische Wasser führt den entwickelten Schwefelwasserstoff an die Wurzeln der Weinstöcke.

## II. Erzeugung des schmiedbaren Eisens.

a) Die **Raffination** des Roheisens, speciell Entphosphorung und Entschwefelung, als Vorbereitung für die Schmiedeeisendarstellung will C. H. W. HÖPFNER in Berlin, nach D. P. 30123, mittels Filtration des flüssigen Metalls durch die aus Kalk, Baryt oder Strontian bestehende glühende Füllung eines Schachtofens bewirken, wogegen ELRIDGE ARWOOD in Brooklyn denselben Zweck nach D. P. 30951 durch Zumischen 160° warmen Bleiamalgams, das sich gleichmässig durch die ganze Masse verteilt und die Unreinigkeiten abtreiben soll, zu erreichen sucht.

b) **Rennprocess** und **Herdfrischerei**. Der Vorschlag von WILLIAM ARTHUR in Cowes, Ins. Wight (D. P. 28220), Eisenerze in Muffeln oder auf Herden ausschliesslich mittels Wasserstoff und Kohlenoxyd, gemischt mit Wasserdampf, Kohlensäure oder Stickstoff zu reduciren und darauf mit Kohlenwasserstoffen, verdünnt durch neutrale Gase zu kohlen und den Eisenschwamm in Stickgas abkühlen zu lassen, dürfte kaum ein anderes Schicksal als seine zahlreichen Vorgänger haben. — Ueber eine bei Eisenberg in der Pfalz gefundene römische Rennfeuerschlacke, die dort verwendeten Erze und die Arbeitsmethode schreibt LEDEBUR in St. u. E. **4**, 633. — Die Versuche, aus finnischen See- und Sumpferzen durch den Catalanprocess direct Eisen zu erzeugen sind, nach FURUHJELM, an der sandigen Beschaffenheit derselben gescheitert. (Bg.- u. H. Z. **43**, 560.) — Systematische Versuche C. LARSSONS haben den ungünstigen Einfluss des Mangans beim Eisenfrischen im Herd dargethan. Dasselbe bildet unter dem Einfluss des Windes Manganoxyduloxyd, und dieses macht die Schlacke äusserst strengflüssig bevor noch ihre entkohlende Wirkung eingetreten ist. (Bg.- u. H. Z. **43**, 368.) — Das für die Lancashireschmiede geeignete Roheisen soll nach JACOBSON nicht

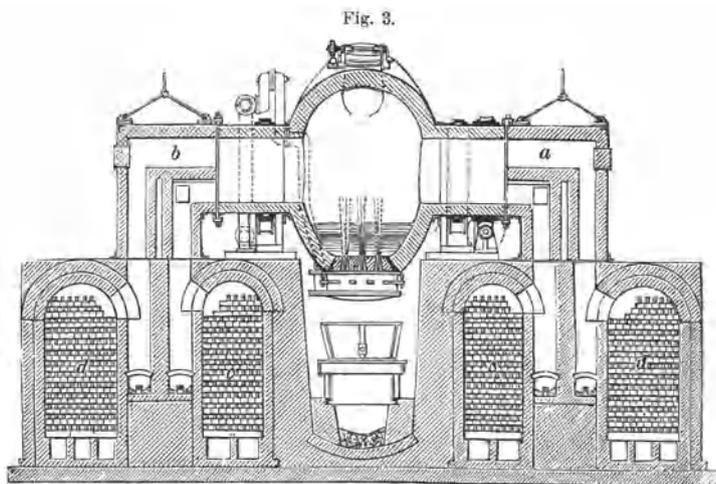
mehr als 0·5 Proc. Si und 0·15 Proc. Mn enthalten. (Jern. Kont. Ann. 1884, 333.)

c) **Puddelprocess.** R. M. DAËLEN macht in der Z. d. Ver. deutsch. Ing. **28**, 524 auf die zweckmässige Verwendung von Torf zum Generatorbetrieb für Puddel- und Schweissöfen in Augustfehn aufmerksam. — J. T. KING in Liverpool will die Abhitze der Puddelöfen zur Lufterwärmung anwenden. Vor dem Fuchs befindet sich ein drehbarer Cylinder mit mehreren Regeneratorkammern, von denen immer eine von den Feuergasen, eine andere von der zu erhitzenen Luft durchstrichen wird. DUJARDIN und FRÉDUREAU haben einen verbesserten Doppelpuddelofen construirt, der auch mechanisches Puddeln gestattet (Bg.- u. H. Ztg. **44**, 162). In Rev. univ. **15**, 709 beschreibt BOUTMY das Puddelverfahren im Dep. der Haute Marne, teils mit einheimischem teils mit lothringer Roheisen. Man puddelt unter Zusatz von 2·5 kg calc. Soda auf einen Satz von 500 kg Roheisen; 1 kg Soda kann auch durch 1 kg Flussspat ersetzt werden, doch leiden dabei die Ofenwände stark. Kochsalz, das ebenfalls Anwendung findet, greift die Dampfkessel zu sehr an.

d) **Bessemerprocess.** *α.* Der saure. A. TAMM fand bei der Untersuchung schwedischer Bessemergase, dass zuerst viel (8—14 Vol-Proc.) Sauerstoff und wenig Kohlensäure (2·2—7·8 Proc.) neben dem Stickstoff entweicht und dass sehr bald (mit der Flammenentwicklung viel Kohlenoxyd (23—28 Proc.) neben nur 0·1—8 Proc. Kohlensäure ausströmt. Die Berechnung des im Gas enthaltenen Sauerstoffs zeigt, dass seine Menge gegen Ende des Processes hin grösser ist als die eingeblasene, dass also die Schlacke solchen an den Kohlenstoff abgiebt. Da man in Schweden direct arbeitet, so tritt das letzte Stadium, in welchem abermals freier Sauerstoff durch das Bad geht, dort nicht ein. Pro 1 t schwedischen Roheisens werden auf den dortigen Hütten 400 cbm Luft von 0° und 760 mm Spannung verbraucht.

R. W. JONES (Amer. P. 287687) verwirft den Zusatz grösserer Mengen Abfälle zu heissen Chargen und will die Abkühlung durch Einleiten von Wasserdampf bewirken. — PHILIPP LAMBERTY in Ehrang hat den Zapfenring einer Bessemerbirne zum Windcanal ausgebildet und die schräg äbwärts gerichteten Düsen in den Mantel gelegt. Da sie so unmittelbar unter der Metalloberfläche münden, so kann die Pressung niedrig sein und es genügt ein schwaches Gebläse. (D. P. 29571.) — T. WILLIAMSON in Wishaw, Schottland bringt eine verschliessbare Bessemerbirne mit Wärmespeichern *d* (Fig. 3) in Verbindung und macht so die Hitze der durch *a* oder *b* abströmenden Gase nutzbar. Steht die Birne senkrecht, so streicht die erhitzte Luft durch das Metallbad; legt man sie horizontal, so strömt die Luft über das Bad und der Apparat wirkt als Martinofen. (D. P. 31236.)

L. G. LAUREAU hat (St. u. E. **5**, 253) ein Project für eine Bessemerie ohne Giessgrube entworfen; er bringt, wie es für Martinanlagen schon früher geschah, die Formen auf Wagen unter, auf denen sie jedoch so aufgehängt sind, dass sie durch Umkippen entleert werden können.

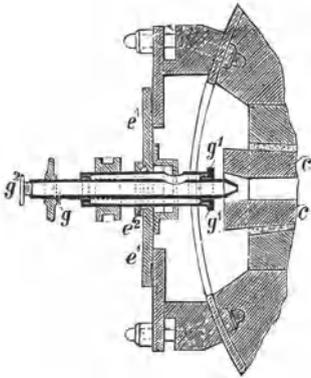


Die sogenannte Kleinbessemererei hat im Berichtsjahr die Aufmerksamkeit der technischen Kreise in besonders hohem Maasse in Anspruch genommen. Wenden wir uns zunächst zu der älteren, in Avesta\*) ausgebildeten Arbeitsmethode, so finden wir in der Litteratur nicht nur Berichte über Versuche und deren Ergebnisse, z. B. von HUPFELD in Prevali (Z. d. Ver. dtsch. Ing. **29**, 59), Studien über ihre Bedeutung im allgemeinen und für einzelne Hüttengebiete, wie von TUNNER in Oe. Z. **33**, 41 und dem Vorgenannten (Oe. Z. **33**, 1), sondern auch Vorschläge und Constructions für die praktische Ausführung. So schlägt A. TRAPPEN in St. u. E. **5**, 26 vor, um die Kleinbessemererei mit dem Hochofenbetrieb verbinden zu können und doch jederzeit beliebig kleine Mengen sehr hitzigen Roheisens zur Verfügung zu haben, zwischen Hochofen und Birne einen Flammofen für Aufnahme grosser Abstiche und Warmhaltung des Eisens einzuschalten. TUNNER (s. o.) hält den Flammofen für diesen Zweck zwar geeignet, die Kosten aber für zu hoch. Nach HUPFELD (s. o.) ist hohe Anfangstemperatur Bedingung für das Gelingen des Processes; es ergibt sich dann aber auch ein durchaus weiches, selbst sehniges und für Blech sowie Draht geeignetes Erzeugnis. C. THOMPSON in Sunderland stellt den Querschnitt der Bessemerdüsen einmal ganz flach her, damit die Luftstralen dem Metall möglichst grosse Oberfläche bieten und dann erweitert er die Canäle nach hinten bedeutend um die Reibung der Luft an den Wandungen möglichst zu verringern (Engl. P. 10292, 1884). Die Einrichtung soll sich bei der Kleinbessemererei in Oesterreich gut bewährt haben. A. TRAPPEN in Wetter a. d. Ruhr hat das D. P. 29158 auf einen Kran genommen, an welchem die kleine Birne aufgehängt werden soll; man kann dann aus ihr unmittelbar in die

\*) Techn.-chem. Jahrb. **6**, S. 35.

Formen giesen. PHILIPP HAINSWORTH in Pittsburg setzt die Birne auf einen Wagen, so dass sie am Cupolofen gefüllt, an einer beliebigen anderen Stelle geblasen und an einer dritten entleert werden kann. Es hat dann ferner der sogenannte CLAPP-GRIFFITHS-Process von sich reden gemacht; derselbe ist jedoch nichts anderes als Kleinbessemerie in einem verbesserten schwedischen Ofen und verdient daher keinen besonderen Namen. Das Wesentliche besteht nach v. EHRENWERTH (Montan. Tag in Steyr. Oe. Z. **32.**) darin, dass beim Abstechen nicht weitergeblasen werden muss, wie früher, sondern dass man jederzeit einzelne oder alle Düsen abstellen oder die Windmenge beliebig vermindern kann, indem man jene durch Stöpsel schliesst. 4 bis  $4\frac{1}{2}$  Pfd. Pressung genügt. Man arbeitet nur auf weiche Waare und bläst Einsätze von 1— $1\frac{1}{2}$  t in 28—29 Min. fertig. — THOMAS GRIFFITHS in Abergavenny hat an seinem Apparat noch insofern Verbesserungen vor-

Fig. 4.



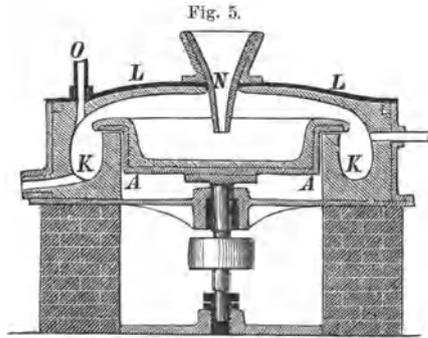
genommen, als er die Verschlussstöpsel *g* erst durch Schieber ersetzte und die Windkammern *e* so gross machte, dass nicht nur die Formen *c*, sondern auch die Formblöcke leicht ausgewechselt werden können, sowie Einrichtungen zum gleichzeitigen Abschluss aller Formen traf (D. P. 26629) und dann den in der Stopfbüchse *e2* geführten Verschlussdeckel *g1* für die Form *c* (Fig. 4) mit einem Rohr *g* durchbrach, welches nach Entfernen der Scheibe *g2* als Schaurohr dient. — Die von OLIVER BROTHERS & PHILIPP in Pittsburg errichtete Clapp-Griffiths-Anlage ist in St. u. E. **5**, 251 beschrieben. — Nach Bg.-u. H. Ztg. **44**, 174 ist das Verfahren auch

in Rasselstein bei Neuwied bereits mit Erfolg eingeführt.

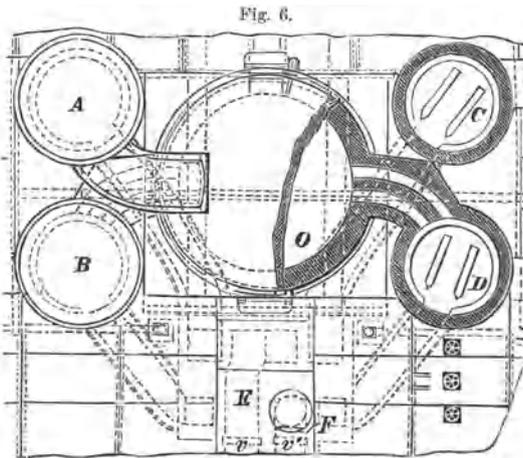
β. Der basische Bessemerprocess hat auch im letzten Jahre nicht erhebliche Fortschritte gemacht, da die Brauchbarkeit der patentirten Einrichtungen und Verfahren erst noch zu erweisen bleibt. H. D. POCHIN will laut Engl. P. 5568 das Futter aus einem Gemenge von Chromerz und Dolomit herstellen, was vermutlich an den Kosten scheitern wird. Ebenso ist der Fortschritt, welchen C. STÖCKMANN'S in Ruhrort Verfahren, Flusseisen aus phosphorhaltigem manganarmen Roheisen ohne Nachblasen in der basischen Birne herzustellen (D. P. 30036), bilden soll, nicht leicht einzusehen. Nach dem Erfinder soll man, wenn die Linien des Spectrums schwächer werden, Ferromangan zuschlagen, wodurch die Oxydation des Kohlenstoffs verzögert wird. Das Bedürfnis des entstehenden Manganoxyduls, sich mit einer Säure zu verbinden, soll, da die Kieselsäure schon verschlackt ist, den Phosphor zur Oxydation neben dem Kohlenstoff veranlassen. Es ist nicht anzunehmen, dass dies zutrifft; das Manganoxydul wird grösstenteils als Rauch entweichen, z. T. aber auch den Kalk aus dem Silicat verdrängen.

— W. MATHESIUS in Hörde stellt nach D. P. 31268 schweisbares Flusseisen dadurch her, dass er das während der Entphosphorung reducirte Calcium im Bade behält. Dies erreicht und die Sauerstoffaufnahme verhindert er durch Einblasen von Teer, Petroleum u. s. w. während der Entphosphorung. Der Abbrand wird geringer und die Schlacke besteht aus fast reinem Kalkphosphat. — A. TRAPPEN hat auch Constructionen für basische Kleinbesemerei entworfen. Kosten incl. Dampfkessel 50 000 *M.*

Die mechanische Entgasung von Flusseisen vor dem Eintritt in die Gussformen wollen CARL MARIA PIELSTICKER in London und FRIEDRICH C. G. MÜLLER in Brandenburg a. d. H. in einer rotirenden Pfanne *A* (Fig. 5) vornehmen, aus welcher das Metall in den Canal *K* geschleudert wird, wogegen man die Gase durch *O* absaugt. (D. P. 27320.) — Mit der Verwertung der sauren und der Phosphatschlacken beschäftigten sich J. WRIGHT in London, der nur das mechanisch eingeschlossene Eisen gewinnen und die saure Schlacke selbst mit kalkigen Hochofenschlacken auf Cement verarbeiten will (Engl. P. 166, 1883); ferner A. FRANK in Charlottenburg, welcher nach D. P. 27106 die Phosphate von Sulfiden reinigt und indirect leichter aufschliessbar macht, indem er die Schlacke mit Chlormagnesium behandelt, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelt. Der freie Kalk setzt sich gleichzeitig mit dem Chlormagnesium in Magnesia und Chlorcalcium um. H. SCHÜCHTERMANN in Dortmund (D. P. 30891) zerlegt die Metallsalze und bindet alle Säuren an Kalk.



e) **Der Martin-process.** Der von DICK und RILEY in Glasgow erfundene Regenerativofen (D. P. 30899), der sog. Bathoofen, hat runden oder ovalen Grundriss, wodurch nicht nur die Verankerung vereinfacht wird, sondern auch tote Ecken ausgeschlossen sind. Die Reparaturen sind leicht ausführbar und der Herd liegt unten ganz



frei. Wesentlich ist die Unterbringung der Wärmespeicher in Blechcylindern *ABCD* oberhalb der Hüttensohle neben dem Flammofen. Die Gascanäle werden von ausgemauerten Blechröhren gebildet. — Behufs rascheren Einschmelzens des neuen Satzes will F. SIEMENS in Dresden einen grösseren Teil des Metallbades im Ofen behalten und ordnet deshalb mehrere Stichlöcher in verschiedener Höhe an. Die zeitweilig freiliegenden Teile des Herdes werden kräftig gekühlt (D. P. 31432). — Um die Dauerhaftigkeit des basischen Futters in Martinöfen zu erhöhen, setzt W. FOTHERGILL BATHO in Westminster demselben Eisendraht in Schlangenform, Spiralform, in kurzen Stückchen u. s. w. zu. (D. P. 29488.)

In Frankreich, wo sich das im basischen Ofen erzeugte Martinmetall viel Freunde erworben hat, wird zur Beseitigung des Mangels an geeignetem Schrott der Vorschlag gemacht, phosphorreiches Roheisen im Converter von Silicium, Mangan und Kohlenstoff zu befreien und die Blöcke dem Martinofen zuzuführen. Da in diesem sehr wenig Silicium zu oxydiren ist, so beginnt die Entphosphorung schon beim Einschmelzen. Dem Vorschlag kommt zu statten, dass zu seiner Ausführung geeignetes Roheisen viel leichter zu erblasen ist als wirkliches Thomasroheisen mit niedrigem Siliciumgehalt. (St. u. E. 5, 273.) THOMAS GILLOT berichtet über seine Erfahrungen mit dem basischen Martinverfahren auf den Werken der Farnley Iron Comp. bei Leeds, wo er das Futter der Oefen teils aus Dolomitsteinen teils aus Beauzitsteinen herstellt. Die Ofenform ist die den Herren HACHNEY & WELES patentirte mit Luftzuführung durchs Gewölbe und Schlackenstichen gegenüber dem Eisenabstich (St. u. E. 5, 91). R. M. DAELÉN berichtet in Z. d. V. dtsch. Ing. 28, 641 über die Fortschritte des Martinverfahrens und findet dieselben einmal in der Construction kleiner Apparate für nur 750 kg pro 12 Std. und ein anderes Mal in der Anwendung beweglicher Herde zur Beschleunigung der Arbeit (5 Sätze in 24 Std. statt 3 bei festen Herden.) JAMES RILEY hielt vor dem Iron u. Steel Inst. einen Vortrag über die Fortschritte im Martinverfahren; er findet sie hauptsächlich in besserer Anordnung und mechanischen Einrichtung für Blocktransport. (St. u. E. 4, 657.)

In Dingl. 253, 309 beschreibt M. JUNCK ausführlich, wie der Martinprocess vor Jahren auf Phönix in Ruhrort ausgeführt wurde, BLUMENDELLER in Z. d. V. dtsch. Ing. 29, 329 den heutigen Zustand desselben auf Gutehoffnungshütte in Oberhausen und M. KLATTE ebenda das basische Verfahren auf dem Stahlwerk Ibuta-Bankowa in Dombrow, Russ. Polen.

Das WHITWORTH'sche Verfahren zur Erzeugung dichter Blöcke aus Martinmetall wird in St. u. E. 5, 332 beschrieben. Es besteht in der Pressung mittels hydraulischem Kolben bis auf 950 kg pro qcm während 35 Min., wodurch sich das Volumen um  $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{8}$  vermindert. Das Giessen hohler Blöcke (um einen Kern) wird für besondere Zwecke empfohlen.

f) **Tiegelstahlerzeugung.** C. G. FRIEDR. MÜLLER folgt BRANDT und LEDEBUR\*) in der Untersuchung des Tiegelstahlprocesses (St. u. E. 5, 479).

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 43.

Die Untersuchungen ergeben, dass viermal im Tiegel ( $\frac{1}{2}$  Thon,  $\frac{1}{2}$  Grafit) geschmolzenes Weisseseisen durch starke Siliciumaufnahme grau wird; Kohlenstoff nimmt wenig zu, Mangan etwas ab. Frischrohstahl und Frischeisen verhalten sich ebenso. Grafitiegel (5 Grafit, 1 Thon) ergeben ganz ähnliche Resultate. Da die Siliciumaufnahme wahrscheinlich aus der im Grafit feinverteilten Kieselsäure erfolgt, so wird sie nur in reinen Thontiegeln zu vermeiden sein. — HENRY SEEBOHM schildert in einem Vortrag vor dem Iron u. Steel Inst. das Cementations- und Schmelzverfahren in Sheffield. (St. u. E. 4, 661.)

### III. Verarbeitung des Eisens.

#### A. Durch Giessen.

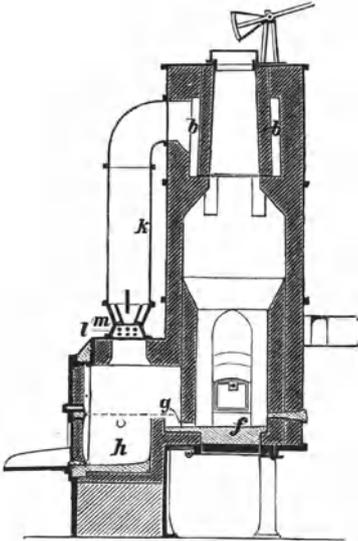
a) **Formen.** Unter D. P. 29840 ist GEBR. KÖRTING ein neues Formverfahren patentirt worden, nach welchem durch Anwendung passend geformter, entsprechend schwerer Walzen der Formsand sehr rasch und gleichmässig in den Formkästen gegen die Modelle gedrückt wird unter völliger oder teilweiser Umgehung des Handstampfens. Es ist auf grosse, flache Modelle und auf solche, die besonders nach der Länge gestreckt sind, wie Röhren, Säulen u. s. w. mit besonderem Vorteil anzuwenden. — HERM. LEOPOLD in Berlin giebt nach D. P. 28032 den Teilformen im Ringe geteilter Riemscheiben an der Berührungsstelle eine Gestalt, die das Sprengen erleichtert.

Auf Formmaschinen sind folgende Patente genommen worden: von JOS. KUDLICZ (D. P. 26772) zur Herstellung von Röhrenformen, deren Mantel aus aufeinander gestellten Sandcylindern besteht; von G. HERTZOG (D. P. 27396) zur Erzeugung von Sandkernen unter Ersparung vieler Kernkästen; von JUL. WURMBACH in Bockenheim, (D. P. 29457) für Riemscheiben und ähnliche Maschinenteile; von BRIEGLEB, HANSEN & Co. in Gotha (D. P. 28591) auf eine Räderformmaschine Scottschen Systems, deren ungewöhnlich breiter Fuss die völlig genaue Herstellung auch der grössten Räder gestattet. — M. R. MOORE in Indianapolis will nach dem Engl. P. 10436 den Druckkopf zum Feststampfen des Sandes aus einer grossen Anzahl verschiebbarer Stempel herstellen, die jedesmal der Begrenzung des Modells entsprechend so eingestellt werden, dass die Sandschicht an jeder Stelle gleich dick ist. (Dingl. 255, 319.)

b) **Schmelzen und Giessen.** Einen Bericht über die Anfänge des Cupulofenschmelzens, seine Entwicklung und den heutigen Stand erstattet LEDEBUR in St. u. E. 5, 122. — F. H. HERBERTZ in Köln hat im D. P. 26777 einen Cupulofen angegeben, in dem die Luft durch ein im Schornstein untergebrachtes Stralgebläse angesaugt wird; er unterscheidet sich nicht wesentlich von dem seit 1867 bekannten WOODWARD'schen Schmelzofen mit Dampfstral. Erst die durch D. P. 29539 geschützte Construction, den Eisenkasten vom Ofen zu lösen, mittels Zahnstange auf und ab beweglich zu machen und dadurch zwischen den Flanschen beider Teile für den Luft-

eintritt eine Ringöffnung von regulirbarer Grösse freizumachen, ist ihm eigentümlich. — Fig. 7 zeigt den Schmelzofen von HEINRICH KRIGAR in Hannover (D. P. 29584); die Neuerung besteht in der Anbringung der Durchflussöffnung *g* für das in *f* geschmolzene Eisen unterhalb der Oberkante der vorliegenden Brüstung und im Absaugen der Gichtgase aus *b* durch Rohr *k* mittels eines Exhaustors bei *l*. Durch *m* angesaugte Luft wird, gemischt mit den Gasen durch den Vorherd *h* und einen Nebenherd zum Schmelzen von Stahl und Eisen getrieben. — Auf Giessmethoden zur Erzielung dichter Güsse haben H. A. BRUSTLEIN in Firminy das D. P. 28589, C. A. CASPERSSON in Forsbacka das D. P. 29585 genommen. — LOUIS DILL in Frankfurt a. M. erhält eine Pfanne für schlackenfreien Guss durch Einsetzen einer senkrechten Scheidewand vor dem Ausguss. (D. P. 30339.)

Fig. 7.

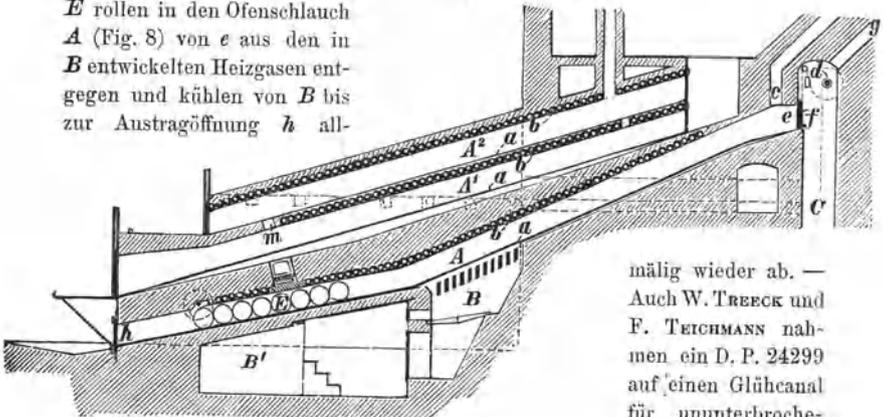


c) **Weitere Behandlung von Gusswaren.** Bezüglich der Putztrommel

von VANDUZEN, s. o. C Ia. — GEORG FISCHER in Hainfeld, Oesterreich erhielt D. P. 27099 auf einen Weichglüh-

Betrieb. Die Einsatzgefässe *E* rollen in den Ofenschlauch *A* (Fig. 8) von *e* aus den in *B* entwickelten Heizgasen entgegen und kühlen von *B* bis zur Austragöffnung *h* all-

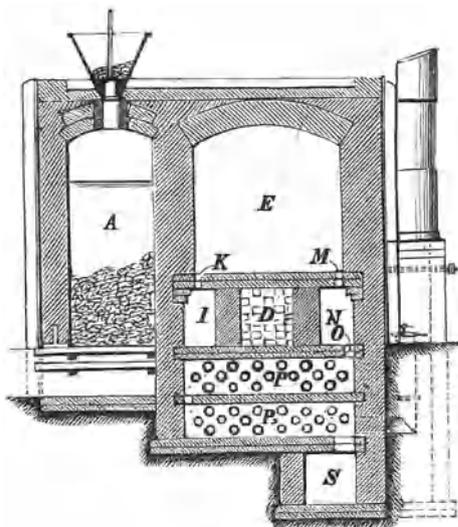
Fig. 8.



mähig wieder ab. — Auch W. TREECK und F. TEICHMANN nahmen ein D. P. 24299 auf einen Glühcanal für ununterbrochen-

nen Betrieb, FRIEDR. E. PAUL in Radebeul das D. P. 27981 auf einen rotirenden Temperofen. — In Fig. 9 ist eine neuere Construction (D. P. 29304) des Ofens zur Erzeugung von Schutzhüllen auf Eisen von ANTHONY SPENCER

BOWER in Saint Neots, England abgebildet. \*) Die in *A* erzeugten Heizgase treten vorn gemeinschaftlich mit Luft in die mit durchbrochenen Scheidewänden versehene Verbrennungskammer *D*, gelangen am hintern Ende des Ofens in den Verteilungscanal *J*, welcher sie durch die zahlreichen Schlitzte *K* in die an den Enden mit Türen verschlossene Oxydationskammer *E* entlässt. Nach erfolgter Einwirkung auf die auf Wagen untergebrachten Gegenstände ziehen sie durch Schlitzte *M* in den Sammelcanal *N*, von da durch *O* in den zweiräumigen Luffthitzer *P* und durch *S* zum Schornstein.



Zur Verbrennung der Generatorgase dient die in den Röhren von *P* vorgewärmte Luft. Um auch nach BARFF Dampf in dem Apparat anwenden zu können, ist das Lufteinlassventil mit einer gelochten Dampfrohre versehen, die mit einem Dampfkessel in Verbindung steht. — Zur Erzeugung gleicher Schutzschichten wie nach BOWER-BARFF hat sich WILLIAM ARTHUR in Cowes, Insel Wight durch D. P. 27160 eine mit Ueberhitzern verbundene Retorte schützen lassen, in welcher abwechselnd Wasserdampf und Kohlenwasserstoffe zur Wirkung gelangen. — Das Anlassen von Hart- und anderem Eisenguss bewirken EDWIN JENKINS und ALEXANDER LAW in Melbourne sowie WILLIAM PRICE in Carlton, Vict., Australien durch Eintauchen desselben in matt rotglühendem Zustand in eine aus Decksyrup und Wasser bestehende Flüssigkeit von 1·005 spec. Gewicht. (D. P. 27991.)

## B. Durch Schmieden, Walzen, Ziehen u. s. w.

a) **Wärmapparate.** GJERS hat das beim Ein- und Ausbringen der Blöcke rascher Zerstörung ausgesetzte Chamottefutter seiner Durchweichungsgruben \*\*) durch ein gusseisernes ersetzt. Um ferner das Erkalten der Köpfe zu verhindern, giebt er den Gruben grössere Tiefe und schliesst sie mit zwei um eine gewisse Entfernung von einander abstehenden Deckeln. Die eingeschlossene stagnierende Luftschicht verhindert die Wärmeverluste. (D. P. 26833.)

\*) Techn.-chem. Jahrb. 4, S. 31, 5, S. 28, 6, S. 44.

\*\*) Techn.-chem. Jahrb. 5, S. 26.

b) **Schmiedevorrichtungen.** Um jede Dreharbeit zu sparen und den gepressten Schmiedestücken (z. B. Eisenbahnwagenrädern) die glatte, harte Kruste zu lassen, sollen sie unmittelbar aus der Presse zwischen die Gesenke eines Dampfhammers gelangen um fertig geschmiedet zu werden. Ein hierfür bestimmter, eigentümlich construirter Dampfhammer ist E. B. MEATYARD, Lake Geneva (U. S. A., Wisc.) unter D. P. 29129 patentirt worden.

c. **Walzwerke.** Wie in den vorhergehenden Berichtsjahren, so sind auch in diesem in grosser Zahl Vorschläge zur Verbesserung der alten Apparate und neue Constructionen aufgetaucht, von denen manche, deren Brauchbarkeit noch zu erweisen bleibt, nur flüchtig genannt seien; z. B. RUD. MEFFERTS in Schneidhausen bei Düren Lagerung für die Mittelwalzen eines Trio (D. P. 28593) und desselben Walzentschheber (D. P. 28225); ferner die R. M. DAELN mit D. P. 28592 patentirte Lagerung von Walzenzapfen. Von wirklichem Wert ist der von ERDMANN in St. u. E. 4, 480 beschriebene Walzenständer, Pat. SCHREIBER, da derselbe nicht nur eine durchaus unabhängige und sehr genaue Einstellung jeder einzelnen Walze gestattet, sondern auch die bisher unentbehrliche Druckspindel überflüssig macht. — SCHÖNBORN & ZÖLLNER in Köln a. Rh. haben eine selbstthätige Drahtführung für Drahtwalzwerke construirt (D. P. 29481), welche dadurch, dass die Verlängerung der beim Walzen sich bildenden Drahtschleifen nicht behindert wird, es ermöglicht, alle Walzen gleich rasch laufen zu lassen. GEBR. SCHMIDT in Schwelm nahmen D. P. 26893 auf ein Drahtwalzwerk mit cannelirtem Kaliber in vier Walzen. — Ein eigentümlicher Apparat ist das Walzwerk von ZIEL & HOFMANN in Gleiwitz, D. P. 29013, dessen Kaliber von vier kugelförmigen Kopfwalzen gebildet wird, deren gemeinschaftliche Berührungskante entsprechend abgeschnitten ist. H. THEISEN in Düsseldorf erzeugt nach D. P. 27012 Nägel durch Walzen aus Platten mit Längsrippen, indem er dieselben, durch mehrere intermittirend kaliberirte Walzenpaare gehen lässt. ED. DAELN hat ein Universalwalzwerk für Flacheisen construirt (D. P. 27753), dessen Walzen je einen Ring besitzen, der auf dem Ballen der andern Walze läuft. Das Kaliber ist somit diagonal geschlossen. Durch Verschieben der Walzen in der Längsrichtung erhält man verschiedene Breiten. Von E. QUADLING, HILL & H. S. PRICE in St. Johns, England, ist das D. P. 28921 auf ein Blechröhrenwalzwerk, von der Soc. DES FORGES DE LA PROVIDENCE, Hautmont, Frankreich das D. P. 26796 auf ein Räderwalzwerk genommen worden. — Das Rillenschienenfertigwalzwerk der Gesellschaft für Stahlindustrie in Bochum (D. P. 29977) hat zwei horizontale, direct angetriebene Walzen, von denen die untere zur Führung dient, während die obere die Rille einwalzt, und zwei verticale, lediglich die seitliche Führung bewirkende Schleppwalzen, welche in besonderen Rahmen gelagert sind. — Von L. RICHARDS in Dowlais rührt ein Schienenrichtapparat (D. P. 26790) her.

Durch Kaltwalzen erzielt die CAMBRIA IRON Co. in Johnstown, Pennsylv., Stäbe, die nur um 0'001" von der mathematischen Form abweichen. Der

Einfluss der Bearbeitung auf das Material besteht in sehr erheblicher Erhöhung von Elasticitätsgrenze und Festigkeit. Auch EHRHARDT in Düsseldorf walzt Stahlstäbe kalt äusserst genau auf vorgeschriebene Dimensionen. (St. u. E. 4, 627.) Ueber die Fabrikation von Qualitätsblechen s. St. u. E. 5, 26. J. LÜDERS weist in St. u. E. 4, 697 nach, dass einige auffällige und unwahrscheinliche Folgerungen aus den Versuchen des Ver. dtsh. Eisenhüttenleute über den Kraftverbrauch und die Arbeitspressungen beim Walzen durch einige falsche Annahmen bei der Rechnung verursacht worden sind. Neuere Untersuchungen über den Arbeitsverbrauch beim Walzen sind von J. THIEME in Petersburg auf den POWILOW'schen Werken vorgenommen worden. (St. u. E. 5, 246.)

d) **Drahtzieherei.** Eine höchst eigentümliche Idee rührt von C. G. FRIEDR. MÜLLER in Brandenburg und PIELSTICKER in London her. Mittelst dieses Verfahrens (D. P. 29548) sollen prismatische Körper (Draht, Stangen, Platten, Schienen) direct aus flüssigem Eisen hergestellt werden. Der dazu erforderliche Apparat besteht aus einem Gefäss, in dem sich unter dem Druck flüssiger Kohlensäure das Metall befindet, und einem gekühlten Ausflussrohr entsprechenden Profils, in welchem das austretende Metall erstarren soll. Es wird dann durch mechanische Vorrichtungen als starrer Körper herausgezogen, dessen Form unter Walzen vollendet werden kann. Das Verfahren stellt sich somit gewissermaassen als Vereinigung von Giesserei und Zieherei dar.

Bei dem unvermeidlichen plötzlichen Anziehen der Ziehtrommeln reissen die Drähte häufig ab; um das zu verhindern haben sowol HUGO KUHNE (D. P. 25651) als KÖTRGEN & Co. in Barmen (D. P. 30223) die Zangenkette so befestigt, dass die Zugkraft der Trommel durch allmälige Vergrösserung des Hebelarms langsam bis auf normale Grösse zunimmt. Dem ersteren ist auch eine selbstthätige Auslösung der Ziehtrommel patentirt worden (D. P. 25276). — SAM. HENRY BYRNE in Brighthouse, England, will das Ziehen dadurch beschleunigen, dass er den Draht gleichzeitig durch eine Anzahl Zieh-eisen gehen lässt; zwischen je zweien ist eine Steingutwalze eingeschaltet, über welche der Draht geschlungen ist. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Walzen nimmt entsprechend der Verlängerung des Drahtes zu (D. P. 29713). Patente auf Vorrichtungen zum Ausglühen von Draht, bezw. auch zum Härten desselben erhielten SAMUEL FOX in Deepcar bei Sheffield (D. P. 29779) und MAX BONGARDT in Breslau (D. P. 24551). FR. W. WALLNER in Ehrenfeld will das Ausglühen von Nageleisen durch den elektrischen Strom bewirken (D. P. 26324). — Zwei neue Methoden zur Erzeugung von Stachelzaundraht rühren von ALB. SCHNIEWINDT in Neuenrode (D. P. 25579) und von PURCHES MILES in Brooklyn (D. P. 26089) her.

e) **Weitere Behandlung schmiedbaren Eisens.** In der Rev. univ. 16, 685 erörtert CARNOT die Wirkung des Härten durch Druck nach CLÉMANDOT und untersucht die Analogien mit sowie die Unterschiede von der mechanischen Bearbeitung und dem Härten durch Abschrecken hinsichtlich der

Wirkung auf den molecularen Zustand des Metalls. — Ueber ein neues Verfahren zum Schutz des Eisens bringt die Oe. Z. **32**, 394 einen Bericht aus Liverpool, demzufolge dasselbe der Einwirkung von Chlorwasserstoff ausgesetzt wird; es löst sich und auf der Oberfläche bildet sich ein homogener Ueberzug von Graphit. Durch Behandeln des Stückes mit Dampf in einem geschlossenen Behälter wird das Eisenchlorid gelöst. Nach dem Trocknen im Behälter wird in diesen in Petroleum gelöstes Kautschuk, Guttapercha oder Gummiharz eingespritzt, welche Stoffe nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine festhaftende emailähnliche Decke bilden. Statt das Chlorid zu lösen, kann man es auch als Email nutzbar machen, indem man das Eisen in ein Bad von Silicat, Borsäure, Natron und Kalk taucht; dann füllt ein glänzender Ueberzug von Eisensilicat die Poren aus.

TH. H. JOHNS und W. A. JOHNS in London haben sich einen neuen Verzinnungsapparat für Feinbleche patentiren lassen (D. P. 29722).

TH. BECKERT.

### Statistik.

#### 1. Production der Bergwerke in Deutschland an Eisenerzen im Jahre 1883.\*)

Staaten und Landesteile.	Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert M
I. Preussen.		
Prov. Schlesien . . . . .	782 897 000	3 159 026
„ Sachsen . . . . .	52 685 350	218 199
„ Hannover . . . . .	426 698 000	1 084 712
„ Westfalen . . . . .	1 063 658 775	8 826 752
„ Hessen-Nassau . . . . .	722 259 723	5 026 078
„ Rheinland . . . . .	1 070 150 397	9 192 709
Zusammen Preussen . . .	4 118 331 245	27 507 476
II. Bayern.		
Reg.-Bez. Oberpfalz . . . . .	72 454 300	358 445
Uebrigcs Bayern . . . . .	7 538 630	27 978
Zusammen Bayern . . .	79 992 930	386 423
III. Sachsen . . . . .	23 527 965	267 812
IV. Württemberg . . . . .	17 895 229	133 102
V. Hessen . . . . .	127 931 667	809 739
VI. Braunschweig . . . . .	120 473 777	429 279
VII. Elsass-Lothringen . . . . .	1 644 321 395	3 488 472
VIII. Uebrige deutsche Staaten . . . . .	48 167 210	215 495
Zusammen Deutsches Reich . . . . .	6 180 641 418	33 237 798
Hierzu Luxemburg . . . . .	2 575 975 720	6 080 911
Zusammen Deutsches Reich u. Luxemburg	8 756 617 138	39 318 709

\*) Techn.-chem. Jahrb. **6**, S. 2.

## 2. Production der Eisenhütten Deutschlands im Jahre 1883.\*)

Staaten und Landesteile.	Zahl der Werke, welche das Pro- duct dargestellt haben		Von den bezeichneten Producten sind im Laufe des Jahres ge- wonnen worden	
	als Haupt- product Anzahl	als Neben- product Anzahl	Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert M

**I. Roheisen.** a) Holzkohlenroheisen (Masseln, Gusswaaren 1. Schmelzung, Bruch- und Wascheisen).

I. Preussen:				
Provinz Schlesien . . . . .	3	—	1 739'000	172 186
" Westfalen . . . . .	3	—	5 366'627	662 272
" Hessen-Nassau . . . .	12	—	20 487'084	2 396 242
Uebrigcs Preussen . . . . .	3	—	5 777'080	589 722
Zusammen Preussen . . . . .	21	—	33 369'791	3 820 422
II. Württemberg . . . . .	2	—	2 253'397	311 423
III. Braunschweig . . . . .	3	—	3 881'748	447 312
IV. Uebrigc deutsche Staaten .	3	—	3 117'150	286 730
Zusammen Deutsches Reich .	29	—	42 622'086	4 865 887

## b) Steinkohlen- und Coksroheisen, sowie Roheisen aus gemischtem, vegetabilischen und mineralischen Brennstoff (Masseln, Gusswaaren 1. Schmelzung, Bruch- und Wascheisen).

I. Preussen:				
Provinz Schlesien . . . . .	13	—	386 356'000	22 181 279
" Hannover . . . . .	2	—	161 485'975	8 223 574
" Westfalen . . . . .	23	3	835 410'240	45 491 591
" Hessen-Nassau . . . .	2	—	6 166'453	352 120
" Rheinland . . . . .	37	1	1 153 189'085	63 001 273
Zusammen Preussen . . . . .	77	4	2 542 607'753	139 249 837
II. Bayern . . . . .	3	—	52 825'980	2 622 173
III. Sachsen . . . . .	2	—	31 112'135	2 131 666
IV. Hessen . . . . .	2	—	36 376'150	2 546 320
V. Braunschweig . . . . .	2	—	31 934'634	2 059 928
VI. Elsass-Lothringen . . . .	8	—	369 206'050	14 994 105
VII. Uebrigc deutsche Staaten .	2	—	28 345'598	2 331 654
Zusammen Deutsches Reich .	96	4	3 092 408'300	165 935 683
Hierzu Luxemburg . . . . .	7	—	334 683'333	14 182 421
Deutsches Reich und Luxemburg	103	4	3 427 096'633	180 118 104

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 3.

3. Einfuhr und Ausfuhr von Eisenwaaren in Deutschland.  
Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt die

Waarengattung	Einfuhr		Ausfuhr	
	vom 1. Januar bis Ende December 1884.	vom 1. Juli 1884 bis Ende Juni 1885.	vom 1. Januar bis Ende December 1884.	vom 1. Juli 1884 bis Ende Juni 1885.
an Roheisen aller Art . . . .	2 645 013	2 345 213	2 300 075	2 095 421
„ Brucheisen und Eisenab- fällen aller Art . . . . .	76 703	80 068	437 086	342 442
„ Luppeneisen, noch Schlack- en enthaltend; Rohschie- nen, Ingots . . . . .	981	1 091	234 000	230 089
„ schmiedbarem Eisen in Stä- ben mit Einschluss des façonirten . . . . .	165 049	163 831	1 540 048	1 451 202
„ Radkranzeisen, Pflugschaa- reneisen . . . . .	683	1 041	109 175	103 507
„ Eck- und Winkeleisen . .	2 617	1 745	58 553	104 154
„ Eisenbahnschienen . . . .	6 824	6 376	1 444 526	1 442 237
„ Eisenbahnlaschen, Unter- lagsplatten und eisernen Schwellen . . . . .	2 077	1 248	175 357	191 793
„ rohen Platten und Blechen aus schmiedbarem Eisen, auch abgeschliffenen Plat- ten und Blechen . . . . .	31 627	27 010	440 333	424 157
„ Weissblech (verzinnem Eisenblech) . . . . .	53 352	68 517	4 222	3 107
„ polirten, gefirnissten, lackir- ten, verkupferten etc. Plat- ten und Blechen aus schmiedbarem Eisen . . .	1 153	1 808	9 365	10 537
„ Eisen- und Stahldraht, auch verkupfert, verzinkt, ver- zinkt etc. . . . .	36 296	37 560	2 127 937	1 902 341
„ ganz groben Eisenguss- waaren . . . . .	60 833	60 341	187 156	214 230
„ Eisen zu groben Bestand- teilen von Maschinen und Wagen, roh vorge- schmiedet . . . . .	1 710	1 134	19 492	17 770
„ eisernen Brücken und Brückenbestandteilen . .	5 779	189	35 940	49 832
„ Ankern und ganz groben Ketten . . . . .	12 764	12 713	5 998	5 559
„ Drahtseilen . . . . .	3 180	2 915	13 745	13 677
„ Eisenbahnachsen, Eisen- bahnradreifen, Eisenbahn- rädern, Puffern . . . . .	3 867	4 329	101 493	91 620

Waarengattung	Einfuhr		Ausfuhr	
	vom 1. Januar bis Ende December 1885.	vom 1. Juli 1884 bis Ende Juni 1885.	vom 1. Januar bis Ende December 1884.	vom 1. Juli 1884 bis Ende Juni 1885.
an Ambosen, Schraubstöcken, Winden, Hackennägeln, Schmiedehämmern etc. .	3 676	3 536	45 267	39 961 <sup>*)</sup>
„ gewalzten und gezogenen Röhren aus schmiedbarem Eisen . . . . .	8 566	9 585	190 467	185 386
„ Drahtstiften . . . . .	323	808	386 178	389 287
„ groben Eisenwaaren, an- deren . . . . .	74 042	74 544	667 564	618 928
„ feinen Eisenwaaren, mit Ausnahme von Nähnadeln, Schreibfedern, Uhrfour- nituren und Gewehren . .	8 729	8 610	76 756	75 765 <sup>*)</sup>
„ Eisenerzen, Eisen- und Stahlstein . . . . .	9 804 424	9 218 748	18 984 710	18 186 418

## II. Natrium, Magnesium, Aluminium.

Die Gewinnung der genannten leichten Metalle sucht man mehr und mehr zu fabrikatorischem Betrieb zu gestalten. Die elektro-chemische Darstellung, besonders die Anwendung der Dynamomaschine, scheint im allgemeinen die grösste Aussicht auf Erfolg zu gewähren.

Um metallisches Natrium auf elektrolytischem Wege aus Kochsalz herzustellen, wird letzteres nach C. W. HOEFFNER (D. P. 30414) in einem Tiegel geschmolzen, auf dessen Boden sich eine Schicht Kupfer oder Silber befindet. Statt des letzteren können auch andere schwere Metalle verwendet werden, mit Ausnahme von Quecksilber, dessen Siedepunkt zu niedrig ist. Die Seitenwände des Tiegels bestehen aus nicht leitendem Material. Die Metallschicht am Boden des Tiegels soll als Anode dienen und wird deshalb durch einen von unten oder von der Seite eingeführten Eisen- oder Kupferdraht mit dem entsprechenden Pol der galvanischen Batterie oder Dynamomaschine in Verbindung gesetzt.

Wird nun der Strom dadurch geschlossen, dass die aus Kohle oder einem Metall bestehende Kathode in das geschmolzene Chlorid von oben eingetaucht wird, so beginnt eine lebhafte Abscheidung von metallischem Natrium, welches bei Luftzutritt verbrennt, bei Ausschluss desselben aber leicht gesammelt bezw. abdestillirt werden kann. Während sich hier das leichte Metall oben abscheidet, geht das Chlor nach unten zum Metall und bildet Chlorid, welches bei der hohen Temperatur schmilzt und bei andauerndem

<sup>\*)</sup> Vor 1885 einschliessl. der Kanonenrohre aus Eisen, der Eisenbahnwagen und Pufferfedern. Letztere sind von 1885 ab unter Eisenbahnachsen etc. nachgewiesen.

<sup>\*\*)</sup> Vor 1885 einschl. des eisernen Spielzeugs und der Patentachsen.

Strom die elektrolytische Flüssigkeit der Anode darstellt. Wegen ihrer Schwere bleibt sie am Boden des Tiegels.

S. GILCHRIST THOMAS hat kurz vor seinem Ende folgendes Verfahren zur Fabrikation von Natrium ausgearbeitet (Engl. P. 6367 vom 15. April 1884.) Es werden eiserne Retorten oder Röhren benutzt, welche eine dicke Ausfütterung von einem feuerfesten Material haben, auf das Natrium nicht einwirkt, z. B. Kalk, Magnesia, Dolomit oder Graphit. Eine Mischung von Natriumcarbonat und Kohle wird continuirlich eingeführt. Durch die Retorten wird ein Strom von stark erhitztem reducirenden Gas (Wassergas) geleitet. Die Retorten brauchen dann nicht von aussen geheizt zu werden. Die aus den Retorten austretenden Gase und Natriumdämpfe werden durch Condensationsapparate geleitet und dann in den Regeneratoren verbrannt, welche zur Erhitzung der reducirenden Gase dienen.

GRÄTZEL's elektrolytisches Verfahren zur Darstellung von Magnesium\*) wird im grossen in der SCHERING'schen Fabrik in Berlin ausgeführt. Der Preis des Metalls ist infolge dessen erheblich heruntergegangen und es kann ohne zu grossen Aufwand für allerlei pyrotechnische Zwecke, auch zur Luftfeuerwerkerei, benutzt werden. Eine rote Strontian- oder eine grüne Barytflamme, welche in ihrem Satz nur 2 bis 2.5 Proc. Magnesium enthält, strahlt einen herrlichen Glanz aus. Die Flammenmischungen werden in Zinkröhren gefüllt. Zum ersten Male erregten diese „Magnesiumfackeln“ bei Gelegenheit des Fackelzuges am Bismarck-Jubiläum, 1. April 1884, Bewunderung.

E. VON PÜTTNER in Hohenlohehütte bei Kattowitz will nach dem D. P. 31319 das Magnesium durch Destillation gewinnen. Das magnesiumhaltige Mineral oder Product wird mit Eisenoxyd und Kohle oder mit Kohle allein innig gemengt, und die Mischung wird in geschlossenen Gefässen auf Weissglut erhitzt. Die überdestillirenden Magnesiumdämpfe werden in Vorlagen aufgefangen.

Nach den Erfahrungen JOH. WALTER's ist die Gewinnung von Magnesium durch Destillation von Magnesia und Kohle in Zinköfen nicht ausführbar (Dingl. pol. Journ. **252**, 339).

NEWERTH in Hannover will Aluminium in Schachtöfen herstellen. Im D. P. 27142 wird das Verfahren folgendermaassen beschrieben. Nachdem die Schachtöfen *A* und *B* (Fig. 10) mit Coks gefüllt und bei abgehobenen Deckeln *P* und *Q* durch Einleitung von Gebläseluft mittelst der Düsen *K* und *L* hochwarm geblasen sind, wird der

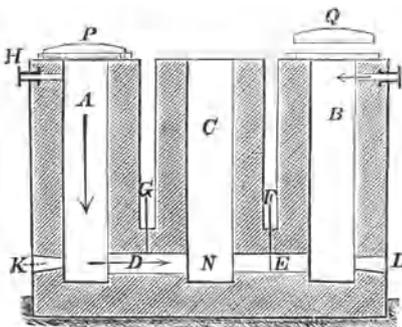


Fig. 10.

\*) Techn.-chem. Jahrb. **6**, S. 47.

ebenfalls erhitzte Ofen *C* mit drei Gichten beschriftet. Die erste besteht aus einem Gemisch von Natriumcarbonat, Kohle, Schwefel und Thonerde, die andere ist schwefelsaure Thonerde, die dritte ein Flussmittel (Chlorkalium, Chlor-natrium). Hierauf wird der Deckel *P* auf *A* geschlossen, Schieber *G* aufgezogen, Schieber *F* geschlossen und das Gebläse für *A* abgestellt. Durch *H* lässt man dann Wasserdampf nach *A* eintreten, welcher sich dort zersetzt. Der frei werdende Wasserstoff und das sich bildende Kohlenoxyd treten durch *D* nach *C*. Durch die hohe Temperatur und durch die Reductionsgase vor jeder Oxydation geschützt, bilden sich durch die Einwirkung des Schwefels auf Kohle einerseits Schwefelkohlenstoff, andererseits durch Einwirkung des letzteren auf Thonerde und kohlen-saures Natron die betreffenden Schwefel-metalle. Auf diese wirkt schwefelsaure Thonerde so ein, dass nach Ver-jagung der Schwefelsäure der schwefelsauren Thonerde schweflige Säure, Natrium und Aluminium resultirt. Da Natrium leichtflüchtig ist, so bleibt Aluminium zurück, welches durch *N* abgestochen wird. Werden die aus *A* kommenden Gase kalt, so schliesst man Deckel *Q* und arbeitet nun in gleicher Weise mit dem Ofen *B*.

F. J. SEYMOUR und W. H. BROWN in New-York wollen auf folgendem Wege Aluminium in Retorten darstellen. (Engl. P. 1639 vom 17. Januar 1884.) Kaolin wird nach dem Trocknen und Zerkleinern mit einem Zinkerz, z. B. Galmei, -welches vorher geröstet und zerkleinert worden ist, mit Kohle und Flussmitteln gemischt. Empfohlen wird ein Gemisch von 60 Thn. Kaolin, 60 Thn. Zinkerz, 120 Thn. eines Gemenges bituminöser Steinkohle und Weidenkohle und 3 Thn. Salz. Die Mischung wird in feuerfeste Retorten gebracht, deren konische Verschlussstopfen eine sehr kleine Öffnung besitzen. Bei starkem Erhitzen der Retorten bildet sich eine Aluminium-Zink-Legirung, welche durch Entfernung der Stopfen abgelassen wird. Die Legirung wird als solche benutzt oder kann durch Destillation in die Bestandteile zerlegt werden.

JOHANNES BRAUN in Berlin benutzt zur Darstellung von Aluminium ein elektrolytisches Verfahren. (D. P. 28760 v. 8. December 1883.) Eine Alaunlösung von 1·03 bis 1·07 spec. Gew. wird durch den elektrischen Strom unter Anwendung einer unlöslichen Anode zersetzt, wobei die entstehende Schwefelsäure durch Alkalizusatz neutralisirt wird und zur Vermeidung des Ausfallens von Thonerde Weinsäure in die Lösung gebracht wird.

Bei der Elektrolyse von Halogensalzen der Leicht- und Schwermetalle, besonders denjenigen der Alkalien, sind die durch die Polarisation begründeten Schwierigkeiten einer vorteilhaften Anwendung der Electricität sehr hinderlich. Diese Uebelstände sucht C. HOEFFNER in Berlin nach dem D. P. 30222 vom 8. April 1884 durch Benutzung depolarisirender Substanzen an der Kathode bzw. durch Circulation der Elektrolyte zu beseitigen.

Nach dieser Methode gelingt es auch, in vorteilhafter Weise Chlor-natrium etc. zu zersetzen und das hierbei auftretende Chlor in mannig-fachster Weise, z. B. zur Metall-extraction, nutzbar zu machen. Man verwendet

in der Lösung des Chlorids als Anode eine durch Chlor nicht angreifbare, leitende Substanz, wie Kohle oder Braunstein etc., und lässt an ihr die Chloridlösung continuirlich zu- und abfließen, wodurch das freierdende Chlor fortgeführt wird.

Die depolarisirenden Substanzen an der Kathode können entweder fest oder flüssig sein. Zu den letzteren gehören die stark oxydirenden Säuren, wie Salpetersäure, Mangansäure, Chromsäure und die Lösungen ihrer Salze, überhaupt solche Substanzen, welche durch Wasserstoff eine Reduction erleiden. Zu ihnen gehören auch die Lösungen der Oxydsalze des Eisens, Mangans, Quecksilbers etc.; ferner die Lösungen derjenigen Salze und Hydrate, welche unter dem Einfluss des elektrischen Stromes Metall abscheiden, wie Goldchlorid, Kupfersulfat und Natriumplumbat etc.

Zu den festen depolarisirenden Stoffen gehören unlösliche Chloride, Sulfate, kohlensaure und andere Salze schwerer Metalle, ferner Sulfide, wie Bleiglanz oder Schwefelkies etc., hauptsächlich die Oxyde der schweren Metalle, Zinkoxyd, Kupferoxyd, Zinnstein etc., auch Braunstein, Magneteisen; am besten eignen sich Bleisuperoxyd oder Mennige.

ANTON ZDZIARSKI in Brest-Litowsk fabricirt Aluminiumbronze nach dem Engl. P. 3090 vom 11. Februar 1884 folgendermaassen. Kryolith wird unter Zusatz von Flussmitteln in einem Tiegel geschmolzen, welcher das mit dem Aluminium zu legierende Metall, Kupfer oder Messing, enthält. Ein starker elektrischer Strom von einer Dynamomaschine wird dann durch die flüssige Masse geleitet, wobei Kohle die Anode, die Metalllegirung die Kathode bildet.

G. GEHRING in Landshut überzieht Metalle, Glas, Thonwaaren und Steine mit Aluminium oder Aluminiumbronze. (D. P. 29891 vom 12. Mai 1884.) Eine Mischung von fettsaurer und harzsaurer Thonerde mit ätherischen Oelen und Aluminium- oder Aluminiumbronzepulver wird auf die Gegenstände aufgetragen. Unter Umständen soll der Mischung noch Wismutborat oder basisches Wismutnitrat zugesetzt werden. Dann wird die Masse eingebrannt.

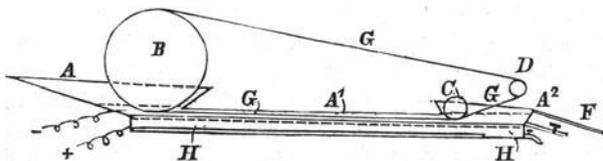
### III. Gold und Silber.

Ueber das Goldvorkommen auf Bömmelöen, Norwegen: C. WELTZ, Christiania (Bg.- u. H. Ztg. **44**, 57); eine engl. Gesellschaft betreibt dort seit Jahresfrist Bergbau.

Die Verhältnisse des Berg- und Hüttenwesens in Ungarn und Siebenbürgen werden vielfach besprochen. A. HAUCH, Zaláthna (Oester. Z. f. Bg- u. H. W. **32**, 399) erkennt an, dass die Goldgewinnung in Siebenbürgen eine höchst primitive ist und empfiehlt Vereinigung der zahlreichen kleinen Betriebe zu grösseren Gewerken. Hierauf wies B. von CORRA schon vor Jahren hin. — Vgl. weiter: Ung. Mont. Ind. Z. I, 2. — Das

Gold in Siebenbürgen findet sich meist in Quarz und Silicaten (weniger in Pyriten, Fahlerzen), in feinem, zerstreut eingesprengtem Zustande (Pochgänge). Zur Gewinnung werden die goldhaltigen Pochgänge unter Wasserzufluss mittels eiserner Stempel zerkleinert. Dabei setzt sich das Gold in feinzerteiltem Zustande theils im Pochtroge, theils auf in schiefen Ebenen vorgelegten Plachen (grobe Leinwand) ab. Der Pochtrogsatz sowie die von den Plachen abgewaschenen Gold haltenden Absätze (Schliche) werden auf schiefen Ebenen verwaschen und die concentrirten Schliche auf dem Sichertroge behandelt, wobei die Goldtheilchen sich lostrennen, die das Rohgold (Crudogold) bilden. Dieses Goldpulver wird getrocknet und kommt entweder so zum Verkauf, oder es wird in eisernen Mörsern, welche oft auch erwärmt werden, mit Quecksilber verrieben, das Amalgam abgepresst, ausgeglüht und eingeschmolzen. Die in den den Plachen vorgelegten Behältern abgesetzten Gold und Pyrit haltenden Schliche werden auf Stossherden verwaschen und zwar zu möglichst hohem Pyritgehalte, weil die Schmelzkosten dadurch geringer werden, dass der Pyrit die Ansammlung des Goldes, Silbers und Kupfers bei der Schmelzung im Schwefeleisen (Rohlech) bewirkt und die Nebenproducte als Schwefelsäure, Kupfervitriol etc. verwertet werden können. — Der BARKER-Process<sup>\*)</sup> (Extraction des metallischen und vererzten Gold und Silbers durch Quecksilber unter Zuhilfenahme der Electricität) ist versuchsweise angewandt worden für siebenbürger Erze. Aus Untersuchungen von Bergrath REITZNER, Schemnitz, und Ad. GÖRZ, Berlin, hat sich ergeben, dass genannter Process in seiner jetzigen Ausbildung zur Extraction vererzten Gold und Silbers nicht brauchbar ist; es bleibt vorläufig dahingestellt, ob er für Aufarbeitung der Amalgamations-Rückstände anwendbar ist. — C. P. BONNETH giebt nach Amerik. P. 298663 vom 13. Mai 1883 der BARKER'schen Idee eine andere praktische Durchführung. In eine sich abwärts bewegende Wassersäule, die das Erz suspendirt enthält, wird Quecksilber in feinen Kügelchen eingespritzt. Durch die Wassersäule gehen elektrische Ströme; das entstehende Amalgam wird gesammelt, die Trübe passiert einen dem BARKER'schen ähnlichen Tisch und wird sodann zur vollständigen Wiedergewinnung des Quecksilbers einer weiteren Behandlung auf Kupferplatten mit elektrisirtem Quecksilber unterworfen. — Hierher gehört endlich D. P. 28452 vom 8. Januar 1884 von B. CH. MOLLOY, London. Der in dem Kastenteil A (Fig. 11)

Fig. 11.



lagernde Erzschlamm wird mittelst des um die Walzen *BCD* laufenden endlosen Bandes *G* in dünner Schicht durch das Quecksilberbad *A* geführt,

<sup>\*)</sup> Techn.-chem Jahrb. 6, S. 54.

welches, um eine innigere Verbindung des Quecksilbers mit dem Metall in dem Erze zu bewirken, elektrisch erregt wird. Zu diesem Zwecke ist  $A'$  von dem mit den Anoden und einer leitenden Flüssigkeit versehenen Canale  $H$  nur durch eine poröse Wandung getrennt. Sobald die Walzen in Drehung versetzt werden und der Strom durchgeleitet wird, werden alle Metallteilchen, namentlich auch das sogenannte Schwimmgold mit dem als Kathode dienenden Quecksilber in innige Berührung gebracht. Das sich bildende Amalgam wird durch  $G$  nach dem Kasten  $A^2$  befördert, um durch die Rinne  $F$  abgezogen zu werden.

F. GUTZKOW, San Francisco, macht den praktischen Vorschlag Edelmetallamalgam im Vacuum zu destilliren. Aus dem Condensationsraum wird die Luft durch eine Wasserstralpumpe ausgepumpt. Durch eine derartige Destillirung wird das Quecksilber vollständiger ausgebracht, und die Arbeiter sind vor der schädlichen Einwirkung der Quecksilberdämpfe geschützt (Dingl. pol. Journ. **254**, 80). — TRIPPE's Amalgamator (Amerik. P. 308642 vom 2. December 1884): Die Erztrübe tritt von oben durch eine Hohlwelle in den kegelförmigen Amalgamator und tritt aus diesem oben wieder aus. Zur möglichst vollständigen Mischung mit dem Quecksilber sind in dem Gefäß übereinander rinnenförmige Platten angebracht, die teilweise mit der Hohlwelle rotiren.

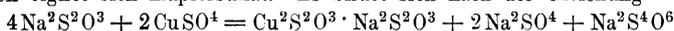
Ueber die Amalgamation der Silbererze auf dem CERRO DE PASCO in Peru (Pr. Z. f. Bg.-, H. u. S. W. **32**; Bg.- u. H. Ztg. **43**, 333); es ist dort hauptsächlich der Cazoprocess in Anwendung; Quecksilber-Verlust 1 Pfund auf die Mark Silber; die Zugutemachung der Erze ist eine äusserst mangelhafte. — Bei Castellamonte wird der Sand des Orco auf Gold verwaschen und in dem THÉNOT-Apparat [Pressen des gemahlten Erzes durch Quecksilbersäulen (Z. d. Ver. dtsch. Ing. **29**, 490)] bei 95 Proc. Ausbringen amalgamirt; Quecksilber-Verlust bei der Destillation 5 Proc. — T. EGLESTON hat Versuche über Amalgamation der Edelmetalle aus Verbindungen mit Antimon, Arsen und Schwefel angestellt, die keine günstigen Resultate ergaben. Die beim Rösten entstehenden Oxide sollen die Edelmetallteilchen und besonders das Gold so fest umhüllen, dass die Einwirkung selbst einer Quecksilberchlorid-Lösung verhindert wird. Es mag hierauf zurückzuführen sein, dass der DESIGNOLLE-Process,\*) der in Schemnitz und Nagybanya, Ungarn, in Betrieb ist, wohl eine vollständige Gewinnung des Silbers aber eine sehr unvollkommene Extraction des Goldes ermöglicht.

P. MANHÈS, Lyon, röstet nach D. P. 30419 die fein gemahlten gold- und silberhaltigen Erze in Muffelöfen mit 1—3 Proc. Salmiak. Die Hitze wird so regulirt, dass die Charge nicht ganz rotglühend ist und so lange erhalten, als Ammoniakdämpfe entweichen. Gold und Silber werden in Chloride, Eisen und Kupfer in Sulfide verwandelt; Ausziehen der Edelmetalle mit bekannten Lösungsmitteln; besonders empfohlen wird Extraction

\*) Techn.-chem. Jahrb. **4**, S. 39.

mit Hyposulfit (Eng. V. **39**, **1012**, 581). — E. PROBERT scheidet Gold und Silber aus Arseneisen durch Schmelzung in eisernen mit feuerfestem Material ausgefütterten Gefässen und Zusetzen von Glätte und Blei zum Bade (Amerik. P. 303232 vom 5. August 1884). — Ueber das Verschmelzen silberhaltiger Bleierze im Westen der Vereinigten Staaten: O. H. HAHN (Bg.- u. H. Ztg. **44**, 9 u. f.). — Die Verhüttung in Zaláthna findet in Eng. **39**, **1017**, 707, eine Besprechung; besonders erwähnt wird die Gewinnung des Schwefels aus den Röstgasen; jährliche Production 16 t.

Einen interessanten Aufsatz von C. A. STETEFELD über die Silber-Auslauge-Verfahren und über die umfassenden, einschlägigen Versuche von E. H. RUSSEL bringt die Bg.- u. H. Ztg. **43**, 489. Chlorsilber löst sich leicht in Natriumthiosulfat; aber ebenso Bleisulfat, und man erhält daher nach der bisher üblichen Ausfällung durch ein Alkalisulfid Silber, Kupfer und Blei als Schwefelmetalle. RUSSEL hat nun gefunden, dass Blei sich vollständig aus der Thiosulfatlösung, ohne Kupfer und Silber zu fällen, durch Soda ausscheiden lässt. Als Fällungsmittel für Silber und Kupfer muss alsdann Schwefelnatrium anstatt Calciumpolysulfid angewandt werden. RUSSEL wendet weiter nach Extraction mit Natriumthiosulfat kupferhaltige Thiosulfatlösung als zweite Laugeflüssigkeit an. Diese „Extrasolution“ — ein Thiosulfat-Doppelsalz von Alkali und Kupferoxydul, hergestellt aus  $11 \text{ Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$  und  $6 \text{ CuSO}^4$  — soll metallisches Silber sowol, als auch Silber in Verbindung mit Schwefel, Arsen, Antimon zersetzen und lösen. Es könnte sonach dieses Verfahren auch für rohe und oxydierend geröstete Erze angewendet werden. RUSSEL hat eine grosse Reihe von Versuchen zum Studium des Verhaltens der Edelmetallverbindungen in den beiden genannten Laugeflüssigkeiten angestellt, die von hohem Interesse und grossem praktischen und wissenschaftlichem Werte sind. Mit Extrasolution wurde im Durchschnitt eines Jahres ein Ausbringen von 92·6 Proc. gegen 88·1 Proc. durch gewöhnliche Lösung herbeigeführt. Rohe Erze (ged. Silber-, Schwefelkies-, Zinkblende-, Bleiglanz-, Kupferkies-haltend) mit 1650—2170 g Ag pro Tonne wurden durch Extrasolution auf 56—68 Proc. extrahirt; durch gewöhnliche Lösung auf 16—26 Proc. Aus goldhaltigem Silbererz konnte RUSSEL 60 bis 70 Proc. des Goldes gewinnen — ein gleiches Resultat lassen manche Amalgamations-Processe nicht erzielen. — Die Versuche von E. H. RUSSEL haben Veranlassung gegeben zu seinem englischen Patent 5431 vom 25. März 1884. Nach demselben werden Erze etc., in welchen Gold und Silber mit Arsen und Antimon vorkommen, und aus welchen die edlen Metalle durch Auslaugen mit Natriumthiosulfat nicht gewonnen werden können, entweder nach der Behandlung mit Thiosulfat oder sofort mit einer Lösung behandelt, die durch Mischen von Thiosulfat mit einer Kupferlösung hergestellt wird. Am besten eignet sich Kupfersulfat. Es bildet sich nach der Gleichung



ein Natrium-Kupferthiosulfat, in welchem das Kupfer leicht durch Silber ersetzt werden kann. — W. G. WARING hat bei der Silberlaugerei durch

thioschwefelsaure Salze gute Erfolge erzielt bei Auflösung von  $1.8 \text{ Na}_2\text{S}^2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  in 100 Wasser (Eng. u. Min. J. **37**, 158). — O. HOFFMANN, San Francisco, behandelt in Eng. u. Min. J. V. 36 No. 23 den gleichen Gegenstand. Die Laugebottiche sollen zur Herbeiführung concentrirter Chloridlösungen der unedlen Metalle nicht zu hoch genommen werden; 0.9 m tief, Füllung bis 15 cm unter den Rand. — Beim chlorirenden Rösten soll Zuführung von Dampf zweckmässig sein, wenn die Erze Zink- oder Antimonhaltig sind. Er empfiehlt ferner die aus dem Röstofen kommenden Erze in Haufen liegen zu lassen: es vollziehe sich ein Process der Nachchlorirung, der bei kupferreichen Erzen unterstützt wird durch Wasserkühlung. — In Grass Valley, Californien, ist nach F. W. BROWING (Eng. u. Min. J. 1884, Juli) der PLATTNER-Process in Anwendung. Man gewinnt darnach dorten 94 Proc. des Gold- und 60 Proc. des Silber-Gehaltes. Das mit  $1\frac{1}{2}$  Proc. Kochsalz geröstete Erz wird in  $2\frac{1}{2}$  Tonne fassenden Holzgefassen 2—3 Tage mit Chlorgas behandelt; das Chlorsilber mit Calciumthiosulfat ausgelaugt und mit Schwefelcalcium gefällt.

Es wird darauf aufmerksam gemacht, dass die Fällung des Goldes mit Eisenvitriol eine unvollständige ist, wenn die Lösung Chloride oder Hypochlorite von Alkalien und alkalischen Erden enthält; Schwefelwasserstoff bewirkt stets eine vollständige Ausfällung; ist jedoch umständlich und unbequem in der Anwendung (Min. u. scient. Press, **48**, 153). — Bei Fällung gelösten Goldes durch Kohle soll sich nach DAVIS (Chem. Ztg. 1884, No. 14) der Kohlenstoff der Kohle auf Kosten des Sauerstoffes des Wassers oxydiren und der frei werdende Wasserstoff das Goldchlorid zersetzen.

D. G. FITZ-GERALD, Brixton, scheidet nach Engl. P. 6371 vom 15. April 1884 silberhaltiges Metall mit Salpetersäure, welche ein Oxydationsmittel wie Blei- oder Mangansuperoxyd enthält, damit die frei werdenden Stickoxyde wieder höher oxydirt werden. Aus der Silbernitratlösung wird das Silber durch Salzsäure gefällt, so dass Salpetersäure in Lösung bleibt, oder durch Calcium-, Barium- oder Bleichlorid, in welchem Falle die Salpetersäure durch Zersetzung der Lösung mit Schwefelsäure wieder gewonnen wird; oder endlich das Silber wird als Oxyd durch Kalk oder Baryt gefällt. Aus dem Silberchlorid oder -Oxyd wird das Metall durch Elektrolyse gewonnen.

In Argo geschieht nach nordamerikanischen Reisetitzen von B. RÖSINGE (Bg.- u. H. Ztg. **43**, 403) die Scheidung von Gold und Kupfer durch Schwefel nach RÖSSLER's Patent.\*) — Um in Schwefelsäure lösliche Metalllegierungen aufzulösen und zu scheiden, wendet H. R. CASSEL, New-York, nach P. 27603 vom 26. September 1882 das Verfahren der elektrolytischen Dialyse an. Dieses besteht darin, dass in einem gewöhnlichen trogartigen Apparate, wie solche von Elektrometallurgen angewendet werden, Dialysatoren aus Holz oder Leder angebracht sind. Zwischen je zwei solcher Dialysatoren

\*) Techn.-chem. Jahrb. **5**, S. 45.

findet sich eine der aufzulösenden Metallplatten, welche als Anode gebraucht, während die Kathode durch eine Kupfer- oder Kohlenplatte gebildet wird. Nachdem sodann das Gefäß mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt ist, wird der galvanische Strom in das Bad geleitet. Das Wasser wird durch den Strom in Sauer- und Wasserstoff zersetzt; der Sauerstoff geht zur Anode, und die oxydirbaren Metalle werden in Schwefelsäure aufgelöst. Diese Lösung kann sich nicht an die Kathode begeben, weil der Dialysator unter Einfluss des elektrischen Stromes auch nicht die geringste Spur der aufgelösten Metalle hindurchlässt. Der Wasserstoff hingegen geht durch den Dialysator an die Kathode und nimmt die positivsten Metalle, die in der Anode enthalten sind, mit sich, wie z. B. Arsen, Tellur, Antimon, Palladium etc., bezw. die Metalloide Schwefel und Phosphor. Diese Stoffe lässt er in Form eines schwarzbraunen Schlammes im Dialysator zurück und geht als Gas frei in die Luft. Enthält die Legirung Gold, so wird dieses von der Schwefelsäure nicht angegriffen, sondern senkt sich als braunes Pulver auf den Boden des Gefäßes.

Nach P. HAUTEFEUILLE und A. PERREY (Compt. r. **98**, 1378) absorbiert flüssiges Silber und Gold rapide Phosphordämpfe, um diese beim Erstarren wieder abzugeben. — L. TROOST hat durch Versuche festgestellt, dass Sauerstoff durch erhitztes Silber diffundirt und zwar bei einer Wandstärke von  $\frac{1}{2}$  mm pro Stunde 1'6 l pro 1 qm erhitzter Fläche bei Anwendung reinen Sauerstoffgases (Compt. r. **98**, 1427).

Das RÖSSLER'sche Patent 22850 zur Absorption schwefliger Säure\*) wird mehrfach anerkennend besprochen, so im Eng. V. XXXIX, No. 1007, S. 499. Es ist ausser in Frankfurt in Londoner und New-Yorker Scheideanstalten in Anwendung. Absorption des  $\text{SO}^2$  bis auf 80—90 Proc.

Ueber pyrometrische Messungen teilt SEEGER (Bg.- u. H. Ztg. **44**, 181) Erfahrungen mit, die hier Platz finden mögen. Er empfiehlt zur Ermittlung von Temperatur bis ca.  $1200^\circ \text{C}$ . Pyroskope, d. i. Metalle und Legirungen, die durch ihr Schmelzen indirect die Temperatur angeben.\*\*\*) Zur Messung höherer Temperaturen benutzt er kleine tetraëdrische Körper, gebildet aus gemahlenem Feldspath und Thon oder Quarz in verschiedenen Mischungen. Gold-Platin-Legirungen mit über 15 Proc. Platin ( $1200^\circ \text{C}$ .) sollen für pyrometrische Zwecke unbrauchbar sein, da bei genannter Temperatur eine goldreichere Legirung aussaigert.

Eine wertvolle Abhandlung über die Abnutzung der Münzen, die die bisherigen Ermittlungen zusammenstellt, bringt C. v. ERNST in Oestr. Z. f. Bg.- u. H. W. **32**, 532.

FRED. J. LYMAN in San Jago, Chile. Vergolden nicht metallischer Stoffe wie Vulcanit, Celluloid u. dergl. (Engl. P. 2577 vom 23. Mai 1883.) Die hauptsächlich für zahnärztliche Zwecke bestimmten Gegenstände werden

\*) Techn.-chem. Jahrb. **6**, S. 61.

\*\*) Zu beziehen durch Scheideanstalt; Frankfurt a. M.

zunächst in ein Silbernitratbad, dann in Gallussäurelösung getaucht und schliesslich galvanisch vergoldet.

### Statistik.

1. Im Jahre 1883 wurden im Deutschen Reich producirt:

	Menge in Tonnen zu 1000 kg	Wert in Mark
Silber- und Golderze . . . . .	25 302'289	4 400 466

2. Production an Gold und Silber auf den Hüttenwerken Deutschlands im Jahre 1883.

	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben		Menge in Kilogramm.	Wert in Mark
	als Hauptproduct.	als Nebenproduct.		
<b>I. Silber</b> (Reinmetall).				
I. Preussen . . . . .	4	13	169 864'47	25 353 692
II. Sachsen . . . . .	2	—	58 946 87	8 795 228
III. Uebrige deutsche Staaten	—	2	6 251'29	938 977
Zusammen Deutsches Reich	6	15	235 062'63	35 087 897
<b>II. Gold</b> (Reinmetall).				
Deutsches Reich . . . . .	—	6	457'34	1 278 312

Im Jahre 1882 betrug die Production in Nordamerika an Gold: 32 500 000 \$, an Silber: 46 800 000 \$; davon gemünzt an Gold ca. 25 000 000 \$, an Silber ca. 25 500 000 \$. — Colorado behauptet als Edelmetallproducent seit einigen Jahren den ersten Platz und hier ist besonders die Production von Leadville bedeutend. — Freiberg producirte 1882: 5'36 Ctr. Gold und 1022'37 Ctr. Silber; 1883: 6'86 resp. 1187'94 Ctr. — Von der Frankfurter Scheideanstalt wurde i. J. 1882/3 abgesetzt an Gold 5200 kg. an Silber 1930'00 kg; 1883/4: 5800 bzw. 228 000 kg.

Ad. Görz (Berlin).

### IV. Kupfer.

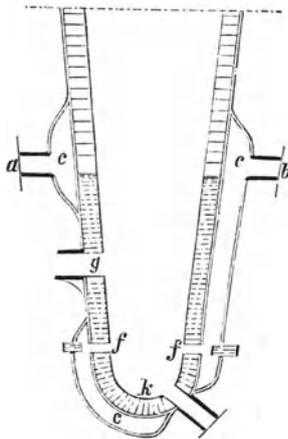
**Analytisches.** — K. A. ÅKERBLOM giebt für silberhaltige Erze eine modificirte elektrolytische Probe an: Bei hohem Schwefelgehalt Lösen in rauchender Salpetersäure mit Kaliumchloratzusatz. Bei niederem Gehalt Lösen in Königswasser, Abdampfen mit Schwefelsäure, Verdünnen und Fällern mit Natriumhyposulfit, alsdann Filtriren des Halbschwefelkupfer, Auflösen des Letzteren und Elektrolysiren. Wägen des Cu<sup>2</sup>S-Niederschlags giebt bei Anwesenheit von Blei zu hohe Resultate. (Aus Jern Kont. Ann.: Bg.- u. H. Ztg. 43, 380.) — Nach F. Raschig (aus Lieb. Ann.: Chem.-techn. Cent.

Anz. III, 533) kann Kupfersulfid sehr wohl mit reinem heissem Wasser ausgewaschen werden. Sind alle löslichen Salze ausgewaschen, so geht leicht ein Teil des Sulfides in den von SPRING beschriebenen colloidalen Zustand über und läuft alsdann trübe durch das Filter; dieses wird vermieden durch Zusatz einiger Tropfen HCl zum Waschwasser. Heiss gefälltes Schwefelkupfer soll nie trübe durchlaufen.

**Technisches.** — In Folge der beständigen Productionszunahme ist der Kupferpreis heute niedriger als je; in New-York kostete vor 20 Jahren Kupfer in Barren 55 Cents pro Pfund, heute 12—14 Cents. — In der Gegend von Ivrea und Locana, Ober-Piemont, werden Erzgänge mit ca. 5 Proc. Kupfer abgebaut; die durch Aufbereitung auf 10 Proc. angereicherten Erze werden nach England verschifft.

Ueber das Verfahren MANHÈS der Verarbeitung von Kupferstein im Bessemerconverter\*) sind Betriebsresultate veröffentlicht worden. MANHÈS hat 1881 drei Converter à 2000 kg Stein in Betrieb gesetzt und seither 3 weitere gebaut. Auf der Hütte der SOCIÉTÉ ANON. DE MÉTALLURGIE DE CUIVRE bei Avignon (Bg.- u. H. Ztg. **43**, 484) werden die im Schacht-Ofen erzeugten Concentrationssteine mit 30 Proc. Cu durch zweimaliges Behandeln in der Bessemerbirne in Schwarzkupfer verwandelt. Der Converter hat einen lichten Durchmesser von 1·4 m, eine Höhe von 2 m; der Boden halbkugelförmig, 30 cm über demselben ein ringförmiger Windrohr mit 18 Düsen von je 1 cm Weite. Dauer des ersten Bessemerns 25—30, des zweiten 15—20 Minuten; Flamme bei 1 zunächst kurz, blassgelb, Rauch weisslich (Zink), dann hell, länger; Rauch dichter, weiss (Blei); bei Schwarzkupfer-Blasen: Flamme kurz, gelblich, bisweilen grünlich; Rauch sehr wenig. Der erste Bessemerstein (*matte blanche*) enthält durchschnittlich 77·5 Proc. Cu, 20·5 Proc. S, 1·2 Proc. Fe, 0·4 Proc. unlösl. Rückstand. Das Schwarzkupfer: 98·5—98·8 Proc. Cu, 0·8—0·9 Proc. S, 0·4—0·6 Proc. Fe. Arsen und Antimon verflüchtigen sich; Nickel und Kobalt verbleiben im Kupfer. Der Process MANHÈS gestattet Ersparnis an Zeit, Arbeitslohn und Brennmaterial. — Zur directen Gewinnung von Rohkupfer aus Kupfererzen und Steinen hat sich J. GARNIER, Paris, einen Apparat patentiren lassen (D. P. 30418; s. Fig. 12), der aus einem tiegelförmigen Ofen besteht, welcher an den beiden Zapfen *a* und *b* drehbar gelagert und im Innern entweder mit neutralen Stoffen oder mit kieselhaltiger Masse ausgefütert ist; in letztere-

Fig. 12.



\*) Techn.-chem. Jahrb. **4**, S. 40.

rem Falle durch einen Luft- oder Wasserstrom ununterbrochen gekühlt. Der Wind strömt durch *a* und *b* zunächst nach dem Hohlraum *c* und dann durch die Düsen *f* in den Ofen. Nachdem der Apparat beschickt und in Betrieb gesetzt ist, sammelt sich der geschmolzene Kupferstein nach und nach auf dem Boden und steigt immer höher, während die Schlacken durch *g* ablaufen. Die Charge kann entweder aus Kupfererzen oder Kupfersteinen oder einem Gemisch beider bestehen. Sobald das Niveau des Kupfersteines die Düsen erreicht, schliesst man die Oeffnung für den Abfluss der Schlacken, ohne die Windzufuhr zu unterbrechen. Das Niveau steigt nun höher und höher, so dass die eingepresste Luft durch dasselbe durchdringt, wodurch dann der im Rohstein enthaltene Schwefel sowie auch das Eisen und die anderen leichter oxydirbaren Stoffe verbrannt werden.

T. EGGLESTON berichtet über die Kupfergewinnung der ORE KNOB COPPER COMPANY zu Ashe, Nord-Coralina (Americ. Inst. of Min. Eng. X, 25), doppeltes Schachtofen-Schmelzen der arsen- und antimonfreien Erze auf Stein (23 Proc.) und Schwarzkupfer (95 Proc. Cu) und Raffiniren; Zusammensetzung des Raffinadkupfers = 99·8 Proc. Cu, 0·05 Proc. Ag, 0·01 Proc. Pb. Erze mit unter 3 Proc. Cu werden vorläufig nicht verarbeitet.

FLECHNER hat Eisensauen der Kupferöfen der Mansfelder Hütte mit 80 Proc. Fe, 5—8 Proc. Cu, 2—4 Proc. Ni + Co und 3—5 Proc. Mo in achtförmigen Schachtöfen geschmolzen, die flüssige Masse durch einen Windstrahl zerstäubt, das erhaltene Pulver geröstet und mit Schwefelkies auf Lech verschmolzen, aus welchem Nickel und Kobalt gewonnen wurde. (Oester. Z. 1882, No. 34.)

Das zur Auslaugung armer Kupfererze in Serbien angewandte Maidanpec-Verfahren beschreibt BR. SYMONS. (Bg.- u. H. Ztg. 44, 58.) Die Erze enthalten durchschnittlich:

Schwefelkupfer . . . . .	= 1·05	Eisenkies . . . . .	= 34·39
Blaue und grüne Carbonate . . . . .	= 0·30	Freie Schwefelsäure . . . . .	= 1·02
Rotkupfererz . . . . .	= 0·95	Wasser . . . . .	= 16·00
Eisenoxyd . . . . .	= 9·51		

Das Rösten, zur möglichst vollständigen Ueberführung des Kupfers in Sulfat mit Sorgfalt durchgeführt, geschieht in kilnartigen Haufen. Das Auslaugen erfolgt mit Wasser in grossen Bottichen à 30 Centner Erz; Ausfällen: Regeneration der Lauge. Die Kosten sollen sich pro Tonne bei 10000 t Production belaufen:

Grubenkosten . . . . .	2 sh 10 p.
Transport . . . . .	1 „ 10 „
Auslaugung . . . . .	1 „ 11 „
Verwaltung . . . . .	2 „ 00 „

A. P. RICE, London, fällt nach Engl. P. 6722 vom 23. April 1884 Kupfer durch feinverteiltes Eisen und hält die Lösung durch Dampf- oder Luftstrom in Bewegung. — In Csiklowa, Banat, soll die Extraction des

Silbers aus dem Schwarzkupfer nur dann noch lohnend sein, wenn der Silbergehalt des Schwarzkupfers 0·4 Proc. übersteigt.

Die directe elektrolytische Gewinnung der Metalle aus den Erzen ist bisher meist gescheitert an dem zu grossen Verbrauch an Säure und dem Bedarf zu starker Ströme. Ueber die elektrolytische Darstellung des Reinkupfers aus Garkupfer in Oker giebt F. РОЕВН (V. M.: Oest. Z. f. Bg.- u. H. W. 1884, 59) Mittheilungen. Es sollen sich da zwei Anlagen befinden (nach Chem. Ztg. 8, 1110 deren fünf), die täglich 250—300 kg Kupfer produciren. Das Kupfer, das den Garofen passirt hat, wird in Platten von 3 cm Stärke, 1 m Höhe und 0·6 m Breite gegossen. Die Platten hängen in Kästen in Abständen von 10—15 cm; zwischen denselben Kupferbleche. Zwölf solcher Kästen, stufenartig untereinander aufgestellt, mit 35 qm Elektrodenfläche bilden einen Apparat; die Lauge wird vom untersten Kasten wieder in den obersten gehoben (Chem. Ztg. 8, 794). — Ueber die elektrolytische Kupfer-Gewinnung auf der Casarzhütte (Genua): Bg.- u. H. Ztg. 44, 123; Anode: das auf Stein verschmolzene Erz; Kathode: dünne Kupferplatte; Elektrolyt: erzeugt durch Auslaugen des gerösteten Erzes mit Schwefelsäure. Der Kupferverlust soll sehr gering sein, da nur eine Schmelzung erforderlich. Als Ausfällungsmittel für Kupfer: das Eisen der extrahirten Anoden.

Einen interessanten Aufsatz von A. LEDEBUR, aus welchem an dieser Stelle kurzes mitgeteilt werden möge, über den Sauerstoffgehalt einiger Metalle und Legirungen bringt Chem. Ztg. 9, 301. Sauerstoff ist entweder gelöst im Metall vorhanden (Silber) oder gebunden in der Zusammensetzung der niedrigsten Oxydationsstufe des betreffenden Metalls. In ersterem Falle nur kann Spratzen beim Erstarren eintreten und die Erlangung eines dichten Gusses schwer sein; in letzterem Falle Beeinflussung der Eigenschaften des Metalls. CuO und NiO vermindern die Dehnbarkeit; FeO verursacht Rotbruch. Enthält das Metall Körper, die in der Temperatur des geschmolzenen Metalls reducirend auf das Oxydul wirken und deren Sauerstoffverbindungen gasförmig sind, so kommt eine mittelbare Beeinflussung dazu; es tritt Gasentwicklung ein. CuO wirkt auf Cu<sup>2</sup>S. Zur Bindung des Sauerstoffs versucht man in neuerer Zeit Zusatz von Magnesium. Zur Bestimmung des Sauerstoffs sind zwei Methoden anwendbar: 1. Auflösung des Metalls durch solche Körper, die das reine Metall aber nicht seine Sauerstoffverbindungen auflösen. 2. Reduction des rothglühenden Metalls durch Wasserstoff, falls dieses mit allen Nebenbestandteilen durch H leicht reducirbar ist.

LEDEBUR fand

in gewöhnlichem Handelskupfer . . . . .	0·227 Proc O.
„ Kupferblech . . . . .	0·124 „ „
„ Gegossener Bronze (4 Proc. Sn) . . . . .	0·070 „ „
„ Geschützbronze (10 Proc. Sn) . . . . .	0·051 „ „
„ Manganbronze (0·14 Proc. Mn, 1·55 Proc. Fe, 5·86 Proc. Sn) . . . . .	0·036 „ „

in Phosphorbronze (0'004 Proc. P) . . . . .	0'038 Proc. O.
„ Berliner Gussmessing . . . . .	0'033 „ „
„ Wiener Gussmessing . . . . .	0'015 „ „
„ Gussnickel, spröde, undehnbar . . . . .	0'304 „ „
„ dehnbarem Nickel . . . . .	0'084 „ „
„ Neusilber, gegossen . . . . .	0'061 „ „

Ref. fand in dem Weichblei einer rhein. Hütte 0'026 Proc. O.

Legirungen. — Das Deltametall von AL. DRCK\*) ist ein eisenhaltiges Messing von goldgelber Farbe, hoher Politurfähigkeit, grösserer Härte als Stahl. Das Metall schmilzt bei ca. 950° C, lässt sich kalt und heiss walzen und bei dunkler Rotglut schmieden. Der Preis etwas höher als der des besten Messings. Die DEUTSCHE DELTA-GESELLSCHAFT in Düsseldorf hat durch D. P. 22620 die Einführung von Eisen in die Legirungen durch Auflösen derselben in geschmolzenem Zink bis zur Sättigung und die Desoxydation der in solchen Legirungen stets vorhandenen Oxyde durch Zusatz von Mangan in Form von Mangankupfer geschützt. Nach dem D. P. 28546 soll nicht reines Eisen, sondern manganhaltiges, also Spiegeleisen, Ferromangan etc., in Zink gelöst werden, wodurch der Zusatz von Mangankupfer entbehrlich wird. Dies geschieht bei der verhältnismässig geringen Temperatur von 900°. Der im Ferromangan erhaltene Kohlenstoff scheidet sich dabei aus; bei Anwesenheit von viel Silicium muss der Zinkgehalt erhöht werden. Statt in Zink kann man das Ferromangan auch in Kupfer auflösen. — Auf ein Verfahren zur Darstellung von Mangankupfer hat ferner AL. DRCK, London, das D. P. 30295 vom 26. Juni 1884 genommen: Siliciumhaltiges Ferromangan wird mit reinem Kupfer zusammengeschmolzen und in dem Falle, dass das Ferromangan nicht die ausreichende Quantität Silicium enthält, eine Quantität Silicium in Verbindung mit Eisen als silicirtes Spiegeleisen oder auch in Verbindung mit anderen Metallen zugesetzt. Beim Ausguss des geschmolzenen Gemisches in Formen zeigt sich das gebildete Mangankupfer von dem das Silicium und auch etwas Mangan enthaltenden Eisen in einer Schicht geschieden. Ad. Görz (Berlin).

### Statistik.

#### 1. Production der Bergwerke in Deutschland im Jahre 1883.

An Kupfererzen.	Menge in Tonnen zu 1000 kg.	Wert in Mark.
I. Preussen.		
Prov. Sachsen . . . . .	536 084 190	14 942 425
„ Hannover . . . . .	20 357 470	675 663
„ Westfalen . . . . .	42 494 118	221 328
Uebrigcs Preussen . . . . .	14 022 851	204 836
Zusammen Preussen . . . . .	612 958 629	16 044 252
II. Uebrige Deutsche Staaten . . . . .	252 005	25 071
Zusammen Deutsches Reich . . . . .	613 210 634	16 069 323

\*) Techn.-chem. Jahrb 4, S. 41; 5, S. 40; 6, S. 63.

## 2. Production der Hüttenwerke in Deutschland im Jahre 1883.

	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben.		Menge in Tonnen zu 1000 kg.	Wert in Mark.
	als Haupt- product.	als Neben- product.		
a) Hammergares Block- und Rosettenkupfer (einschl. des zu Kupferwaaren verwendeten).				
I. Preussen . . . . .	7	3	15 862·190	21 452 338
II. Uebrige deutsche Staaten .	3	—	2 073·732	2 931 310
Zusammen Deutsches Reich	10	3	17 935·922	24 383 648
b) Schwarzkupfer zum Verkauf.				
	—	—	—	—
c) Kupferstein zum Verkauf.				
Deutsches Reich . . . . .	2	4	544·948	187 983

3. Nach P. TRASENSTER (Rev. univ. Bd. 13, 466) war die Gesamt-Kupferproduction in 1000 t

1872 = 112

1876 = 127

1879 = 145

1882 = 170.

Der Preis war 1872 = 134; 1876 = 114; 1879 = 88, den Durchschnittspreis i. J. 1882 zu 100 angenommen.

## V. Blei.

**Analytisches.** — FR. WEIL schlägt zur Untersuchung des Letternmetalls folgenden Weg ein (Z. anal. Chem. **23**, 348): Bei Anwesenheit von nicht zu viel Blei: Behandeln von 2—3 g mit Salpetersäure, Eindampfen, Kochen des Rückstands mit viel HCl bis Jodkaliumstärkepapier nur noch schwach gebläut wird; Zusatz von Kaliumpermanganat oder Kaliumchlorat und Erhitzen bis Chlor verdampft; alsdann Zusetzen von Wasser und Weinsäure bis auf 200 cbcm und Titriren von 10 cbcm auf Antimon mit Zinnchlorür. Bei Anwesenheit von viel Blei wäscht man besser nach Oxydation durch Verdünnen und Decantiren den grössten Teil des Bleies aus. Zur Bestimmung von Blei und Zinn werden weitere 2—3 g mit Salpetersäure oxydirt, der unlösl. Rückstand als  $\text{Sb}^2\text{O}^4 + \text{SnO}^2$  gewogen und Blei in der Lösung als  $\text{PbSO}^4$  bestimmt. Die Methode umgeht die lästige Trennung von Sb und Sn.

**Technisches.** — In Deutschland, Grossbritannien, Frankreich, Oesterreich-Ungarn, Belgien, Amerika betrug nach P. TRASENSTER die Production an

Blei in 1000 t: 1872: 287; 1876: 340; 1879: 390; 1882: 446; die Preise in den gleichen Jahren berechnet auf Procente des durchschnittlichen Wertes von 1882: 137, 148, 100 und 100. — Bis vor 15 Jahren war in Nordamerika der Import an Blei ziemlich bedeutend; seit Anfang der achtziger Jahre erzeugen die Vereinigten Staaten über 100 000 t Blei und der Import ist fast gleich Null. Der Bleiconsum der Vereinigten Staaten ist, wie in Mitteleuropa, 2 t pro 1000 Einwohner (in England  $3\frac{1}{2}$  t auf 1000 Einw.). Die grösste Bleiproduction in Nordamerika hatte früher Utah; jetzt Colorado mit Leadville (ca. 60 000 t) (Bg.- u. H. Ztg. **44**, 77).

Die Production der kgl. FRIEDRICHSHÜTTE bei Tarnowitz (O. S.) betrug im Jahre

	an Kaufblei	Glätte	Brandsilber
1860 . . .	412 t	723 t	852 kg
1882/83 . .	8625 „	1139 „	4976 „

Das Verschmelzen der Erze (Bleiglanz mit Schwefelkies und Zinkblende) und der reichen Schliche (mit über 50 Proc. Pb) erfolgt auf der FRIEDRICHSHÜTTE in Flammöfen, deren neun vorhanden sind. In 12stündiger Schicht setzt ein Ofen 2000—2700 kg durch. Die ärmeren Schliche werden mit den Flammofen-Rückständen (mit 56 Proc. Pb und 0·017 Proc. Ag) gemeinschaftlich geröstet und in Schachtöfen verschmolzen. Die Oefen mit 3 Formen; 5 m Höhe,  $1\frac{3}{4}$  m Dchm. an der Gicht,  $1\frac{1}{4}$  m im Gestelle. Ein Ofen setzt in 12 Stunden ca. 7000 kg (= 5—7 Gichten) durch. Der in den Flugstaubkammern der Flammöfen condensirte Hüttenrauch macht 2·91 Proc. der Beschickung aus; er besteht durchschnittlich aus: PbO = 66, ZnO = 4, Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup> = 0·5, SO<sup>3</sup> = 27·5, Rückstand = 2 Proc. — Das Werkblei wird durch Zink entsilbert und die entstehende Legirung nach FLACH's Methode verarbeitet. (Pr. Z. f. Bg.-, H. u. S. W. **32**, I. 89.)

W. BRÜCKNER hat einen neuen rotirenden Ofen construiert, bestimmt zur Röstung von Schwefelmetallen (Bg.- u. H. Ztg. **43**, 440 mit Zeichnung).

Ueber den Mangengehalt der Schlacken vom Verschmelzen silberhaltiger Bleierze von M. W. ILES (Bg.- u. H. Ztg. **44**, 16). ILES bestreitet die mehrfach aufgestellte Behauptung, dass ein Mangengehalt der Schlacken Silber-Verluste herbeiführe.

CH. HEINZERLING schlägt in seinem Buche „die Gefahren und Krankheiten in der chemischen Industrie“ (Halle, W. KNAPP, 1885) Heft 1 vor, den Bleirauch zur möglichst vollständigen Condensation durch eine archimedische Schraube von oben in einen mit Wasser gefüllten Cylinder einzupressen und den Gasstrom unten durch einen ansteigenden Canal in einen zweiten Cylinder gelangen zu lassen, der gleichfalls mit Wasser gefüllt ist.

Eine wichtige Entdeckung, die für die Hütten-Industrie von ausserordentlicher Bedeutung zu werden verspricht, machte im vorigen Jahre LONGE,

Liverpool (Eng. V. XXXIX Nr. 1014). Wird in einem mit Staub oder Rauch gefüllten Raume die Entladung hochgespannter Elektrizität durch metallene Spitzen bewirkt, so tritt sofort eine Verdichtung und Absonderung des Staubes ein. Diese Beobachtungen haben die Bleihüttenwerke von WALKER, PARKER & Co., N.-WALES veranlasst, Versuche im grossen zur Condensation des Hüttenrauches vorzunehmen. Der Erfolg dieser Versuche war nach den Berichten so vollständig, dass diese Entdeckung eine Umwälzung in den Processen zur Wiedergewinnung des Flugstaubes hervorzurufen scheint. Die Versuche wurden auf genanntem Werke wie folgt ausgeführt: Rechtwinklig zu einem Hauptrauchcanal wurde ein Zweigcanal angeordnet, an welchem 2 Fenster gegenüberliegend eingelassen die Beobachtung ermöglichen. Zwischen diesen Fenstern befanden sich die metallenen Spitzen, die mit dem einen Pole einer Elektrisirmaschine, welche einen 10 cm langen Funken gab, in Verbindung standen, während der andere Pol mit der Erde verbunden war. Die Condensations-Versuche wurden mit ruhendem Bleirauch als auch mit Solchem vorgenommen, der sich mit hoher Geschwindigkeit bewegte. Bei Ersterem zeigte sich, sobald die Elektrisirmaschine in Betrieb gesetzt war, sofort eine Wirbelbewegung des Nebels an den Spitzen, ein Zusammenballen zu Flocken, die sich absetzten, und nach wenigen Secunden erschien die Luft vollständig klar. Die Wirkung der elektrischen Entladung auf sich schnell bewegenden Rauch bestand darin, dass am Ende der Leitung Flocken anstatt Nebel in die Luft austraten und dass Bestandteile des Flugstaubes zu Boden fielen.

v. SCHRÖDER & SCHERTEL haben über die Rauchschäden in Wäldern der Umgebung der Freiburger Hüttenwerke Ermittlungen angestellt. Der durchschnittliche Gehalt an Schwefelsäure der gesunden Nadel betrug 0.162 Proc.; Beschädigungen wurden herbeigeführt von einem Schwefelsäure-Gehalt von 0.25 Proc. ab. Des Weiteren haben Verf. den den Pflanzen anhaftenden metallischen Flugstaub bestimmt (Frbgr. Jahrb. 1884, 2, 93).

Um Metallblech zu verbleien, wird nach P. Suckow & Co., Breslau (D. P. 30 214) dasselbe zunächst, ebenso wie das Bleiblech, einseitig verzinnt. Die Zinnflächen werden mit Kolophonimpulver bestreut und aufeinander gelegt. Dann wird das Doppelblech auf der Aussenseite mittelst einer Flamme soweit erwärmt, dass die Zinnüberzüge zu schmelzen beginnen. Durch Andrücken des Bleibleches wird sodann eine innige Verbindung mit dem Metallblech erzielt. — Um kalkfreies Bleisuperoxyd darzustellen, wird nach D. P. 31 669 von F. C. BROCKHOF, Duisburg und C. FAHLBERG, Philadelphia, Bleisulfat oder irgend ein Bleisalz mit der nötigen Menge Alkalicarbonat behandelt, um zunächst das Blei in Carbonat überzuführen und dasselbe hierauf mit Alkalihypochlorit unter Zusatz von Soda zu Bleisuperoxyd oxydirt.

## Statistik.

## Production von Bleierzen im Deutschen Reich.

	Menge in Tonnen zu 1000 kg.	Wert in Mark.
I. Preussen.		
Prov. Schlesien . . . . .	24 821'125	3 304 705
„ Hannover . . . . .	45 117'554	3 482 306
„ Westfalen . . . . .	10 194'529	1 448 705
„ Hessen-Nassau . . . . .	17 948.420	1 742 397
„ Rheinland . . . . .	63 826'499	7 117 526
Zusammen Preussen . . . . .	161 908'127	17 095 639
II. Uebrige deutsche Staaten . . . . .	7 845'491	995 218
Zusammen Deutsches Reich . . . . .	169 753'618	18 090 857

	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben		Von den bezeichneten Producten sind im Laufe des Jahres 1883 gewonnen worden	
	als Haupt-product.	als Neben-product.	Menge in Tonnen zu 1000 kg	Werth in Mark.

a) **Blockblei** (einschliesslich des zu Bleiblechen und Bleiwaaren verwendeten).

I. Preussen.				
Prov. Schlesien . . . . .	2	13	15 168'339	3 493 482
„ Hannover . . . . .	1	3	9 748'920	2 401 235
„ Rheinland . . . . .	5	—	48 582'867	11 798 192
Uebrigcs Preussen . . . . .	3	3	10 966'433	2 674 645
Zusammen Preussen	11	19	84 466'559	20 367 554
II. Sachsen . . . . .	—	2	5 273'732	1 312 878
III. Uebrige deutsche Staaten	3	1	991'886	247 070
Zusammen Deutsches Reich	14	22	90 732'177	21 927 502

b) **Kaufglätte.**

I. Preussen . . . . .	—	6	2 813'891	648 945
II. Uebrige deutsche Staaten	—	5	2 477'274	598 391
Zusammen Deutsches Reich	—	11	5 291'165	1 247 336

## VI. Zink.

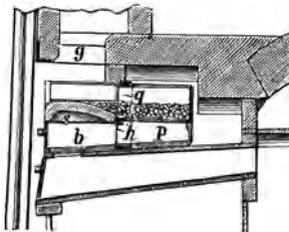
**Analytisches.** — B. KOSMANN in Breslau schreibt (Chm. Ztg. 8, 1091) über die Analyse zinkischer Flugaschen und Kiesabbrände und die Bestimmung des Handelswertes der Ersteren. Die Löseflüssigkeit besteht aus 230 g Ammoniumcarbonat und 180 ccm Ammoniak (0'92) auf 1 l; dieselbe nimmt alle zinkischen Bestandteile, als Metall, Oxyd, bas. Sulfat, auf, löst ferner Eisen und Mangan, vollständig, wenn in Oxydul-Verbindung, teilweise, wenn höher oxydirt und verwandelt schliesslich Cadmium-, Bleioxyd, Blei-, Calcium-, Magnesiumsulfat in unlösliche Carbo-

nate. Bei Anwesenheit von Eisen und Mangan: Einbringen von Brom; Filtriren; Verdünnen; Wägen als Zinkoxyd. — Zur Bestimmung des Gehaltes an metallischem Zink und Cadmium wendet Verfasser Kupfervitriol an: Zusetzen gewogener Mengen  $\text{CuSO}_4$  zu einer gewogenen Menge Poussière bis zur Entfärbung der Flüssigkeit.

**Technisches.** — Einen sehr interessanten Vortrag über die Geschichte der Belgischen Zinkindustrie und ihren heutigen Stand hielt St. PAUL DE SINCAÏ in der Versammlung des Inst. of Mech. Eng. zu Lüttich. (Bg.- u. H. Ztg. **43**, 35 u. f.) Die europäische Rohzink-Production betrug darnach 1860 ca. 96 000 t; 1882 ca. 238 000 t. In der Metallerzeugung einschliesslich der des Roheisens dürfte die Production von Zink in den letzten 10 Jahren die erheblichste Zunahme erfahren haben. 1872: 145 000 t; 1882: 273 000 t in Europa und Amerika. Setzt man den Zinkpreis von 1882 = 100, so betrug er 1872 = 135; 1876 = 162; 1879 = 99.

Zur Zugutemachung gemischter Erze (Zn-, Pb-, Cu-, Ag-Erze), die sich durch Aufbereitung nicht trennen lassen, schlägt J. W. CHENHALL (Iron **22**, 465; Bg.- u. H. Ztg. **43**, 428) folgenden Verhüttungsprocess vor: Calciniren des Erzes in Muffelöfen und Behandeln mit Schwefelsäure; es gehen in Lösung das gesamte Zink,  $\frac{2}{3}$  vom Kupfer, Blei und Silber bleiben vollständig im Rückstand. Ausfällen des Kupfers mit Eisen; Eintrocknen der Zinklösung, die mit gepulverter Blende versetzt war und Umsetzung in Oxyd und Schweflige Säure:  $3 \text{ZnSO}_4 + \text{ZnS} = 4 \text{ZnO} + 4 \text{SO}_2$ . Zur Ausbildung dieses Processes ist durch Erfinder A PARNELL veranlasst. — L. KLEEMANN in Myslowitz (D. P. 28596 vom 14. December 1883): Der Kasten *b* ist durch eine lose Capelle *s* oben ganz geschlossen, der Rost mit der Aufschüttung in einen hinzugekommenen Rost-

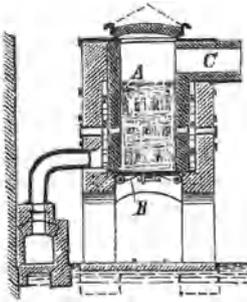
Fig. 13.



raum *p* verlegt und die Hinterwand von *b* zur Verbindung von *p* mit *b* weggelassen worden. Die Zinkdämpfe kommen hiernach erst in *p* unter den Rost, um nach dem Passiren der darüber ausgebreiteten Aufschüttung bei *q* nach *g* zu entweichen. Durch die Flamme der von *s* nach *g* strömenden Gase wird *b* erwärmt. — Derselbe hat eine Abfangvorrichtung für Zinköfen construiert (D. P. 26789): Die Zinkdämpfe treten aus den Vorlagen in stehende Canäle, die mit jalusieartig parallel und drehbar angeordneten Tafeln versehen sind. — L'Hôte empfiehlt zum Reinigen des Zinks von Arsen Eintragen von 1—1½ Proc. wasserfreiem Magnesiumchlorid in das geschmolzene Metall; es entwickeln sich alsbald weisse Dämpfe von Chlorzink, die das Arsen mit fortnehmen. Das Zink soll dadurch als leicht angreifbar durch Säure erhalten werden. (Compt. r. **98**, 1491.) — Nach dem Vorschlag der Berg- und Hüttenverwaltung in Königshütte, Oberschlesien, werden zinkhaltige Kiesabbrände mit Kochsalz geröstet und mit salzsäurehaltigem Wasser ausge-

laugt; etwa vorhandenes Kupfer wird ausgefällt und das bei der chlorirenden Röstung entstandene Natriumsulfat durch Abkühlen der Lauge ausgeschieden. Die zurückbleibende Zinklösung wird nach bekannten Methoden weiter verarbeitet. (D. P. 28465; Dingl. pol. Journ. **254**, 89.) — Zur Darstellung von Zinkoxyd aus Erzen beschreibt das an F. C. GLASER erteilte D. P. 28449

Fig. 14.

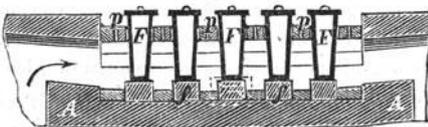


einen Ofen. Derselbe besteht aus einem Schacht *A* von kreisrundem oder ovalem Querschnitt. Nach unten zu ist der Schacht mit Gegengewichten versehen und durch die beweglichen Bodenplatten *B B* geschlossen. Letztere werden beim Betriebe durch eine Lage Sand vor Zerstörung durch die Hitze geschützt. Der Ofen wird in bekannter Weise beschickt und durch eine Anzahl in verschiedenen Höhenlagen angebrachter Düsen mit gepresstem Winde gespeist, um die Erze zu reduciren, und die durch Canal *C* entweichenden Zinkdämpfe zu oxydiren.

Zur Gewinnung des Zinkgehaltes aus Galmei, Flugstaub, Ofenbrüchen schlägt M. KILIANI in Berlin folgendes elektrolytische Verfahren vor (D. P. 29900 vom 11. März 1884). Eine mit Ammoniumcarbonat versetzte Ammoniaklösung wird mit zinkischen Materialien in mit Blei ausgekleideten Holzbottichen digerirt und gelangt dann, nach der Sättigung mit Zink, durch geeignete Filter in ein Reservoir, aus dem sie continuirlich in die einzelnen Elektrolyskästen geleitet wird. Hier wird durch den elektrischen Strom ein Teil des Zinks in metallischem compactem Zustande auf der Kathode abgeschieden, während sich an der Anode eine dem abgeschiedenen Zink äquivalente Menge Sauerstoff entwickelt. Die Kathoden sind Zink- oder Messing-, die Anoden Eisenbleche. Die Lauge passirt die Elektrolyskästen in continuirlicher Circulation mit einer Geschwindigkeit, die von ihrem Zinkgehalt und der Stromdichte an den Elektroden abhängig ist. Die aus den Elektrolyskästen abfließende Lauge wird hierauf in einem tiefer liegenden Reservoir gesammelt und durch Pumpen wieder in die mit den zinkischen Materialien gefüllten Sättigungskästen zurückgeschafft. Sämmtliche Kästen und Reservoirs sind bedeckt oder luftdicht verschlossen.

**Legirungen.** — Zur Herstellung zinkhaltiger Legirungen dient nach D. P. 29535 von G. SELVE in Altena, Westf., ein Regenerativgasofen *A*,

Fig. 15.



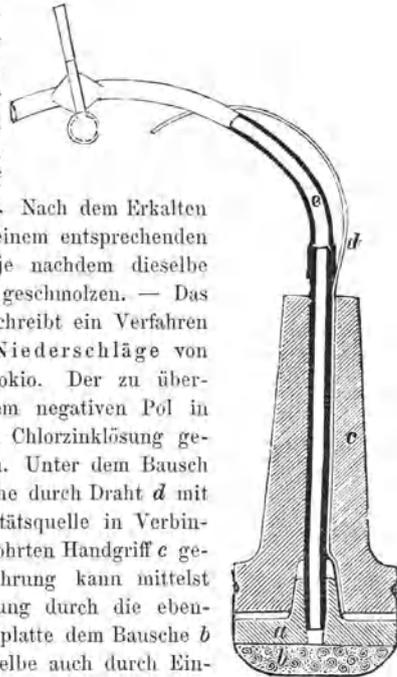
bei welchem die Tiegel durch die aus den Platten *p* gebildete Decke des Ofens hindurch auf die feuerfesten Untersätze *f* gestellt werden, so dass sie mit ihrem oberen Teile behufs

Condensation der Zinkdämpfe aus dem Ofen hervorragen. — A. BAUER in

München. Herstellung einer sog. Stahlcomposition (D. P. 30778 vom 20. August 1884). 60 Teile Stahlspähne, 22·5 Teile Kupfer, 20 Teile Quecksilber, 15 Teile Zinn, 7·5 Teile Blei

Fig. 16.

und 15 Teile Zink werden nach und nach in 860 Teile Salpetersäure eingetragen und aufgelöst. Der rotbraune Brei, welcher resultirt, wird getrocknet und dann mit dem zwanzigfachen Gewicht von Zink zusammengesmolzen, worauf die Masse in Barren gegossen wird. Nach dem Erkalten wird die Legirung nochmals mit einem entsprechenden Zusatz von Zinn und Antimon, je nachdem dieselbe weicher oder härter werden soll, geschmolzen. — Das D. P. 29844 vom 28. März 1884 beschreibt ein Verfahren zur Erzeugung galvanischer Niederschläge von G. WAGENER und C. NETTO in Tokio. Der zu überziehende Gegenstand wird mit dem negativen Pol in Verbindung gebracht und mit in Chlorzinklösung getränktem Flanelbausch *b* bestrichen. Unter dem Bausch befindet sich die Zinkplatte *a*, welche durch Draht *d* mit dem positiven Pol einer Elektrizitätsquelle in Verbindung steht und durch den durchbohrten Handgriff *c* getragen wird. Durch die Durchbohrung kann mittelst Schlauches *e* beliebig Chlorzinklösung durch die ebenfalls in der Mitte durchbohrte Zinkplatte dem Bausche *b* zugeführt werden; doch kann derselbe auch durch Eintauchen in die Chlorzinklösung getränkt werden.



Ad. Görz (Berlin).

## Statistik.

Production an Zinkerzen im Deutschen Reich.

	Menge in Tonnen zu 1000 kg.	Wert in Mark.
I. Preussen.		
Provinz Schlesien . . . . .	560 684 000	4 693 199
„ Hannover . . . . .	6 190 855	424 598
„ Westfalen . . . . .	42 091 846	1 127 558
„ Hessen-Nassau . . . . .	14 260 617	484 307
„ Rheinland . . . . .	53 568 685	2 128 815
Zusammen Preussen . . . . .	676 796 003	8 858 477
II. Uebrige deutsche Staaten . . . . .	998 350	31 947
Zusammen Deutsches Reich . . . . .	677 794 353	8 890 424

## Production der Zinkhütten in Deutschland.

	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben		Von den bezeichneten Producten sind im Laufe des Jahres 1883 gewonnen worden	
	als Haupt-product.	als Neben-product.	Menge in Tonnen zu 1000 kg.	Wert in Mark.
<b>Blockzink</b> (einschliesslich des zu Blechen, Zinkweiss oder Zinkwaaren verwendeten).				
I. Preussen.				
Provinz Schlesien . . . . .	22	1	71 465·868	20 209 424
"    Rheinland . . . . .	5	—	32 790·742	9 770 248
II. Uebrigtes Deutsches Reich.	2	1	12 597·247	3 750 074
Zusammen Deutsches Reich	29	2	116 853·857	33 729 746

## VII. Zinn, Nickel, Antimon, Wismut, Quecksilber u. a.

**Zinn.** — Die Production an Zinn betrug in Europa und Amerika in 1000 t im Jahre 1872 = 29, 1876 = 34, 1879 = 37 und 1882 = 39; der Preis des Zinnes ist gegen die Jahre 1876 und 1879 gestiegen. — Ueber Zinnerze von v. FOULON: Verh. der k. k. geol. Reichsanstalt 1884, No. 7, 144.

J. H. SMITH über elektrol. Zinnengewinnung (Eng.-V. XL. No. 1018, 18). Die Anode bildet das chlorirend geröstete Erz mit ca. 5 Proc. Sn, die Kathode eine Kupferplatte (1½ mm stark 120 cm lang und 95 cm breit); als Elektrolyt dient eine Mischung von 1 Vol. Schwefelsäure (60° B.) auf 9 Vol. Wasser. Das gewonnene Zinn soll sehr rein sein. Mit einem Siemens-Dynamo von 240 Amp. und 15 Volt werden pro Stunde ca. 2 kg Metall gewonnen.

**Verzinnung.** — Um die Gewinnung von Ammoniak bei dem Entzinnen von Metallabfällen zu ermöglichen, wird nach D. P. 30254 vom 8. März 1884 als Oxydationsmittel in den früher im Patent 24633 beschriebenen\*) hermetisch verschliessbaren Apparaten Salpeter angewendet, welcher bei seiner Einwirkung auf Zinn Sauerstoff abgibt und dabei in Aetzkali und Ammoniak zerfällt. Der Process geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$4\text{Sn} + 6\text{NaOH} + 2\text{NaNO}_3 = 4\text{Na}^2\text{SnO}_3 + 2\text{NH}_3.$$

Der S-förmige Verzinnungs-Apparat von TH. H. JOHNS & W. A. JOHNS, London, ist nach D. P. 29722 mit einer Reihe von Führungen *E* versehen, welche so angefertigt sind, dass die in das Verzinnungsbad kommenden Tafeln in diesen Führungen nicht übereinander springen können. Zwischen dem Metallbehälter *D* und Fettbehälter *A* sind die Bürsten *M* ange-

\*) Techn.-chem. Jahrb. 5, S. 43.

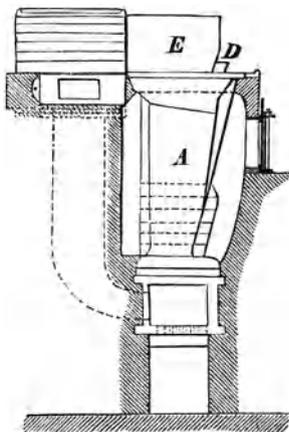
ordnet, welche zum Abstreifen des etwa zu viel anhängenden Metalls dienen sollen. Die Walzen *B* haben den Zweck, die Bleche, sobald sie das Zinnbad verlassen, aufzunehmen und an eine Führung abzugeben. Unter dem oberen Paare dieser Walzen finden sich die Planirvorrichtungen *C*, zwischen deren scharfen Kanten die Blechtafeln nach Passiren des Fettbades hindurch gehen. — E. W. ECALLE, London, hat einen Apparat erfunden (D. P. 27180) in welchem die Vorbereitung der Bleche für das Ueberziehen mit Zinn als auch die Verzinnung



Fig. 17.

selbst vorgenommen werden; Fig. 18. Zu diesem Zwecke communicirt sowol der Behälter *D* für die Salzsäure, als auch der Kessel *E* für das Fett mit dem das geschmolzene Zinn oder die betreffende Legirung enthaltenden Kessel *A* derart, dass die Salzsäure und das Fett auf dem Metallbade des letzteren schwimmen und die Bleche durch die Beize in das Metallbad eingeführt und aus demselben durch das Fett hindurch herausgezogen werden können.

Fig. 18.



**Legirungen.** — THURSTON hat 1880—81 Versuche angestellt, welche zum Zweck hatten, die Zusammensetzung der festesten Bronze zu ermitteln und welche als vorteilhafteste Mischung 55 Kupfer, 43 Zink und 2 Zinn ergaben. E. H. TOWNS hat, da die graphische Verknüpfung der Versuchszahlen zeigte, das voraussichtlich auch mit anderen Zahlen gute Werte zu erzielen seien, die Untersuchungen innerhalb weiterer Grenzen ausgeführt und über dieselben im Journ. of the Franklin Institute 1884, **117**, 184 berichtet.

**Nickel und Kobalt.** — MANHÈS, Lyon, behandelt nach D. P. 29006 den Nickelstein ähnlich wie den Kupferstein im Bessemer-Converter: Die in der Natur vorkommenden mehrbasischen Schwefel- und Arsenverbindungen des Nickels, Kobalts und Kupfers werden zunächst von ihren Gangarten durch Schmelzung befreit. Der erhaltene Rohstein wird dann im Converter bis fast zum Verschwinden des Eisens verblasen. Die entstandene Masse enthält etwa 1—2 Proc. Eisen und 15—20 Proc. Metalloide, das Uebrige ist Nickel, Kobalt und Kupfer. Dieser so angereicherte Stein kann dann in bekannter Weise entweder mit Salzsäure behandelt oder mittelst Elektrolyse zerlegt oder einem Schmelzprocess unterworfen werden. Dieser Process wurde

nach Eng. & Min. J. **36**, 393 in Norwegen durchgeführt. Nach 15 Minuten Blasen wurde der 16 Proc. Nickelstein auf 70 Proc. Nickel-Gehalt concentrirt. \*) — **BERNDORFER METALLWAAREN-FABRIK**, Bernsdorf, N.-Oesterr., (D. P. 28989). Verfahren zur Darstellung von schmied- und walzbarem und compactem Nickel und Kobalt. Reines Nickel- oder Kobaltoxyd wird bei mässiger Hitze reducirt. Die Masse wird dann mit einer 4 procentigen Lösung von mangansaurem oder übermangansaurem Kali oder Natron getränkt, hierauf getrocknet und im Tiegel im Gebläseofen bei sehr starker Hitze geschmolzen. Hierbei macht das Manganat die kohlenstoffhaltigen schädlichen Gase im Tiegel unschädlich und wird dabei selbst teilweise reducirt. Der Guss aber soll auf diese Weise dehnbar und compact werden. \*\*) — Die **FONDERIE DE NICKEL ET MÉTAUX BLANCS**, Paris, schmilzt nach D. P. 29547 Rohsteine von Nickel und Kobalt bezw. die Schmelzproducte von Nickelkobalt mit Chromerzen in einem Tiegel oder Ofen mit Eisencyanür oder Ferrocyankalium und Mangansuperoxyd susammen. Vor dem Abstich wird dann, um die Homogenität und Dichtigkeit der Legirung noch zu erhöhen, eine kleine Quantität Aluminium hinzugefügt.

Um blasenfreie, sehr dehnbare Gussstücke zu erzeugen, wird nach D. P. 28460 von **FLEITMANN** den Metallbädern von Nickel und Kobalt statt des Magnesiums \*\*\*) eine Magnesiumlegirung, vorzugsweise eine Nickelmagnesiumlegirung, zugesetzt, nachdem diese Metallbäder vorher durch Behandlung mit Oxyden und Luft oder mit reducirenden Gasen oder Mangan und Manganlegirungen in möglichst kohlen- und sauerstofffreien Zustand gebracht worden sind. — Man hat in gleicher Weise versucht Magnesium-Eisen und Magnesium-Silber als Legirung oder als inniges Gemenge herzustellen, um sie den betreffenden flüssigen Metallen zur Sauerstoffbindung zuzusetzen. — **FLEITMANN**, D. P. 28924 vom 6. Januar 1884. Das reine Nickel sowie die Legirungen desselben mit Kupfer, Kobalt und Eisen †) sollen mit einem Zusatz von Zinn, Blei, Cadmium, Eisen und Mangan bis zu 10 Proc. und Silber in jedem Verhältniss versetzt werden können, ohne dass hierdurch ihre Verwendbarkeit als Plattirungsmetall aufgehoben wird. Reines Nickel kann mit Eisen bis zu 95 Proc. versetzt werden, und giebt eine Legirung, welche den Einflüssen der Atmosphäre besser widersteht, als reines Eisen.

**Antimon.** — In Californien und Nevada sind bedeutende Lager reicher, reiner Antimon-Erze entdeckt worden. Der geringe Verbrauch dieses Metalles dort und die ungünstige Lage der Lagerstätte haben bisher gewinnbringenden Abbau und Verhüttung kaum ermöglicht (Bg.- u. H. Ztg. **43**, 314).

**Wismut. — Legirungen.** **J. WEBSTER**, Solihull, stellt nach D. P. 29020 vom 1. Januar 1884 eine harte Wismutbronze folgendermaassen

\*) P. von THOMAS & GILCHRIST: Techn.-chem. Jahrb. **5**, 32.

\*\*) Techn.-chem. Jahrb. **6**, S. 49.

\*\*\*) Techn.-chem. Jahrb. **3**, 74.

†) Techn.-chem. Jahrb. **4**, 48.

dar: Es werden zunächst 1 Thl. Wismut mit 16 Thln. Zinn zusammengesmolzen und zu dieser Legirung 0·4 Tle. eines Gemenges von 45 Kupfer, 22 $\frac{1}{2}$  Zink und 32 $\frac{1}{2}$  Nickel gebracht. Eine andere harte Wismutbronze besteht aus 1 Bi, 24 Ni, 25 Cu und 50 Sb. Die Wismutbronzen widerstehen der Einwirkung der Luft und des Seewassers ausgezeichnet, eignen sich zur Herstellung von Kanonen, Telegraphendrähten, Clavierseiten und Gegenständen aller Art.

**Wolfram.** — In Bilin wurden in den letzten 10 Jahren 4500 mtr Wolframerz gewonnen; im Jahre 1883: 650 mtr mit 75 Proc. WO $_3$ , 10 Proc. MnO, 13·5 Proc. FeO. — Darstellung von Wolframsäure und Verbindungen derselben nach Engl. P. 222 vom 1. Januar 1884 von A. K. Huntington, London: Wolfram und Scheelit werden mit Soda oder kaustischem Alkali zusammengesmolzen, wobei kieselige und andere Flussmittel zugesetzt werden können. Das specifisch schwere wolframsaure Alkali sinkt zu Boden und kann abgestochen werden; oder nach einiger Abkühlung kann die Schlacke abgelassen werden, und das Wolframat bleibt zurück. Durch wiederholtes Umschmelzen mit Glas oder andern Silicaten kann letzteres von Unreinigkeiten befreit werden, wobei die Schlacke wie vorhin abgeschieden wird. Durch Umkrystallisiren aus Wasser kann eine letzte Reinigung erfolgen, oder das Wolframat wird auf Wolframoxyd und metallisches Wolfram verarbeitet.

**Quecksilber.** — Die Production in Californien betrug 1884 = 32 000 Flaschen, die geringste Ausbeute seit langen Jahren. — Ueber das Zinnober-Erzgebirge von Monte Amiata, Toscana, schreibt Th. Haupt, Florenz (Bg.- u. H. Ztg. **43**, 472). — In Idria sind gegenwärtig hauptsächlich ADALBERTIFLÄMMÖFEN und gepanzerte Fortschaufelungsöfen in Betrieb. Der Metallabgang beträgt durchschnittlich 6 Proc. WINKLER'S Methode, das Quecksilber auf nassem Wege zu extrahiren, ergab keine günstigen Resultate. Die Gehaltsermittlung geschieht ausschliesslich nach der ESCHKA-Golddeckelprobe (Oestr. Z. Ver. Mitth. 1884 No. 6). — In dem an nutzbaren Mineralien reichen Serbien hat man vor kurzem ein ergiebiges Quecksilbervorkommen entdeckt. v. GRODDECK bespricht dieses Vorkommen (am Avala-Berge bei Belgrad) in geologischer Beziehung (Z. f. Bg.-, H. u. S. W. **33**, 112). Die Lagerstätte führt Quarz, Schwer-, Braun-Spath, Zinnober, Calomel, ged. Quecksilber und Schwefelkies. Der Betrieb ist dort in jüngster Zeit aufgenommen worden und soll sich nach Privatmittheilungen der durchschnittliche Gehalt des geförderten Erzes auf 1·3 Proc. Quecksilber stellen.

**Platin.** — Ueber die Platin-Production Russlands machen die Russkie Wedomosti Mittheilung (Bg.- u. H. Ztg. **44**, 68). Die Gewinnung betrug

im Jahre	1860	=	61 $\frac{1}{2}$	Pud,
„	„	1862	=	142 $\frac{1}{2}$ „
„	„	1873	=	96 „
„	„	1879	=	138 „
„	„	1880	=	179 „
„	„	1881	=	182 „

(1 Pud = 16·38 kg). Die grösste Ausbeute fiel auf das Jahr 1845 zur Zeit der Ausprägung der Platinmünzen. — Ein vermehrter Consum lässt den Platinpreis gegenwärtig wieder steigen.

Ad. Görz.

**Statistik.**

Production an Erzen im Deutschen Reich im Jahre 1883.

	Menge in Tonnen zu 1000 kg.	Wert in Mark.
Zinnerze . . . . .	139·275	152 431
Kobalt und Nickelzerze . . . . .	112·159	25 161
Antimonerze . . . . .	36·633	4 516
Arsenikerze . . . . .	275·450	15 864
Manganerze . . . . .	6 487·771	214 717
Wismut-, Uran- und Wolframerze . . . . .	343·145	565 585

**Schwefelkies.**

I. Preussen.		
Provinz Schlesien . . . . .	10 089·000	104 154
„ Westfalen . . . . .	134 352·500	1 217 243
Uebrigcs Preussen . . . . .	4 401·888	32 722
Zusammen Preussen . . . . .	148 843·388	1 354 119
II. Uebrige deutsche Staaten . . . . .		
Zusammen Deutsches Reich . . . . .	677·500	6 165
Zusammen Deutsches Reich . . . . .	149 520·888	1 360 284

**Sonstige Vitriol- und Alaunerze.**

I. Preussen.		
Provinz Sachsen . . . . .	8 629·175	8 733
Uebrigcs Preussen . . . . .	2 105·000	5 121
Zusammen Preussen . . . . .	10 734·175	13 854
II. Uebrige deutsche Staaten . . . . .		
Zusammen Deutsches Reich . . . . .	2 463·375	27 279
Zusammen Deutsches Reich . . . . .	13 197·550	41 133

Hüttenproduction im Deutschen Reich im Jahre 1883.

Staaten und Landesteile.	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben		Von den bezeichneten Producten sind im Laufe des Jahres 1883 gewonnen worden	
	als Haupt- product Anzahl	als Neben- product Anzahl	Menge in Ton- nen zu 1000 kg	Wert in Mark

**Nickel und nickelhaltige Nebenproducte, Blaufarbwcrkproducte und Wismut (Metall).**

Deutsches Reich . . . . . | 4 | 7 | 531·599 | 3 346 878

**Cadmium (Kaufwaare).**Deutsches Reich . . . . . | — | 8 | Kilogramm  
2 419·00 | 21 520**Zinn (Handelswaare).**Deutsches Reich . . . . . | 3 | — | Tonnen zu 1000 kg  
98·909 | 160 462

Staaten und Landesteile.	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben		Von den bezeichneten Producten sind im Laufe des Jahres gewonnen worden	
	als Haupt- product Anzahl	als Neben- product Anzahl	Menge in Ton- nen zu 1000 kg	Wert in Mark
<b>Antimon und Mangan</b> (Antimonmetall, Antimon-, Zinn- und Bleilegirungen, Mangankupfer, Manganmetall und Manganbronze).				
Deutsches Reich . . . . .	2	1	140 288	105 878
<b>Uranpräparate.</b>				
Deutsches Reich . . . . .	1	1	1 709 40	25 275
<b>Arsenikalien.</b>				
Deutsches Reich . . . . .	2	2	1 290 298	407 427
<b>Vitriol. a) Eisenvitriol.</b>				
I. Preussen.	Tonnen zu 1000 kg			
Prov. Schlesien . . . . .	—	3	2 502 000	117 500
Uebrigtes Preussen . . . . .	2	11	2 331 153	87 644
Zusammen Preussen	2	14	4 833 153	205 144
II. Uebrigte deutsche Staaten .	2	6	1 431 494	74 959
Zusammen Deutsches Reich	4	20	6 314 647	280 103
<b>b) Kupfervitriol.</b>				
I. Preussen . . . . .	1	3	1 497 393	598 803
II. Uebrigte deutsche Staaten .	—	3	3 634 647	1 501 752
Zusammen Deutsches Reich	1	6	5 132 040	2 100 555
<b>c) Gemischter Vitriol.</b>				
Deutsches Reich . . . . .	1	4	644 233	90 107
<b>d) und e) Zink- und Nickelvitriol.</b>				
Deutsches Reich . . . . .	—	4	992 163	88 726
<b>f) Farbenerden.</b>				
Deutsches Reich . . . . .	1	3	564 320	86 285

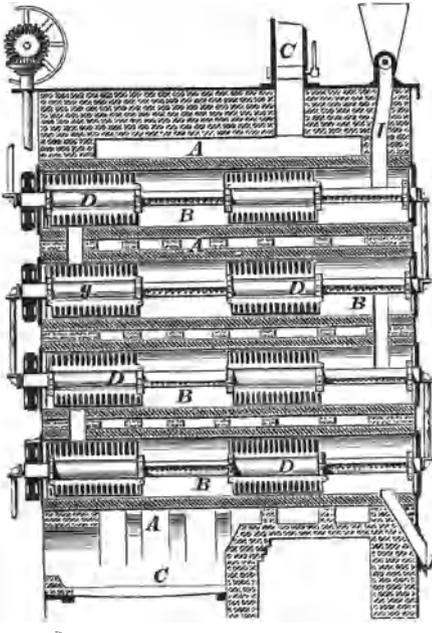
Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt die

Waarengattung	Einfuhr		Ausfuhr	
	vom 1. Januar bis Ende December 1884	vom 1. Juli 1884 bis Ende Juni 1885	vom 1. Januar bis Ende December 1884	vom 1. Juli 1884 bis Ende Juni 1885
an rohem Zink; Bruchzink . .	45 192	36 836	570 047	570 574
„ gewalztem Zink . . . . .	731	660	162 729	161 614
„ rohem Zinn; Bruchzinn . .	65 108	63 694	4 864	4 911
„ rohem Blei; Bruchblei; Bleiabfälle . . . . .	14 822	12 211	493 124	433 999
„ Blei- und Kupfererzen, auch silberhaltigen . . . . .	321 474	316 253	20 567	22 715
„ Kupfer, roh oder als Bruch	138 187	140 803	69 057	64 167
„ Quecksilber . . . . .	4 273	4 792	69	55

Waarengattung	Einfuhr		Ausfuhr	
	vom 1. Januar bis Ende December 1884.	vom 1. Juli 1884 bis Ende Juni 1885.	vom 1. Januar bis Ende December 1884.	vom 1. Juli 1884 bis Ende Juni 1885.
an Kupfer etc. geschmiedetem oder gewalzttem in Stangen und Blechen, unplattirt .	1 539	1 712	12 830	22 613
„ Kupferdraht auch Telegraphenkabeln . . . . .	938	—	9 055	— *)
„ grobenKupferschmiede- und Gelbgiesserwaaren . . . . .	6 019	5 657	12 694	16 214
„ anderen Waaren aus Kupfer, etc. mit Ausschluss derjenigen aus Aluminium etc., sowie der Geschütze und Munition . . . . .	4 759	4 883	29 730	28 517**)
„ Waaren aus Aluminium, Nickel; feinen Waaren aus Alfenide etc. . . . .	2 281	2 256	24 285	23 636

### VIII. Röstprocess.

Fig. 19.



Ein Erzröstofen von TH. WALKER und J. CARTER in Philadelphia ist nach dem D. P. 28308 folgendermassen eingerichtet (s. Fig. 19). Die aus dem Herde C aufsteigenden Feuergase umstreichen die Retorten von einem nach dem anderen Ende in einem Zickzacklaufe innerhalb des Heizraumes A und ziehen oben durch das Rauchrohr C ab, dessen Durchlassweite durch eine Klappe verändert werden kann. Das Erz wird durch den Trichter I in die obere Retorte B eingeführt, zugleich versetzt man die rechenartigen Rührer D in Umdrehung und lässt Kühlwasser durch die Röhren und die Hohlachsen hindurchfliessen, um ein Verbiegen der Achsen zu verhüten. Es wird nun ununterbrochen in

\*) Fehlt 1885.

\*\*) Vor 1885 einschl. der Kanonenrohre von Bronze, der Messingpatronen und Zündhütchen.

regulirbarer Menge Erz durch den Trichter **I** in die obere Retorte **B** eingeführt. Durch die Drehung der Rührer wird dasselbe aufgerührt und kommt dann sowohl mit der heissen Luft im Innern der Retorte als auch mit deren Wandungen in allseitige Berührung.

Da die Retorten **BB** mit einander durch Canäle verbunden sind, so passirt das Erz allmählig alle Retorten und gelangt bei **J** zum Apparat hinaus. Jedes Ende der Retorten ist mit Luftöffnungen versehen, wodurch es möglich wird, an den Retorten einen der Bewegungsrichtung des Erzes entgegengesetzten Luftzug zu erzeugen.

Der Röstofen von JULIUS GRILLO in Neumühl-Hamborn (D. P. 28458), Fig. 20, besteht aus einer Reihe übereinander und paarweise nebeneinander angeordneter Röstmuffeln  $S^1$  bis  $S^5$  und Feuerzügen  $F^1$  bis  $F^7$ . Das Erz wird auf die obere Röstsohle  $S^1$  gebracht, auf dieser Sohle bis zu den Schlitzten **J** fortgeschaufelt, durch diese Schlitzte auf die nachfolgende Sohle  $S^2$  gelassen und so in derselben Weise weiter bis  $S^5$ , auf welcher Sohle das Erz tot geröstet wird. Findet sich jedoch, dass ein Erz schwer zu entschwefeln ist, so wird, um den letzten Rest des Schwefels auszutreiben, dasselbe auf der untersten Röstsohle  $S^5$  mit directem Feuer tot geröstet, welches durch eine einfache Schieberumstellung leicht bewirkt wird.

HÄNISCH und SCHRÖDER in Rosdzin dehnen ihr Röstgasensäuerungsverfahren\*) nicht nur auf Röstgase, sondern auf alle  $SO^2$ -haltige Gemische aus und gewinnen nicht allein Gase, welche zum Schwefelsäureprocess geeignet sind, sondern ganz allgemein aus  $SO^2$ -ärmeren Gasen  $SO^2$ -reichere Gase, eventuell ganz reine schwefelige Säure. (D. P. 27581.)

Zur möglichst vollständigen Gewinnung des Flugstaubes in den Rauchcanälen und Condensationsräumen von Hüttenwerken, Fabriken, Dampfkessel- und sonstigen Feuerungsanlagen vermittelt plötzlicher Abkühlung der Rauchgase ordnen SCHLOSSER und ERNST in Hannover ein System hohler, abgestumpfter Doppelkegel **a** an, durch deren inneren hohlen Raum **b** die Rauchgase hindurchziehen, und durch deren äusseren Hohlraum **c** continuirlich die Flüssigkeit einer Kältemischung circulirt. (D. P. 31108.)

Um Natriumsulfat aus den durch Auslaugen zinkhaltiger Kies-

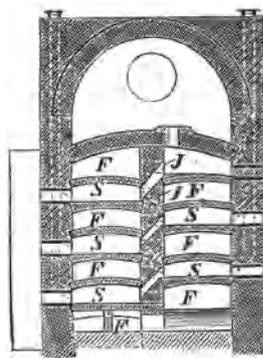
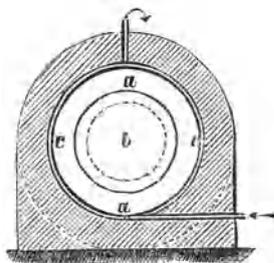


Fig. 21.



\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 59.

abbrände erhaltenen Lösungen zu gewinnen, wird in Königshütte, Oberschlesien, folgendermaassen verfahren. Zink- bzw. zink- und kupferhaltige Kiesabbrände werden mit Kochsalz geröstet und mit salzsäurehaltigem Wasser ausgelaugt; die entstandene Lösung wird eventuell von Kupfer befreit und das in Lösung befindliche schwefelsaure Natron durch Abkühlen (sei es auf künstlichem oder natürlichem Wege) der Flüssigkeit bis zu der dem jeweiligen Concentrationsgrade derselben entsprechenden Temperatur ausgeschieden. Die zurückbleibende Zinklösung wird nach bekanntem Verfahren auf Zinkpräparate oder metallisches Zink weiter verarbeitet. (D. P. 28465.)

Im Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, S. 202, hat S. HAMBURGER Analysen veröffentlicht von Pflanzen aus verschiedenen Teilen Englands, welche theils durch Röst-, überhaupt Fabrikgase, theils durch andere Einflüsse hervorgerachte Beschädigungen zeigten. Die zahlreichen Analysen geben nur wenig Aufklärung. Die aus den Sodafabriken entweichende schweflige Säure ist viel zu geringfügig, als dass dieselbe im Stände wäre den hohen Schwefelsäuregehalt der Blätter (in 100 g Trockensubstanz durchschnittlich etwa 2 g) zu bedingen. Letzterer muss daher grösstenteils durch andre Ursachen, z. B. durch Glas- und Kupferfabriken hervorgebracht werden, zum grössten Teil indess von der in Fabriken und Häusern als Brennmaterial verbrauchten Kohle, die im Durchschnitt 2 Proc. flüchtigen Schwefel enthält; Rauchgas von dieser Kohle enthält 0.19 Proc. schweflige Säure (mit der richtigen Menge Luft verbrannt), während nach FRETAG schon ein Gas, welches nur 0.003 Proc. schweflige Säure enthält, schädlich ist. Verfasser bedauert, dass das zweckmässigste Mittel dagegen, die Auswaschung der Rauchgase noch so wenig angewandt wird. — Am meisten werden Fruchtbäume, am wenigsten Waldbäume beschädigt.

## IX. Chlor, Salzsäure, Brom, Jod.

W. WELDON hat die Darstellung von Chlor aus Mischungen von Manganchlorür und andern Chloriden durch Einwirkung von Luft und Wärme verbessert. Bisher wurden diese Mischungen in die Form von Briquettes oder ähnlichen kleinen Massen gebracht. Es hat sich nun herausgestellt, dass die Briquettes oder dergleichen aus den fraglichen Mischungen, nicht genügende Cohäsion besitzen, um die ursprüngliche Form beizubehalten; sie zerfallen in Pulver, welches dann das weitere Durchstreichen der Luft durch die Beschickung verhindert, wenn der zur Behandlung dienende Apparat aus einer Reihe von stehenden Cylindern besteht, nach der Beschreibung des D. P. 17950. \*)

Nach der neuen Arbeitsweise wird das der Hitze und Luft auszusetzende Material im Zustande von Pulver statt in Form von Briquettes etc.

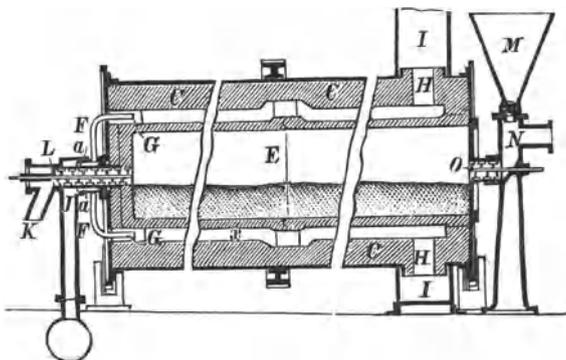
\*) Techn.-chem. Jahrb. 4, S. 51.

angewendet. Das Pulver kann der Hitze und Luft in einem Apparate nach Art eines Muffelofens oder einer Reihe miteinander communicirender Muffelöfen ausgesetzt werden, wie im D. P. 17950 beschrieben: aber es ist besser, sich dazu des im D. P. 27137 vom 2. October 1883 beschriebenen Apparates zu bedienen.

Die bei der Darstellung von Chlor aus Salzsäure und Calcium- oder Magnesiummanganit ( $MgO$  oder  $CaO, MnO^2$ ) resultirende Lauge wird, falls sie einen Ueberschuss von Salzsäure enthält, hiervon befreit, indem man dieselbe in einem Turme, der mit Kieseln oder anderem der Salzsäure Widerstand leistenden Material gefüllt ist, herabfließen lässt, während ihr ein Strom von heissen Gasen entgegengeführt wird, welcher die Salzsäure austreibt und die Lauge gleichzeitig eindickt.

Der feste Rückstand der letzteren wird wiederum mit Calcium- und Magnesiummanganit gemengt und durch Trichter *M*, Rohr *N* und Zuführvorrichtung *O* in die mit Cylindermantel *C* versehene, auf Frictionsrollen rotirende und schräg gelagerte Retorte *E* eingefüllt.

Fig. 22.



Diese wird durch im Raume  $\alpha$  verbrennende und durch Leitung *J*, *a*, *F* zugeführte Heizgase erwärmt, welche letztere die nötige Verbrennungsluft durch die Oeffnungen *G* erhalten, während durch *K* Luft in das Innere der Retorte gelassen und durch Abführungsvorrichtung *L* der Rückstand aus der Retorte entfernt wird. Die mit Chlor beladenen Gase entweichen durch Rohr *N* aus der Retorte, während die Verbrennungsproducte aus dem ringförmigen Verbrennungsraume  $\alpha$  durch die Oeffnungen *H* in die Rauchkammer *I* abgeführt werden.

Ein solcher Retortenofen gestattet einen continuirlichen Betrieb.

Das Verfahren **WELDON'S** zur Nutzbarmachung des im Chlormagnesium enthaltenen Chlors vom Jahre 1881 besteht darin, dass zu einer concentrirten wässerigen Lösung von Chlormagnesium freie Magnesia gesetzt und jene Lösung dadurch in ein festes Magnesiumoxychlorid verwandelt wird, welches dann in einem Luftstrom erhitzt wird. Das so dargestellte Magnesiumoxychlorid enthält mindestens 6 Molecüle Wasser. Die Gegenwart dieses Wassers bewirkt, dass beim Erhitzen im Luftstrom nur wenig freies Chlor und meist freie Salzsäure entsteht.

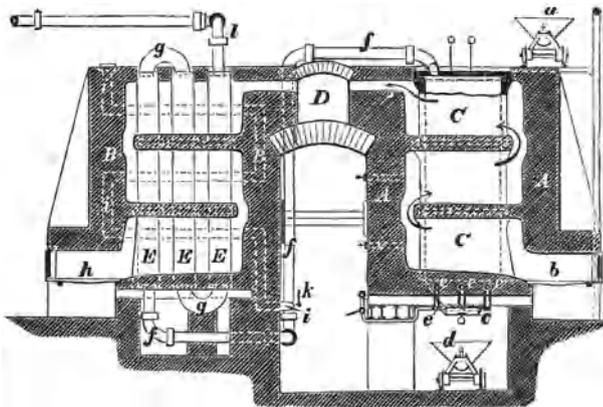
A. R. PECHINEY & Co. in Salindres und WALTER WELDON in Burstow erhitzen nun das Magnesiumoxychlorid, welches sechs oder mehr Molecüle Wasser enthält, zuerst bei 150 bis 200°, um einen Teil des Wassers zu verflüchtigen, bis ein weniger wasserhaltiges Oxychlorid entsteht.

Wenn man dieses im zweiten Stadium bei Zutritt von Luft oder Sauerstoff stark erhitzt, so werden von dem Chlor des Magnesiumoxychlorids beinahe 60 Proc. in freiem Zustande, der Rest als Salzsäure entwickelt. Wenn man letztere condensirt, mit Magnesia neutralisirt, das entstehende Chlormagnesium in Oxychlorid verwandelt und wie oben behandelt, so wird schliesslich alles Chlor in freiem Zustande erhalten werden.

Wird das Verfahren zur Darstellung von Chlor aus Salzsäure benutzt, so verwendet man die rückständige Magnesia theils zur Sättigung der nächst zu behandelnden Menge Salzsäure, theils zur Verwandlung des entstehenden Magnesiumchlorids in Oxychlorid. Wird dasselbe auf den Ammoniaksodaprocess angewendet, so benutzt man die Magnesia teilweise zur Zersetzung der Salmiaklaugen, theils wieder zur Verwandlung des so. entstehenden Chlormagnesiums in Oxychlorid. (D. P. 31671 vom 8. August 1884.)

Auf ein Verfahren und Apparate zur continuirlichen Darstellung von Chlor lautet das D. P. 29307 von JOSEPH TOWNSEND in Glasgow, nach welchem zugleich die Alkalichloride in Sulfate umgewandelt werden. Ein inniges Gemenge von Chlornatrium oder Chlorkalium mit schwefelsaurer Magnesia und Thon oder Kieselerde wird erhitzt, bis sich eine poröse Masse gebildet hat. Diese wird auf Wagen *a* zum Ofen *A* geführt und oben in die aus

Fig. 23.



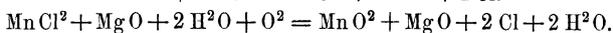
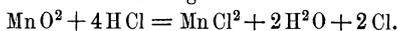
feuerfestem Material hergestellten verticalen, flachen Muffelretorten *C* geschüttet. Diese Retorten werden von den auf dem Rost *b* erzeugten Feuer gasen, welche den durch Pfeile vorgezeichneten schlangenförmigen Weg zum Abzug *D* aus-

führen, vollständig umspielt. Auf diese Weise wird das in dem unteren Teil der Muffelretorten *C* befindliche Material der grössten Hitze ausgesetzt, also zuerst fertig geröstet. Durch Oeffnen des Verschlusses *c* lässt man das fertige, Natriumsulfat enthaltende, Material unten direct in Wagen *d* fallen, worauf die in den Retorten befindlichen oberen vorge-

wärmten Schichten nachrutschen und frisches Material wieder darauf eingeschüttet werden kann. In den unteren Raum der Retorten münden Röhren *e* ein, welche in Form von Düsen endigen und zur Zuführung von Dampf dienen.

Die durch Rohre *f* entweichende Salzsäure, welcher aus dem Rohr *i* mit Regulirklappe *k* Luft nach Bedarf beigemischt wird, wird durch die mit einem Gemisch von gleichen Teilen Mangansuperoxyd, Magnesiumoxyd und Thon, welches bei einer Temperatur von ca. 315° vorgeröstet war, gefüllten und durch Feuerung *h* auf ca. 205—315° erhitzten Schlangenretorten *E* geführt und in Chlor und Wasserdampf umgesetzt. In einem Condensator wird das gebildete Wasser zurückgehalten, während das Chlor durch Rohr *l* in eine Chlorkalkkammer eintritt.

Die chemische Reaction ist folgende:

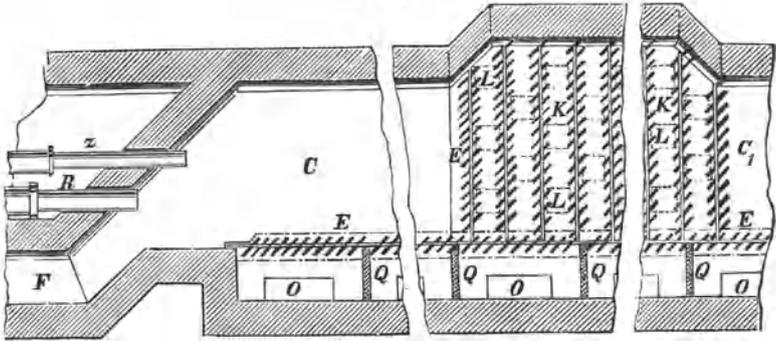


R. NITHAACK in Nordhausen stellt ebenfalls Chlor aus Metallchloriden und -oxychloriden her. (D. P. 30742 vom 29. Mai 1884.) Durch sein Verfahren soll die Spaltung von Metallchloriden bezw. -oxychloriden in Oxyde und Salzsäure bezw. Chlor und höhere Oxydationsstufen bewirkt werden. In Betracht kommen die Chloride und Oxychloride der Erdalkalimetalle, des Magnesiums, Mangans und Chroms, sowie Gemische zweier oder mehrerer dieser Verbindungen. Heisse stark concentrirte Lösungen derselben werden in fein vertheiltem Zustande (zerstäubt) mit heissen Körpern, wie Feuerluft, überhitzter Luft, überhitztem Wasserdampf, Mauerwerk oder sonstigen festen Stoffen in Berührung gebracht. Das Lösungswasser, durch die hohe Temperatur in überhitztem Dampf übergeführt, wirkt auf die Salze, für sich oder mit Luft gemischt, zersetzend oder oxydirend ein. Die der Zersetzung zu unterwerfenden Lösungen können auch feste Bestandteile, wie Oxyde, Hydroxyde, Oxychloride, Chloride der oben bezeichneten Verbindungen zugehörigen Metalle, ferner fein vertheilte Kieselsäure oder Silicate suspendirt enthalten.

Das Gemisch fester und dampfförmiger Theilchen muss ein oder mehrere Systeme von feuerfesten eigentümlich angeordneten Formstücken passiren, die als Staubfänger wirken. Die Operation mit Erdalkalichloriden und Kieselsäure oder Silicaten erfordert Hellrotglut, die Operation mit Magnesiumchlorid für sich oder mit Mangan- und Chromchlorid erfordert schwache Rotglut. Die concentrirten Lösungen gelangen durch den Zerstäuber *Z*, Fig. 24 auf folg. S., in den durch die Feuerung *F* geheizten Ofen *C*, in welchen durch Rohr *R* überhitzter Wasserdampf bezw. Luft eingeführt wird. Dieselben kommen mit den glühendheissen schrägen Platten *E* und dadurch auch mit der heissen Luft und dem Wasserdampf in innige Berührung; die sich ausscheidenden festen Bestandteile gleiten an den schrägen Platten nach unten und sammeln sich in den Räumen *Q*, während die gasförmigen Producte durch Canal *C*<sup>1</sup> abgeführt werden. Um die Umwandlung von Salzsäure in Chlor zu vervollstän-

digen, füllt man einige Kammern hinter den Staubfängern mit DEACON'schen Contactsubstanzen.

Fig. 24.



SOLVAY hat sein Verfahren zur Gewinnung von Chlor und Salzsäure aus den Chlorcalciumlaugen der Ammoniaksodafabrikation weiter vervollkommen. Um bei dem früher\*) beschriebenen Verfahren die aus Chlorcalcium und Kieselerde oder Thon bestehende Mischung schwerer schmelzbar zu machen und um einen Rückstand von grösserer Basicität zu erhalten, wird nach D. P. 29846 dem Gemisch von Chlorcalcium und kieselerde- und thonerdehaltigen Substanzen ein genügend grosser Teil des Rückstandes aus einer früheren Operation zugesetzt, wodurch ein grösserer Widerstand gegen die Wärme erzeugt wird. Als kieselerdehaltige Substanzen eignen sich am besten gefällte Kieselsäure, kieselsäurereicher Thon, Infusorienerde. Auch das D. P. 31219 vom 7. Mai 1884 giebt an, der Mischung einen Teil des Rückstandes einer früheren Operation wieder zuzusetzen.

Die Silicate und Aluminate werden vor dem Vermischen durch Behandlung mit Säuren und durch Brennen für sich oder gemischt mit oxydierenden Mitteln, wie Nitraten, von Kohlensäure und organischen Substanzen befreit. Ferner wird der zu verwendenden Luft Kohlensäure und Wasserdampf durch geeignete absorbirende Mittel entzogen.

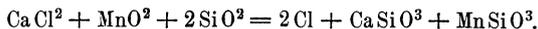
Die zur Ausführung des Verfahrens dienenden Apparate werden mit mehr oder weniger feuerbeständigen und unangreifbaren, sich verglasenden oder anderen Ueberzügen zum Schutze des Eisens versehen.

Das gebildete Chlorgas wird systematisch durch eine Reihe von Kalkabsorptionskammern geleitet, in welchen der gepulverte Kalk auf Lagen von porösem Asbesttuch oder ähnlichen Geweben ausgebreitet ist, und in welchen das Chlorgas gezwungen wird, systematisch die Kalkschichten von oben nach unten zu durchstreichen.

Auch CHARLES TAQUET in Chauny, Aisne, hat ein Verfahren zur Gewinnung von Chlor aus den Chlorcalciumrückständen der Ammoniak-

\*) Techn.-chem. Jahrb. 3, S. 97.

sodafabrikation angegeben. (D. P. 30839 vom 17. Juni 1884.) Das Verfahren beruht auf der Thatsache, dass sich Chlorcalcium bei hoher Temperatur durch Kieselerde in Gegenwart eines oxydirenden Agens (Mangan-superoxyd) zersetzt:



500 kg Chlorcalcium werden pulverisirt und mit ungefähr 450 kg pulverisirtem Mangansuperoxyd und 550 kg Kieselsäure gemischt. Diese Mischung wird alsdann bis zur Rotglut erhitzt. Wenn das Chlorcalcium Wasser enthält, so bildet sich auch Salzsäure. Letztere wird dadurch aus dem Gasgemisch entfernt, dass dieses durch Wasser streicht, welches Mangansuperoxyd suspendirt enthält.

Nach MOND kann man aus Chlorammonium nur dann alles Chlor als Salzsäure gewinnen, wenn man zur Zersetzung so viel Schwefelsäure anwendet, dass Ammoniumsulfat entsteht. Bei weniger Schwefelsäure bleibt ein saurer Rückstand, der noch Chlorammonium enthält, und aus dem bei stärkerem Erhitzen Chlorammoniumdämpfe entweichen. Das Ammoniumsulfat wird durch Einwirkung ammoniakhaltiger Gase in neutrales Sulfat umgewandelt. (D. P. 28063.) S. unten unter Ammoniak.

RICHARDSON und GREY in Gateshead zersetzen eine Chlornatriumlösung zur Gewinnung von Bleichpulver und anderen Stoffen nach dem Engl. P. 4417 vom 5. Februar 1884 durch den elektrischen Strom. Das entwickelte Chlor wird zur Darstellung von Bleichstoffen benutzt, das Natron als solches oder in Carbonat verwandelt, der Wasserstoff wird als Brennstoff verwendet. Ferner wird die Darstellung von Chlor und metallischem Natrium aus geschmolzenem Kochsalz mittelst des elektrischen Stromes als neu beansprucht.

Ueber die Erzeugung von Chlorkalk in England giebt G. LUSCE (Dingl. polyt. Journ. Bd. 254, S. 224) folgende Zusammenstellung:

1878 . . . .	105 044 t
1879 . . . .	115 290 „
1880 . . . .	131 606 „
1881 . . . .	135 826 „
1882 . . . .	135 170 „
1883 . . . .	141 868 „

Die Tonne zu 1016 kg.

LOIRE und WEISSFLOC's Gewinnung von Jod aus Caliche-Mutterlaugen (Génie civil 4, 96). Statt der bisher in Antofagasta üblichen Behandlung der Caliche-Mutterlaugen mit Natriumbisulfid, bei welcher nur ca. 70 Proc. an Jod gewonnen werden, reduciren Verf. das in den Laugen enthaltene jodsaure Natrium zunächst mit Schwefelcalcium und behandeln das gebildete Jodnatrium mit Kupfersulfat und Natriumsulfid; es fällt Kupferjodür.

Ueber Jodgewinnung in Peru macht das Génie civil 1884, 5, S. 106 folgende Mitteilung: Aus den bei der Darstellung von Natronsalpeter

abfallenden jodhaltigen Mutterlaugen gewinnt man in Peruana (Provinz Tarapaca) monatlich 1600 kg Jod. Das Jod wird aus den Laugen, die im Durchschnitt ca. 22 Proc. Natriumjodat enthalten, durch Natriumbisulfid gefällt, welches letztere in der Weise dargestellt wird, dass Natronsalpeter durch Glühen mit Kohlenstaub zu Soda verarbeitet und in die Sodalösung Schweflige Säure (durch Verbrennen von Schwefel erhalten) geleitet wird. Das Jod setzt sich in Form eines schwarzen Schlammes ab; dasselbe wird in Klärbottichen mit reinem Wasser gewaschen, filtrirt und in einer Filterpresse zu 0·2 m dicken Blöcken gepresst. Dieses Rohjod, welches noch ca. 5—10 Teile Wasser und ungefähr ebenso viel nicht flüchtige Bestandteile enthält, wird aus einer eisernen Retorte destillirt. — Die zur Anwendung gelangenden Apparate sind von den englischen Ingenieuren R. HARVAY und J. T. NORTH construirt.

## X. Schwefel, Schweflige Säure, Schwefelsäure.

### I. Schwefel, Schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff.

Die Idee WELDON's, Schwefel aus Schwefelwasserstoff vermittelst Königswasser in Gegenwart von Luft abzuschneiden, hat sich nach Versuchen von G. BILLITZ (S. G. LUNGE, Dingl. pol. Journ. Bd. 255 S. 38) nicht als praktisch ausführbar erwiesen; es oxydirt sich nämlich der grösste Teil des Schwefels (ca. 70 Proc.) sofort zu Schwefelsäure, ganz abgesehen davon, dass sich die Säure allmählig verdünnt.

C. F. CLAUS in London hat Neuerungen an seinem Verfahren zur Gewinnung von Schwefel bezw. Schwefliger Säure aus Schwefelwasserstoff angebracht. (D. P. 28758 vom 8. November 1883.)\*

An Stelle des früher angegebenen reinen Eisenoxydes verwendet der Erfinder Gemenge desselben mit Kalk, Magnesia, Thonerde oder dergleichen Substanzen oder irgend welche andere pyrophorähnlich wirkende Contactsubstanzen, wie Kupferoxyd, Chromoxyd, Chromate, Manganoxyd, kohlen-saures Manganoxydul etc., welche Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur zu zersetzen und bei Luftzutritt sich wieder zu oxydiren im Stande sind. Durch geregelte Luftzufuhr wird die zur Fortdauer der Reaction nötige Temperatur erhalten. Eventuell kann soviel Luft zugeführt werden, dass der nach obigem Verfahren erhaltene Schwefel gleich nach seiner Bildung in Schweflige Säure verwandelt wird.

Die ERSTE OESTERREICHISCHE SODAFABRIK in Hruschau hat ein Verfahren zur industriellen Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff patentirt erhalten. (D. P. 30746 vom 26. Juli 1884.)

\*) Techn.-chem. Jahrb. 5, S. 55.

Man lässt Schwefelwasserstoff bei gleichzeitiger Einwirkung von Hitze durch Sulfate der Alkalien oder alkalischen Erden streichen; z. B. durch Gypsstücke, die sich in einem Röhrensystem befinden, dessen anderes Ende mit einem Condensationsraum für den Schwefel in Verbindung steht. Dabei tritt folgende Reaction ein:



Wenn alsdann bei fortdauernder Erwärmung Luft eingeblasen wird, so kann das Schwefelmetall wieder zu Sulfat oxydirt werden. Bei dem Verfahren muss Schwefelwasserstoff immer im Ueberschuss ( $4 \text{H}^2\text{S}$ ) vorhanden sein, damit der frei werdende Sauerstoff genügend Wasserstoff zur Vereinigung vorfindet, so dass die Verbindung mit Schwefel ausgeschlossen ist. Der in die Schwefel-Condensationsräume gelangende Schwefelwasserstoff wird in die zur Erzeugung dieses Gases dienende Lauge (aus Leblanc-Soda-Rückständen) geleitet und so wieder verwendet. Es werden zwei gleich construirte Apparate angewendet, in welchen abwechselnd die Reduction und Oxydation stattfindet. Die bei dem Oxydationsprocess frei werdende bedeutende Menge Wärme wird mittelst eines Röhrensystems zur Erwärmung des Sulfats in dem andern Apparat benutzt.

DITTLER & Co. in Höchst a. M. haben folgendes Verfahren zur Herstellung trockener Salzgemische, welche beim Feuchtwerden Schweflige Säure entwickeln, angegeben. (D. P. 30844 vom 26. Juli 1884.)

Die Gemische bestehen aus den Sulfiten oder Bisulfiten der Alkalien oder alkalischen Erden oder einem Gemenge derselben und den Bisulfaten der Alkalien, welchen, falls die Entwicklung der Schwefligen Säure nur ganz allmählig ohne directes Befeuchten vor sich gehen soll, noch ein wasseranziehendes Mittel, wie Chlorcalcium, Chlorzink u. s. w., zugefügt wird. Durch Wasserzusatz wird rasch Schweflige Säure entwickelt.

E. PÉLIGOT empfiehlt in den Ann. ind. **2**, 546 wässrige Schwefelkohlenstofflösung als Mittel gegen die Reblaus. 1 l Wasser löst bei gew. Temp. 3.55 cbcm oder 4.52 g Schwefelkohlenstoff.

Ebenso tritt LIVACHE (Compt. r. 1884 **99**, 697) für den Schwefelkohlenstoff als Insectenvertilger und als Antisepticum ein. In mit Steinöl versetzten Seifenlösungen hält dieser sich auch in grösseren Mengen — bis 200 g Schwefelkohlenstoff auf 150 g Seife in 1 l — fein vertheilt und ist durch Zusatz von Wasser nicht fällbar; man kann so leicht Schwefelkohlenstofflösungen von bestimmtem Gehalte darstellen.

Anknüpfend daran macht A. MÜLLER-JACOBS in Dingl. pol. Journ. **255**, 391 auf die Sulfoleat-Schwefelkohlenstofflösungen aufmerksam, welche eine augenblickliche Tödtung von Pflanzeninsecten verursachen, ohne auf die Pflanze selbst einen schädigenden Einfluss auszuüben.

O. v. D. PFORDTEN stellt arsenfreies Schwefelwasserstoffgas dar, durch Leiten des unreinen Gases über erhitzte Schwefelleber, welche den beigemengten Arsenwasserstoff völlig zurückhält. (Ber. **1884**, 2897.)

## II. Schwefelsäure.

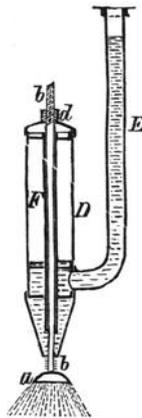
FISCH & WILLOUGHBY in Plymouth haben folgende Neuerung an der Schwefelsäurefabrikation angebracht. (Engl. P. 3086 vom 11. Febr. 1884.) Die schwefligen und nitrosen Gase werden nach Passirung eines Gloverturms von einer Pumpe angesaugt. Vor ihrem Eintritt in die Pumpe gelangen sie erst in eine Erweiterung der Leitung, wo sie einem Wasser-, Dampf- oder Säure-Spray ausgesetzt werden. Sie werden dann durch die Pumpe in einen Turm gepresst, wo der auf ihnen lastende Druck die Schwefelsäurebildung befördern soll. Die entstandene Schwefelsäure fliesst unten durch ein Ventil aus. Am oberen Ende des Turmes ist ein Ventil angebracht, durch welches, sobald der Druck eine gewisse Grösse erreicht hat, die uncondensirten Gase in einen zweiten Turm von gleicher Einrichtung entweichen können. Von dem letzten Turm einer Batterie aus gehen die von schwefliger Säure freien Gase in den Gay-Lussac-Turm zur Absorption der salpetrigen Gase.

JEAN JAC. THYSS in Baku, Kaukasus, hat einen Apparat zum innigen Vermischen der Gase in den Bleikammern construiert. (D. P. 30211 vom 27. Juni 1784.) Die Bleikammer ist in mehrere Abteilungen geteilt, von denen eine um die andere mit aus durchlochtem Bleiplatten hergestellten Säulen ausgefüllt ist. In die leeren Abteilungen strömt der Wasserdampf. Das Gasgemisch wird gezwungen, von oben nach unten durch die Oeffnungen der Bleiplatten zu strömen, wodurch eine innige Vermischung errichtet wird. Aus der letzten Abteilung werden die nicht condensirten Gase mittelst eines Dampfstrahlgebläses abgesaugt. — Da die Bleiplatten erfahrungsgemäss bei solchen Vorrichtungen sehr bald zerfressen werden, so werden diese Colonnen vermutlich eben so wenig Erfolg haben, wie die vielen ähnlichen früher schon angegebenen Vorrichtungen.

Die SOCIÉTÉ ANONYME DES PRODUITS CHIMIQUES DE LA MANUFACTURE DE JAVEL in Paris will die nitrosen Verbindungen bei der Fabrikation von Schwefelsäure folgendermaassen wiedergewinnen. (D. P. 30749 vom 12. August 1884.) Die Abgangsgase der Schwefelsäureapparate, welche den Gay-Lussac-Turm verlassen, enthalten angeblich immer noch nitrose Verbindungen, welche einen grossen Teil der verwendeten Salpetersäure oder des Nitrates ausmachen. Auch die Anwendung mehrerer Gay-Lussacs genügt nicht dies zu verhindern; denn einmal wird den durchziehenden Gasen ein zu grosser Widerstand entgegengesetzt; ferner genügen die Gay-Lussac-Türme nicht, um eine so innige Mischung der Gase herbeizuführen, wie sie für die Reactionen zwischen den nitrosen Verbindungen, der schwefligen Säure und dem Sauerstoff nötig ist. Im vorliegenden Patent ist nun ein Apparat beschrieben, welcher die Gase zwingt, ohne dass sie irgend einen Widerstand zu überwinden brauchen, durch einen Regen von concentrirter Schwefelsäure zu ziehen, ehe sie in den Gay-Lussac gelangen. Der letztere dient nur noch zum Zurückhalten der nitrosen Schwefelsäure, welche mechanisch mitgerissen ist, und zur Beendigung der Absorption der nitrosen Producte. Der Gay-

Lussac kann daher kleinere Dimensionen erhalten. Der Säureregen, welcher durch besondere Verteiler erzeugt wird, mischt die Gase sehr innig und absorbiert die nitrosen Verbindungen, ohne Widerstand zu bieten. Die Vorrichtung zur Erzeugung des Schwefelsäure-Regens (Fig. 25) besteht aus einem mit Zuführungsrohr *E* versehenen Gefäss *D*, in welchem sich die durch Rohr *F* geführte Stange *b* befindet, welche an ihrem unteren Ende die Verteilungsplatte *a* trägt. Durch die Schraubenmutter *d* kann der Abstand der Platte *a* von dem Gefässe *D* regulirt werden.

Fig. 25.



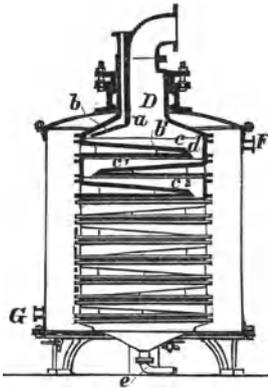
W. GARROWAY in Glasgow (Engl. P. 1673 vom 3. April 1883) will einen billigen Ersatz für den Gloverturm schaffen. Ueber den Kiesöfen ist ein geneigter Gascanal so angeordnet, dass ein Teil der heissen Gase in demselben, ein anderer Teil unter und neben demselben seinen Weg in die Bleikammern nimmt. In diesem Canal ist eine Anzahl Bechergläser oder ähnlicher Gefässe aus Steingut in einem Sandbad aufgestellt. Diese sind durch Heber mit einander verbunden, oder einfacher so, dass der Auslauf des einen Glases sich über dem nächst folgenden befindet, Sie werden von der nitrosen Säure durchlaufen, die auf dem Wege alle salpetrigen Dämpfe und so viel Wasser verliert, dass sie direct in den Platinapparat gebracht werden kann. Die Vorteile dieser Anordnung sollen in der erheblichen Kostenersparnis im Vergleich zur Anwendung eines Gloverturms liegen, ferner in der gleichmässigen und raschen Erwärmung und dem nur geringen Verlust an Säure, im Falle ein Becherglas brechen sollte.

WILLIAM JONES MENZIES in St. Helens will die Schwefelsäure folgendermaassen concentriren und reinigen. (D. P. 28768 vom 25. Januar 1884.) Man geht von der gewöhnlichen rohen salpetersäurehaltigen Kammersäure von nicht weniger als 58° B. aus, oder man nimmt Schwefelsäure ziemlich gleicher Stärke, der man Salpetersäure oder ein sonstiges Oxydationsmittel zusetzt, um Eisensalze von niedriger in solche von höherer Oxydationsstufe und arsenige Säure in Arsensäure zu verwandeln. Die Säure wird in eine eiserne Pfanne oder Blase gebracht, die mit einem Condensationsapparat aus gewöhnlichen Eisenröhren communicirt. Durch Einleiten von Heizgasen in Heizcanäle, welche die Seiten der Pfanne oder Blase, aber nicht deren Boden umgeben, wird die Säure bis zum Kochen erhitzt. Sobald die Säure aus den in den Condensator überdestillirenden Dämpfen etwa 60° B. zeigt, stellt man die Erhitzung ein, lässt abkühlen und absitzen und zieht die Eisen- und arsenikfreie klare Säure von dem niedergeschlagenen Eisenoxyd und der Arsensäure ab.

H. EGELLS in Berlin hat einen Verdampf-Apparat mit terrassenförmig angeordneten taschenförmigen Verdampfflächen construiert, der vornehmlich zum Eindampfen der Schwefelsäure dienen soll. (D. P. 27162 vom 25. October 1883.)

Die zu verdampfende Flüssigkeit fließt durch Rohr *a* auf die Vertheilungsfläche *b*, Tasche *c*, über Abschrägung *d* auf die Fläche der zweiten Tasche *c*<sub>1</sub>

Fig. 26.



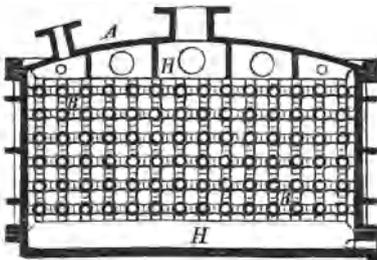
u. s. w. bis sie durch Rohr *e* abgelassen wird. Der Zufluss des Heizmittels erfolgt durch Stutzen *F* und der Abfluss durch Stutzen *G*; dasselbe erwärmt die hohlen Verdampftaschen *c*, *c*<sub>1</sub>, *c*<sub>2</sub> u. s. w. und die Dämpfe entweichen durch Dom *D*.

Wenn Schwefelsäure eingedampft wird, muss der innere Apparat natürlich aus Blei, oder Porcellan, oder Steingut bestehen. Die Anwendung eines Vacuums ist leicht zu erreichen.

Ein anderer von EGELLS construirter Apparat zur Concentration von Schwefelsäure ist ein Röhrenkessel, welcher durch gespannten Wasserdampf geheizt wird. (D. P. 31620.)

Der Apparat (Fig. 27 u. 28) besteht aus einem Behälter *A* von geeigneter Form, welcher die zu behandelnde Flüssigkeit enthält und von den Röhren *B* durch-

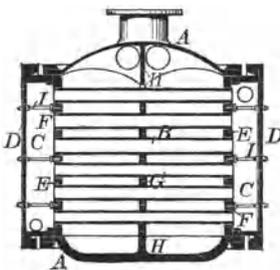
Fig. 27.



zogen ist, die beiderseits in die Kammern *CC* münden. Die eine dieser Kammern steht mit einem Dampfgenerator in Verbindung, während die andere mit einem Condensationswasserableiter versehen ist. Der Behälter *A*, sowie die Röhren bestehen aus Hartblei, dessen der Säure etc. ausgesetzte Flächen mit Weichblei überzogen sind. Die Enden der Röhren sind mit den Rohrwänden verlöthet.

Die Aussenwände *D* der Kammer *C* können aus Schmiedeeisenplatten bestehen, da dieselben mit der Säure nicht in Berührung kommen. Zwischen

Fig. 28.



diesen Wänden *D* und den Rohrwänden *E* ist eine Verbindung durch Stehbolzen *I* hergestellt, welche so in die angegossenen Warzen *F* der Wände *E* eingeschraubt sind, dass sie nicht durch das Metall hindurchtreten. Statt der Stehbolzen können auch Zwischenwände für Circulation des Dampfes angebracht werden. Vermöge der beschriebenen Verbindungen werden die Rohrwände *E*, trotzdem sie aus einem so wenig widerstandsfähigem Material, wie das Hartblei, bestehen, vollständig gegen jede De-

formation gesichert.

THOMSON in Quebec und KEMP in Jarrow on Tyne behandeln die Kammersäure mit Schwefelammonium, wodurch Arsen und Antimon ausgefällt werden. Die Säure wird dann durch in fein zerteiltem Zustande befindliches Blei filtrirt und dann weiter concentrirt. Dabei soll das in geringer Menge vorhandene Ammoniumsulfat dazu beitragen, die letzten Spuren von Stickstoffoxyden zu beseitigen. (Engl. P. 6215 vom 15. April 1884.)

Zur Gewinnung von Schwefelsäure aus Gyps beschreibt SCHEURER-KESTNER in *Compt. rend.* 1884, **99**, 876 ein Verfahren: Durch Erhitzen von 2 Thn. Gyps und 1 Thl. Eisenoxyd bis zur hellen Rotglut wird der ganze Schwefel ausgetrieben; zunächst entweicht Schwefelsäureanhydrid, später Schweflige Säure und Sauerstoff. Aehnlich wie Gyps verhalten sich die Sulfate von Blei und Magnesium.

Theorie des Schwefelsäureprocesses. G. LUNGE wendet sich gegen die Auslassungen RAMSAY's und CUNDALL's im *Journ. Soc. chem. Ind.* **1885**, 187, in welchen dieselben die Existenz des Stickstofftrioxyds  $N^2O^3$  in Gaszustande bezweifeln, welcher Zweifel von ARMSTRONG geteilt wird, der sogar die Existenz des Stickstofftrioxydes in flüssigem Zustande verneint. (*Ber. d. D. chem. Ges.* **18**, 1376.)

Anschliessend hieran macht G. LUNGE Mittheilungen über die Reaction zwischen Stickoxyd und Sauerstoff unter verschiedenen Versuchsbedingungen. Die Versuche sind unternommen, um sichere Anhaltspunkte für die Theorie vom Bestehen des Stickstofftrioxydes im Gaszustande und für diejenige der Schwefelsäurefabrikation zu erhalten. Die Resultate sind folgende:

I. Trocknes Stickoxyd mit überschüssigem trockenem Sauerstoff giebt ganz überwiegend, wenn nicht ausschliesslich, Untersalpetersäure.

II. Sauerstoff tritt mit überschüssigem Stickoxyd grösstenteils zu Salpetrigsäureanhydrid zusammen; hierdurch wird zugleich ein neuer Beweis für dessen Existenz im Gaszustande geliefert.

III. Tritt Stickoxyd mit überschüssigem Sauerstoff bei Gegenwart von Feuchtigkeit zusammen, so geht ersteres ganz vorwiegend, bei genügendem Zusatz von Wasser gewis vollständig in Salpetersäure über.

IV. Tritt Stickoxyd mit überschüssigem Sauerstoff in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure zusammen, so tritt im allgemeinen dieselbe Reaction ein, wie bei Gegenwart von Wasser. Die Bildung von salpetriger Säure wird nebenbei schon bis zu einem gewissen Grade begünstigt.

V. Stickoxyd und Sauerstoff verhalten sich in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure je nach den Bedingungen wie folgt:

1. Im trocknen Zustande wird aus Stickoxyd und überschüssigem Sauerstoff ganz überwiegend oder ausschliesslich  $N^2O^4$  gebildet.
2. Bei überschüssigem Stickoxyd entsteht aus trockenem NO und O neben  $N^2O^4$  auch viel  $N^2O^3$ , beide im Gaszustande.
3. Bei Gegenwart von Wasser geht Stickoxyd mit überschüssigem Sauerstoff ganz in Salpetersäure über.

4. Wenn Stickoxyd und Sauerstoff bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure zusammenkommen, so entsteht selbst bei grösstem Sauerstoffüberschuss weder  $N^2O^4$  noch  $HNO^3$ , sondern die Reaction ist:
- $$2 SO^4H^2 + 2 NO + O = 2 SO^2 (OH) (ONO) + H^2O.$$

Für die Theorie des Schwefelsäure-Bildungsprocesses in der Bleikammer kann man aus obigen Thatsachen folgende Schlüsse ziehen:

Da in der Kammer stets ein enormer Ueberschuss von Sauerstoff vorhanden ist, so musste das nach früherer allgemeiner Annahme dort frei werdende NO hauptsächlich in  $N^2O^4$  übergehen. Nun ist aber constatirt, dass fast oder gar keine  $N^2O^4$  entsteht, so lange auch noch ganz wenig Schwefelsäurebildung eintritt, d. h. so lange noch merkliche Mengen von Schwefligsäure in der Kammer vorhanden sind. Mithin muss überhaupt gar kein freies NO entstehen, sondern der Process aus folgenden für sich sehr bekannten Reactionen bestehen:

1.  $2 SO^2 + N^2O^3 + O^2 + H^2O = 2 SO^2 (OH) (ONO)$ ,
2.  $2 SO^3 (OH) (ONO) + H^2O = 2 SO^2 (OH)^2 + N^2O^3$ .

Das heisst: Das Schwefeldioxyd tritt unmittelbar mit Stickstofftrioxyd, Sauerstoff und wenig Wasser zu Nitrosylschwefelsäure zusammen, welche nebelförmig in der Kammer schwebt; beim Zusammentreffen mit mehr Wasser, welches ebenfalls als Nebel in der Kammer verteilt ist, zerlegt sich die Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure, die zu Boden sinkt, und Stickstofftrioxyd, welches von neuem wirken kann. Es ist also nicht, wie die bisher allgemein herrschende Ansicht lautet, das Stickoxyd, sondern vielmehr das Salpetrigsäureanhydrid, welches als Sauerstoffüberträger in der Bleikammer fungirt. Dieser Vorgang wird im vordersten Teile des Kammersystems durch das Vorwalten von Schwefligsäure, im hintersten unter Umständen durch das gänzliche Zurücktreten von Schwefligsäure, sowie stellenweise durch Wasserüberschuss modificirt.

MACTEAR hat ausgedehnte Versuche über den Verlauf der Schwefelsäurebildung in Systemen mit mehreren Kammern angestellt und dieselben im Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, 224 beschrieben. Nach ihm ist die Procent-Zusammensetzung der Schwefligen Säure beim Durchgang durch ein System von 6 Kammern, welches mit GLOVER- und GAY-LUSSAC-Turm arbeitet:

wenn Eintrittsgas enthält . . .	6·325 Proc., so ist es	
beim Eintritt in die 1. Kammer	6·318	}
"  "  "  "  2.  "	4·461	
"  "  "  "  3.  "	2·630	
"  "  "  "  4.  "	1·402	
"  "  "  "  5.  "	0·704	
"  "  "  "  6.  "	0·261	
Eintrittsgas . . . . .	0·035	}
Austritt im Kamin . . . . .	0·035	

Das Verhältnis der in den verschiedenen Kammern während einer Woche gebildeten Schwefelsäuremengen ist — wenn der Verlust 1·149 Proc.

Schwefelsäure auf den verbrannten Schwefel beträgt — entsprechend in den 6 Kammern:

23·52 t; 22·59 t; 20·35 t; 10·23 t; 5·84 t; 2·19 t

in engl. Tönnen ausgedrückt.

Dann verglich MACTEAR die Schwefelsäurebildung in Kammern verschiedener Grösse und Construction und ferner die Bildung in den verschiedenen Höhen der Kammern. Zu letzterem Zweck wandte er ein System an, welches durch 6 senkrechte Zwischenwände in 6 Abteilungen geschieden war, in welchen das Gas jedesmal unten ein- und oben austrat; in bestimmten Höhen wurden gleich grosse Tische aufgestellt und die während einer bestimmten längeren Zeit auf diesen gesammelte Säure gemessen. Es zeigte sich, dass der grösste Teil der Schwefelsäure in der obersten Zone gebildet wird. Verf. behauptet, dass die Oberflächencondensation von der grössten Wichtigkeit bei der Schwefelsäurebildung sei: Ein Säuretisch, auf welchem 12 senkrechte Glasplatten von bestimmter Grösse angebracht waren, gab über doppelt so viel Säure als der Säuretisch ohne Glasplatten; als letztere waagrecht gelegt wurden, war die gesammelte Menge sogar  $4\frac{1}{2}$  mal so gross das Verhältnis war wie 100 : 231 : 455.

Nach SCHEURER-KESTNER besteht die Wirksamkeit des Gloverturms fast ausschliesslich darin, dass er die in den Pyritöfen gebildete Schwefelsäure zurückhält. Beim Brennen des Pyrits bildet sich stets etwas Schwefelsäureanhydrid, welches alsbald, schon im Ofen und den Leitungen, sicher im Gloverturm, in Schwefelsäurehydrat umgewandelt und im letzteren Apparate zurückgehalten wird. Die Mehrausbeute der mit dem Gloverturm arbeitenden Fabriken hat nach SCHEURER-KESTNER in erster Linie ihren Grund in dieser Condensation von in den Ofen erzeugter Säure, sodann in der Reaction der schwefligen Säure auf die sehr geringe Menge nitroser Gase, welche jene in dem Turme antrifft, endlich in der bekannten Reaction der Bleikammerngase, die bereits in dem Gloverturm beginnt. (C. r.)

Nach Versuchen von PAWLOFF und MENDELJEFF (Russ. physikalisch-chemische Gesellschaft 1884, S. 455) ist das spec. Gewicht der normalen Schwefelsäure  $H^2SO^4$  bei 15° auf Wasser von 4° berechnet = 1·8371; dieses Eigengewicht steigt sowol durch Ueberschuss von Wasser, wie von Schwefelsäureanhydrid.

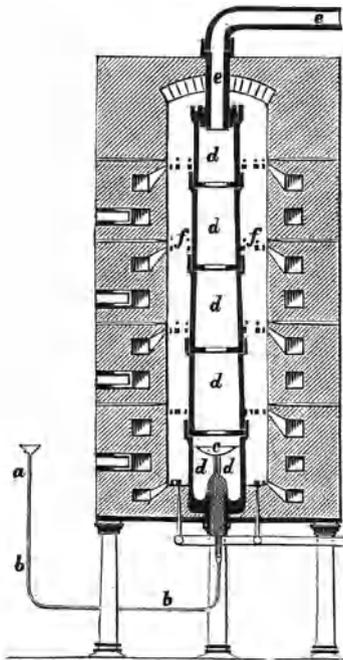
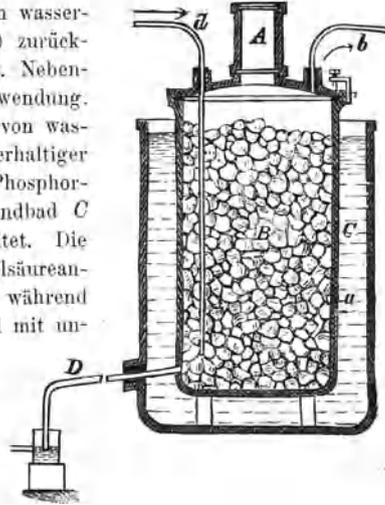
### III. Schwefelsäureanhydrid.

ALFR. B. NOBEL und G. FEHRENBACH in Paris haben folgendes Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid angegeben. (D. P. 30803 vom 3. August 1884.) Die Erf. bereiten Schwefelsäureanhydrid indem sie Schwefelsäurehydrat oder die hoch concentrirte Schwefelsäure des Handels in Berührung mit wasserfreier Phosphorsäure (nicht Phosphorsäureanhydrid) oder mit höchst concentrirter wasserhaltiger Phosphorsäure in einer Retorte erhitzen, oder auch dadurch, dass die Dämpfe der Schwefelsäure über eine grosse Fläche der Phosphorsäure streichen. In beiden

Fällen entzieht die Phosphorsäure der Schwefelsäure das Wasser und es destillirt Schwefelsäureanhydrid über. Die resultirende wasserhaltige Phosphorsäure wird durch einfache Verdunstung des überschüssigen Wassers wieder in wasserfreie Phosphorsäure (nicht Anhydrid) zurückgeführt und immer auf's Neue benutzt. Nebstehender Apparat (Fig. 29) findet Verwendung.

Durch Rohr *d* werden Dämpfe von wasserfreier oder sehr concentrirter wasserhaltiger Schwefelsäure in das mit eisartiger Phosphorsäure *B* gefüllte und durch ein Sandbad *C* auf ca. 320° erhitzte Gefäss *a* geleitet. Die Dämpfe des entstandenen Schwefelsäureanhydrid entweichen durch Rohr *b*, während durch Rohr *D* die geschmolzene und mit unzersetzter Schwefelsäure vermischte Phosphorsäure abfließt. Durch Oeffnung *A* füllt man nach Bedarf Phosphorsäure nach. Um aus der letzteren die Schwefelsäure durch Destil-

Fig. 29.



lation austreiben zu können, wird die selbe mit etwas Wasser versetzt.

H. ANGERSTEIN in Schalke i. W. hat nebenstehenden schon im vor. Band erwähnten Apparat zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid aus Schwefelsäure angegeben. (D. P. 26959 vom 14. September 1883.) Die Schwefelsäure wird aus Trichter *a* durch Rohr *b* von unten in die Platinschale *c* geleitet; sie verdampft in dem untersten der Muffenrohre *d* und wird in den oberen zersetzt. Die mit Thonbrocken ausgefüllten Muffenrohre *d* werden durch Generatorgase, welche im Verbrennungsraume *f* zur Verbrennung gelangen, geheizt. Durch Rohr *e* werden die Zersetzungsproducte, Schweflige Säure und Sauerstoff, zum Condensator und zum Platinasbest behufs Ueberführung in Anhydrid abgeführt.

### Statistik.

Nach Angaben von F. HURTER, die G. LUNGE in der Chem. Ind. 1884, 213 u. a. zusammenstellt: Ueber den Umfang der Schwefelsäurefabrikation in England, ist die Einfuhr von Schwefelkies und Rohschwefel in den letzten Jahren unter einzelnen Schwankungen gleich geblieben. Derselbe betrug in engl. Tonnen:

	Schwefelkies	Rohschwefel
1883 . . . . .	600 673	43 888

(Seit etwa 10 Jahren wird in England fast ausschliesslich kupferhaltiger Kies verbraucht). Ebenso hat sich der Verbrauch an Schwefelsäure in England wenig gehoben; umgerechnet auf Monohydrat  $H^2SO^4$  war derselbe im Jahre 1883 940 636 t; davon wurden:

815 574 t aus Pyriten erzeugt, 125 064 t aus Rohschwefel.

Es wurden davon 484 252 t zur Darstellung von Sulfat, und 331 322 t anderweitig, besonders zur Düngerfabrikation, verwendet.

Von dem eingeführten Schwefel kommen ca. 90 Proc. zur Säurefabrikation und nur 4000 t ca. für Ultramarinfabrikation, die in England unbedeutend, für Bleicherei und Schiesspulverfabrikation. Der im Lande selbst aus Sodarückständen und Gaswasser gewonnene Schwefel (vielleicht auch ca. 4000 t) wird dagegen nur zur Säurefabrikation verwendet. Es existirt in England eine grosse Anzahl von Abnehmern, die ein gewisses, wohl unberechtigtes, Vorurteil gegen die Pyritsäure äussern; trotz des fast doppelten Preises wird die Rohschwefel-Säure von denselben vorgezogen.

#### Schwefel- und Schwefelsäure-Gewinnung in Deutschland.

Landesteile.	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben		Von den bezeichneten Producten sind im Laufe des Jahres 1883 gewonnen worden	
	als Haupt-product.	als Neben-product.	Menge in Tonnen zu 1000 kg	Wert in Mark.
<b>Schwefel (rein, in Stangen, Blöcken und Blüthen).</b>				
I. Preussen . . . . .	—	8	3 745 645	496 504
II. Uebrige deutsche Staaten . . . . .	—	2	253 790	25 572
Zusammen Deutsches Reich	—	10	3 999 435	522 076
<b>Schwefelsäure und rauchendes Vitriolöl.</b>				
I. Preussen.				
Prov. Schlesien . . . . .	7	—	40 098 487	2 488 748
Sachsen . . . . .	5	1	35 880 897	1 838 500
" Westfalen . . . . .	7	4	30 777 752	1 099 976
" Hessen-Nassau . . . . .	2	—	22 916 054	1 198 080
" Rheinland . . . . .	13	—	51 565 773	2 361 340
Uebrigens Preussen . . . . .	13	3	37 014 208	1 957 775
Zusammen Preussen	47	8	218 253 171	10 944 419
II. Sachsen . . . . .	—	2	15 345 289	662 363
III. Braunschweig . . . . .	1	1	14 147 564	671 654
IV. Hamburg . . . . .	4	—	14 345 495	887 426
V. Uebrige deutsche Staaten	6	—	35 345 950	1 213 855
Zusammen Deutsches Reich	58	11	297 437 469	14 379 717

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt die

Waarengattung	Einfuhr		Ausfuhr	
	vom 1. Januar bis Ende December 1884.	vom 1. Juli 1884 bis Ende Juni 1885.	vom 1. Januar bis Ende December 1884.	vom 1. Juli 1884 bis Ende Juni 1885.
an Schwefel, auch gereinigtem	111 003	105 161	4 389	7 703

## XI. Soda.

### Kochsalz.

Der Verbrauch von Kochsalz in der Sodaindustrie Englands war nach G. LUNØE (Chem. Ind. 1884, S. 213), in englischen Tonnen ausgedrückt:

Im Jahre 1878	568 542,
„ „ 1879	615 287,
„ „ 1880	700 016,
„ „ 1881	675 099,
„ „ 1882	679 935,
„ „ 1883	708 070.

Von diesem wurde die weitaus grösste Menge zur Darstellung von Sulfat verwendet (Spalte 1 der folgenden Tabelle). Der Verbrauch von Kochsalz für LEBLANC-Soda ist aus der zweiten Spalte, der von Kochsalz zur Darstellung verkäuflichen Sulfats aus der dritten Spalte ersichtlich:

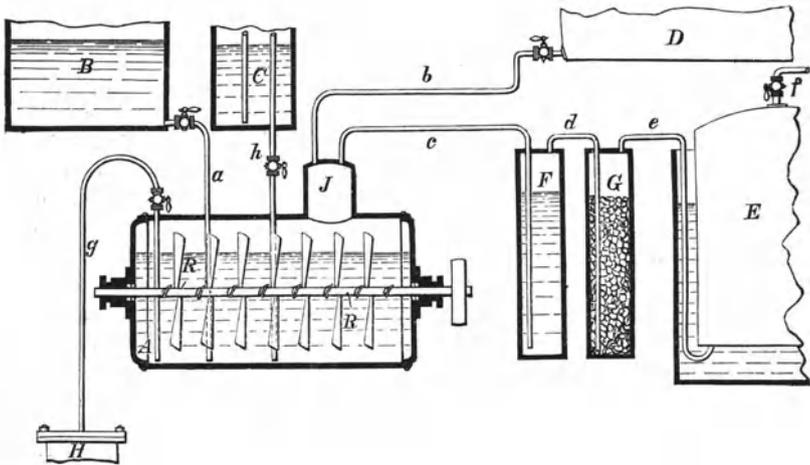
J a h r .	Kochsalz in Sulfat verwandelt.	Kochsalz-Verbrauch für LEBLANC-Soda.	Kochsalz-Verbrauch für Sulfat z. Verkauf.
1878	556 542	465 370	91 172
1879	593 687	513 404	80 283
1880	668 816	534 258	84 558
1881	634 299	551 827	82 472
1882	629 535	559 874	69 661
1883	645 670	565 464	80 206

### Natriumsulfat.

Um Natriumbisulfat, besonders das bei der Fabrikation von Salpetersäure als Nebenproduct gewonnene, besser verwerten zu können, verarbeitet H. HERBERTZ in Barmen dasselbe auf Gewinnung von Kohlensäure und Glaubersalz in dem bestehenden Apparate. (D. P. 28769 vom 5. Februar 1884.) In dem mit Blei ausgefütterten Bassin *B* (Fig. 31) befindet sich eine concentrirte Lösung des Bisulfates. Durch das Rohr *a* steht dasselbe mit dem ebenfalls mit Blei ausgefütterten und mit dem Rührwerk *R* versehenen Kessel *A* in Verbindung. Das Rohr *a* mündet am Boden des Kessels. Ein zweites Gefäss *C* enthält kohlen sauren Kalk oder andere Kohlensäureverbindungen in Wasser verteilt. Durch das

Rohr *h*, welches ebenfalls am Boden des Kessels *A* mündet, steht dieses mit dem Bassin *C* in Communication. *D* ist ein Kessel, in welchem sich unter

Fig. 31.



6 Atmosphären Druck Kohlensäure befindet. Durch das Rohr *b* ist mit dem Kessel *A* Druckgleichheit hergestellt. In den auf dem Kessel angebrachten Dom *I* mündet das Rohr *b* und mit diesem zugleich das Rohr *c*, welches letzteres zu dem Waschgefäß *F* führt. Das Rohr *d* verbindet dieses wieder mit einem zweiten Waschgefäß *G*, und letzteres steht durch das Rohr *e* mit dem Gasometer *E* in Verbindung. Das Waschgefäß *F*, sowie das Bassin, in welchem der Gasometer *E* steht, sind mit Chlorcalciumlösung angefüllt, während das Gefäß *G* geschmolzenes Chlorcalcium in Stücken enthält. Durch das Rohr *f* kann die Kohlensäure dem Gasometer entnommen werden. *H* ist ein Filtrirapparat, der durch das am Boden des Kessels *A* mündende, gebogene Rohr *g* mit letzterem in Verbindung gebracht ist. Die Verbindungsrohre *a b f g* und *h* sind sämtlich durch Hähne absperrbar.

Aus dem Bassin *B* wird ein genügendes Quantum der concentrirten Lösung von Bisulfat in den Kessel *A* durch das Rohr *a* abgelassen und letzteres hierauf geschlossen. Mittels einer Pumpe wird alsdann aus dem Gefäß *c* durch das Rohr *h* nach und nach der im Kessel *A* enthaltene Lösung in Wasser verteilter kohlensaurer Kalk in genügender Menge hinzugefügt und beide Flüssigkeiten werden durch das Rührwerk *B* innig gemengt.

Indem sich schwefelsaurer Kalk bildet, wird Kohlensäure entwickelt. Nachdem letztere durch die Rohre *c* und *d* die Waschgefäße *F* und *G* passiert hat, tritt dieselbe durch das Rohr *e* in den Gasometer *E* und wird hier aufgefangen und als gasförmige Kohlensäure verwertet bzw. durch das Rohr *f* zum Kohlensäurekessel *D* oder zu einer Maschine geleitet, durch welche dieselbe zu flüssiger Kohlensäure verdichtet wird. Die im Kessel *A*

enthaltene Flüssigkeit wird mittelst der im Kessel *D* enthaltenen gespannten Kohlensäure durch einen geeigneten Filtrirapparat *H* gepresst, von dem schwefelsauren Kalk etc. getrennt und alsdann auf krystallisirtes oder calcinirtes Glaubersalz verarbeitet. Der Apparat arbeitet continuirlich unter Ausschluss der Luft.

### Leblanc-Soda.

Der Engineer 58, 110 beschreibt den grössten Drehofen, der bis jetzt gebaut ist und giebt zugleich eine kurze Geschichte des rotirenden Sodafofens, der in fast allen Sodafabriken Eingang gefunden hat. Die Maschinenfabrik GASKELL, DEACON & COMP. in Widnes hat diesen mächtigen Ofen für die WIDNES-ALKALI-COMPANY gebaut. Derselbe verrichtet die Arbeit von 18 Handöfen, bedeckt indess nur den Raum von drei derselben; er liefert täglich 80—90 t Rohsoda. Im wesentlichen besteht er aus drei Theilen: aus der Feuerung, aus dem eigentlichen Drehcylinder (Revolver) und aus der Maschine, um letztere in Bewegung zu setzen. Die Feuerung bedeckt eine Grundfläche von fast 16 □m und erfordert stündlich ca. 1<sup>1</sup>/<sub>4</sub> t Kohle. Der eigentliche Revolver, welcher vermittelt einer Zahnradübersetzung durch zwei gekuppelte Dampfmaschinen in Bewegung gesetzt wird, besteht aus einem schmiedeeisernen, mit feuerfesten Steinen ausgefüllten Cylinder, welcher mit zwei auf vier kleinen Rädchen ruhenden Stahltragringen versehen ist; letztere bestehen, nach dem System COOK, aus einem einzigen massiven Stück Gusstahl. Dadurch wird der Uebelstand des Losewerdens, der beim Gusseisen leicht eintritt, beseitigt.

VOGT und FIGGE in Westerhüsen bei Magdeburg haben folgendes Verfahren zur Herstellung von Alkalicarbonaten aus Sulfaten patentirt. (D. P. 31675 vom 10. September 1884.) Das Alkalisulfat wird mit Thon, Magnesia, Kalk oder Kieselerde gemischt und das Gemisch durch Rösten in eine lockere Masse verwandelt, die bei Rotglut noch nicht schmilzt. Diese Masse wird in kleine Stücke zerbrochen und in senkrechten gusseisernen Retorten erhitzt, während von oben Kohlenoxydgas hindurch streicht. Das Sulfat wird zu Sulfid reducirt, und die entstandene Kohlensäure wird dazu benutzt, um dieses in Carbonat zu verwandeln. Dies geschieht, indem mittelst eines Injectors ein Gemisch von Kohlensäure und Wasser von unten durch die Retorte getrieben wird. Wenn aller Schwefel als Schwefelwasserstoff ausgetrieben ist, so wird die Masse ausgelaugt und die Lösung auf Soda bezw. Potasche verarbeitet. Wesentlich bei diesem Verfahren ist die bei Rotglut poröse lockere Beschaffenheit des Materials. Das Kohlenoxyd wird in einem mit Coks gespeisten und mit Sauerstoff, allenfalls auch mit trockner Luft betriebenen Generator dargestellt. Dasselbe muss frei von Wasserstoff sein, ein wasserhaltiges Feuerungsmaterial wird daher nicht angewendet. Das Kohlenoxyd tritt in erhitztem Zustande in die Retorten. Die im Verfahren entstandene Kohlensäure wird in eine andere Retorte einer Batterie oder in einen Gasbehälter geleitet.

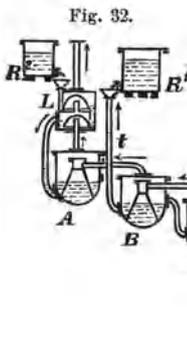
Um die Sulfide aus Aetznatronlauge zu entfernen, wendet Th. GLOVER in Runcorn, Cheshire (Engl. P. 2734 vom 1. Juni 1883) natürliches Zinkcarbonat an, das entweder ohne weiteres, oder in Aetznatron gelöst, der Lauge zugesetzt wird, und zwar geschieht dies während der Caustification der Lauge.

### Ammoniaksoda.

Bei der Ammoniaksodafabrikation geht die Reaction zwischen der Kohlensäure und der ammoniakalischen Lauge sehr langsam von statten, besonders gegen Ende der Fällung des doppeltkohlensauren Natrons, und sowol in den Apparaten, welche bisher zur Fällung des Natriumbicarbonates selbst dienen, als auch in denjenigen, in welchen das Ammoniak wiedergewonnen wird, treten grosse Verluste an Ammoniak ein. Um diese Uebelstände zu beseitigen, benutzt man bisher verticale Apparate mit horizontalen durchbrochenen Scheidewänden, oder leitet die Kohlensäure in horizontalen Cylindern durch die Lauge, oder lässt endlich die Ammoniaklauge als feinen Regen in grosse Gefässe fallen, welche die Kohlensäure enthalten.

Die Reaction und Absorption der Kohlensäure wird nun nach einem der SOCIÉTÉ ANONYME DE PRODUITS CHIMIQUES DE L'EST in Nancy patentirten Verfahren (D. P. 28761 vom 11. December 1883) dadurch erreicht, dass das Kohlensäuregas unter Druck von unten in die Lauge eingeführt wird, so dass die letztere in dem oberen mit Gas angefüllten Teil des Behälters emporgeschleudert wird und hier eine zweite Absorption und Reaction eintritt.

Die Ammoniaklauge fliesst aus einem Reservoir  $R^1$  (Fig. 32), in welchem sie auf constantem Niveau erhalten wird, durch ein Rohr  $t$  continuirlich in



den Apparat und füllt der Reihe nach allmählig die Behälter  $BCD \dots$  bis zu einer gewissen Höhe, indem sie durch die Ueberlaufrohre aus einem Behälter in den nächsten übertritt. Schliesslich wird sie aus dem letzten Behälter  $G$ , in welchem die Reaction vollendet wird, von Zeit zu Zeit durch Oeffnen des Ablasshahnes  $E$  abgelassen.

Gleichzeitig fliesst in den obersten Behälter  $A$  aus einem Waschapparat  $L$ , welcher von einem gleichfalls auf constantem Niveau erhaltenen Reservoir  $R_2$  gespeist wird, Salzlösung, deren Zweck darin besteht, den Gasen beim Austritt aus dem Apparat das Ammoniak zu entziehen, welches sie noch mit sich führen. Diese Salzlauge vermischt sich in dem Behälter  $B$  mit der Ammoniaklauge, und ihr Zufluss wird derart regulirt, dass sie stets einen geeigneten Procentsatz des im Gemisch enthaltenen Ammoniaks bildet.

Gleichzeitig fliesst in den obersten Behälter  $A$  aus einem Waschapparat  $L$ , welcher von einem gleichfalls auf constantem Niveau erhaltenen Reservoir  $R_2$  gespeist wird, Salzlösung, deren Zweck darin besteht, den Gasen beim Austritt aus dem Apparat das Ammoniak zu entziehen, welches sie noch mit sich führen. Diese Salzlauge vermischt sich in dem Behälter  $B$  mit der Ammoniaklauge, und ihr Zufluss wird derart regulirt, dass sie stets einen geeigneten Procentsatz des im Gemisch enthaltenen Ammoniaks bildet.

Der Ammoniaklauge entgegen strömt die Kohlensäure mit einem gewissen Druck der Reihe nach durch sämtliche Behälter und zwar tritt durch Rohr  $T^1$  reines Kohlensäuregas, dagegen durch Rohr  $T^2$  unreines ein, so dass letzteres sich erst mit dem reinen Gase im Gefässe  $E$  mischt. Die Anordnung und Wirkungsweise der einzelnen Absorptionsgefässe  $B C D \dots$  sind aus Fig. 33 ersichtlich. Die Absorptionsbehälter können aber auch zu einem Element, wie in Fig. 34, vereinigt werden. In einem geschlossenen Behälter  $A$  sind umgekehrte trogförmige Rinnen von U- oder V-förmigem oder sonst geeignetem Querschnitt angebracht, welche, wie die Glocken  $K$  (Fig. 33) an ihren unteren Rändern ausgezackt und zu einander versetzt sind. Die unter Druck mit einer gewissen Geschwindigkeit durch die Rohre  $T$  einströmende Kohlensäure tritt zwischen den Zacken der Kammern  $G G$  aus, steigt durch die untere Schicht  $h$  der ammoniakalischen Salzlauge, welche durch Rohr  $N$  eintritt, empor und gelangt dann in die Gaskammern  $G_1 G_1$ , wobei das Gas die Lauge in diesen Kammern mit emporreisst und durchstreicht dann unter demselben Vorgang nach und nach jede folgende obere Kammerreihe  $G_2 G_3 \dots$ , bis es schliesslich oben im Behälter anlangt und nun durch Rohr  $M$  in das nächstfolgende Element übertritt, deren beliebig viele über einander angeordnet werden können.

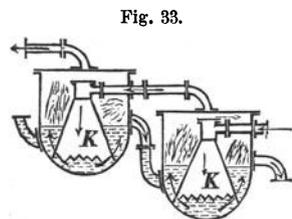


Fig. 33.

Zur Gewinnung des Ammoniaks und

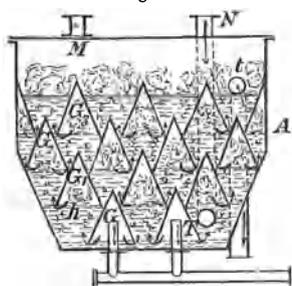


Fig. 34.

jede folgende obere Kammerreihe  $G_2 G_3 \dots$ , bis es schliesslich oben im

Behälter anlangt und nun durch Rohr  $M$  in das nächstfolgende Element übertritt, deren beliebig viele über einander angeordnet werden können.

Zur Gewinnung des Ammoniaks und

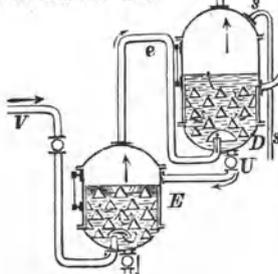
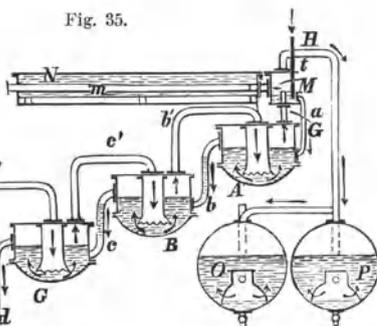


Fig. 35.



der überschüssigen Kohlensäure aus der vom Natriumbicarbonat getrennten Endlauge dient der den vorigen Apparaten ähnlich gebaute Abtreibe-Apparat (Fig. 35).

Die Lauge fliesst durch Rohr  $t$ , Sammelgefäss  $M$  nach dem Abtreibe-

Gefäß *A*, durch Ueberlaufrohre *b c d* durch die Gefäße *B* und *C* und nach dem ersten Zersetzungsgefäß *D*, in welches durch Rohr *s* beständig Kalkmilch eingeführt wird. Von Zeit zu Zeit lässt man einen Teil der Lauge durch Oeffnen des Hahnes *U* in das zweite Zersetzungsgefäß *E* überfließen. Durch Rohr *V* strömt continuirlich Dampf am Boden des Gefäßes *E* ein, treibt aus der kalkhaltigen Lauge die letzten Spuren Ammoniak aus, gelangt durch Rohr *e* nach dem Gefäß *D* und von hier durch Rohre *d'*, *c'* und *b'* nach einander in die Gefäße *C*, *B* und *A*, hier Ammoniak und Kohlensäure austreibend. Durch Rohr *G* gelangt er schliesslich reich an Ammoniak und Kohlensäure in das Sammelgefäß *M* und durch den Condensator *N* durch Rohr *H* in die Absorptionsgefäße *O* und *P*. Das in den geneigten Rohren *m* des Condensators *N* gebildete ammoniakhaltige Condensationswasser fließt in den Sammelkasten *M* und von dort durch Ueberlaufrohr *a* in den Apparat zurück.

WALTER WELDON in Burstow will den Leblanc-Process mit dem Ammoniak sodaprocess vereinigen. Sein Verfahren beruht auf der Wechselwirkung zwischen Natriumsulfat und Ammoniumbicarbonat. Bisher war die verhältnismässige Schwerlöslichkeit des Natriumsulfats ein Hindernis bei der Ausführung dieser Reaction. Denn wenn eine Lösung von Natriumsulfat anstatt einer Kochsalzlösung gebraucht wird, so können in je 100 Tln. Wasser nur 11 Tle. Sulfat gelöst werden, welche 13 Tle. Natriumbicarbonat bilden; und von diesen bleiben 9 Tle. in der Mutterlauge gelöst, also nur 4 werden gefällt. WELDON wendet nun zur Erzielung eines besseren Resultates das Sulfat in fester Form an. Das Verfahren beginnt mit einer gesättigten Sulfatlösung, die so viel Ammoniak aufgelöst enthält, als der Menge des gelösten Sulfats entspricht. Die Lösung wird dann mit Kohlensäure behandelt. Beim Stattfinden der Reaction wird das Wasser fähig, noch mehr Natriumsulfat aufzulösen. Deshalb wird dieses in fester Form zugesetzt, bis zuletzt eine mit Ammoniumsulfat und Ammonium- oder Natriumbicarbonat gesättigte Mutterlauge resultirt. Es sind noch Modificationen des Verfahrens beschrieben. Engl. P. 5605 vom 3. December 1883.

EUSTACE CAREY und FERD. HURTER in Widnes. Fabrikation von Soda und Chlorverbindungen aus Chlornatrium. (Engl. P. 5712 vom 11. December 1883.) Die Erfindung betrifft eine Modification des Ammoniak sodaprocesses, indem — wie vorhin bei WELDON — Natriumsulfat an Stelle des Natriumchlorids gesetzt wird. Eine warme Lösung desselben von 50 bis 60° Tln. wird durch Zusatz einer gewissen Menge Soda von Eisen, Kalk und freier Schwefelsäure befreit. Die filtrirte Lösung lässt man bis auf 38° abkühlen; dieselbe wird dann mit Ammoniak behandelt, so dass 24 bis 25 Teile davon auf 100 Teile Sulfat kommen. Die Temperatur der Lösung soll nie unter 32° gehen, weil sonst Natriumsulfat auskrystallisirt. Andererseits soll dieselbe nicht über 38° steigen, weil sonst der zur Vollendung der Reaction erforderliche Druck unzweckmässig hoch sein müsste. Nun wird soviel Kohlensäure eingeführt, dass sich Ammoniumbicarbonat bilden

kann. Es ist zweckmässig, Kohlensäure einzuleiten, sobald die Flüssigkeit ammoniakalisch ist, da Natriumsulfat in Lösungen von Ammoniumcarbonat löslicher ist, als in Ammoniaklösung. Sobald sich Ammoniummonocarbonat gebildet hat, ist es zur Vollendung der Reaction erforderlich, die Kohlensäure unter Druck einzuführen. Folgende Regel wird für den bei  $32^{\circ}$  ( $90^{\circ}$  F.) erforderlichen Druck gegeben. Die Zahl 550 ist durch den Procentgehalt an Kohlensäure, den die zum Carbonisiren benutzten Gase zeigen, zu dividiren. Der Quotient minus 15 giebt die Anzahl Pfunde für den Quadratzoll über den Luftdruck hinaus, die zur Herstellung des nötigen Druckes notwendig sind. Für höhere Temperaturen ergeben sich grössere Zahlen, so ist für  $38^{\circ}$  ( $100^{\circ}$  F.) die Zahl 950 durch die Kohlensäureprocentzahl zu teilen. Sobald sich Natriumbicarbonat abscheidet, lässt man die Lösung sich abkühlen. Das Bicarbonat wird gewaschen und durch Pressen von der Mutterlauge befreit. Aus der zurückbleibenden Lösung, welche Ammoniumsulfat, Ammoniumbicarbonat und Natriumsulfat enthält, wird durch geeignete Mittel das Ammoniak wiedergewonnen. Die Apparate für diese Fabrikation sind gezeichnet und ausführlich beschrieben.

LUDWIG MOND und G. JARMAY in Northwich haben ein Verfahren zur Darstellung von ammoniakfreiem Natriumcarbonat bei der Ammoniaksodafabrikation angegeben. (D. P. 31682 vom 4. November 1884.) Das rohe Bicarbonat wird in warmem Wasser von  $65^{\circ}$  aufgelöst; beim Erkalten scheidet sich reines Bicarbonat aus, und alles Ammoniak bleibt in Lösung. Eventuell wird vor dem Abkühlen die Flüssigkeit von ungelöster Substanz decantirt oder filtrirt. Die Abkühlung kann in Pfannen oder mittelst Kühlrohre oder dergl. geschehen. Das Bicarbonat wird am besten in der Centrifuge von der Mutterlauge getrennt. Zweckmässig ist es, die Auflösung des Bicarbonats in einer Kohlensäureatmosphäre und unter Druck vorzunehmen, da dann die Zersetzung derselben bei einer höheren Temperatur eintritt als unter gewöhnlichen Umständen. Die Mutterlauge wird so lange zur Auflösung neuer Mengen von Bicarbonat benutzt, bis sie an Ammoniak stark angereichert ist. Dann wird dieses abdestillirt und der Rückstand zur Trockne eingedampft. Oder die Mutterlauge dient als Ersatz für einen Teil des Wassers, welches zum Waschen des rohen Bicarbonats benutzt wird, um dies von Kochsalz und Salmiak zu befreien.

CH. WIGG und J. WALLER PRATT in Runcorn. Fabrikation von Soda und Chlor. (Engl. P. 3673 vom 21. Februar 1884.) Die Chlorammoniumlauge der Ammoniaksodafabrikation werden in einem Kessel erhitzt, bis alles freie Ammoniak und Ammoniakcarbonat entwichen ist, und dann bis zur Trockne oder bis zur Krystallisation des Salmiaks und Chlornatriums verdampft. Der Rückstand wird mit fein gemahlenem Calciumcarbonat vermischt und das Gemisch in einer halbkugeligen Pfanne, auf welche eine entsprechende Haube passt, erhitzt. Kohlensaures Ammoniak sublimirt in den Deckel. Wenn dieser erhitzt wird, so können die Dämpfe des kohlensauren Ammoniaks direct in die Kochsalzlösung für die Sodafabrikation

geleitet werden. Während das rückständige Chlorcalcium noch heiss ist, wird der Deckel mit dem Sublimat entfernt und durch einen andern ersetzt, der mit einer Ableitungsröhre versehen ist. Dann wird Schwefelsäure in die Pfanne gebracht, die entwickelte Salzsäure wird in Condensationsapparaten aufgefangen, der Rückstand als Gyps verwertet. Das sublimirte kohlen saure Ammoniak wird in gesättigter Kochsalzlösung gelöst, und in diese wird noch ein Molecul Kohlensäure geleitet. Die vom Natriumbicarbonat getrennte Salmiaklösung tritt wieder in den Kreislauf. Durch diese Anwendung von Calciumcarbonat, welches auch durch Barium-, Strontium- oder Magnesiumcarbonat ersetzt werden kann, wird also die Entwicklung und das Einpumpen von einem Molecul Kohlensäure gegen früher erspart.

In Deutschland sind zuerst von HONIGMANN, dann von andern Chemikern Versuche zur Ammoniak sodafabrikation gemacht und es entsanden zahlreiche Anlagen, bis SOLVAY selbst seine erste Fabrik in Wyhlen in Betrieb setzte. Es bestehen jetzt an 10 Plätzen Ammoniak sodafabriken in Deutschland. SOLVAY'S Anlagen sind noch in der Entwicklung begriffen, so wird in Saaralben augenblicklich eine Fabrik gebaut, die in Bernburg befindliche wird bedeutend vergrössert, während die Anlage in Wyhlen die geplante Ausdehnung bereits erreicht hat. Es ist nicht wahrscheinlich, dass dem erfreulichen Aufschwung, den die Sodafabrikation in Deutschland genommen hat, eine schwere Krisis folgen wird; der Kampf zwischen der Ammoniak sodafabrikation und dem LEBLANC'Schen Verfahren steht noch bevor. Vorerst wird auf jeden Fall die Soda einfuhr in kurzem ihr Ende erreichen. Die SOLVAY'Sche Fabrik in Dombasle bei Nancy liefert 50 000 t jährlich. In England hat das Ammoniak sodaverfahren ebenfalls bedeutende Fortschritte gemacht, dennoch ist von einem Zurückdrängen der Leblanc-Soda noch nichts zu verspüren. Das Verhältnis ist in den 6 Jahren von 1878 bis 1883 ungefähr folgendes gewesen:

	Ammoniak soda	Leblanc-Soda
1878	10 000	387 808
1879	18 000	427 837
1880	26 000	486 882
1881	34 000	459 856
1882	42 000	466 562
1883	52 000	471 220

in engl. Tonnen ausgedrückt; 48° engl. = 82° deutsch (Proc. von Natriumcarbonat). Es ist also die Sodaerzeugung in 6 Jahren von 397 808 t auf 523 220 t gestiegen, und die Darstellung der Ammoniak soda macht immer nur etwa 10 Proc. der Gesamtsoda aus.

Das Verhältnis der einzelnen Sodaarten war im Jahre 1883 etwa folgendes, in Tons ausgedrückt:

Calcinirte Soda (48°) = 228 034  
 Kaustische Soda (60°) = 119 929

Krystallsoda	(21°) = 188 678
Bicarbonat	(38°) = 13 609

In Folge des starken Zurückgehens der Preise ist ein grosser Teil, im ganzen wohl über 20, der weniger günstig gelegenen, kleineren Fabriken eingegangen; daher müssen die grossen Leblanc-Sodafabriken in England nach Ausweis obiger Tabelle ihre Erzeugung entsprechend ausgedehnt haben. Immerhin macht sich die Entwicklung der Ammoniaksodafabrikation auch in England stets mehr bemerkbar, und wenn die Leblanc-Sodafabriken nicht kürzlich vereinbart hätten, ihre Erzeugung herabzusetzen, um auf diese Weise den Markt zu beeinflussen und namentlich den Preis des Chlorkalks zu erhöhen, wären sicherlich viele derselben ausser Betrieb gesetzt worden. Ja, WELDON behauptet in seinem auf der Jahresversammlung der SOCIETY OF CHEMICAL INDUSTRY in Newcastle gehaltenem Vortrage (Journ. Soc. Chem. Ind. 4, 387), dass die billige Darstellung von Chlorkalk der einzige Umstand sei, welcher die LEBLANC'sche Sodafabrikation noch am Leben erhält; doch werde derselbe nicht auf längere Zeit hinaus erfolgreich wirken, da in letzter Zeit verschiedene scheinbar sehr bedeutende und folgewichtige Entdeckungen zur billigen Darstellung von Chlorkalk auf anderem Wege gemacht worden sind; WELDON prophezeit den nach LEBLANC'schem Verfahren arbeitenden Fabriken eine düstere Zukunft.

Es ist dennoch zweifelhaft — und die nächste Zukunft wird darüber erst Gewisheit bringen — ob es den Ammoniaksodafabriken gelingen wird, ihr Chlorammonium in vorteilhafter Weise auf Salzsäure zu verwerten; auf jeden Fall kommt ihnen diese Verarbeitung teurer zu stehen, als den LEBLANC-Sodafabriken die ohnehin unvermeidliche Condensation der Salzsäure. Und da die Salzsäure der Sodafabrikation, die früher als wertloses Nebenproduct angesehen wurde, jetzt einen selbständigen Wert besitzt, so scheint WELDON's Prognose einer düsteren Zukunft der LEBLANC-Sodafabriken vorläufig nicht allzu sicher.

### Sodarückstände.

Eine der letzten Arbeiten des vortrefflichen, leider kürzlich verstorbenen H. GROUVEN betrifft die Entschweflung der LEBLANC-Soda-Rückstände. Frische oder alte Rückstände werden mit etwa 10 Proc. Sägemehl und 10—20 Proc. warmem Wasser in einer Knetmaschine zu einem homogenen Teig verarbeitet und in Drainrohrpressen zu Röhren kleinen Calibers gepresst, welche in einem Trockenschuppen einige Tage der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft ausgesetzt bleiben. Hierauf werden sie in grobe Stücke zerbrochen und in von aussen ringsum intensiv geheizten Retorten mit glühendem Wasserdampf behandelt.

An Stelle von Sägemehl lassen sich auch entsprechend zerkleinerte Abfälle von Kohlen, Torf, Moose, Nadelstreu, Hanf- und Lohrückstände u. s. w. verwenden. (D. P. 29 848 vom 30. Mai 1884.)

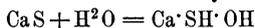
HEINR. VON MILLER und CARL OPL in Hruschau haben ein, wie es scheint, sehr brauchbares Verfahren zur Gewinnung von Schwefel-

wasserstoff aus Calciumsulphydratlösungen durch Erhitzen abgegeben. (D. P. 28 067 vom 26. Januar 1884.) Die in Wasser suspendirten Sodarückstände werden durch Einleiten von Schwefelwasserstoff oder Kohlensäure in lösliches Calciumsulphydrat umgewandelt. Diese Lauge wird in einem geschlossenen Gefäß durch directes Feuer oder gespannte Dämpfe erhitzt. Es fällt reines Kalkhydrat nieder und Schwefelwasserstoff entweicht durch eine Rohrleitung. Bevor dies Gas in einen Gasbehälter tritt, wird es zur Behandlung frischer Sodarückstände benutzt, wobei die Hälfte derselben verbraucht wird.

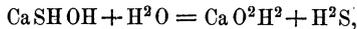
E. DRIVERS bespricht im Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, 550 die für die Schwefelregeneration von Sodarückständen wichtigen chemischen Reactionen (Dingl. pol. Journ. 255, 388). Diese Reactionen lassen sich wesentlich auf Hydratation und Oxydation zurückführen. Thatsächlich findet zuerst Hydratation des Calciumsulfides statt, wenn feuchte Sodarückstände der Luft ausgesetzt werden; die wichtigsten dieser hydrirten Verbindungen sind erst in letzter Zeit vom Verfasser näher untersucht und rein dargestellt worden.

Das Calciumhydro-sulfid ist ein farbloses krystallinisches Salz, welches sich an der Luft schnell zu Calciumhydroxyd und Calciumhydroxyhydro-sulfid zersetzt. Letzteres, das die Zusammensetzung  $\text{Ca} \cdot \text{SH} \cdot \text{OH} + 3 \text{ aq}$  zeigt, fällt aus einer Lösung von Calciumsulphydrat durch Zusatz von Kalk und Zuckerslösung, auch durch Versetzen mit festem Kalkhydrat; ebenso entsteht es beim Behandeln von Kalkhydrat mit Schwefelwasserstoff. In Lösung zersetzt sich die Verbindung bald unter Abscheidung von Kalkhydrat, indess wird sie in einer concentrirten Lösung von Calciumsulphydrat, in welchem sie unlöslich ist, durch Wasser nicht zersetzt. Wegen letzteren Umstandes können bei der Auslaugung von Sodarückständen nur verdünnte Lösungen erhalten werden. Concentrirte Sulphydratlaugen entwickeln mit Leichtigkeit Schwefelwasserstoff unter Bildung von Calciumhydroxyhydro-sulfid. Deshalb gelang es bisher nur sehr mangelhaft, den grössten Teil des Schwefels der Sodarückstände durch Auslaugen in Lösung zu bringen.

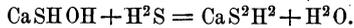
Beim Kochen von Calciumsulphydratlösung zersetzt sich dieselbe teilweise zu Kalkhydrat unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Auf dieser Reaction beruht OPL und H. von MILLER's Verfahren, dem DRIVERS keinen grossen Erfolg verspricht. Letzterer glaubt, die beste Methode, den Schwefel aus den Sodarückständen als Schwefelwasserstoff zu gewinnen, sei, die Rückstände in ungefähr vier Gefässen nach und nach mit Dampf zu behandeln. Durch eine allmähliche Oxydation und Auslaugung erhält man eine Mischung von Calciumpolysulfiden — nicht wie früher angenommen Bisulfid, sondern Tetra- und Pentasulfid — neben Thiosulfat. Es bildet sich nämlich zuerst durch Hydratation des Calciumsulfides Calciumhydroxyhydro-sulfid



und dieses wird teilweise durch Wasser in Kalkhydrat und Schwefelwasserstoff zersetzt

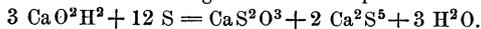


während ein anderer Teil durch das entstandene Schwefelwasserstoffgas in Calciumsulfhydrat und Wasser zerlegt wird:



Nasser in bedeckten Haufen liegender Rückstand wird daher neben unverändertem Calciumsulfid, Calciumhydroxyhydro-sulfid, Kalkhydrat, Calciumhydro-sulfid und freien Schwefelwasserstoff enthalten. Diese Ansicht hat grosse Wahrscheinlichkeit, namentlich auch, weil inactive Gase, durch Sodarückstand geleitet, bedeutende Mengen Schwefelwasserstoff wegführen. Der Sauerstoff wirkt bei der Oxydation von Rückstand auf den freien sich immer weiter bildenden Schwefelwasserstoff. Bekanntlich oxydirt sich letzterer, wenn auch langsam, doch mit Leichtigkeit. Versuche von *DIVERS* zeigen, dass die unmittelbare Oxydation von Calciumsulfhydrat durch Luft ungemein langsam vor sich geht. Verfasser zieht daher den Schluss, dass nur der freie Schwefelwasserstoff, nicht aber die Calciumverbindungen im Sodarückstande durch Luft oxydirt werden.

Es ist nun durch diese Annahme der Oxydation des Wasserstoffs im Schwefelwasserstoff, welche die Bildung von freiem Schwefel verursacht, die Entstehung von Polysulfiden und Thiosulfat sehr erklärlich. Wie allgemein bekannt giebt Schwefel mit Kalk gekocht Calciumpentasulfid und Thiosulfat:



Es ist jedenfalls wahrscheinlich, dass dieselbe Reaction, die mit fertig gebildetem Schwefel in der Siedehitze vor sich geht, auch bei gewöhnlicher Temperatur durch Oxydation von Sodarückständen mit in Entstehung befindlichem Schwefel eintritt.

Die Chemie der Oxydation von Sodarückständen ist hierdurch bedeutend einfacher geworden. Die Endproducte der Hydrolyse von Calciumsulfid sind Kalkhydrat und Schwefelwasserstoff, letzterer wird durch Luft zu freiem Schwefel oxydirt, welcher mit Kalkhydrat (Tetrasulfid), Pentasulfid und Thiosulfat bildet.

Das Verfahren von *LOMBARD* zur Aufarbeitung von Sodarückständen neben Gewinnung von Calciumphosphat\*) ist von der *COMPAGNIE GÉNÉRALE DES PRODUITS CHIMIQUES DU MIDI* in der Fabrik zu Rassaün eingeführt worden. Es wird von *GLADYSZ* im Bull. de la Soc. scient. industr. de Marseille warm empfohlen. Es besteht darin, eine Lösung von Calciumsulfhydrat in eine salzsaure Lösung von Calciumphosphat fliessen zu lassen. Es entwickelt sich zunächst reines Schwefelwasserstoffgas, dann fällt völlig weisses Bicalciumphosphat aus; im Maasse als die Acidität der Flüssigkeit sich vermindert, fällt auch Tricalciumphosphat aus. Sobald die Reaction neutral wird, fällt schwarzes Schwefeleisen aus. Durch Einleiten des Schwefelwasserstoffs in einen wässrigen Brei von Sodarückstand werden neue Mengen Calciumsulfhydrat in Lösung gebracht.

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 95.

Die anzuwendenden Phosphate sollen nicht mehr als 2 bis  $2\frac{1}{2}$  Proc. Calciumcarbonat enthalten. Thonerdegehalt schadet nicht, während stark eisenhaltige Phosphate nicht zu verwenden sind. Die zur Lösung dienende Salzsäure hat eine Stärke von nur 3 bis 4° B. Die Phosphatlösungen zeigen 18 bis 20° B.

Die Calciumsulfhydratlösung bereitet man, indem man zunächst Kohlensäure, dann Schwefelwasserstoff auf den Sodarückstand einwirken lässt. Die Lösung (8 bis 10° B.) wird von dem Calciumcarbonat abgossen und letzteres methodisch ausgewaschen.

Die Fällung des Phosphats wird in dicht schliessenden, mit Rührwerk versehenen Holzgefässen vorgenommen. Zunächst fällt, wenn die Salzsäure arsenhaltig war, Schwefelarsen, Schwefel unter Reduction der Eisenoxydsalze und phosphorsaure Thonerde, dann fällt reines krystallisirtes Bicalciumphosphat. Man unterbricht die Operation, bevor sich Schwefeleisen ausscheidet. Das gefällte sehr feine Phosphat wird in Filterpressen ausgepresst und bei 50° getrocknet. Es enthält 85 bis 90 Proc. assimilirbares Phosphat. Das Schwefelwasserstoffgas wird in Rassaën auf Schwefelsäure verarbeitet. Die vollkommene Verbrennung desselben ist nur mit Hilfe erhitzter Luft zu erzielen.

Dass man als Phosphate auch Thomasschlacken benutzen kann, liegt auf der Hand. Auch dies verschafft dem LOMBARD'schen Verfahren eine gewisse Bedeutung, und wenn der Preis der dabei verwendeten Salzsäure nicht zu sehr ins Gewicht fällt, so ist demselben eine Zukunft nicht abzusprechen.

Ueber die Zersetzung von Sodarückstand mittelst Kohlensäure teilt W. J. KEMP im Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 1885, 144 Versuche mit. Dieselben ergaben, dass beim Durchleiten eines langsamen Stromes von Kohlensäure durch Sodarückstände ein Gas erhalten wird, welches 96 Proc. Schwefelwasserstoff enthält. Die Sodarückstände waren bei den Versuchen in einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat aufgenommen, welches letztere als Kohlensäureüberträger wirken und so die Austreibung des Schwefelwasserstoffgases erleichtern soll. Während des Durchleitens der Kohlensäure wird die Lösung stark umgerührt; die Schnelligkeit, mit der die Rührer gedreht werden, ist von wesentlichem Einfluss auf die Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffgases. Ob dieser Process auch im grossen Anwendung finden wird, ist vorläufig noch zu bezweifeln, so lange eben keine billige technische Darstellung von reiner Kohlensäure bekannt ist.

### Soda als Nebenproduct.

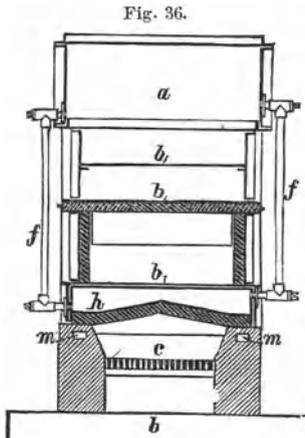
Der Ofen von ROECKNER\*) zur Wiedergewinnung von Soda aus Laugen der Holzstofffabrikation ist von LUTTEROTH (D. P. 30724) verbessert. An der Oeffnung, welche bei dem im Hauptpatent beschriebenen Apparat die Ver-

\*) Techn.-chem. Jahrb. 4, S. 354.

bindung zwischen dem Calcinirofen  $p$  und dem Kühllofen  $l$  herstellt, ist eine Verschlussklappe angebracht zum Zwecke, die Heizgase nicht durch die von  $l$  aus eindringenden Gase zu stören, während andererseits bei Oeffnen dieser

Klappe eine directe Entleerung des abgebrannten (Calcinir-) Gutes in den Kühllofen  $l$  nicht behindert wird. Die Gase aus dem letzteren werden entweder früher unter den Rost  $c$  oder durch besondere Canäle  $m$  direct in die Feuerung geführt.

An Stelle der einen Pfanne  $b$  sind deren mehrere etagenförmig übereinander angeordnet und der Kessel  $a$  ist mit einem oberhalb des Feuergewölbes angebrachten Reservoir  $h$  durch Röhren  $f$  in Verbindung gebracht, um gleichzeitig eine Kühlung des Feuergewölbes und eine rasche Erwärmung der Laugen zu bewirken.



Nach dem D. P. 27998 soll der Ofen auch zur Wiedergewinnung von Strontian und Kali oder anderen Alkalien aus den Abflusswässern der Zuckerfabriken, Brennereien etc. verwendet werden.

## Statistik.

Production an Steinsalz in Deutschland im Jahre 1883.

Staaten und Landesteile.	Menge in Tonnen zu 1000 kg.	Wert in Mark.
I. Preussen.		
Provinz Sachsen . . . . .	157 782·827	811 341
Uebrigcs Preussen. . . . .	50 458·025	451 193
Zusammen Preussen. . . . .	208 240·852	1 262 534
II. Württemberg . . . . .	101 333·661	677 272
III. Uebrigc deutsche Staaten . . . . .	26 826·361	150 091
Zusammen Deutsches Reich . . . . .	336 400·874	2 089 897

Production von Abraumsalzen in Deutschland im Jahre 1883.

	Menge in Tonnen zu 1000 kg.	Wert in Mark.
a) Kainit . . . . .	230 071·090	3 109 690
b) andere Kalisalze . . . . .	959 291·792	8 541 961
c) Bittersalze (Kieserit - Glaubersalze etc.)	4 850·200	43 562
d) Boracit . . . . .	199·446	107 949

## Erzeugung von Salzen aus wässriger Lösung im Jahre 1883.

Staaten und Landesteile.	Werke mit Pro- duction im Laufe des Jahres		An Mineral- salz und an- derem Roh- material wurde zur Auflösung und als Ein- wurf ver- braucht in Tonnen zu 1000 kg	Die Production an den ge- nannten Salzen betrug im Laufe des Jahres	
	Hauptproduct ist genannte Salz für welche das als Nebenpro- duct gewinnen	welche das ge- nannte Salz nur als Nebenpro- duct gewinnen		Menge in Tonnen zu 1000 kg.	Wert (ohne Steuer) in Mark.

## 1. Kochsalz (Chlornatrium).

I. Preussen.					
Prov. Sachsen . . . .	6	1	17 289·0	112 712·652	2 727 187
„ Hannover . . . .	10	1	3 675·0	88 312·449	2 080 260
„ Westfalen . . . .	9	—	—	28 032·450	820 575
„ Hessen-Nassau . . .	3	—	283·0	3 700·960	104 324
„ Rheinland . . . .	2	1	4 110·0	4 188·745	66 046
„ Uebrigcs Preussen	2	—	6 570·0	11 934·850	548 840
Zusammen Preussen . .	32	3	31 927·0	258 882·106	6 347 230
II. Bayern . . . . .	6	—	83·4	45 558·760	2 018 505
III. Württemberg . . . .	5	—	17 499·0	28 707·325	954 561
IV. Baden . . . . .	2	2	640·0	32 517·662	944 818
V. Hessen . . . . .	2	—	—	15 186·126	393 208
VI. Braunschweig . . . .	2	—	—	7 147·442	157 244
VII. Elsass-Lothringen	7	—	—	42 520·551	843 193
VIII. Uebrige deutsche Staaten . . . . .	9	—	2 300·0	38 331·089	958 305
Zusammen Deutsches Reich . . . . .	65	5	52 449·4	468 851·061	12 617 064

## 2. Glaubersalz.

I. Preussen					
Prov. Hannover . . . .	2	4	4 045·0	6 483·824	271 653
„ Westfalen . . . .	1	2	2 061·0	2 597·046	125 950
„ Rheinland . . . .	—	3	1 773·0	11 834·189	914 549
„ Uebrigcs Preussen	2	4	14 526·0	18 625·908	741 551
Zusammen Preussen . .	5	13	22 405·0	39 540·967	2 053 703
II. Uebrige deutsche Staaten . . . . .	1	2	3 360·8	8 342·160	414 969
Zusammen Deutsches Reich . . . . .	6	15	25 765·8	47 883·127	2 468 672

## Einnahme von Salz im deutschen Zollgebiet im Etatsjahre 1883/84.

Netto-Ertrag der Abgaben				Salzverwendung zu steuerfreien Zwecken			
an Salzsteuer	an Salzzoll	zusammen	auf den Kopf	in d. Landwirtschaft		in der Industrie	
				zur Vieh- fütterung 1000 kg	zur Düngung 1000 kg	in Soda- und Glaubersalz- fabriken 1000 kg	in anderen Industrie- zweigen 1000 kg
1000 M	1000 M	1000 M		1000 kg	1000 kg	1000 kg	1000 kg
1	2	3	4	5	6	7	8
38 737·7	3 488·2	42 225·9	0·93	100 730	3 538	169 271	41 410

## Salzverbrauch im deutschen Zollgebiet für das Etatsjahr 1883/84.

Absatz der deutschen Salzproduktionsstätten			Einfuhr von fremdem Salz	Salzverbrauch				
im Zollgebiet	nach dem Auslande u. d. deutschen Zoll-ausschlüssen	zu-sammen		zu Speisezwecken		zu steuer-freien Zwecken	zusammen	
				über-haupt	aufden Kopf		Sp. 5 u 7*)	aufden Kopf
Tonnen	Tonnen	Tonnen	Tonnen	Tonnen	kg	Tonnen	Tonnen	kg
1	2	3	4	5	6	7	8	9
632 193	144 198	776 391	36 789	353 816	7·8	314 949	668 765	14·7

## Salzgewinnung in Deutschland im Jahre 1883/84 nach den steueramtlichen Angaben.

Zoll- und Steuer-Directivbezirke.	Salzwerke mit berg-männischem Betrieb	Salinen mit Siedesalz-gewinnung	Fabriken, in welchen Salz als Nebenproduct ge-wonnen wird	Gewonnene feste Salzproducte **)				
				Krystall-salz	Anderes Stein-salz	Siede-salz	Viehsalz-leck-steine, Pfannen-stein und andere feste Salz-abfälle	Zu-sammen
				Tonnen	Tonnen	Tonnen	Tonnen	Tonnen
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Pr. Prov. Posen . . .	1	1	—	—	43 334	20 534	159	64 027
„ „ Sachsen . . .	3	6	1	66 205	75 316	112 917	1 466	255 904
„ „ Hannover . . .	—	12	1	—	—	85 138	7 385	92 523
„ „ Westfalen . . .	—	9	1	—	—	30 725	481	31 206
Andere Preuss. Prov.	1	3	4	—	808	14 001	12	14 821
Zus. Preuss. Dir.-Bez.	5	31	7	66 205	119 458	263 315	9 503	458 481
Bayern . . . . .	1	6	—	—	901	45 674	809	47 384
Württemberg . . . .	2	4	—	17	83 641	28 163	203	112 024
Baden . . . . .	—	3	1	—	—	32 743	354	33 097
Hessen . . . . .	—	3	—	—	—	15 911	—	15 911
Mecklenburg . . . . .	—	1	—	—	—	1 447	—	1 447
Thüringen . . . . .	1	6	—	—	22 759	39 135	1 427	63 321
Braunschweig . . . .	—	2	—	—	—	7 220	122	7 342
Anhalt . . . . .	1	—	—	28	30 758	—	—	30 786
Elsass-Lothringen . .	—	7	—	—	—	45 204	—	45 204

\*) Die Zahl in Spalte 8 stimmt mit den entsprechenden Summen in Spalte 1 und 4 deshalb nicht genau überein, weil das zu steuerfreien Zwecken verwendete Salz (Spalte 7) nicht schon nach der Zeit des Absatzes an den Produktionsstätten (Spalte 1), sondern erst nach der Zeit der Denaturirung dem Verbrauch des betreffenden Jahres zugerechnet ist.

\*\*) Die Summen der hier nachgewiesenen Salzgewinnung stimmen mit dem Ergebnis der Bergwerks- und Salinenproductions-Uebersicht nicht überein, weil das Einwurfsalz von den Steuerbehörden nur beim Siedesalz in Rechnung gebracht wird, teilweis auch die Zeiträume der Aufstellung verschieden sind.

## Ein- und Ausfuhr von Soda.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt die

Waarengattung	Einfuhr		Ausfuhr	
	vom 1. Januar bis Ende December 1884.	vom 1. Juli 1884 bis Ende Juni 1885.	vom 1. Januar bis Ende December 1884.	vom 1. Juli 1884 bis Ende Juni 1885.
an Soda, calcinirter . . . . .	37 645	28 333	110 823	116 217
„ Soda, roher auch krystalli- sirter . . . . .	66 766	73 295	46 391	49 732

## XII. Kaliumverbindungen und verschiedene Alkalisalze.

### 1. Stassfurter Salze und Potasche.

Wie bei Vienenburg, so haben auch die Bohrversuche am Huy bei Dingelstedt nach Chem. Ztg. 8, 1326 das Vorhandensein von Abraumsalzen ergeben. Bei etwa 495 m stiess man zunächst auf jüngeres Steinsalz, dann folgte Anhydrit und Salzthon, dann stiess man auf Abraumsalze, die bei einer zweiten Bohrung schon bei 300 m auftraten und eine Mächtigkeit von 40 m haben sollen.

A. FRANK sprach auf der Naturforscher-Versammlung in Magdeburg über die Entwicklung und die Ziele der Stassfurter Kali-Industrie. F. errichtete vor 23 Jahren die erste Fabrik zur Verarbeitung der Kalisalze. Ihm folgten bald andere Techniker, unter denen namentlich H. GRÜNEBERG und JOSEF TORSEND Bedeutendes geleistet haben. Bis Ende 1861 wurden in der einzigen Fabrik 6200 Ctr. Rohsalze verarbeitet. Im folgenden Jahre schon stieg die Verarbeitung auf 408 000 Centner in 4 Fabriken. Im Jahre 1882 wurden über 20 000 000 Centner Carnallitsalze verarbeitet, während auch die Förderung und Verarbeitung des Kainits und des Steinsalzes eine starke Zunahme zeigt. In den letzten Jahren hat neben der Darstellung des Chlorkaliums aus Carnallits auch die von Kaliumsulfat und Kalium-Magnesiumsulfat, sowol aus Kainit, als auch aus Chlorkalium und Kieserit, bedeutend zugenommen; indessen leidet diese Fabrikation durch den Preis des monopolisirten Kainits und dadurch, dass die bei Verarbeitung von Chlorkalium auf Sulfat als Nebenproduct gewonnene Salzsäure augenblicklich hoch im Preise steht. F. weist für die Gewinnung von Kaliumsulfat auf den bisher nicht verwerteten, in mächtigen Lagern vorkommenden Polyhalit ( $K^2SO^4 + MgSO^4 + CaSO^4 + 2 H^2O$ ) hin. Die Verwendung der Kalisalze als Düngemittel hat sich über die ganze Welt verbreitet. Von grösster Wichtigkeit ist die Verwendung der Nebenproducte, neben dem Steinsalz zumal des wie dieses als Löserückstand bleibenden Kieserits. Als billigstes schwefelsaures Salz kann derselbe noch viele Verwendungen finden.

Noch wichtiger ist die Benutzung des in einer Menge von etwa 4 Mill. Ctr. sich ergebenden Chlormagnesiums. Die Verarbeitung desselben auf Magnesia für feuerfeste Steine hat bislang nur geringen Erfolg gehabt; auch wird dadurch für die Nachbarschaft Stassfurts wenig gewonnen, da für Chlormagnesium nur Chlorcalcium eingetauscht wird. Grosse Beachtung verdient das Chlormagnesium dagegen als Salzsäureersatz, sowie als Salzsäure- und Chlorquelle. Die Chlorkalkproduction Englands (etwa 140 000 t jährlich) liesse sich völlig durch das Chlor des Stassfurter Chlormagnesiums herstellen. Hier ist auf die Verfahren von SOLVAY, PESCHINEY und TORNSENDE hinzuweisen. FRANK hat versucht, das Chlormagnesium zur Extraction des freien Kalkes aus basischen Convertereschlacken zu verwenden. Jedenfalls ist hier noch ein weites Gebiet für die Thätigkeit des Chemikers.

Trennung und Bestimmung von Kali in käuflichen Düngemitteln. (Methode, welche von der Association of official agricultural Chemists für die Saison 1884/85 angenommen ist.) 10 g des Düngemittels werden mit 5 cbcm starker Salzsäure und 300—400 cbcm Wasser in 10 Minuten gekocht, worauf die Lösung gekühlt, dann ohne Filtration zu 1000 cbcm aufgefüllt und nach dem Mischen durch ein trocknes Filter filtrirt wird. Ein aliquoter Teil des Filtrats, der 0·5 oder 1 g entspricht, wird, wenn nötig, auf 150 cbcm verdünnt, zum Sieden erhitzt und dann zum Ausfällen der Schwefelsäure mit einem geringen Ueberschusse von Chlorbarium versetzt. Ohne zu filtriren giebt man einen Ueberschuss von Bariumhydroxyd hinzu und erhitzt zum Sieden. Dann wird filtrirt und gewaschen, zunächst durch Decantation, bis das Waschwasser frei von Chloriden ist. Nachdem das Filtrat nahe bis zum Sieden erhitzt ist, werden die Bariumsalze mit Ammoniumcarbonat und etwas Ammoniak gefällt, worauf filtrirt und ausgewaschen wird. Das Filtrat und die Waschwässer werden zur Trockne verdampft und unter Rotglut erhitzt, bis die Ammoniumsalze ausgetrieben und die organische Substanz möglichst oxydirt wird. Der aus den Chloriden von Kalium und Natrium mit etwas Kohle und vielleicht ein wenig Bariumsalz bestehende Rückstand wird mit heissem Wasser behandelt, worauf, nachdem man wenige Tropfen Ammoniumcarbonat zufügte, filtrirt und ausgewaschen wird. Die Lösung wird wieder zur Trockne gedampft und schwach geglüht.

Der Rückstand wird in Wasser gelöst und mit Platinchloridlösung so reichlich versetzt, dass nach Bildung der Doppelchloride noch freies  $\text{PtCl}_4$  vorhanden ist; dann wird bei oder unterhalb  $100^\circ$  verdampft, bis die Masse beim Erkalten fest wird. Man giebt dann zur erkalteten Masse 10—20 cbcm starken Alkohol (80- bis 95-proc.) und rührt mit einem Glasstabe um. Nach 5—10 Minuten langem Stehen giesst man die überstehende Flüssigkeit, die eine rötliche Färbung haben muss, auf ein Filter, versetzt das Gemisch der Doppelchloride mit mehr Alkohol und rührt um. Man wäscht dann mit Alkohol durch Decantation, bis die Flüssigkeit völlig farblos ist. Der Niederschlag wird mittelst einer Alkohol enthaltenden Spritzflasche auf das Filter gebracht, dann bei  $100^\circ$  getrocknet und gewogen. Hierauf wird das Salz

auf dem Filter mit heissem Wasser gelöst und das Filter getrocknet und wieder gewogen mit dem etwa noch vorhandenen Platin und anderen Unreinigkeiten. Der Kaligehalt ist das Product aus dem Gewichte des Doppelchlorides und der Zahl 0·19308, und der Gehalt an Chlorkalium gleich dem Producte aus dem Gewichte des Doppelchlorids und der Zahl 0·3056, wobei folgende Atomgewichte zu Grunde gelegt sind: Pt = 197·18, K = 39·13, Cl = 35·46, O = 16·00. (Chem. News [1885] **51**, 29; Chem. Z. 1885, 432.)

Nach SCHWARZ (Dingl. pol. Journ. **219**, 353) wird Schoenit durch Glühen mit Kohle in Kaliumsulfat und Magnesia zerlegt:



Nach dem D. P. 31148 der VEREINIGTEN CHEMISCHEN FABRIKEN, ACTIENGESELLSCHAFT in Leopoldshall wird bei diesem Verfahren der Schoenit zunächst in offenen mit Siebböden versehenen Gefässen mit Dampf behandelt, der unter dem Siebboden eintritt. Infolge von Wasseraustritt zerfällt der Schoenit dabei in ein sehr feines Krystallpulver. Dies Pulver kann nun sehr innig mit der Kohle gemischt werden. Man nimmt von dieser nur etwa 2 Proc., d. h. eine zur Reduction der Schwefelsäure des Magnesiumsulfats nicht ausreichende Menge. Die Kohle dient nur zur Einleitung der Reduction, die in dem reducirenden Feuer eines kreisrunden, mit Rührwerk versehenen Ofens vollendet wird. Auf diese Weise wird die Bildung von Schwefelkalium vermieden.

Um das Steinsalz aus dem Kainit auszuscheiden, kocht LOEFASS in Stassfurt (D. P. 29223 vom 8. Januar 1884) rohen Kainit mit so wenig Kainitlösung in offenen mit Siebboden versehenen Gefässen, dass der Kainit dabei zu Pulver zerfällt, durch das Sieb fällt und sich auf dem Boden des Gefässes ansammelt.

VORSTER & GRÜNEBERG in Kalk haben ihr Verfahren zur Darstellung des Schoenits aus Kainit\*) weiter ausgearbeitet. (D. P. 28772 vom 16. Februar 1884.) Das während des Eindampfens der Kainit- bzw. Schoenitmutterlaugen oder ähnlich zusammengesetzter Laugen bis zur Carnallitbildung (34 bis 38° B) ausgeschiedene, aus Chlornatrium, Chlorcalcium, Kaliummagnesiumsulfat und Magnesiumsulfat bestehende Salzgemisch wird in einem mit Rührwerk versehenen Gefäss mit heisser Kainitmutterlauge, event. ähnlich zusammengesetzter Laugen behandelt. Beim Erkalten der erhaltenen Lösung krystallisirt Kaliummagnesiumsulfat aus.

FANNIE BROWN in London hat folgendes Verfahren zur Fabrikation von Kaliumcarbonat und Bicarbonat, von Soda und von Natriumbicarbonat patentirt. (Engl. P. 11007, 11008 u. 11009 vom 6. August 1884.) Kaliumnitrat wird mit Kohlenstaub oder dergl. innig gemischt. Das Gemisch wird in Stücke stark zusammengepresst, um das Volumen zu verringern und die Geschwindigkeit der Verbrennung zu vermindern. Die Masse wird in geeigneten Apparaten verbrannt, die Asche wird ausgewaschen, und die

\*) Techn.-chem. Jahrb. **4**, S. 63.

Lösung wird zur Krystallisation eingedampft oder mit der durch die Verbesserung des Salpeter-Kohlegemisches erhaltenen Kohlensäure zur Bildung von Bicarbonat behandelt. Nach dem Engl. P. 11008 wird Natronsalpeter und Kohle wie vorhin behandelt. Hierbei entwickelt sich Kohlenoxyd, dessen Verbrennungswärme zum Eindampfen der Laugen benutzt wird. Nach dem dritten Patent wird die durch Verbrennung des Kohlenoxyds gebildete Kohlensäure dazu benutzt, um Soda in Natriumbicarbonat umzuwandeln.

## 2. Verschiedene Alkalisalze.

Es ist wiederum über eine Anzahl Verfahren zu berichten, welche eine billige Darstellung des Kaliumchromats und die Einführung des Natriumchromats in die Technik erstreben.

POTTER und HIGGIN in Bolton (Engl. P. 5552 vom 27. März 1884) haben ihr Verfahren zur Fabrikation von Natriumbichromat\*) verbessert. Die dabei erhaltenen Sulfat- und Kochsalz-Krystalle, welche aus der Chromatlösung herausgesogt worden sind, werden mit kalter Salzsäure gewaschen. Die mit Chromat vermischte Säure dient dazu, um die Chromatlösung zu „bichromatisiren.“

W. J. DONALD in Glasgow (Engl. P. 6731 vom 13. März 1884) setzt das Natriumchromat in Ammoniumchromat und -bichromat um. Eine Lösung von Natriumchromat wird mit Salmiak versetzt. Beim Eindampfen scheidet sich Chlornatrium aus. Das Chromat wird durch Säurezusatz in Bichromat verwandelt und zur Trockne verdampft.

Bei dem gewöhnlichen Verfahren zur Fabrikation von Kaliumchromat, nach welchem Chromerz mit Kalk und Potasche oder Soda geglüht und die resultierende Masse ausgelaugt wird, bleibt ein grosser Teil Chromsäure in complexer unlöslicher Verbindung mit Eisenoxyd, Thonerde und Kalk zurück. Auch dieser Teil soll nun nach S. PRR in Sutton (Engl. P. 4102 vom 28. Februar 1884) gelöst werden, wenn man bei der Auslaugung Alkalicarbonat zusetzt und dann Kohlensäure durch die Flüssigkeit leitet. Es muss etwas mehr Kalicarbonat (etwa 5 Proc. mehr) zugesetzt werden, als der Menge der unlöslichen Chromsäure entspricht.

DONALD in Glasgow. Fabrikation von Chromaten und Bichromaten. (Engl. P. 4811 und 5948 vom 13. März 1884.) Beim Glühen des Chromerzes wird die Potasche durch Aetznatron, Natriumsulfat oder -carbonat ersetzt. Die ausgelaugte Flüssigkeit, welche Natriumsulfat und -chromat enthält, wird mit Barium- oder Calciumchlorid versetzt. Aus dem Filtrat wird das Chlornatrium durch Eindampfen ausgeschieden. Man kann vorher genügend Schwefelsäure zersetzen, um das Chromat in Bichromat zu verwandeln.

Nach dem Engl. P. 5948 desselben Erfinders wird das fast reine Natriumchromat mit der äquivalenten Menge kaustischem Kalk gefällt. Das Calcium-

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 103; D. P. 26944.

chromat wird durch Filterpressen von der Aetzatronlauge getrennt. Durch Behandeln mit Schwefelsäure wird das Calciumchromat in Bichromat verwandelt; die von dem Gyps getrennte Lösung liefert beim Eindampfen eine reine Krystallisation.

S. C. GORMAN in Ayr. Fabrikation von Natriumbichromat. (Engl. P. 4195 vom 1. März 1884.) Ein Gemisch von 250 Tln. Chromeisenerz, 150 Tln. Kochsalz und 240 Tln. Calciumhydrat wird bei Gegenwart von überhitztem Dampf auf 550 bis 850° erhitzt. Die entwickelte Salzsäure wird condensirt; das chromsaure Natrium wird in Wasser gelöst, die Lösung eingedampft und mit so viel Schwefelsäure versetzt, dass sich Bichromat bilden kann. Beim Abkühlen krystallisiren Natriumsulfat und -chlorid aus. Die Lösung des Natriumbichromats wird unter Anwendung heisser Luft weiter eingedampft und noch flüssig in metallische Gefässe geschafft.

TH. CARLISLE und J. PARK in Millburn bei Glasgow. Fabrikation von Natriumbichromat. (Engl. P. 3392 vom 16. Februar 1884.) Um nichtzerfliessliche wasserfreie Krystalle zu erhalten, wird die in irgend einer Weise gewonnene Lösung concentrirt, bis das gewässerte Salz in seinem Krystallisationswasser schmilzt. Dann wird die Masse in ein Gefäss gebracht, welches von einem Dampfmantel umgeben und mit einer Rührvorrichtung versehen ist. Dies Gefäss wird bis auf 200° erhitzt, bis das Salz sein Wasser völlig verloren hat.

S. GILCHRIST THOMAS hat folgende Verfahren zur Fabrikation von Chromverbindungen (Engl. P. 5130 vom 19. März 1884) angegeben. Das Chromeisenerz wird zunächst in einem Hochofen erhitzt, wobei ein Ueberschuss von Coks oder Holzkohle und ein sehr heisser Wind verwendet wird. Das resultirende Roheisen enthält nahezu alles Chrom in Verbindung mit Eisen und Kohlenstoff. Dieses Roheisen kommt dann in einen Bessemerconvertor oder einen Gasofen mit basischer oder neutraler Ausfütterung, wie Kalk, Magnesia oder Chromeisenerz. In den Convertor wird eine Menge Kalk oder Alkalichlorid oder Alkalicarbonat oder -hydrat eingeführt, welche mehr als hinreichend ist, um sowohl mit dem bei der Oxydation gebildeten Chromoxyd, als auch mit der aus dem Roheisen stammenden Kieselsäure und Phosphorsäure sich zu verbinden. Die Schlacke besteht wesentlich aus Alkali- oder Calciumchromat. Nach der Auslaugung derselben mit Wasser wird die Lösung in bekannter Weise behandelt.

Von demselben, zu früh verstorbenen Erfinder rührt folgendes Verfahren zur Darstellung von Alkalisilicaten, Alkalicarbonaten, Salzsäure und Chlor her. (D. P. 30209 vom 22. Juni 1884.) In einen erhitzten Convertor wird eine gewisse Menge Chlornatrium oder Chlorkalium in Form von starkgepressten Blöcken oder Cylindern, welchem Eisen- oder Manganoxyd oder Magnesia oder Kalk und Chlorcalcium als Bindemittel zugegeben ist, eingebracht. Um eine zu schnelle Verflüchtigung der Chloride zu verhindern, können dieselben auch mit einer Gusseisenplatte bedeckt werden. Hierauf wird geschmolzenes siliciumreiches (am besten über 4 Proc. Silicium

enthaltendes) und möglichst kohlenstoffarmes Roheisen eingelassen und durch Düsen heisse Luft und auch mindestens 300° erhitzter Dampf eingeblasen. Mit Hilfe dieser Gebläse wird auch noch der Rest der Chloride in den Converter eingeführt. Bei Beendigung des Processes, welche an dem lebhaften Verbrennen des Kohlenstoffes mit Hilfe des Spectroskopes erkannt wird, findet sich das Alkalisilicat mit etwas Eisenoxyd vermischt in der abgelassenen Schlacke. Aus dieser kann dasselbe entweder durch Auslaugen als solches gewonnen oder es kann auf Carbonat verarbeitet werden.

Bei der Fabrikation von Alkaliphosphaten und -silicaten aus Alkalichloriden oder -carbonaten mittelst geschmolzenen phosphor- oder siliciumreichen Eisens auf einem basischen oder neutralen Herde wird nach S. GILCHRIST THOMAS (Engl. P. 4268 vom 28. November 1884) die Reaction beschleunigt und eine Verflüchtigung vermieden, wenn das Chlorid oder Carbonat mit Magnesia, Kalk, Eisenoxyd oder Manganoxyd gemischt und das Gemisch zu Ziegeln gepresst oder geschmolzen wird.

HEINRICH PROFFE in Hildesheim. Verfahren zur Gewinnung von Teerproducten und Alkali durch Destillation von Melasseentzuckerungslaugen mit Steinkohlenteer oder Steinkohlenteerölen. (D. P. 28838 vom 17. März 1884.) Die bei der Melasseentzuckerung sich ergebenden Laugen werden mit zerkleinertem Torf versetzt und dann mit Steinkohlenteer oder Steinkohlenteeröl gemischt, bis das Ganze ein homogenes Gemenge ergibt. Dieses wird in thönernen oder eisernen Retorten oder auch in gusseisernen Kesseln destillirt. Am Schluss der Destillation wird durch ein in den Destillationsapparat geführtes Rohr zum Uebertreiben Dampf eingelassen. Der Rückstand ist ein poröser Coks, welcher die Alkalisalze durch Auslaugen hergiebt. Sollen statt kohlenaurer Alkalien kaustische Alkalien gewonnen werden, so wird der Masse von vornherein Calciumhydroxyd zugesetzt.

Nach dem D. P. 30193 von PROFFE werden die Melasseentzuckerungslaugen zur Darstellung von Wasserglas benutzt. Die Laugen werden in kalkfreiem Zustande, worin sie sehr verdünnt sind, mit zerkleinertem Torf versetzt und mit Sand vermischt, als feuchte Masse in den Schmelzöfen gebracht und verschmolzen. Ist die Lauge concentrirt, so ist die Anwendung von Torf nicht nötig. Die in der Lauge enthaltenen Kohlenstoffverbindungen werden dadurch oxydirt, dass ein verhältnissmässiges Quantum schwefelsaures, doppeltchwefelsaures oder salpetersaures Alkali der Mischung zugesetzt wird.

J. WILSON in Berwick stellt Kaliumchlorat nach dem Engl. P. 5975 vom 5. April 1884 folgendermaassen her. Ein Gemisch von Chlorkalium und Magnesia in Wasser fliesst durch eine Reihe von Gefässen, in welchen eine systematische Sättigung mit Chlor stattfindet. Bei der Verdampfung der Lösung krystallisirt Kaliumchlorat aus; die Chlormagnesiummutterlauge wird weiter eingedampft und der Rückstand im Muffelofen geglüht, wobei Chlor, Salzsäure und Magnesia erhalten werden.

E. A. MEBUS in New-York hat folgende Verfahren zur Darstellung arsensaurer Salze unter gleichzeitiger Gewinnung von Salpetersäure angegeben. (D. P. 31149.) An Stelle der bisherigen Methode des Calcinirens eines Gemenges von Arsenik, Salpeter und Soda oder der Oxydation des Arsens mit Salpetersäure und Neutralisation der Arsensäure mit Soda verfährt man folgendermaassen: Eine Mischung von Salpeter und Arsenik wird mit Arsensäurelösung übergossen, worauf Dampf eingeleitet wird. Die entweichenden salpetrigen Dämpfe werden durch Luft und Wasser zu Salpetersäure oxydirt, welche entweder für sich besonders aufgesammelt werden kann oder zweckmässiger aus den höher gelegenen Condensatoren in den Entwicklungsapparat zurückfliesst und neue Mengen von Arsenik oxydirt, bis endlich durch Verlust von Salpetersäure der Process zum Stillstand kommt. Anstatt zu der Mischung von Salpeter und Arsenik Arsensäurelösung fliessen zu lassen, kann man zu einer Mischung von Arsenik und Arsensäure eine Lösung von Salpeter geben; auch kann man behufs Einleitung des Processes statt Arsensäure Schwefelsäure anwenden, deren Menge nur zur Zersetzung eines kleinen Bruchtheiles vom Salpeter zu genügen braucht.

Ueber die bisher weniger bekannten Polythioverbindungen des Natriums berichtet H. BÖRGER in Liebig's Ann. **223**, 235 und giebt Darstellungsmethoden des Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Pentasulfids. Alle diese Sulfide krystallisiren mit verschiedenem Wassergehalt in verschieden gefärbten Krystallen; so ist das Disulfid mit 5 aq. schwefelgelb, das Trisulfid mit 3 aq. dunkelgoldgelb, Tetra- und Pentasulfid beide mit 8 aq. und ersteres in orangeroten Krystallen.

S. MARASSE in Berlin stellt Rhodanverbindungen aus Gasreinigungsmassen her (D. P. 28137 vom 23. November 1883). Die aufgebrauchte Gasreinigungsmasse wird nach dem Auslaugen der löslichen Ammoniaksalze mit überschüssigem Kalk und Wasser in einem geschlossenen Gefäss auf über 100° C. erhitzt. Es bildet sich als Endproduct Rhodancalcium und Schwefeleisen. Durch Auslaugen gewinnt man eine Rhodancalciumlösung, welche in andere Rhodansalze übergeführt wird.

Das Verfahren von DE VIGNE in London zur Darstellung von Eisen-cyanür-Verbindungen aus Ofengasen\*) ist auch in Deutschland patentirt worden (D. P. 27297). Cyan- und Cyanwasserstoffhaltige Gase werden durch ein Gemisch von Eisenfeilspänen und Natriumcarbonat geleitet; am besten eignen sich dazu die bei der Bearbeitung von grauen Gusseisen erhaltenen Späne, welche stark mit Kohle, Schwefel, Phosphor und Selen verunreinigt sind. Späne von reineren Eisenarten werden vorher mit 1—5 Proc. Schwefel, Phosphor oder Selen vermischt. An Stelle der Eisenfeile können auch Schwefeleisen, Eisenoxydul oder Eisenoxydulsalz angewandt werden. Die durch Auswaschen mit heissem Wasser aus der erschöpften Mischung erhaltene Lösung giebt beim Verdampfen Krystalle von Natriumeisencyanür.

---

\*) Techn.-chem. Jahrb. **6**, S. 108.

## Statistik.

Production an Kali- und Magnesiumsalzen in Deutschland  
im Jahre 1883.

Staaten und Landesteile.	Zahl der Werke, welche das Pro- duct darstellen		Zur Auflö- sung und als Einwurf wurde ver- braucht in Tonnen zu 1000 kg	Die Production betrug im Laufe des Jahres 1883	
	als Haupt- product.	als Neben- product.		Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert in Mark
<b>1. Chlorkalium.</b>					
I. Preussen					
Prov. Sachsen . . . . .	12	—	554 625·0	79 216·158	10 460 090
„ Hannover . . . . .	—	2	41·0	41·025	6 652
Zusammen Preussen	12	2	554 666·0	79 257·183	10 466 742
II. Anhalt . . . . .	11	—	439 609·1	68 238·807	9 198 959
Zusammen Deutsches Reich . . . . .	23	2	994 275·1	147 495·990	19 665 701
<b>2. Chlormagnesium.</b>					
I. Preussen . . . . .	—	2	7·0	2 119·333	72 074
II. Anhalt . . . . .	—	4	—	17 139·700	220 099
Zusammen Deutsches Reich . . . . .	—	6	7·0	19 259·033	292 173
<b>3. Schwefelsaures Kali.</b>					
Deutsches Reich . . . . .	3	5	9 502·0	16 201·290	2 799 266
<b>4. Schwefelsaure Kalimagnesia.</b>					
Deutsches Reich . . . . .	—	5	22 319·3	13 037·252	696 640
<b>5. Schwefelsaure Magnesia.</b>					
Deutsches Reich . . . . .	—	12	2 187·5	19 590·793	127 621

Ein- und Ausfuhr von Potasche und Salpeter.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt die

Waarengattung	Einfuhr		Ausfuhr	
	vom 1. Januar bis Ende December 1885.	vom 1. Juli 1884 bis Ende Juni 1885.	vom 1. Januar bis Ende December 1884.	vom 1. Juli 1884 bis Ende Juni 1885.
an Potasche . . . . .	22 993	22 607	83 474	90 698
„ Chilisalpeter . . . . .	2 006 475	1 792 049	9 599	18 515
„ anderem Salpeter, roh und gereinigt . . . . .	28 871	18 569	68 397	54 895

### XIII. Ammoniak.

EUSTACE CAREY und FERD. HURTER in Widnes erreichen nach dem D. P. 30198 vom 26. April 1884 die Darstellung von Ammoniak aus schwefelsaurem Ammoniak mit gleichzeitiger Verwertung der darin enthaltenen Schwefelsäure in folgender Weise. Ein Aequ. Ammoniumsulfat wird mit 1 Aequ. Natriumsulfat trocken oder in Lösung innig mit einander gemischt. Das Salzgemisch wird auf 350—370° erhitzt. Das Ammoniumsulfat wird dann zersetzt. Die Schwefelsäure bildet mit dem Natriumsulfat Bisulfat, während das Ammoniak entweicht. Die Reaction geht in einer Atmosphäre von Wasserdampf leicht von statten. Das zurückbleibende Bisulfat wird mit Kochsalz erhitzt, um neutrales und Sulfat und Salzsäure zu gewinnen, oder es wird zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrit benutzt. Aus dem neutralen Natriumsulfat und dem Ammoniak können unter Mitwirkung von Kohlensäure Soda und Ammoniumsulfat gewonnen werden.

LUDW. MOND in Northwich gewinnt Ammoniumsulfat und Salzsäure nach dem D. P. 28063 vom 7. November 1883, indem Chlorammonium mit soviel Schwefelsäure erwärmt wird, dass neben Salzsäure Ammoniumbisulfat entsteht. Dasselbe wird nach dem Erkalten grob zerkleinert und in einer Reihe von Kammern systematisch mit ammoniakalischen Gasen behandelt, so dass das neutrale Sulfat sich bildet. (Vgl. S. 59.)

ALFR. FELDMANN in Bremen stellt nach D. P. 31237 vom 28. August 1884 hochconcentrirten Salmiakgeist dar, indem die rohe ammoniakalische Flüssigkeit nach der Kaustificirung mit Kalk nicht ohne weiteres bei Gegenwart des Kalkschlammes der Destillation unterworfen wird, sondern erst, nachdem dieser mit Hilfe von Filterpressen oder Centrifugen abgeschieden worden ist. Die Destillation geht dann leichter von statten und kann in einem continüirlich wirkenden Colonnenapparat ausgeführt werden.

Nach einem Verfahren von TH. HESKIN in London zur Darstellung von Ammoniumchlorid (Engl. P. 2491 vom 31. Januar 1884) soll Natriumborat durch Schwefelwasserstoff unter Druck zersetzt werden. Die dabei sich ausscheidende Borsäure wird in starker Ammoniakflüssigkeit gelöst, und das Ammoniumborat soll sich mit Kochsalz umsetzen, wobei Salmiak gewonnen und Natriumborat regenerirt wird.

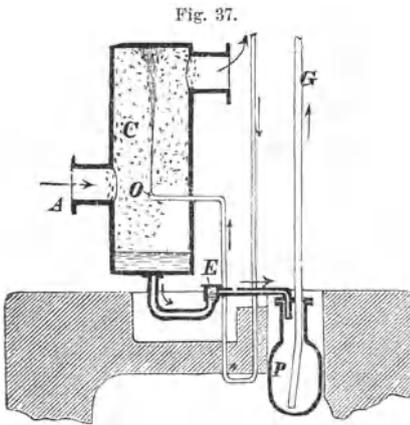
LEON QU. BRIN und A. BRIN in Paris verwerten den Stickstoff der Luft zur Fabrikation von Ammoniak. (Engl. P. 3089 vom 21. Juni 1883.) Wenn ein Luftstrom über „Barytecks“ geleitet wird, so bildet sich Cyanbarium und Kohlenoxyd, ersterer Körper allerdings in sehr veränderlichen und beschränkten Verhältnissen. Diese Production wird aber nach folgendem Verfahren, das mit einem früheren Patent der Erfinder (Engl. P. 1416 vom Jahre 1880, auch D. P. 15298\*) combinirt ist, vollständig gemacht. Es sind

\*) Techn.-chem. Jahrb. 4, S. 139.

zwei Systeme von Retorten angeordnet. Im einen enthalten dieselben Baryt. Hier wird bei einer Temperatur von etwa  $600^{\circ}$  der Sauerstoff der hineingeleiteten Luft unter Bildung von Bariumsuperoxyd zurückgehalten. Der zurückbleibende reine Stickstoff wird mittelst einer Saugpumpe in das zweite Retortensystem geschafft und hier bei  $800^{\circ}$  mit Barytcoks in Berührung gebracht. Die Barytcoks wird aus gleichen Teilen kaustischem Baryt (oder Bariumcarbonat) und Holzkohlenpulver hergestellt, welche Masse mit Teer agglomerirt wird. Der Baryt wird auf diese Weise vollständig in Cyanbarium umgewandelt, welches durch Einführung von Wasserdampf bei  $300^{\circ}$  in Ammoniak, Kohleensäure und Baryt zersetzt wird. Die Barytcoks-Retorten werden mit Generatorgas geheizt, und die überschüssige Wärme der Feuer-gase dient sodann zur Heizung der Baryt-Retorten.

A. MAC DOUGALL in Penrith verbindet die Fabrikation von Ammoniak-salzen mit der Reinigung von Leuchtgas in folgender Weise. (Engl. P. 15496 vom 25. November 1884.) Die aus einem Röstofen kommende Schweflige Säure wird durch Ammoniakflüssigkeit gepresst. Durch die Wärme, welche die Gase mitführen, wird die Lösung stark concentrirt. Das auskrystallisirende schwefligsaure Ammoniak wird an der Luft zu Sulfat oxydirt. Die Lösung von saurem schwefligsaurem Ammoniak wird zur Reinigung von Leuchtgas benutzt. Dabei wird Ammoniak absorbirt, die Schwefelverbindungen werden zersetzt, und es wird Schwefel ausgeschieden, welcher in dem Röstofen als Quelle für Schweflige Säure benutzt wird.

Um Gasgemengen, welche Producte der Industrie, z. B. der Leuchtgasfabrikation, sind, das mitgeführte Ammoniak zu entziehen und auf



möglichst billige Weise nutzbar zu machen, hat HANS WELLSTEIN in Bamberg einen Apparat construirt. (D. P. 28762; Fig. 37.) Das durch Rohr *A* in den Cylinder *C* eintretende ammoniakhaltige Gasgemenge wird in demselben mit der aus Oeffnung *O* ausspritzenden Schwefelsäure innig vermischt. Sobald auf dem Boden des Cylinders *C* genügend Flüssigkeit angesammelt ist, öffnet sich Ventil *E* und die Flüssigkeit fließt in das Druckgefäß *P*, welches von aussen durch abziehende

Feuergase geheizt wird. Sobald hier die Flüssigkeit ins Kochen geräth, wird sie durch eigenen Dampfdruck, nachdem sich Ventil *E* geschlossen, durch Rohr *G* nach einem höher gelegenen Sammelgefäß gedrückt, von wo aus sie nach Bedarf wieder in den Cylinder *C* geleitet wird. Durch Anbringung zweier höher gelegener Sammelbassins ist ein continuirlicher Betrieb ermöglicht.

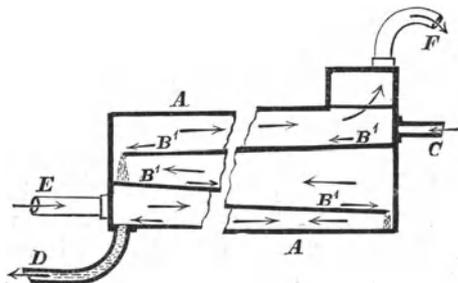
JAMES DUNCAN in Benmore, Grafschaft Argyll, hat einen Apparat zur Behandlung von Sielwässern und anderen ammoniakhaltigen Flüssigkeiten construiert. (D. P. 27148 vom 9. August 1883.) Derselbe besteht aus einer Anzahl von Entwicklungsgefäßen, welche mit Ueberleitungsrohren für den Dampf und Ueberlaufrohren für die ammoniakalische Flüssigkeit versehen sind. Der Dampf strömt in entgegengesetzter Richtung wie die Feuchtigkeit durch die Apparate. Die Ueberleitungsrohre für die Flüssigkeit sind in immer tiefer liegendem Niveau angebracht, während die Auslassöffnungen der Dampfüberleitungsrohre ein immer höheres Niveau einnehmen, um den aus dem Eintauchen der Dampfleinleitungs- bzw. Ueberführungsrohre in die Flüssigkeit resultirenden Dampfdruck zu überwinden.

Nach dem D. P. 28436 benutzt DUNCAN für die Behandlung von Sielwässern und ähnlichen Flüssigkeiten, wie beispielsweise der Abwässer von Zuckerfabriken, ein partielles Vacuum, um das Sieden solcher Wässer bei niederer Temperatur ausführen zu können; gleichzeitig wird dieses Vacuum in Verbindung mit dem Atmosphärendruck zum Durchführen der genannten Flüssigkeit durch die Ammoniakentwickler nutzbar gemacht. Dies wird dadurch erreicht, dass man mittels des Atmosphärendruckes die frisch in den Apparat eintretende Flüssigkeit auf einen Kolben oder eine Turbine wirken lässt und die dadurch entwickelte motorische Kraft zum Durchtreiben der Flüssigkeiten durch die Apparate verwendet. Da die so auf Grund der zwischen dem Atmosphärendruck ausserhalb und dem Vacuum innerhalb des Apparates bestehenden Differenz entwickelte motorische Kraft zur Hervorbringung der Flüssigkeitsbewegung in den meisten Fällen nicht genügt, muss man den dazu benötigten Zuschuss an motorischer Kraft von irgend einer disponiblen Quelle ableiten.

Ein anderer Teil dieser Neuerungen besteht in der Trennung des Ammoniaks aus den aus den Flüssigkeiten entwickelten Dämpfen an Punkten, wo sich dieselben als hoch mit Ammoniak gesättigt erweisen und in der Zurückleitung des ammoniakfreien Dampfes in den Apparat behufs neuer Aufnahme frischer Ammoniakmengen. Hierzu bringt man die ammoniakhaltigen Dämpfe mit in geschlossenen Gefäßen befindlicher Schwefelsäure in Berührung.

JAMES YOUNG in Kelly, Grafschaft Renfrew, behandelt Sielwässer und Abwässer der Zuckerfabriken zur Gewinnung von Ammoniak in folgender Weise. (D.P. 27034; Fig. 38.) Die ammoniakhaltigen Wässer werden durch einen oder mehrere etagenförmig zu Batterien vereinigte und mit gegen einander geneigten Zwischen-

Fig. 38.



böden *B*<sup>1</sup> versehene Apparate *A* geleitet. Die Flüssigkeit tritt bei *C* ein und bei *D* aus, der Dampf bei *E* ein und bei *F* aus.

Oder aber die Apparate *A* sind senkrecht gestellt und mit horizontalen oder flach konischen Zwischenböden versehen, über welche die ammoniakhaltige Flüssigkeit von oben herabfließt, während gleichzeitig Dampf von unten nach oben hindurchgeleitet wird.

Oder schliesslich die ammoniakalische Flüssigkeit fließt in mit Coks, Ziegelstücken und ähnlichem Material gefüllte Türme, welche durch verticale Scheidewände in eine Anzahl Canäle geteilt und durch einen Siebboden abgeschlossen sind, von oben nach unten, während gleichzeitig Dampf unter den Siebboden eingeleitet wird.

### Statistik.

Ein- und Ausfuhr an Ammoniaksalzen.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt die

Waarengattung	Einfuhr		Ausfuhr	
	vom 1. Januar bis Ende December 1884.	vom 1. Juli 1884 bis Ende Juni 1885.	vom 1. Januar bis Ende December 1884.	vom 1. Juli 1884 bis Ende Juni 1885.
an Ammoniak (kohlen-saurem), Salmiak, Salmiakgeist . . .	12 611	8 999	10 582	9 636
„ Ammoniak (schwefelsaurem)	359 669	319 077	900	1 433

## XIV. Alkalische Erden.

### I. Baryt und Strontian.

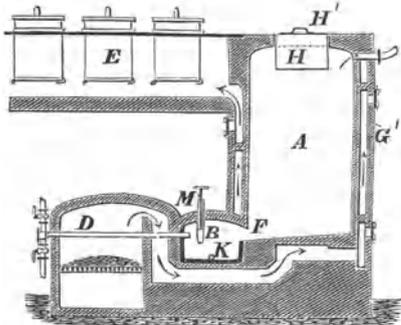
Verfahren, die Hydroxyde des Bariums und Strontiums darzustellen und zu regeneriren und dieselben zur Extraction von Zucker aus Syrup, aus Melasse und aus Rübensaft zu verwenden. Von HIPPOLYTE LEPLAT in Paris. (D. P. 28757 vom 13. October 1883; Engl. P. 4592 vom 26. September 1883.) Barium- bzw. Strontiumcarbonat wird unter dem Einfluss der Wärme und überhitzten Wasserdampfs zersetzt. Dies geschieht in einer senkrechten Retorte aus Eisen oder feuerfestem Thon. Darunter befindet sich ein Behälter zur Aufnahme des geschmolzenen Hydroxyds. Das Carbonat, entweder das natürliche oder das aus dem Saccharat durch Kohlensäure gewonnene, wird in Blöcke geformt, getrocknet und dann in den Ofen gebracht. Die Kohlensäure wird, zur Erleichterung des Processes durch eine Saugpumpe aus dem Ofen entfernt und dient zweckmässig zur Zersetzung von Ba- oder Sr-Saccharat. Von Zeit zu Zeit wird das geschmolzene Hydroxyd abgelassen. Dieser Körper ist nicht mit den bisher bekannten wasserhaltigen Hydroxyden zu verwechseln. Das Strontiumhydroxyd ist wirklich  $\text{Sr}(\text{OH})^2$  und nicht das bisher allein dargestellte  $\text{Sr}(\text{OH})^2 + 8\text{H}_2\text{O}$ .

Zur Gewinnung des Zuckers aus Melasse kann man die Hydroxyde nicht ohne weiteres benutzen, man muss sie vielmehr erst in Wasser lösen, weil sonst eine steife nicht zu verarbeitende Masse erhalten wird. In dem Rübensaft dagegen kann man die Hydroxyde ohne weiteres auflösen und hat dadurch den grossen Vorteil, die Mutterlaugen nicht so zu verdünnen, wie dies bei Anwendung der bisher dargestellten aus Wasser krystallisirten Hydrate, welche 8 Mol. oder rund 50 Proc. Wasser enthalten, der Fall ist. Vorteilhaft ist es ferner, dass die Gegenwart von Sulfiden, welche die Löslichkeit des Barium-(Strontium-)saccharats erhöhen, ausgeschlossen ist, denn auf die, gewöhnlich den Carbonaten beigemischten, Sulfate des Bariums oder Strontiums wirkt der Wasserdampf nicht ein.

Folgender Apparat wird zur Darstellung der Hydroxyde benutzt (Fig. 39). Barium- oder Strontiumcarbonat wird in eisernen Kästen *E* vorgewärmt, die

Fig. 39.

letzteren werden nach einander durch Oeffnung *H' H* in die heisse Retorte *A* eingeführt und durch Oeffnung des Bodens nach *A* entleert. Aus den Röhren *D* tritt überhitzter Wasserdampf ein; das entstandene Hydroxyd fliesst durch *F* nach Kammer *B*, von wo es durch *K* zu geeigneter Zeit abgelassen wird. *M* ist ein Pyrometer, an welchem zu ersehen ist, ob der überhitzte Dampf genügend erwärmt ist, um das Carbonat zu zersetzen und das Hydroxyd in Fluss zu erhalten.



Das zu verarbeitende Carbonat muss in Blöcke, Kugeln oder hohle Cylinder geformt werden, damit zwischen den über einander geschichteten Stücken Zwischenräume bleiben, zwischen welchen der überhitzte Dampf frei circuliren kann. Wenn indess das Barium- oder Strontiumcarbonat in trockenem Zustande zusammengeballt wird, so haben die gebildeten Stücke keinen Zusammenhang. Wenn man die Carbonate mit einer gewissen Menge Wasser anfeuchtet, so werden die so gebildeten Stücke zwar widerstandsfähig, der Luft ausgesetzt, trocknen sie aber bald und zerfallen zu Staub. Wenn man sie dagegen in einem geschlossenen Gefäss plötzlich der Rotgluthitze aussetzt, so dass die Hitze auf ihre ganze Oberfläche wirken kann, so findet auf der Oberfläche derselben eine unvollkommene Schmelzung statt, und es haben dieselben alsdann eine Festigkeit erlangt, welche gestattet, sie allen Temperaturen auszusetzen, ohne dass sie ihre Form und Consistenz verlieren. Allein wenn man sie einem Dampfstrom von unter 110° C. aussetzt, so zerfallen sie ebenfalls. Hieraus ergibt sich, dass die geformten Stücke von Barium- oder Strontiumcarbonat, bevor sie in den Zersetzungsformen gebracht werden, vorher in einem geschlossenen Apparat auf schwache

Rotglut erhitzt werden müssen und von dem Augenblick an, in welchem sie in den Apparat gebracht wurden, nie unter 110° C. gehalten werden dürfen.

Ferner ist es nötig, dass<sup>1</sup> der überhitzte Wasserdampf nicht eher in den Zersetzungsapparat eingeführt werde, als bis die Formstücke derart erhitzt worden sind, dass selbst das Innere der Stücke eine für die Zersetzung des Carbonats durch den Wasserdampf hinreichende Temperatur hat, anderenfalls fließt das sich bildende Hydroxyd nicht aus dem Apparat. Das geschmolzene Hydroxyd kann unzersetztes Carbonat, etwa 25 Proc. seines Gewichtes, auflösen, ohne dass das Ausfließen desselben aus dem Apparat dadurch gehemmt würde. Wenn das geschmolzene Hydroxyd mit einer grösseren Menge nicht zersetzten Carbonats vermischt werden würde, so würde es breiig werden und nur schwer aus dem Apparat fließen. Die Umwandlung dieser Carbonate in Hydroxyde geht erst bei einer Temperatur vor sich, welche der Schmelztemperatur des Gusseisens nahe liegt.

Die Trennung des in geschmolzenem Zustande befindlichen Barium- oder Strontiumhydroxyds von dem nicht zersetzten Carbonat wird dadurch erleichtert, dass man dem Carbonat eine gewisse Menge kaustischen Kalis oder Natrons beifügt. Zu diesem Zweck setzt man dem Wasser, welches zur Herstellung der Formstücke dient, Aetzkali oder Aetznatron zu. Die beizufügende Menge richtet sich nach dem Schmelzungsgrad, welchen man erzielen will. Die zugesetzten Alkalien sind nicht verloren, sie finden sich vielmehr in dem geschmolzenen Hydroxyd wieder und stören durchaus nicht die spätere Verwendung desselben in der Zuckerfabrikation.

Man kann dieselben auch durch Aussüssen mit kaltem Wasser aus dem geschmolzenen und erkalteten Hydroxyd ausscheiden. Die auf diese Weise gewonnene Kali- oder Natronlösung kann alsdann zur Bildung neuer Formstücke benutzt werden.

Anstatt des Aetzkalis oder Aetznatrons kann man auch die Carbonate anwenden. Diese gehen unter dem Einflusse des überhitzten Dampfes wie die Barium- bezw. Strontiumcarbonate, in Hydroxyde über.

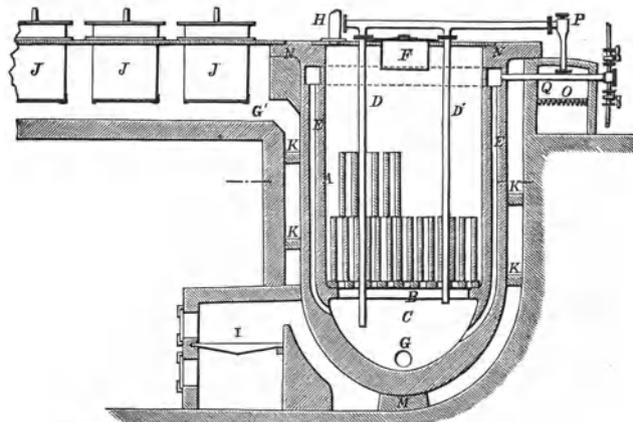
Dieses Verfahren kann gleichzeitig zur Darstellung von Kalium- und Natriumhydroxyd dienen, indem man das Gemenge der geschmolzenen Hydroxyde mit Wasser auslaugt und dabei hinlänglich concentrirte Aetzkali- oder Aetznatronlaugen erhält, in welchen Aetzbaryt oder Aetzstrontian fast unlöslich sind.

Der zur Ausführung dieses Verfahrens dienende Apparat (D. P. 29153, **LEPLAY**) besteht aus der senkrecht stehenden Retorte **A**, auf deren durchlöchertem Rost **B** die Formstücke aus kohlensaurem Baryt oder Strontian aufgeschichtet sind. Unterhalb des Rostes befindet sich das zur Aufnahme des geschmolzenen Hydroxyds dienende Reservoir **C**. Der überhitzte Dampf wird von den senkrechten Röhren **DD** durch die Retorte **A** hindurch nach dem Reservoir **C** geführt.

An Stelle dieser Röhren kann man auch in der Retortenwand Canäle **EE** anbringen. Diese Röhren bezw. Canäle sind derart angeordnet, dass

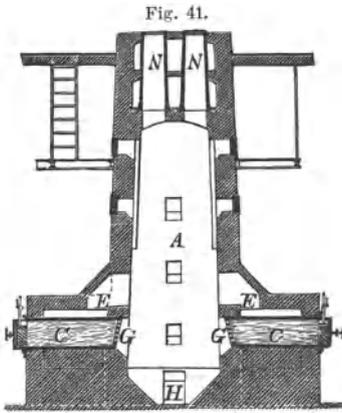
ein Teil derselben unterhalb des Niveaus des geschmolzenen Hydroxyds in das Reservoir *C* einmündet.

Fig. 40.



Die Formstücke des Carbonats werden durch den Beschickungskasten *F* in die Retorte *A* eingeführt. Dieselben werden aber vorher in den von der abziehenden Hitze der Feuerung *I* geheizten Behältern *J* auf schwache Rotglut vorgewärmt. Die Feuerung *I* dient dazu, um in Verbindung mit dem aus den Röhren *DD* bzw. den Canälen *EE* austretenden überhitzten Dampf die Retorte *A* zu heizen. Versetzte Querwände *K* zwingen die Feuergase, einen weiten Weg rings um die Retorte *A* herum zurückzulegen, um alsdann endlich durch die Oeffnung *G'* zu den Behältern *J* zu gelangen. Die Feuerung *O* dient zur Ueberhitzung des Dampfes in dem Rohr *Q*. Ein Hahn *P* leitet den überhitzten Dampf entweder nach den Canälen *E* oder aber den Röhren *D*. Die Retorte ruht unten und oben auf dem Mauerwerk *M* und *N*. Die sich entwickelnde Kohlensäure entweicht durch das Rohr *H* und wird später zur Zersetzung des Saccharats und zur Neubildung der Carbonate des Bariums bzw. des Strontiums verwendet. Das geschmolzene Hydroxyd wird durch die Oeffnung *G* abgelassen.

Im D. P. 30327 hat *LEPLAY* folgenden Apparat zur Darstellung von Strontiumoxyd aus Strontiumcarbonat mittelst überhitzten Wasserdampfes angegeben (Fig. 41). In die durch besondere Feuerung auf Rotglut erhitzten Retorten *N* werden grosse Stücke natürlichen Strontiumcarbonats eingefüllt. Der Ofen *A* wird durch die zum Erwärmen der Dampfüberhitzer *C* dienenden Feuergase, welche durch Canal *E* in denselben eintreten und durch die Retorten *N* entweichen, auf Rotglühhitze gebracht. Hierauf werden die Feuergase bei *E* abgestellt, so dass sie ausserhalb des Ofens abgeleitet werden und zur Erhitzung von Laugeeindampfpfannen dienen, und an Stelle dessen wird überhitzter Wasserdampf aus den Ueberhitzern *C* durch die Oeffnungen *G* in den Ofen *A* eingelassen. Das Carbonat fällt aus den Retorten in den Ofen.



Sobald derselbe vollständig gefüllt ist, bringt man in die Retorten in Röhren geformtes, aus Strontiumsaccharat ausgefalltes Strontiumcarbonat ein. Das natürliche Carbonat dient zunächst nur zur Ausfüllung des Ofens, indem die Formstücke beim Einfallen in den unteren Ofen zerfallen würden.

In dem Maasse als durch Thüren *H* das gebildete Strontiumoxyd herausgenommen wird, füllt man in die Retorten *N* frisches Carbonat ein.

B. WACKENRODER in Köthen stellt Strontium- oder Bariumchlorid aus den betreffenden wässrigen Sulfdlösungen mit Hilfe von Chlorcalcium und Kohlensäure her. (D. P. 28062 vom 24. October 1883.) Der wässrigen Strontium- oder Bariumsulfdlösung wird die äquivalente Menge Chlorcalcium zugesetzt, und dann wird Kohlensäure eingeleitet. Unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung fällt Calciumcarbonat nieder, und Chlorstrontium (-barium) ist in der Lösung. Aus der Chloridlösung kann mittelst Ammoniak und Kohlensäure Carbonat gefällt werden, und die entstandene Salmiaklösung kann durch Destillation mit Kalk wieder in Chlorcalcium und Ammoniak verwandelt werden. Auch bietet dies Verfahren ein gutes Mittel zur Verwertung von Chlorcalcium-Abfalllaugen oder von Chlormagnesiumlaugen, nachdem diese durch Kalk in Magnesia und Chlorcalcium übergeführt worden sind.

Die Verarbeitung der natürlich vorkommenden Sulfate des Bariums, Strontiums und Calciums ist nach F. KONTNER in Zuckerfabrik Bredow bei Stettin (D. P. 31356 vom 13. April 1884) folgendermaassen auszuführen. Die Sulfate werden mit mindestens dem halben Gewicht an Chlornatrium oder Chlorkalium zusammengeschmolzen; dieselben lösen sich in den geschmolzenen Chloriden auf. Die klare Schmelze wird abgossen, schnell abgekühlt und das Alkalichlorid mittelst Wassers ausgewaschen. Das Sulfat bleibt rein und in sehr fein vertheiltem Zustand zurück. Zur Gewinnung von Hydroxyden wird etwas erkaltete Schmelze mit kohlenstoffhaltigen Substanzen unter gleichzeitiger Einwirkung von Wasser in Dampf- oder flüssiger Form im Flammofen mit reducirender Flamme erhitzt, oder die feuerflüssige Schmelze wird in Bessemer-Apparaten mit reducirenden Gasen event. unter Zuleitung von überhitztem Wasserdampf behandelt. — Aus der erkalteten Schmelze wird das Alkalichlorid durch Wasser ausgewaschen, während die schwer löslichen Hydroxyde der Erdbasen zurückbleiben. — Die reducirende Wirkung des Wasserdampfes sowie der reducirenden Gase kann noch durch Zusatz von metallischem Eisen, Mangan, Kupfer oder Zink bezw. deren Oxyden wirksam erhöht werden.

B. WACKENRODER in Köthen stellt Strontiumcarbonat aus Cölestin mittelst Kaliumaccharat und Kohlensäure dar. (D. P. 30205 vom 13. Juni 1884.) Bariumaccharat, welches aus Melassen, Syrupen etc. mittelst Aetzbaryt erhalten wird, wird durch Kochen mit Kaliumsulfat in Kaliumaccharat übergeführt und vom abgeschiedenen Bariumsulfat getrennt.

Zu der Lösung wird fein gepulverter Cölestin hinzugefügt und unter Kochen Kohlensäure eingeleitet; es bildet sich eine Lösung von Kaliumsulfat aus Zucker, welche vom ausgeschiedenen Strontiumcarbonat abfiltrirt wird.

Die Lösung wird eingedampft, abgekühlt und das auskrystallisirte Kaliumsulfat gewonnen; hierauf wird die zuckerhaltige Lauge zur Trockene gedampft und aus dem Rückstand der Zucker mit Spiritus von 50—60° Tr. extrahirt. Aus der alkoholischen Lösung gewinnt man mittelst Distillation Zucker und Alkohol, aus dem Bariumsulfat nach bekannter Methode Aetzbaryt.

C. FR. CLAUS in London combinirt die Darstellung von Strontiumhydrat und Natriumsulphhydrat. (Engl. P. 2648 vom 28. Mai 1883.) Cölestin wird reducirt. Die Lösung des Schwefelstrontiums wird zur Krystallisation eingedampft. Die Mutterlauge von dieser hauptsächlich aus Strontiumhydroxyd bestehenden Krystallisation enthält wesentlich Strontiumsulphhydrat. Dieselbe wird zur Trockne verdampft und der Rückstand wird, zweckmässig in Gegenwart von Kohle, erhitzt; es bleibt dann Strontiummonosulfid. Dann wird die Masse mit siedendem Wasser behandelt. Die Lösung giebt wieder Strontianhydrat und die Mutterlauge wird wieder wie oben behandelt.

Oder aus der erwähnten Mutterlauge wird das Strontium mittelst Natriumsulfats gefällt. Die Lösung von Natriumsulphhydrat wird zur Krystallisation eingedampft, wobei jede Benutzung von Eisen und Anwendung eisenhaltigen Rohstoffs ausgeschlossen ist, um eine Misfärbung zu verhüten.

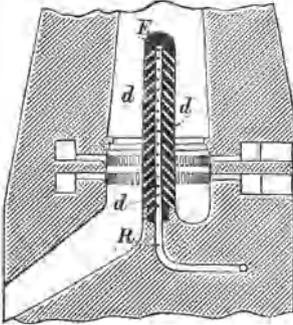
Nach einem andern Verfahren wird das Strontiumsulphhydrat mit Magnesiumsulfat zersetzt. Die Masse wird erhitzt, bis aller Schwefelwasserstoff ausgetrieben und gesammelt ist. Die Mischung von Strontiumsulfat und Magnesiahydrat kann mit Kohlensäure behandelt werden, wobei sich Strontiumcarbonat und Magnesiumsulfat bildet. Oder das Gemisch wird mit Kohle geglüht und dann ausgelaugt.

MEBUS und DECASTRO in New-York haben rotirende Mischgefäße für die Darstellung von Strontiumcarbonat und Ammoniumsulfat angegeben (D. P. 31668 vom 2. Juli 1884). Strontiumsulfat wird in Pulver von solcher Feinheit verwandelt, dass es ein Sieb mit 80 Maschen, mindestens mit 30 Maschen, auf ein Linearcentimeter passirt. Dies Pulver wird in Wasser angerührt und mit Ammoncarbonat versetzt oder mit Ammoniak unter Zuleiten von Kohlensäure. Die Masse wird nun tüchtig gerührt und geschüttelt, damit sich kein Strontiumsulfat absetzen kann. Zu diesem Zweck werden rotirende Mischgefäße angewendet, deren hohler Raum ungleichmässig um die Rotationsachse verteilt ist, oder welche durch radial oder nach der halben Sehne gelegte Wände in Abteilungen zerlegt sind, und

deren Rührvorrichtung sich unabhängig von dem Mischgefäss dreht. Mit Hilfe dieser Apparate und infolge der weitgehenden Zerkleinerung des Strontiumsulfats gelingt die bekannte Umsetzung mit Ammoniumcarbonat vollständig.

ROMUALD ZIOMCZYNSKI in Magdeburg hat Neuerungen an seinem Verfahren zur Herstellung von Aetzstrontian und Aetzbaryt aus den schwefel-

Fig. 42.



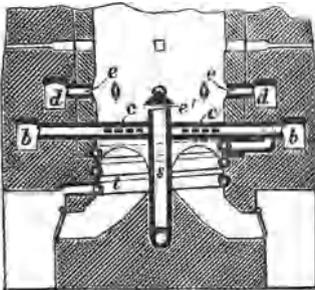
saurigen Salzen angebracht.\*) Um die Mängel zu beseitigen, welche bei der peripheralen Einführung von Dampf in das Innere des Ofens dadurch entstehen, dass der Dampf nicht in der Mitte des Ofens zur Wirkung gelangen kann, weil die zu durchstreichende Schicht zu gross ist, ist in der Mitte des Ofens der Einsatz *E* eingebaut, welcher das mit einer grossen Anzahl Düsen *d* versehene Dampfeintrittsrohr *R* enthält. Um zu vermeiden, dass das zu verarbeitende Material in die Düsen *d* eintreten kann, sind letztere nach unten geneigt angeordnet.

## II. Kalk und Magnesia.

MICH. CAHEN in Brüssel. Verfahren um Kalk aus Phosphaten zu lösen und eine kaustische Lösung als Ersatz für Soda unter Anreicherung der Rückstände zu bilden. (Engl. P. 11336 vom 16. August 1884.) Natürliches Kalkphosphat wird zur Austreibung der Kohlensäure erhitzt; dann wird der Kalk gelöscht und die Masse mit Chlorcalciumlösung gekocht, welche den Kalk auflöst. Während fast reines Calciumphosphat zurückbleibt, soll die Lösung, welche auf 2 Tle. Chlorcalcium 3 Tle. Kalk enthalten kann, in vielen Industrien an Stelle von Soda gebraucht werden.

Freiherr BRUNO VON STEINÄCKER in Lauban giebt Neuerungen in der Beheizung von Schachtöfen mit Gas zum continuirlichen Brennen von Kalk an. (D. P. 29634.)

Fig. 43.



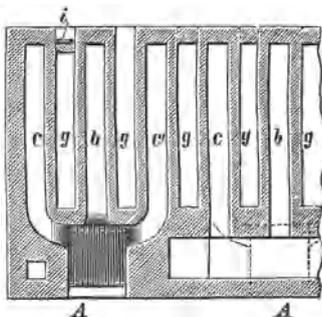
Das Gas wird von Canal *b* durch in das Ofeninnere führende Düsen oder ein den Ofen durchsetzendes, durchlöcheretes Rohr *c* eingeführt. Die Luft gelangt durch Canal *d* und Düsen *e* in den Ofen. Die Luft wird in Röhren *t* vorgewärmt, welche im Brennraum oder im Abzugsraum liegen und aussen erwärmt werden. Um die Luft auch im Innern des Ofens bei *e*<sup>1</sup> ausströmen zu lassen und hierbei vorzuwärmen, wird sie durch

\*) Techn.-chem. Jahrb. 5, S. 103; ferner 6, S. 121.

hohle Wände *s* eingeführt, welche den Ofen durchschneiden und so die Rast in zwei oder vier Teile teilen. An Stelle der hohlen Wände *s* werden auch nebeneinandergestellte Röhren verwendet. Diese Röhren können andere Röhren umschliessen, durch welche Gas zugeführt wird.

Fig. 44.

Der Gypsbrennofen von HAENSCHKE & Co. in Schles. Haugsdorf bei Lauban (D. P. 28874) hat eine Anzahl Feuerungen *A*. Von jeder derselben gehen drei Canäle *c b c'* aus. Zwischen je zwei derselben liegen die schmalen Kammern *g*, deren Seiten von den in Zickzackzügen nach oben fortgeleiteten Canälen *c b c'* bestrichen werden. Die Kammern *g* haben oben eine Oeffnung zur Einfüllung des Gypses und unten hinten eine Oeffnung *i* zum Entleeren.



Verwendung von Patronen aus gebranntem Kalk zum Sprengen von Kohle. SMITH & MORE haben in den Kohlengruben bei Sheplay, Grafschaft Derby, Patronen aus gebranntem Kalk mit Erfolg zum Sprengen benutzt. Die Patronen werden aus reinem gebranntem Kalk fabricirt. Sie haben 62 mm Durchmesser und eine ursprüngliche Länge von 175 mm, welche durch hydraulischen Druck von 40 t auf 115 mm reducirt wird. Die mit Papier umhüllten Patronen werden in die ca. 1 m tiefen Bohrlöcher gebracht und darüber ein Metallröhrchen mit Oeffnungen gesetzt, in welches nach Feststrammen des Besatzes mittelst einer Handpumpe Wasser eingepumpt wird. Nach 15—45 Minuten ist die Wirkung vollendet. Die dabei erzielte Kraftäusserung soll rund 260 kg pro 2 cm betragen. (Oesterr. Z. f. Bg.- u. Hüttenw.)

Gleichwie HONIGMANN die bei der Absorption von Abdampf durch gesättigte Salslösungen frei werdende Wärme zur Erzeugung gespannter Dämpfe benutzt,\*) wollen H. GRÜNEBERG und E. HARDT in Köln (D. P. 27482) die beim Löschen von gebranntem Kalk auftretende Wärmeentwicklung zu dem gleichen Zwecke nutzbar machen. Wenn für den so erhaltenen gelöschten Kalk hinreichende Verwendung vorhanden ist, so bietet dieses Verfahren den Vorteil, dass die Kosten für das Wiedereindampfen des Hydrates in Wegfall kommen. Eine Wertverminderung erleidet der Kalk dann durch diese Benutzung nicht. (Dingl. Journ.)

Ein neues Verfahren zur Vergrößerung der Härte des Gypses brachte JUNE in der Sitzung der Pariser Akademie der Wissenschaften in Vorschlag. Sechs Teile guter Gyps werden mit einem Teil frisch gebranntem, fein gesiebttem fettem Kalk gemischt und wie gewöhnlich

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 93.

verwendet. Nachdem die Arbeit mit dieser Mischung getrocknet, trinkt man diese mit irgend einer gesättigten Lösung eines schwefelsauren Salzes, welches durch Aetzkalk zersetzbar ist und bei der Zersetzung einen unlöslichen Niederschlag ergibt. Das schwefelsaure Zinkoxyd (Zinkvitriol) und das schwefelsaure Eisenoxydul (Eisenvitriol) eignen sich besonders hierzu. Bei Verwendung von ersterem bleibt der behandelnde Gegenstand weiss, bei letzterem wird die Farbe desselben erst grünlich und geht nach einiger Zeit in eine rotbraune, die des Eisenoxydes über. Die Härte wird besonders bei Verwendung des letzteren Salzes eine sehr grosse, der Widerstand gegen Bruch soll 20mal grösser sein, als bei gewöhnlichem Gyps. Die Oberfläche der so behandelten Gegenstände wird so hart, dass sie mit Glas- und Schmirgelpapier bearbeitet eine Politur annimmt wie Marmor. Die rotbraune Farbe der mit Eisenvitriol hergestellten Mischung wird durch einen Ueberzug von gekochtem Leinöl oder Copallak tiefer, ähnlich der des Mahagoniholzes. Ein Estrich nach dieser Art könnte einen spiegelartigen Parquet-Fussboden ersetzen und bietet neben anderen Vorzügen auch den der aussergewöhnlichen Billigkeit. Dieses Verfahren verdient praktisch verwertet zu werden, um festzustellen, ob wirklich ein solcher Härtegrad erreicht wird, wie ihn der Erfinder angiebt. (C. R. März 1885.)

G. SCHUHMACHER in Hamburg imitirt Terracotta-Waaren durch gefärbte Gypsmasse. (D. P. 27728.) Die aus Gyps, roter Erde und Dextrin bestehende Masse wird nach dem Trocknen und Formen mit geschmolzenem Stearin getränkt und mit einem Ueberzug aus einer Lösung von gebleichtem Schellack in venetianischem Terpentin versehen. Der Ueberzug wird mittelst Tripels mattgeschliffen.

GRUNDMANN in Hirschberg hat ein Verfahren zur schnellen Erhärtung von Magnesiagüssen, um dieselben sicher aus den Formen lösen zu können, angegeben. (D. P. 31698.) Die Magnesiagüsse werden, während sie sich in der Form befinden, in angefeuchtetem Zustande in besonderen Behältern der Einwirkung gasförmiger Kohlensäure ausgesetzt. Nach Herausnahme aus der Form wird die Befeuchtung und Behandlung mit Kohlensäure zu grösserer Erhärtung beliebig oft wiederholt.

---

## XV. Thonerde und Alaun.

~~~~~

MARGUERITS-DELACHARLONNY giebt an (Ann. chem. phys. VI, 1, 425), dass das Hydrat des Aluminiumsulfats nicht 18, sondern 16 Mol. Wasser enthalten, also  $\text{Al}^2(\text{SO}^4)^3 + 16\text{H}^2\text{O}$  und nicht hygroskopisch sei, sondern efflorescire.

C. REUSS hat die Dichtigkeit der Lösungen von reinem und käuflichem Aluminiumsulfat bestimmt. Das dabei benutzte chemisch reine Salz enthält 40·27 Proc. Wasser.

| p  | Procentgehalt p an<br>wasserfreiem Aluminium-<br>sulfat und Dichte d der<br>Lösungen von reinem<br>Aluminiumsulfat | Procentgehalt p und<br>Dichte d der Lösungen<br>von käuflichem Alumi-<br>niumsulfat <sup>*)</sup> |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
|    | d = 15                                                                                                             | d = 15                                                                                            |
| 1  | 1·017                                                                                                              | 1·0069                                                                                            |
| 2  | 1·027                                                                                                              | 1·0141                                                                                            |
| 3  | 1·037                                                                                                              | 1·0221                                                                                            |
| 4  | 1·047                                                                                                              | 1·0299                                                                                            |
| 5  | 1·0569                                                                                                             | 1·0377                                                                                            |
| 6  | 1·0670                                                                                                             | 1·0416                                                                                            |
| 7  | 1·0768                                                                                                             | 1·0481                                                                                            |
| 8  | 1·0870                                                                                                             | 1·0592                                                                                            |
| 9  | 1·0968                                                                                                             | 1·0650                                                                                            |
| 10 | 1·1071                                                                                                             | 1·0730                                                                                            |
| 11 | 1·1171                                                                                                             | 1·0794                                                                                            |
| 12 | 1·1270                                                                                                             | 1·0860                                                                                            |
| 13 | 1·1369                                                                                                             | 1·0960                                                                                            |
| 14 | 1·1467                                                                                                             | 1·1059                                                                                            |
| 15 | 1·1574                                                                                                             | 1·0097                                                                                            |
| 16 | 1·1668                                                                                                             | 1·1169                                                                                            |
| 17 | 1·1770                                                                                                             | 1·1199                                                                                            |
| 18 | 1·1876                                                                                                             | 1·1269                                                                                            |
| 19 | 1·1971                                                                                                             | 1·1339                                                                                            |
| 20 | 1·2074                                                                                                             | 1·1440                                                                                            |
| 21 | 1·2168                                                                                                             | 1·1488                                                                                            |
| 22 | 1·2274                                                                                                             | 1·1589                                                                                            |
| 23 | 1·2375                                                                                                             | 1·1628                                                                                            |
| 24 | 1·2473                                                                                                             | 1·1689                                                                                            |
| 25 | 1·2572                                                                                                             | 1·1798                                                                                            |

Verf. hat ferner festgestellt, dass man bei der Alaunfabrikation mit stärkeren als 7 proc. Aluminiumsulfatlösungen arbeiten muss, um möglichst wenig Kaliumsulfat zu verbrauchen, da in verdünnteren als 7 proc. Lösungen der Kalialaun löslich ist.

Darstellung von Thonerde (unter gleichzeitiger Gewinnung von Salzsäure. Von G. ROSENTHAL in München. D. P. 31357 vom 27. Mai 1884.) Die Gewinnung einer reinen, für die Aluminiumfabrikation geeigneten Thonerde bietet insofern Schwierigkeit, als aus sauren Lösungen derselben die Entfernung des Eisens umständlich und beim Fällen einer alkalischen Lösung

<sup>\*)</sup> Zusammensetzung:  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 13\cdot52$  Proc.,  $\text{SO}_3 = 31\cdot58$  Proc.,  $\text{Fe} = 0\cdot33$  Proc.,  $\text{K}_2\text{O} = 0\cdot93$  Proc.,  $\text{H}_2\text{O} = 52\cdot27$  Proc.

die Wiedergewinnung des Alkalis kostspielig ist. Dies Verfahren beruht nun darauf, dass schwefelsaure Thonerde mit Chlormagnesiumlösung eingedampft, Thonerde liefert unter Bildung von schwefelsaurer Magnesia, während Salzsäure entweicht:  $Al^2(SO_4)^3 + 3MgCl^2 + 3H^2O = Al^2O^3 + 3MgSO^4 + 6HCl$ . Um den letzten Rest Schwefelsäure (4—7 Proc.), welcher durch blosses Erhitzen nicht von der Thonerde zu trennen ist, abzuscheiden, wird dem Gemisch ein geringer Zuschuss von Kalk gegeben und sodann wird in geschlossenen Gefässen bei etwa 300° überhitzter Wasserdampf eingeleitet.

Um die stark chlormagnesiumhaltigen Laugen der Kali-Industrie für obigen Zweck verwendbar zu machen, wird das darin enthaltene Chlorkalium durch Zusatz von schwefelsaurer Thonerde als Alaun, abgeschieden. Die Thonerde enthält indess alles vorhandene Eisen. Man kann zur Entfernung derselben Gebrauch von dem Umstand machen, dass die Eisensulfate sich auch nach obiger Reaction zersetzen und zwar früher als das Thonerdesulfat; auch lässt sich das specifisch schwerere Eisenoxyd durch Schlämmen von der Thonerde trennen. Wenn das Eisen vor der Behandlung mit Chlormagnesium in Oxyduloxyd übergeführt worden ist, so kann es nachher mittelst eines Magneten ausgeschieden werden. Ferner befindet die Thonerde sich in einer Form, in der sie sich leicht in Alkali löst, auch dies kann zur Trennung von Eisenoxyd benutzt werden.

### Statistik.

| Staaten<br>und<br>Landesteile. | Zahl der Werke,<br>welche das Pro-<br>duct darstellen |                          | Zur Auf-<br>lösung oder<br>als Einwurf<br>wurde ver-<br>braucht in<br>Tonnen zu<br>1000 kg | Die Production betrug<br>im Laufe des Jahres 1883 |                    |
|--------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------|
|                                | als<br>Haupt-<br>product                              | als<br>Neben-<br>product |                                                                                            | Menge<br>in Tonnen<br>zu 1000 kg                  | Wert<br>in<br>Mark |

#### Schwefelsaure Erden.

##### a) Schwefelsaure Thonerde.

|                              |   |   |        |            |           |
|------------------------------|---|---|--------|------------|-----------|
| I. Preussen . . . . .        | 4 | 2 | 1916·0 | 9 516·872  | 911 257   |
| II. Uebrige deutsche Staaten | 3 | 1 | 1447·0 | 8 755·680  | 745 760   |
| Zusammen Deutsches Reich     | 7 | 3 | 3363·0 | 18 272·552 | 1 657 017 |

##### b) Alaun.

|                              |   |   |        |           |         |
|------------------------------|---|---|--------|-----------|---------|
| I. Preussen . . . . .        | 4 | 1 | 1454·0 | 2 362·139 | 323 854 |
| II. Uebrige deutsche Staaten | — | 5 | 42·0   | 1 257·497 | 182 714 |
| Zusammen Deutsches Reich     | 4 | 6 | 1496·0 | 3 619·636 | 506 568 |

## XVI. Glas.

### I. Schmelzen des Glases.

Um die Wanne von Glaswannenöfen auswechseln zu können, wird nach BERTRAND in Sulzbach bei Saarbrücken (D. P. 29770) die Wanne V mit dem Gewölbe selbständig aufgebaut, mittelst Wagens W

in den Ofen eingefahren und hier auf Pfeiler *M* niedergelassen, worauf der Wagen entfernt werden kann.

GOTTFRIED STUMPF in Berlin hat folgende Neuerung an Wannentöfen mit Rege-

nerativ-Gasfeuerung und Gebläse angegeben. (D. P. 27719.) Dem geneigten Schmelzherd *G* wird durch Schächte *H* das Glasgemenge zugeführt. Dasselbe wird durch Einwirkung des bei *n* zuströmenden Gemisches von Gas und Luft und durch aus *F* eingeblasenen Wind geschmolzen und fließt über die Brücke *M* in den Sammelraum *N*. Ueber *M* wird das Glas noch von dem aus *F*<sub>1</sub> zuströmenden Gebläsewind getroffen. Derartige Schmelzherde *G* befinden sich an den beiden gegenüberstehenden Seiten des Sammelraumes *N* und kommen abwechselnd zur Anwendung. Bei einer Abänderung tritt das Glas aus dem Schmelzherd zunächst über eine Brücke in einen Läuterungsraum und dann in den Sammelraum. Auf diesem Wege wird es verschiedentlich von der durch Gebläsewind erzeugten Stichflamme getroffen. Bei Vereinigung des Läuterungsraumes mit dem Sammelraum und Anbringung einer Abstichöffnung wird der Ofen auch zum Giessen benutzt.

Nach dem D. P. 29703 von Freiherr BRUNO VON STEINÄCKER in Lauban werden die Glashafenöfen durch eine Anzahl von oben eingeführter Scheidewände in Abteilungen geteilt. Diese Scheidewände teilen den Ofen der Quere nach, oder über Kreuz, oder sie sind einander parallel, so dass eine grössere Zahl nebeneinander liegender Abteilungen entstehen. Jede Abteilung hat ihre besondere Heizung. Es laufen die Gaszuführungsanäle über die Decke des Ofens, damit das Gas vorgewärmt wird. Die Luft wird in der Regel in einem Heizapparat vorgewärmt, der in dem Abzugscanal für die Feuergase liegt. Die Öfen werden auch durch eine feststehende Scheidewand, die von einer der kurzen Seiten bis nahe an die andere läuft, in zwei mit einander communicirende Abteilungen geteilt. Die Heizgase müssen dann durch beide Abteilungen strömen und werden so besser ausgenutzt. Diese Abteilungen können Häfen enthalten, oder sie können eine lange Wanne bilden, die dann durch Querwände zu scheiden ist. Der Austritt der Feuergase erfolgt hierbei theils am Ende der Wanne, theils durch kleine Essen, welche vom Boden der Wanne bis über das Niveau des Glases reichen.

Fig. 45.

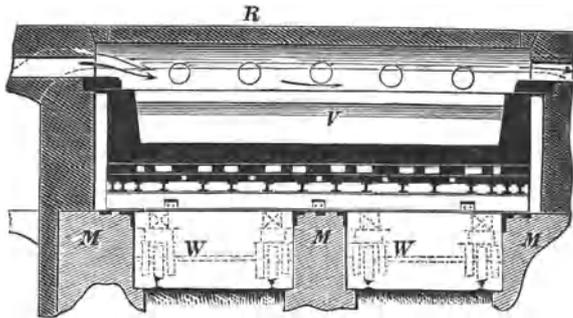
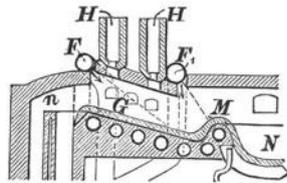


Fig. 46.

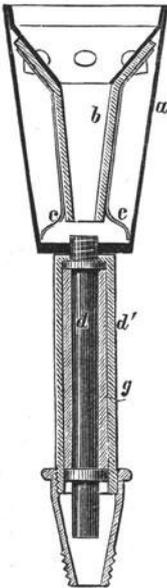


TEDESCO in Mügeln bei Pirna (D. P. 31112) stellt Milchglas oder Email durch Zusatz von Alkalifluorid her. Dieses wird entweder durch Behandeln von Alkalien bezw. kohlensauren Alkalien mit Flusssäure oder durch Einwirkung der Flusssäure auf Alkalialuminat dargestellt. In ersterem Falle lässt man das Alkali im Ueberschuss vorhanden sein. Bei Verwendung dieses Präparates setzt man dem Glassatz noch Thon hinzu. Im zweiten Falle erhält man ein Gemisch von Alkalifluorid und Thonerde, welches als solches anwendbar ist.

Im nordöstlichen England wird in einer grossen Fabrik billiges grünes Flaschenglas aus einem Gemenge von 50 Tln. Flusssand, 20 Tln. Thon, 25 Tln. Kalk und 5 Tln. Mergel — also ohne Alkalizusatz — hergestellt. Die Masse wird mit Meerwasser eingesumpft und durchtränkt. Die zurückbleibenden Salze des Meerwassers bilden das billigste Flussmittel (Dingl. **255**, 258.) Nach LUNGE wird in den Stockton Bottle Works eine Mischung von 36 Tln. Sand, 18 Tln. Thon, 24 Tln. Kalk, 12 Tln. Mergel und 10 Tln. Flussschlamm verschmolzen. Das Glas zeigt nach einer Analyse von GOTTSTEIN eine ungewöhnliche Zusammensetzung, nämlich 61·20 Proc. Kieselsäure, 3·29 Eisenoxyd, 3·47 Thonerde, 22·76 Kalk, 5·73 Magnesia, 1·06 Kali, 2·39 Natron. Die geringen Mengen Alkalien rühren von einem Mischungsbestandteil her. (Dingl. **253**, 338.)

## II. Verarbeitung des Glases.

Fig. 47.



**1. Formgebung.** Die SOCIÉTÉ APPERT FRÈRES in Paris hat eine Einrichtung zum Blasen von Glasgegenständen mit comprimierter Luft angegeben. (D. P. 28646.) Die Düse, welche mit dem Behälter für comprimierte Luft in Verbindung zu setzen ist, enthält einen Gummikonus *b*, mit dem sie auf die Pfeife gedrückt wird. Der Konus *b* ist oben dicht an dem Metallmantel *a* befestigt, während das untere Ende sich nach dem Innern von *a* öffnet und durch Federn *c* gehalten wird. Es presst darum der in *a* erzeugte höhere Luftdruck den Konus *b* dicht auf die Pfeife. Der Mantel *a* sitzt an dem Rohr *d*, welches mit einer Packung *g* umgeben ist, so dass es sich luftdicht in Rohr *d'* drehen kann. Dieses ist an einem Kautschukschlauch aufgehängt, der herabgezogen wird und beim Loslassen durch Gegengewicht wieder in die Höhe geht, oder es ist an einem kleinen Wagen drehbar, der bequem zum Arbeiter hingezogen werden kann. In beiden Fällen steht es durch ein Ventil mit der Luftleitung in Verbindung. Das Ventil wird durch Fusstritt geöffnet oder geschlossen.

G. & J. HEINICKE in Berlin haben eine Rollschere zur Herstellung von Flaschenköpfen für Patent-Flaschenverschlüsse patentirt. (D. P. 30804.)

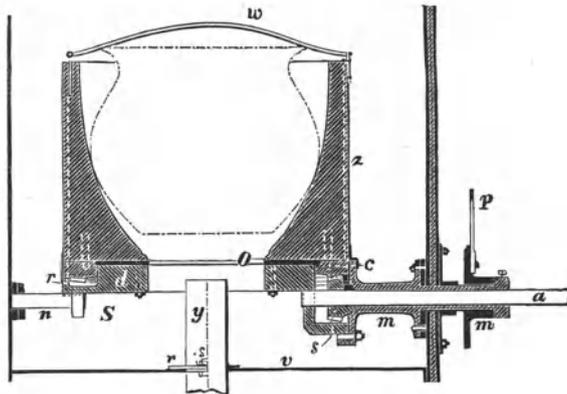
Da sich Opalglas schlecht härten lässt, so werden nach dem D. P. 31067 der COMPAGNIE GÉNÉRALE DU VERRE ET DU CRISTAL TREMPÉS in Paris Glasgegenstände, Teller und Gefässe, die wie Opalglas undurchsichtig sind, jedoch gehärtet werden sollen, aus einer Innenschicht von Opalglas hergestellt und mit anderem Glas überfangen. Solche Gegenstände lassen sich härten, indem sie in einem Muffelofen erhitzt und dann in das Härtebad eingetaucht werden. In dem Muffelofen stehen Formen, die der Innen- und Aussenseite der Gegenstände entsprechen. Diese werden erst auf die eine Form und dann auf die andere Form gelegt; sie lassen sich so ohne Gestaltsveränderung gleichmässig erhitzen.

AD. KUHLMANN in Lerbeck bringt, um den selbstthätigen Transport der Flaschen vom Glasofen nach dem Kühllofen zu ermöglichen, zwischen Glasofen und Kühllofen eine schwach geneigte gerade oder gebogene Rinne an, deren Boden aus Rollen besteht. Die geblasenen Flaschen werden der Länge nach in die Rolle gelegt und rollen selbstthätig dem Kühllofen zu. (D. P. 29570.)

TRAUTMANN in Berlin imitirt Zuckerhüte aus weissem Kryolithglas. (D. P. 29618.)

**2. Verzierung.** C. H. KNOOP in Dresden hat im D. P. 29694 eine Maschine angegeben um hohle Gegenstände auf ihrer Innenfläche durch Sandblasen zu mattiren und zu verzieren. Der hohle Gegenstand wird auf einem mit einer runden oder ovalen mittleren Oeffnung *O* versehenen Support *S* über dem Sandstralrohr *y* so aufgestellt, dass die Innenfläche von dem Sandstral getroffen wird. Der Support besteht aus zwei Teilen, von denen der innere Teil *d* um die Achsen *n m* drehbar ist und mittelst des Armes *p* hin- und hergeneigt wird, während der äus-

Fig. 48.



essere Teil *c* sich um *d* dreht und hierzu von Achse *a* und dem in die Verzahnung *r* eingreifenden Trieb *s* angetrieben wird. Durch die Drehung des auf dem Support mittelst der Holzform *z* und des Bügels *w* gehaltenen Gegenstandes um Achse *a* und um Scheibe *d* gelangen die verschiedenen Teile des Innern nach und nach zum Angriff des Sandstrales.

SCHULZE-BERGE in Pittsburg. Verfahren zur Herstellung von Mustern auf gläsernen Druckplatten mittelst Flusssäureätzung. (D. P. 26825.) Die

Aetzungen erfolgen in dreierlei Art. Nach der ersten Methode wird das Glas stark erwärmt, zweckmässig auf 70 bis 85° C., dann wird mit Flusssäure direct geschrieben, gezeichnet oder gemalt. Bei der zweiten Methode werden feste Fluoride auf dem Glase abgelagert und stark erhitzt, wobei sie das Glas angreifen und die Aetzung bewirken. Drittens werden feste Fluoride auf Glas erhitzt und der Einwirkung von Säuredämpfen ausgesetzt; dieses Verfahren eignet sich weniger gut als die vorigen für diesen Zweck. Statt der Glasplatten können überglaste oder emailirte Metallplatten angewendet werden.

Fritz Heckert in Petersdorf (Schlesien) will Hohlglas mittelst Einblasen des Glases in die Verzierungsteile verzieren. (D. P. 30226.) Durchbrochene Metallgebilde oder Drahtgestelle, ferner einzeln oder in Reihen (Mustern) angeordnete Verzierungsmittel werden in die Glasform eingelegt und durch das Einblasen des Glases (durch Hervorquellen desselben in den Zwischen- oder Hohlräumen der Verzierungen) mit dem Glase verbunden bezw. auf demselben fixirt. Die hervorgequollenen rundlichen Glasstellen können noch teilweise oder ganz durch Schleifen, Graviren, Malen etc. bearbeitet werden. Die nicht zusammenhängenden Verzierungen werden auf passenden, beim Einblasen des Glases verbrennenden Papier-, Stoff- oder Canevasstreifen oder Gestellen befestigt und derart zusammenhängend in die Formen eingelegt, dass das eingeblasene Glas in directe Berührung mit den Verzierungen kommt und diese angeschmolzen werden.

Victor Blüthgen in Freienwalde a. d. Oder. — Verfahren zur Herstellung von Malereien auf Glas oder glasierten Flächen. (D. P. 30075.) Das Glas wird, damit die Farbschichten besser haften, mit Wasserglaslösung behandelt. Dann werden mit Essigsäure, Zucker und Farben versetzte Gelatinelösungen durch Aufgiessen oder mit dem Pinsel auf die betreffenden Felder gebracht. Durch den Zusatz von Essigsäure und Zucker verliert die Gelatine ihre Sprödigkeit. Nach dem Trocknen werden die Farbschichten mit Collodium überzogen, dem durch Zusatz von Ricinusöl die Sprödigkeit genommen ist. Die Conturen der einzelnen Felder und Strichschattirungen werden zweckmässig vor dem Auftragen der Farbschichten hergestellt.

Fabian in Radeberg hat einen Apparat zum Versilbern einwandiger Lampenschirme angegeben. Der Lampenschirm wird in ein passendes verschliessbares Gefäss eingesetzt. Der Zwischenraum wird mit Silberlösung gefüllt; dann wird geschüttelt oder gedreht. (D. P. 29504 vom 22. März 1884.)

Um Glas, insbesondere Glühlichtlampenkugeln bernsteinähnlich zu färben, wird dasselbe nach Simpson in Nottingham (D. P. 31841) mit einer aus Fluoresceïn und Collodium bestehenden Lösung überzogen.

Henry F. Belcher in Irrington, New-Jersey, V. St. A., stellt nach dem D. P. 30229) Glasmosaik folgendermaassen her. Stücke aus Glas oder Stein werden einzeln auf eine Platte von Asbest geklebt, dann wird eine zweite Platte aufgelegt; auf die Asbestplatten werden von beiden Seiten Bretter gelegt und diese zusammengedrückt. Nun giesst man in den Zwischen-

raum zwischen den Asbestplatten eine leichtflüssige Legirung von Antimon und Wismut. Nach dem Erstarren bildet das Metall ein Rahmenwerk, welches die Steine festhält.

Es kann dies Rahmenwerk durch Verstärkungsrippen oder durch eingegossene Drähte verstärkt werden. Ebenso kann es etwas über den Rand der Steine übergreifen, zu welchem Zwecke man auf dieselben vor dem Einlegen zwischen die Asbestplatten Scheiben aufklebt, die etwas kleiner sind als die Steine.

Die Formen werden vor dem Giessen vorgewärmt. Dies geschieht entweder durch Einbetten in heissen Sand oder dadurch, dass man zwei Formen zu einer Doppelform mit dazwischen liegendem hohlem Raum vereinigt und in diesen Raum vor dem eigentlichen Guss Metall eingiesst.

Fritz HECKERT in Berlin und Petersdorf (Schlesien) decorirt Glas- (und Thon-)waren mit Perlmosaik. (D. P. 31574.) Dieses wird mittelst ge- lochter Perlen dadurch hergestellt, dass man das Mosaik zunächst als Perlstickerei ausführt, diese mit der Vorderseite entweder mittelst Kittes oder farblosen oder farbigen Emails auf die zu decorirenden Gegenstände aufklebt und sodann bei Anwendung von Kitt nach Erhärten desselben den Canevas und die Fäden der Stickerei wegsengt, bei Anwendung von Email durch Brennen die Perlen mittelst des Emails anschlilzt und dabei den Canevas und die Fäden der Stickerei verbrennt.

Ein Glas mit intensivem Kupferluster, welches zur Herstellung von Nadelknöpfen diente, wurde von MARX analysirt und gab: 45·29 Proc. Kieselsäure, 1·50 Eisenoxyd und Thonerde, 37·04 Bleioxyd, 3·38 Kalk, 0·95 Magnesia, 6·01 Natron, 1·18 Kali, 3·09 Manganoxydul, 2·76 Kupferoxyd, 0·08 Wismutoxyd. Eine auf Grund dieser Analyse zusammengesetzte Glasmasse aus 45 Thn. Sand, 36 Mennige, 11 Soda, 2 Kalisalpeter, 3·25 Braunstein, 2·5 Kupferoxyd, 0·25 kryst. Wismutnitrat schmolz zu einem grünschwarzen Glas, auf dessen Oberfläche in reducirender Flamme sich eine dünne Lage metallischen Kupfers ausschied. (Sprechsaal 1885; No. 8.)

## Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt die

| Waarengattung                                                                  | Einfuhr                                          |                                              | Ausfuhr                                          |                                              |
|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------|
|                                                                                | vom<br>1. Januar<br>bis Ende<br>December<br>1884 | vom<br>1. Juli 1884<br>bis Ende<br>Juni 1885 | vom<br>1. Januar<br>bis Ende<br>December<br>1884 | vom<br>1. Juli 1884<br>bis Ende<br>Juni 1885 |
| an grünem und anderem naturfarbigem gemeinen Hohlglas (Glasgeschirr) . . . . . | 2 256                                            | 2 638                                        | 537 373                                          | 532 672                                      |
| „ weissem Hohlglas, ungemustert, ungeschliffen etc. mit Ausnahme der Uhrgläser | 3 155                                            | 3 316                                        | 119 146                                          | 118 530                                      |

| Waarengattung                                                                                                 | Einfuhr                                           |                                               | Ausfuhr                                           |                                               |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
|                                                                                                               | vom<br>1. Januar<br>bis Ende<br>December<br>1885. | vom 1. Juli<br>1884<br>bis Ende<br>Juni 1885. | vom<br>1. Januar<br>bis Ende<br>December<br>1884. | vom 1. Juli<br>1884<br>bis Ende<br>Juni 1885. |
| an Fenster- und Tafelglas, grün,<br>halb und ganz weiss, unge-<br>schliffen etc. . . . .                      | 7 263                                             | 8 276                                         | 38 754                                            | 37 464                                        |
| „ Spiegelglas, roh, unge-<br>schliffen . . . . .                                                              | 29 699                                            | 30 868                                        | 8 170                                             | 6 235                                         |
| „ Tafel- (Fenster-) und Spie-<br>gelglas, geschliffen etc. mit<br>Ausnahme des belegten . .                   | 682                                               | 651                                           | 28 961                                            | 29 408                                        |
| „ Tafel- (Fenster-) und Spie-<br>gelglas, belegtem . . . . .                                                  | 867                                               | 977                                           | 30 745                                            | 29 300                                        |
| „ gepresstem, geschliffenem,<br>polirtem, abgeriebenem etc.<br>Glas mit Ausnahme der Uhr-<br>gläser . . . . . | 4 705                                             | 4 610                                         | 27 267                                            | 26 790                                        |
| „ farbigem, bemaltem etc. Glas<br>mit Ausschluss der unge-<br>fassten Brillengläser und<br>Lorgnons . . . . . | 5 633                                             | 6 112                                         | 6 754                                             | 6 549                                         |

## XVII. Thonwaaren.

### I. Rohmaterialien, Vorbereitung derselben.

C. BISCHOF, Sprechsaal 1884, S. 584, giebt eine Analyse von eng-  
lischem China-Clay der Firma R. DRESSSEL & COMP in London.

Nach KOSMANN, Thonind. Ztg. 1884, 392, eignet sich ein plastischer  
feuerfester Schieferletten der WENZELGRUBE bei Ludwigsdorf, der  
im grubenfeuchten Zustande direct verarbeitet werden kann, gut zur An-  
fertigung hochfeuerfester Gegenstände, feiner Gefässe, Terracotten und po-  
röser Thonwaaren.

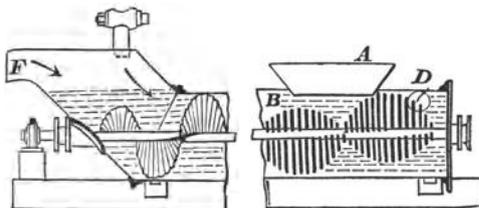
Die Theebüchsen der KÖNIGL. PORCELLAN-MANUFACTUR in Berlin, bei  
welchen ein eingeschliffener vertieft liegender Deckel durch einen quer  
darüber gesteckten Stab und eine Schraube gehalten wird, werden nach  
einer gefälligen Mittheilung neuerdings als Kugelmöhlen benutzt, um  
Glasuren und Farben zu mahlen (nass und auch trocken). Es werden zu  
dem Reib-Gut Porcellänkugeln hinzugegeben (für Malergold Glaskugeln), dann  
werden die Büchsen unter Einlegen eines Gummiringes unter den Deckel  
dicht geschlossen, und zu zehn hintereinander in eine entsprechende Latten-  
trommel gelegt, die in Umdrehung versetzt wird. Die Theebüchsen werden  
bis zu 30 l Inhalt gefertigt.

KRAMER und von ROTHE in Osnabrück (D. P. 28652) haben eine Maschine  
zum Schlämmen und Reinigen von Thon angeben. Die Zer-

kleinerung des Thones und die Ausscheidung der Steine wird continuirlich bewirkt, indem der Thon durch Trichter *A* in den mit Wasser ganz gefüllten Cylinder *B* fällt und

Fig. 49.

hier durch die Rührarme dem Wasserstrom entgegen nach *F* geführt wird. Nach *F* gelangen jedoch nur die Steine und Verunreinigungen, die durch Schaufeln ausgeworfen werden, während der Thon sich in dem Wasser aufschlämmt und bei *D* mit diesem abfließt.



## II. Porcellan, Steingut, Steinzeug, Fayence, Töpfergeschirr.

a) **Massen.** Zur Geschichte des Porcellans theilt KNOLL (Thonind. Ztg. 1884, 373) einen Bericht von NIENHOFF (1655) über seinen Besuch in Uncienjen, China, mit.

Nach EWERBECK (D. Bauztg., Thonind. Ztg. 1884, 2) hat man in Rären die Fabrikation des Rärener Steinzeugs wieder aufgenommen, indem man einen früher benutzten Ofen ausgegraben und mit guten Resultaten wieder in Betrieb gesetzt hat. Die Hauptfarbe, ein schönes Goldbraun, entsteht durch das Brennen von selbst; die sonst verwendeten Farben sind blau, braun und violet. Die Glasur ist eine Salzglasur.

Das Steinzeug Altenrath's ist nach W. SCHUMACHER (Thonind. Ztg. 1884, 13) erst in neuester Zeit wieder bekannt geworden. Es ist verwandt mit dem Siegburger Steinzeug, da 1633 oder 1634 fast alle Töpfer aus Siegburg auswanderten und in Altenrath das Handwerk fortsetzten.

Die Porcellanknöpfe (Sprechs. 1884, 368) werden nicht glasirt, sondern aus einer Masse hergestellt, die im Feuer selbst eine glasige, glasirt erscheinende Oberfläche gewinnt. Die französischen sogen. Strassknöpfe sollen allein aus mit Salzsäure gereinigtem Feldspat hergestellt werden. Die Achatknöpfe bestehen aus Feldspat und Knochenasche; der Mischung wird zum Formen etwas Klebmittel zugesetzt, und zwar Milch, Oel, Mehlkleister, Teer oder eine Lösung von Casein in Borax.

Man wird bei Herstellen der Massen mit reinem gemahlenem Feldspat beginnen und, wenn das Product sich im Feuer deformiren sollte, Zusätze von Flint und Kaolin machen. Indessen kann man auch zu künstlichen Massen greifen und Achatknöpfe herstellen aus einer Fritte von 33 Thn. Quarzsand, 65 Thn. Knochenerde, 2 Thn. Potasche. Die Fritte wird fein gemahlen und mit etwas Kaolin versetzt. — Für glasglänzende und sehr transparente Waare werden Fritten empfohlen aus 1 Thl. Kaolin, 6 Thn. Feldspat oder 8 Thn. Feldspat und 0·25 Thn. Knochenasche oder 9 Thn. Feldspat und 0·7 Thn. Knochenasche. — Auch nach Art des französischen Frittenporcellans lassen sich Knopfmassen herstellen.

Das Brennen der durch die Pressmaschinen auf Papierbogen gereihten und getrockneten Knöpfe geschieht zwar in Muffeln, doch bei dem fortwährenden Oeffnen derselben in sauerstoffreicher Atmosphäre. Ein stehender Flammofen mit ringförmiger centraler Feuerung enthält 6—7 Abteilungen, in welchen bis zu 60 Muffeln von gutem feuerfestem Thon übereinander stehen. In jeder Muffel liegt eine genau eben geschliffene Bodenplatte; dieselbe wird, sobald sie rotglühend ist, herausgenommen und, nachdem der Papierbogen aufgelegt und das Papier verbrannt ist, wieder eingesetzt. Die Knöpfe sind in 10—15 Minuten fertig (bei Hellrotglut). Die Platte wird herausgezogen und auf ein eisernes, zum Kippen eingerichtetes Gestell gelegt. Von der schräg geneigten Platte kehrt man die Knöpfe ab, stellt die Platte wieder gerade und legt eine zweite Beschickung auf. In einem Ofen mit 60 Muffeln sollen in der Stunde 1 800 000 Knöpfe gebrannt werden können.

Hornimitation sind nach Sprechs. 1884, 521, dunkle, und Beinimitation helle Massen, die wie Steingut im ersten Feuer gargebrannt und dann im zweiten Feuer glasirt werden. Die Aderung der Elfenbeinmasse wird durch Zusammenlegen verschieden gefärbter Massen hergestellt, indem man eine nahezu weisse und eine durch Ocker schwach gelb gefärbte Masse abwechselnd in einen dickwandigen Napf aus Gyps giesst, die erhärtete, aber noch feuchte Masse herausnimmt, mit dem Schneidedraht teilt und in Formen presst oder mit dem Eisen abdreht. Die Elfenbeinmasse soll aus 20 Tln. böhmischem Kaolin, 23 Tln. desgl. gebranntem, 22 Tln. Quarz und 55 Tln. Knochenasche bestehen. Die Glasur ist eine Boraxfritte.

Für Gefässe mit frei aufgelegten Blumen etc. verwendet man gelbliches Elfenbeinporcellan, welches durch Zusatz von 0·2 Proc. Rutil (Titansäure) gelb gefärbt ist. Das Feuer muss oxydirend sein. Der Glasur mengt man 0·4 Proc. Rutil bei. Auch mit passenden Mengen Manganoxyd erzielt man eine Färbung der Porzellanmasse, welche ins Bräunliche zieht und einen warmen, angenehmen Fleischton giebt. Die mit Nickeloxyd versetzten Massen werden noch etwas bräunlicher. — Diese Verfahren sollen sicherer zum Ziele führen, als die blosse Gegenwart von Eisenoxyd und oxydirende Ofenatmosphäre beim Glattbrand, welche auch empfohlen werden. — Die aufgelegten Blumen etc. werden im Gegensatz zu den Gefässen aus weisser, hochtransparenter Masse gefertigt. (Sprechs. 1884, 213, 252.)

W. SCHUMACHER, Schwefelkiesbildung in Steingutmassen, Thonind. Ztg. 1884, 134, erzeugt oft Flecke in hellem Steingut. Es fanden sich in dem Bottich für Feuerstein viele Schwefelkieskryställchen, die wahrscheinlich aus zufällig in den Bottich gelangten Eisenteilen und in dem Feuerstein beim Rösten entstandenem Schwefelcalcium gebildet waren.

W. SCHUMACHER, Thonind. Ztg. 1884, 154, bespricht das Weissbrennen der Thonwaaren. Wenn man Eisenoxyd in nicht zu grossem Mengenverhältnis in Bi- und Trisilicate von Alkali, Alkali-Bleioxyd, mit geringerem Verhältnis des Letzteren, oder Alkali-Kalk einschmilzt, so erhält

man, besonders bei Gegenwart von Thonerde, schwach grüne Gläser. Man nimmt an, dass sich in diesen Fällen das Oxyd in Oxydul verwandele, ohne dass eine von aussen kommende reducirende Einwirkung notwendig ist. Entsprechende Versuche ergaben, dass der Cornishstone (ein Gemenge von Feldspat und Quarz), also ein Thonerde-Alkali-Silicat, ein Mittel ist, welches das Eisenoxyd der Thone, d. h. des fetten Thones und des Kaolins aufnimmt, um dasselbe in die grünliche Alkaliverbindung umzuwandeln; es muss der Feldspat jedoch zum Schmelzen kommen. — Durch Kobalt kann man diese Massen so nüanciren, dass sie schwach blau werden, wie gewünscht. — Alkalireicher Steinzeugthon aus Nassau, welcher körnigen Feldspat enthält und dessen Thonsubstanz auch noch mit Alkaliverbindungen vereinigt ist, giebt im reducirenden Feuer bei einer Temperatur, bei der der Feldspat noch nicht schmilzt, einen ziemlich festen, aber noch porösen rein weissen Scherben. — Wird er aber, wie bei Steingutherstellung, mit Kaolin versetzt, so giebt er einen rötlichen Scherben. Die Masse für Feldspatsteingut (mit rötlich brennendem Kaolin versetzter Steinzeugthon) bekommt daher zur Entfärbung einen Zusatz von Feldspat (Cornishstone) und wenn sie nicht rein genug ist, um mit diesen allein eine genügende Waarenfarbe zu geben, noch einen Zusatz von 3—5 Proc. Kalk. Man brennt bei einer bis zum Erweichen des Feldspats gesteigerten Temperatur und erhält dann in der Regel weisse Farbe. Eine Ueberschreitung dieser Temperatur ist schädlich. — Kalk-Steingut erhält Massen mit 10—20 Proc. Kalk oder Kreide. Der Kalk wirkt in erster Linie regelnd auf die chemische Beziehung des Scherbens zur Glasur und in zweiter Linie entfärbend. Die Massen brennen sich weiss, werden aber bei Ueberschreitung der Garbrandtemperatur gelblich oder graugelblich. Verf. hält den Ersatz der Kreide durch einen rein weiss brennenden Kalk für angezeigt, ebenso sollte man möglichst reinen Thon verwenden. Man kann dann den Kalkgehalt erniedrigen (6—8 Proc.) und die Garbrandtemperatur und Härte steigern. — Es sind somit hier einerseits die alkalireichen Thonerdesilicate (Feldspat, Cornishstone), andererseits der Kalk die weissmachenden Zusätze.

Nach W. SCHUMACHER ist die Rotfärbung des Scherbens von Steingut, welche beim Brennen mit stark rauchiger, schwefelhaltiger Flamme eintritt, auf Eisen zurückzuführen; sie tritt jedoch nur auf, wenn die zum Brennen verwendeten Kohlen viel Schwefel enthalten (Thonind. Ztg. 1884, 234). Nach SEGER kann die Rötung durch häufigen Wechsel von reducirender und oxydirender Atmosphäre bei mässiger Temperatur zum Verschwinden gebracht werden.

b) **Glasur und Verzierung.** Die KÖNIGLICHE PORCELLAN-MANUFACTUR in Berlin hat nach freundlichen Privatmitteilungen auch im abgelaufenen Jahre eine Anzahl neuer Decorirungen von Porcellan zur Anwendung gebracht, und insbesondere die früher\*) angeführten Decorirungen von SEGER-

\*) Techn.-chem. Jahrb. 5, S. 132, 6, S. 137.

Porcellan weiter ausgebildet. Durch eine geeignete Feuerführung beim Brande ist es gelungen, die schon früher erwähnte gelbe Uranglasur neben eingelegerter chinesisches Rotglasur zu erhalten. Die Schwierigkeit liegt darin, dass die Uranglasur bei oxydirender Flamme, das chinesisches Rot aber bei reducirender Flamme gebrannt werden muss. Ebenso ist es möglich gewesen, das Pink (durch chromsaures Zinnoxid) neben chinesisches Rot anzuwenden, obwol die Pinkglasur bei reducirendem Feuer weiss wird.

Zur Nüancirung des chinesisches Rots hat man Streifen von verschiedenem Kupfergehalt ( $\frac{1}{10}$  Proc. und 1 Proc. Kupfer) nebeneinander gelegt.

Ferner wurde das chinesisches Rot mit einer Eisenglasur combinirt, indem ausgesparte Streifen mit Eisenglasur gefüllt wurden. Die Streifen erscheinen nach dem Brande gelblich. Das Rot wird an den Rändern gewöhnlich blau und vermischt sich mit dem Eisen. Zuweilen verläuft die Kupferoxydulglasur über die Eisenglasur, und es entstehen blaue Stellen. Das Eisen scheint überhaupt das noch nicht aufgeklärte Blauwerden der Kupferoxydulglasur zu begünstigen. (Früher setzte man der Kupferoxydulglasur Eisen hinzu, jetzt ist aber darin bis auf Verunreinigungen kein Eisen enthalten.)

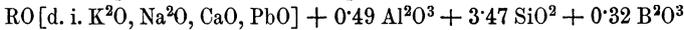
Die Verzierung von Porcellan *pâte sur pâte*, welche bekanntlich in dünnen, zarten, weissen und halbdurchsichtigen Reliefs auf dunklem Grunde besteht, wurde bisher auf gefärbter (speciell blauer) Masse ausgeführt. Nach einem neuen Verfahren der Königl. Manufactur werden die Verzierungen auf blauer Glasur angebracht, wodurch der Grund eine gesättigtere und gleichmässige Farbe erhält. Man verfährt folgendermaassen. Das Stück wird verglüht, glasirt und nochmals verglüht. Dann wird mit Paste darauf gemalt. Die Decoration muss als dünner Brei mit dem Pinsel aufgetragen werden, sonst löst sie sich ab und reisst. Dies macht allerdings das Decoriren sehr umständlich und das Fabrikat teuer. Die decorirten Stücke werden gut gebrannt, dann wird das Ganze überglasirt und nochmals gut gebrannt.

Da glänzende Flächen bei Architekturen oft stören, so liefert die Manufactur für diese Zwecke Teller, Platten etc. mit matten Glasuren. Dieselben werden erhalten, indem die Oberfläche der in gewöhnlicher Weise hergestellten Gegenstände mit Flusssäure weggeätzt wird.

Nach Sprechs. 1884, 521, 546; stellt LAUTH in Sèvres jetzt auch das chinesisches Rot auf einem leichter schmelzbaren Porcellan her. Derselbe liefert auch Porcellan mit Steingutglasuren, welches sehr schön sein soll.

Ueber die Steingutglasuren hat H. SEGER eine eingehende Arbeit veröffentlicht, Thonind. Ztg. 1884, 52 ff. Als Ausgangspunkt für die Untersuchungen diente die Masse und Glasur von Choisy-le-roy. Die Zusammensetzung der Masse ergab sich zu 53·61 Proc. Thonsubstanz, 9·73 Proc. Feldspat, 36·66 Proc. Quarzpulver. Als Ersatz dafür stellte S. eine ähnliche, genügend weisse und bildsame Masse aus deutschen Rohstoffen her, nämlich

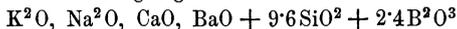
20·8 Proc. Ebernhahner Thon, 55 Proc. Sennewitzer Kaolin, 14·5 Proc. Quarz, 9·7 Proc. Feldspat. Die Glasur entsprach der stöchiometrischen Formel



und liess sich herstellen aus 12·10 Proc. Feldspat, 38·85 Sennewitzer Kaolin, 16·99 Quarz, 7·87 Marmor, 21·49 Mennige, 8·16 Borax. Diese Glasur war auf obigem Scherben haltbar, erforderte aber Goldschmelzhitze. — Verf. prüfte nun eine grosse Zahl von Massen für Glasur und Scherben und giebt dann folgende Regeln: Wird eine Glasur auf einem gegebenen Scherben haarrissig, so lassen sich folgende Mittel anwenden, um dieses zu beseitigen: A) Durch Abänderung des Scherbens unter Beibehaltung der Zusammensetzung der Glasur: 1. durch stärkeres Brennen desselben; 2. durch feinere Mahlung des Quarzes; 3. durch Verminderung des Thonsubstanzgehaltes und gleichzeitige Erhöhung des Quarzgehaltes; 4. unter Beibehaltung der Thonsubstanzmenge durch Erhöhung der plastischen Thonsubstanz auf Kosten der Kaolinsubstanz; 5. durch Verminderung des Feldspatgehaltes auf Kosten des Quarzes oder Thonsubstanzgehaltes. — Tritt Absprengen der Glasur ein, so sind die entgegengesetzten Abänderungen zu machen. — B) Unter Beibehaltung des Scherbens durch Abänderung der Zusammensetzung der Glasur: 1. durch Erhöhung des Schmelzpunktes der Glasur durch Sand-, Feldspat- oder Thonzusatz; 2. unter Beibehaltung des Säureverhältnisses durch Erhöhung des Borsäuregehaltes auf Kosten des Kieselsäuregehaltes; 3. durch Ersatz der Flussmittel mit hohem Aequivalentgewicht durch solche mit geringerem. — Tritt ein Absprengen der Glasur ein, so sind die entgegengesetzten Abänderungen zu machen. — Neigt eine Glasur zum Erblinden, so ist darin abzuändern: 1. die Glasur ist durch Erhöhung der Flussmittel oder des Borsäuregehaltes leichtflüssiger zu machen; 2. es ist Thonerde in die Glasur einzuführen bzw. der Thonerdegehalt zu erhöhen.

Es ist unter Berücksichtigung dieser Beziehungen nicht schwierig, für jede Glasur einen passenden Scherben zu suchen und umgekehrt. Ebenso kann man einen Thon durch einen anderen ersetzen, wenn man in diesem durch Analyse den Gehalt an Thonsubstanz, unverwittertem Feldspath und Quarz bestimmt hat. Eine Schwierigkeit entsteht hier freilich dadurch, dass der Quarz im Thon von verschiedener Feinheit ist. Hier müssen dann practische Versuche der Rechnung zu Hilfe kommen.

Eine farblose Steingutglasur von der Zusammensetzung:



wurde erhalten aus 101 Kalisalpeter, 50 Marmor, 98·5 kohlensaurem Baryt, 191 krystallisirtem Borax, 24·8 krystall. Borsäure, 2·88 Quarzsand. Sie gab gute Resultate auf einem Scherben aus 21 Thon von Grossalmerode, 23 Kaolin von Sennewitz, 51 Quarz, 5 Feldspat.

Für sich rotbrennende Scherben wurden etwa 15 Proc. Eisenhaltige Thone von Moschheim oder Helmstädt an Stelle der weissbrennenden Thone verwendet, während für gelbe Masse ein Gemisch von 45 Thn.

magerem Glashafenthon aus Grossalmerode und 45 Tln. Formsand von Steinberg benutzt wurde. Diese Massen passten für die eben angeführte farblose Glasur.

Zur Herstellung farbiger Glasuren wurden zunächst Glasurfritten bereitet aus 50·5 Kalisalpeter, 25 Marmor, 49·2 kohlensaurem Baryt, 95·5 krystall. Borax, 86·8 krystall. Borsäure, 288 Sand und Metalloxyden, nämlich  $80\text{Fe}^2\text{O}^3$  oder  $76·4\text{Mn}^3\text{O}^4$ , oder  $74·8\text{NiO}$ , oder  $80·4\text{Co}^3\text{O}^4$ , oder  $80·4\text{Cr}^2\text{O}^3$ , oder  $148·3\text{U}^3\text{O}^4$ , oder  $79·4\text{CuO}$ . Diese Glasurfritten werden mit 1, 3, 5, 10 (bis 30) Tln. farbloser Glasur versetzt. Für goldhaltige Glasur wurde auf 1000 Tle. farblose Steingutglasur 1 Tl. Gold in Form von Cassius'schem Purpur eingeführt, für platinhaltige 1 Proc. Platin als Platinsalmiak, für iridiumhaltige 1 Proc. Iridiumsesequioxyd. — Bei diesen bleifreien Glasuren giebt Manganoxyd violettbraune, das Nickeloxyd graubraune, das Kupferoxyd hellblaue Farben, während die gewöhnlichen bleihaltigen Steingutglasuren unter gleichen Verhältnissen rotbraun, gelbbraun und grün liefern. Besonders schöne himmelblaue und türkisblaue Glasuren liefert das Kupferoxyd bei starker Verdünnung. — Setzt man zu der farblosen Glasur 10 bis 15 Proc. Zinnoxid, so erhält man weisse, opake Emailen, welche völlig den für die Fabrikation von gemeiner Fayence gebräuchlichen Bleizinnemailen gleichen.

Engoben, das sind dünne Ueberzüge des Scherbens, welche eine Zwischenlage zwischen Scherben und Glasur bilden sollen, können entweder auf den rohen, lederhart angetrockneten, oder auf den verglühten Scherben aufgetragen werden; in letzterem Falle muss die Engobe in einem besondern Brand befestigt werden.

Letzteres Verfahren empfiehlt sich besonders, wenn es sich um weisse Engobe aus farbigem Scherben handelt. Als Engobe für verglühten Scherben dient ein Gemisch aus 15 farblose Glasur, 29·75 Thonsubstanz und 55·25 Quarz. Diese Engobe kann mit käuflichen Unterglasurfarben gefärbt werden. Die dünne Angusschicht ist ohne Einfluss auf das Verhalten der Glasur zu dem Scherben. Diese Masse kann ebensogut zur Schlickermalerei dienen. Man kann sie auch färben, doch ist hierbei (einer gef. Privatmitteilung zufolge) zu beachten, dass die Oxyde in dem Schlicker nicht aufgelöst werden, sondern mechanisch durch ihre Körperfarbe wirken. So erhält man mit Eisenoxyd ein Ziegelrot, das wertvoll ist, da eine gleiche Farbe sich mit Glasuren nicht herstellen lässt.

Ein Gemisch von 35 farblose Glasur und 65 Steingutmasse gab in Silberschmelzhitze einen Ueberzug wie eine Zinnemail und bei mehr oder weniger dickem Auftrag ähnliche Wirkungen, wie die Malerei *pâte sur pâte* auf Porzellan. Analog verhalten sich gefärbte Glasuren.

Zur Decoration auf ungebranntem Scherben darf dieser nicht zu trocken sein. Man malt mit Steingutschlicker, der ev. durch Unterglasurfarben gefärbt ist, mit Malbüchse oder Pinsel, bringt in den Rohbrand, überzieht mit Glasur durch Eintauchen und brennt glatt.

Bei Radirungen im lufttrockenen Scherben (Decoration des DOULTON-Steinzeuges) werden von Hand oder durch Formen Vertiefungen von 0·5 mm auf dem Scherben hergestellt und entweder Unterglasurfarbe in die Vertiefungen eingelassen, deren Ueberschuss nach dem Trocknen abgerieben wird; oder es werden die Stücke nach dem Rohbrande mit farbiger Glasur überzogen, die an den vertieften Stellen durch ihre grössere Dicke wirkt.

Als Verzierung dient ferner die Malerei auf gebranntem Scherben mit opaken weissen oder farbigen Thonpasten (Schlickermalerei). Diese Schlickerüberzüge werden festgebrannt und dann glasirt.

Die Malerei mit durchscheinenden farbigen Pasten (entsprechend den Arbeiten pâte sur pâte coloré auf Porcellan und Decoration der Fayencen von Fünfkirchen) wird wie die vorige ausgeführt; man setzt jedoch dem Schlicker mehr Glasur hinzu und färbt nicht mit opaken Unterglasurfarben, sondern mit gelösten Metalloxyden (durch Anwendung farbiger Glasuren).

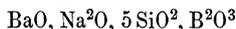
Malerei mit weisser durchscheinender Paste auf farbigem Scherben (entsprechend den Arbeiten pâte sur pâte von Sèvres). Der Scherben wird durch Zusatz von Metalloxyden zur Masse, durch Anwendung von sich farbigbrennendem Thon oder durch ein Imprägniren des verglüten Scherbens mit salpetersauren oder essigsauren Metallsalzen und Ausglühen gefärbt. Zum Malen dient ein Gemisch von weisser Steingutmasse und Glasur. Das Arbeitsstück wird nach dem Pastenauftrag ausgeglüht, dann durch farblose Glasur gezogen.

Malerei mit farbigen Glasuren mit Conturirung durch reliefartig aufliegende Pasten (Fayencen von ТН. ДѢСК). Die Färbung wird mittelst durchsichtiger Glasuren gegeben, die Conturen werden aufgemalt oder beim Formen hergestellt (wie bei den MIKON'schen Fliesen.)

Für das Auftragen der Pasten als dünne Rippen wird ein Instrument beschrieben, welches einer Pipette gleicht, durch welche ein unten mit der Spitze hervorragender und als Ventil wirkender Draht reicht.

Die Decoration des Steingutes mit durchsichtigen oder durch Zinnoxid getrühten Reliefglasuren (Fayencen von GREN und LONGWY) wird ausgeführt, indem durch Druck oder Malerei dunkelfarbige Umränderungen hergestellt werden und dazwischen farbige Glasur in dicken Tropfen eingesetzt wird. Schliesslich wird die Radirung in der Engobe (Sgraffito) beschrieben.

Steingutglasuren aus Schwerspat gelingen nach H. SEGER, Thonind. Ztg. 1884, 241, 252, wenn man beim Einschmelzen dem Glassatz Holzkohle hinzusetzt. Die Schwefelsäure wird dann bis auf Spuren entfernt und eine klare, wasserhelle, ziemlich leichtflüssige Glasur erhalten. Der Satz wurde nach dem Verhältnisse :

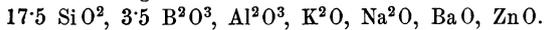


zusammengestellt, wobei auf ca. 124 Tle. Schwerspat 15 Tle. Holzkohle genommen wurden. Das Einschmelzen dieser Glasursätze muss in besonders

construirten Oefen geschehen, um eine vorzeitige Verbrennung der Holzkohle zu verhüten. Die chemisch-technische Versuchsanstalt bei der Königlichen Porcellan-Manufactur ist bereit, deutschen Fabriken, welche die Barytglasuren bei sich einführen wollen, dazu nähere Anleitung zu geben.

Einfluss der Schwefelsäure auf Steingutglasuren, H. SEGER, Thonind. Ztg. 1884, 143 \*). Wenn die Bestandteile der Glasuren, wie gewöhnlich, Schwefelsäure enthalten oder auch Gyps und Schwerspat der Glasur hinzugesetzt sind, so enthalten die daraus erschmolzenen klaren Glasuren Sulfate aufgelöst, welche beim Aufschmelzen auf den Scherben sich theilweis abscheiden und die Glasuren „aufkochen“ oder „eierschalig“ werden lassen. Man muss daher die Glasur im reducirenden Feuer einschmelzen, um die Schwefelsäure auszutreiben. Im Ofen herrscht gewöhnlich schon eine reducirende Atmosphäre, während man diese in der Muffel dadurch erzeugen muss, dass man mehrmals kieniges Holz einschiebt, sobald die Temperatur so hoch ist, dass die Glasur sich eben schliesst. Dies darf indess erst dann geschehen, wenn die Glasur die Farbe völlig deckt und dadurch vor reducirenden Einflüssen schützt, anderenfalls würden gegen Reduction empfindliche Farben, wie Pink, Antimongelb etc., schwinden.

HEINECKE hat seine Arbeit über Steingutglasuren, welche sich für Veltener Thon eignen,\*\*) fortgesetzt. (Thonind. Ztg. 1884, 22.) Er erhielt eine gute durchsichtige Glasur aus 55·4 Tln. Feldspat, 7·9 Tln. calcinirter Soda, 4·8 Tln. Salpeter, 19·7 Tln. kohlen saurem Baryt, 8·1 Tln. Zinkoxyd, 68·4 feinem Quarzsand und 37·7 Tln. krystallisirter Borsäure. Die Glasur hat die Zusammensetzung:



Deckende Glasuren erhält man durch Einführen von Zinnsäure an Stelle eines Theiles der Kieselsäure, z. B. 16 SiO<sub>2</sub>, 1·5 SnO<sub>2</sub>, 3·5 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etc. Die Glasur ist vollständig weiss und undurchsichtig (opak). Ersetzt man in beiden Glasuren die Flussradicale (R<sup>2</sup>O) theilweise durch gleiche Moleküle färbender Radicale, so erhält man farbige durchsichtige bezw. opake Glasuren. Bei durchsichtigen Glasuren genügen 5 Proc. färbenden Radicals, um eine lebhafte Färbung hervorzurufen. Beim Färben mit Chromoxyd rechnet man entsprechende Moleküle Thonerde dafür ab. Bei opaken zinnhaltigen Glasuren ist etwas mehr Farbradical erforderlich. Verf. kommt zu folgenden Schlüssen: 1. Thonerdehaltige Gläser, die aus mehreren Flussradicalen zusammengesetzt sind, sind durchsichtiger als mit weniger Flussradicalen zusammengesetzte derselben Constitution. 2. Glasuren aus schwerer glasbildenden Componenten müssen an Kieselsäure reicher zusammengesetzt sein, als Gläser aus leichter glasbildenden Componenten, damit sie durch Einwirkung des Scherbens bei höherer Temperatur oder durch Einwirkung der Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt werden können. 3. Saure und thonerdehaltige

\*) Techn.-chem. Jahrb. 5, S. 131.

\*\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 142.

Glasuren werden schwerer durch die Basen des Scherbens nach Eintreten der Schmelztemperatur zersetzt (entglast), als weniger saure und thonerdehaltige Glasuren. 4. Ein gewisser Gehalt an Borsäure verhindert ebenfalls die Zersetzung (das Entglasen) der Glasur durch die Basen des Scherbens. 5. Kalkhaltige Glasuren halten nicht auf einem stark kalkhaltigen Scherben (wie die Veltener).

Das Glasurabspringen beim Steingut wird von W. SCHUMACHER in Thonind. Ztg. 1884, 31 besprochen. Der Fehler besteht darin, dass von dem Rande der Teller u. dgl. die Glasur abspringt oder auch an stark gekrümmten Flächen sich abschält. Die Ursache liegt nach SEGER \*) teilweise darin, dass die Masse des Scherbens zuviel Kieselsäure enthält oder dass diese zu fein gemahlen ist. Nach dem Verf. kommt aber auch wesentlich die Scherbenspannung in Folge von Differenzen der Gefügedichtigkeit der gebrannten Waare in Betracht. Die Spannung ist abhängig von Neben Umständen, z. B. zu grossem oder zu geringem Wassergehalt der Masse, zu porösen Gypsformen, trockener bzw. stark saugender Form, starkem Druck beim Ein- oder Ueberformen, ungenügendem Abnehmen der Ränder, sowie Zusammentreffen dieser Verhältnisse. So wurde z. B. in einer Fabrik, die zeitweise sehr stark an Ränderabspringen zu leiden hatte, beim Auftreten des Fehlers der Rand der Teller u. s. w. stark abgenommen, und dies hatte immer guten Erfolg.

Die ILMENAUER PORCELLANFABRIK hat ein Verfahren zur Herstellung erzartiger Ueberzüge für Porcellan angegeben. (D. P. 29666.) Der mit Gummischlicker überstrichene Gegenstand wird mit zerkleinerten Porcellanscherben oder -Brocken und dann mit einem Pulver überstreut, welches aus Kobalt oder einer anderen passenden Metallverbindung, trockener Glasur und Porcellansand zubereitet ist. Der Gegenstand wird im Glattofen gebrannt und nach dem Bestreichen mit Glanzgold, -Silber oder einer passenden Porcellanfarbe nochmals in der Muffel geglüht.

Dieselbe Fabrik bringt matt und glänzend erscheinende Reliefvergoldung auf Porcellan folgendermaassen hervor. (D. P. 29566.) Der mit Glasur überzogene Gegenstand wird zuerst mit Schellackfirniss bestrichen. Man trägt dann einen Brei aus Gummi und Porcellanmasse auf. Die so vorbereiteten Stellen werden mit zerkleinerten glasierten Porcellanscherben bestreut; diese haften nur an dem Gummischlicker. Der Gegenstand wird im Starkfeuer (Glattfeuer) gebrannt und hierauf mit Glanzgold (Glanzsilber oder Porcellanfarben) überzogen. Diese Farben werden in der Muffel eingeschmolzen.

Einen Ueberzug von Bleiglanz auf Porcellan etc. stellt EMERSON-REYNOLDS her, indem er eine Lösung von Natriumhydrat, Bleitartrat und Schwefelharnstoff auf 50° erwärmt und die zu überziehenden Gegenstände eintaucht. (Journ. Chem. Soc. 1884, 162.)

---

\*) Techn.-chem. Jahrb. 5, S. 130.

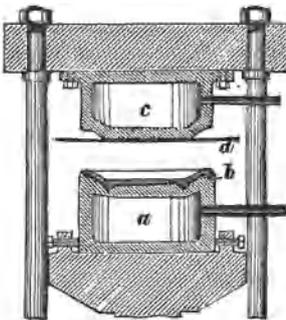
c) **Formgebung.** VILLEROY (Oesterr. P. vom 17. Februar 1884) verwendet an Stelle der Formen aus Gyps solche aus einer porösen, im Steingutbisquitofen gebrannten Thonmasse (erhalten aus 300—400 Tln. Thonerde, 300—400 Tln. Kieselerde, 400—500 Tln. kohlensaurem Kalk, 20—30 Tln. kohlensaurer Magnesia, 10—20 Tln. Eisenoxyd).

MÜLLER in Breslau (D. P. 23569) hat sich einen Mechanismus zum Bewegen von Drehscheiben patentiren lassen.

GEBRÜDER NETZSCH in Selb, Bayern, haben eine Einrichtung zum Drehen von Tellern, insbesondere zum centrischen Auflegen des Masseblattes auf die Drehscheibe angegeben. (D. P. 28651.)

Bei der Thonwaaren-Pressen von MAGOWAN in Trenton und ROYAL MOULTON BASSETT in Birmingham (D. P. 28527) werden die beiden Press-

Fig. 50.



formen *a c* durch Dampf erhitzt. In der einen Pressform ist eine Einlage *b* von dünnem Metallblech mit den äusseren Conturen des zu pressenden Gegenstandes enthalten, um den zu erzeugenden Gegenstand sowohl, als auch die Metalleinlage, mit welcher der gepresste Gegenstand aus der Pressform herausgenommen wird, zu erhitzen und den Gegenstand auf der Metalleinlage zu trocknen. Die Oberform *c* erhält beim Pressen einen Ueberzug *d* aus Kautschuk oder dergleichen.

SEIDEL in Dresden hat in D. P. 28033 ein sinnreiches Verfahren zur Herstellung sauberer Kanten an den glasirten Flächen von Kacheln und Fliesen angegeben. Die Glasur von Kacheln und Fliesen fällt stets an den Rändern ungleichförmig aus, weshalb die Ränder vor Benutzung abgesprengt und dann glatt geschliffen werden müssen. Um diese Operation zu erleichtern, werden vor dem Brennen und Glasiren in der Nähe der Ränder tiefe Einschnitte gemacht, welche der endgültigen Form der Kachel entsprechen. Diese Einschnitte werden durch Chamottmehl oder nicht schmelzenden Thonstaub ausgefüllt, so dass nach dem Auftragen der Glasur und Einbrennen die Kachelränder an den Einschnitten sich leicht abbrechen lassen und nur eines geringen Nachschleifens bedürfen.

### III. Ziegel.

a) **Masse, Arten und Ueberzüge.** Nach Thonind. Ztg. 1884, 334 kommt es zur Herstellung einer schönen roten Farbe von Terracotten darauf an dass das Feuer, welches nach dem Anfeuern reducirend ist, bereits oxydirend wird, ehe im Ofen eine zu hohe Temperatur herrscht. In diesem Falle bleibt das Eisenoxyd als solches bestehen, während im anderen Falle sich kiesel-saures Eisenoxydul bildet, welches nicht mehr in höherer Temperatur durch

Oxydation zersetzt wird und den Stein braun färbt. Die rote Farbe wird durch freies Eisenoxyd bewirkt.

Die Verwitterung der Verblendsteine und Terracotten kann durch eingesprengte Kalkstückchen verursacht werden. Zur Prüfung werden nach **OLSCHEWSKY**, Töpfer- u. Z. Ztg. 1884, 242, grössere Stücke im Dampfraum eines **PAPIN**'schen Topfes 24 Stunden mit gespanntem Dampf behandelt. Die Proben dürfen dann keine Ab- bzw. Auseinandersprengungen zeigen. Zu schwach gebrannte Ziegel, die durch Wasser noch zum Teil aufweichen, werden nach **TETMAJER** durch Bestimmung der Druckfestigkeit im trockenen und aufgeweichten Zustande erkannt. — In Bezug auf das Verhalten der Festigkeit zur Frostbeständigkeit ist zu berücksichtigen, dass die Wirkung des Frostes auf die Ziegel stattfindet, wenn diese mit Wasser gesättigt sind, und dass das Wasser selbst bei natürlichen Bausteinen nach **TETMAJER** (Mitt. d. Anst. zur Prüf. d. Baum. in Zürich, 48) einen auflockernden Einfluss bis zu  $\frac{1}{3}$  ausübt. T. nennt das Verhältnis der Druckfestigkeit im trockenen zu der im wassergesättigten Zustande den Beständigkeitscoefficienten und beurteilt danach die Frostbeständigkeit.

Nach **TETMAJER** haben stark kalkhaltige Steine (mit ca. 25 Proc. kohlen-saurem Kalk) im trockenen Zustande eine geringere Druckfestigkeit, als wenn sie vorher dem Einflusse von Wasser ausgesetzt sind, Thonind. Ztg. 1884, 383.

Die **WÄCHTERSACHER STEINGUTFABRIK** in Schlierbach bei Wächtersbach bringt Modellbausteine für Architekten, Bauhandwerker und Bauschüler in den Handel. Die aus Thon gebrannten Steine werden durch eine Kittmasse aus Thon und Gummiarabicumlösung zusammengefügt. Das Modell lässt sich durch Aufweichen des Kittes wieder auseinandernehmen oder durch Brennen dauernd haltbar machen. (D. P. 30450.)

b) **Pressen.** C. **SCHLICKEYSEN** in Berlin hat Neuerungen an der Messerwelle und dem Mundstück von Thonschneidern angebracht. D. P. 28862.

Um das Vordringen des Thons bis an das Rücklager zu verhindern, ist um Welle **B** (Fig. 50) eine Scheibe **C** mit ringförmigen Erhöhungen und Vertiefungen

befestigt, gegen welche eine auf der Messerwelle sitzende, correspondirende Scheibe **D** läuft. Um letztere ist ein Ring **E** gelegt, der bis an die Hinterwand reicht und bei Abnutzung stets wieder gegen die Wand geschoben wird.

Einzelne Messer **F** werden stumpfwinkelig gegen die Achse gestellt und werden so gefertigt, dass sie vorn oder hinten nicht an den Thonschneidermantel reichen, um ein besseres Durchmischen des Thons zu bewirken. Die vorderen Messer werden bis über das Ende der Achse verlängert, **G**, damit der Thonzuffluss nach der Mitte der Form weniger gehindert wird. Zu demselben Zwecke werden auch mittelst Secundärmesser **H**

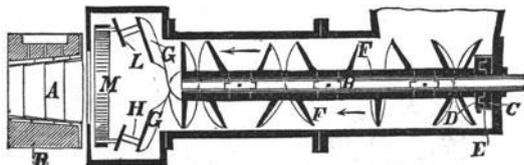
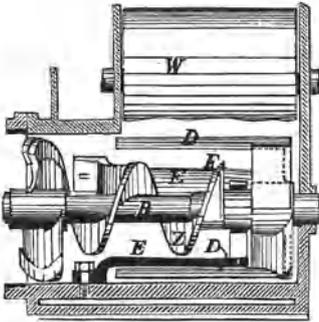


Fig. 51.

Freimesser *L* an den anderen Messern befestigt. In gleicher Weise angebrachte Schaber, die wie *M* auch Ringform haben können, dienen dazu, um das Ansetzen harter Brocken vor der Ziegelpressform zu verhindern.

Um eine feine Zerteilung und Mischung des Thons zu erzielen, rotiren mit der Messerwelle *B* die parallelen Messer *D* (Fig. 51), die den von den

Fig. 52.



Walzen *W* eingepressten Thonstreifen zerteilen. Innerhalb *D* liegen feste Abstreichmesser *E*, die den Thon von *D* abnehmen und an die Flügel *Z* abgeben. Die Bewässerungsform (Fig. 50) enthält ein besonderes aus aneinandergefügten Querstreifen gebildetes Schuppenrohr *A*, das leicht in die Umhüllung *R* eingesteckt werden kann. Das Schuppenrohr *A* wird auch mit einer Tuchhülle umgeben und dann erst in *R* gesteckt. Drittens kann das Innere von *R* mit einer erhärtenden plastischen Masse ausgefüllt werden, wobei man Wasserzuffuss-

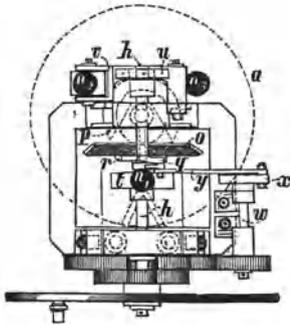
canäle vorsieht, um in den freien Raum die Form *A* einführen zu können.

SIMONS in Le Cateau befestigt die Messer von Thonschneidern nach D. P. 29249 so, dass die Messer lose auf die Achse geschoben und unten durch eine Mutter gegen den verdickten oberen Teil der Achse gedrückt werden. Die Naben der Messer greifen mit dreieckigen Zähnen in einander.

Der Abschneider von WINDISCH in Meissen (D. P. 28870) enthält einen durch ein gespanntes Band ohne Ende gebildeten Transporteur zwischen Rollbahn und Schneidewagen.

DIESENER in Dobrilugk i. L. (D. P. 29513) will Röhren herstellen, indem er einen Thonstrang presst und durch Längs- und Querschnitte in Röhrenpackete zerschneidet, welche bis nach dem Brennen als Ganzes behandelt und dann in einzelne Röhren zu zerteilen sind.

Fig. 53.



MARX in Aachen betreibt jetzt die durch das Patent 15799 geschützte Ziegelpresse\*) von einer rotirenden Achse aus. Die Presse hat einen rotirenden Formentisch *a* mit drei Formen. Von diesen wird die eine Form (über *n*<sub>3</sub>) gefüllt, der Inhalt der zweiten Form, welche sich unter einem Holm befindet, durch Einwirkung des dreifachen Hebdaumens *t* auf den am Formboden sitzenden Stempel *n*<sub>1</sub> gepresst und der Inhalt der dritten Form durch Hochheben des entsprechenden Stempels *n*<sub>2</sub> mittelst Hebels *v* und des dreifachen Hebdaumens *u* ausgestossen. Die Drehung des Tisches *a* erfolgt

\*) Techn.-chem. Jahrb. 4, S. 100.

durch zwei konische Räder  $op$ , von denen  $p$  durch ein Schaltwerk  $xyrq$  von der Achse  $w$  bzw.  $h$  angetrieben wird.  $rq$  und  $o$  drehen sich frei auf  $h$ .

GREGG in Philadelphia hat eine Ziegelmaschine mit rotirendem Tisch, zugleich mit Vorrichtung zum Aufbringen von Farbe oder Email auf die Ziegel angegeben (D. P. 29693).  
Fig. 54.

Der rotirende Formentisch  $B$  enthält acht Formen  $C$ ; er wird von dem teilweise verzahnten Rad  $D$  intermittirend gedreht und während des Stillstandes arretirt.

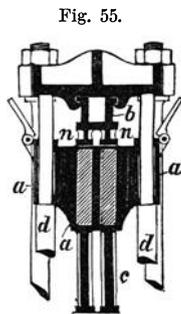
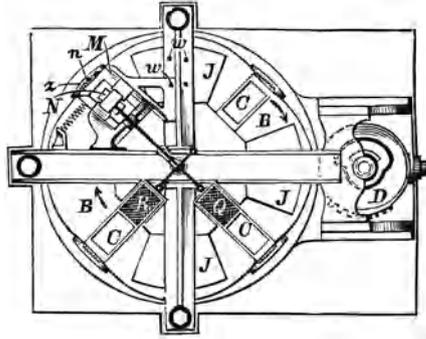
Die Formböden tragen unten Rollen, die beim Rotiren des Formentisches zwecks Pressung des Steines über drei Platten laufen, die mittelst Excenters angehoben werden und dann zwecks Ausstossung des Steines auf einer schiefen Ebene aufsteigen. Beim Pressen befinden sich die Formen unter den drei Pressplatten  $I$ , von denen die erste vier Löcher  $w$  enthält, um die Luft und überschüssigen Thon aus der Form entweichen zu lassen.

Die Füllung der Formen erfolgt durch Trichter  $M$ . Derselbe kann sich in einem Gehäuse etwas drehen und erhält eine rüttelnde Bewegung durch Anstossen der an  $B$  sitzenden Kämme  $z$  gegen den an  $M$  sitzenden Stift  $n$ . Im Trichter bewegt sich ein Stempel  $N$  auf und ab, um den Thon in die Form zu drücken.

Zwei Kästen  $RQ$  mit Siebböden enthalten Farben oder Email-Pulver; sie werden bei Stillstand des Tisches radial nach aussen bewegt. Es bestreut  $Q$  die Oberfläche des Ziegels, bevor derselbe die letzte Pressung erhält, während  $R$  in Wirkung tritt, nachdem der Stein ausgestossen und abgehoben ist, und den Formboden mit Farbe bestreut, auf welche die frische Füllung gelangt.

Orro ROSE in Budapest hat ein neues Verfahren der Trockenpressung von Thon, Cement, Kohle etc. ersonnen. (D. P. 28304.) Um die in dem zu pressenden pulverigen Material enthaltene Luft entweichen zu lassen, wird die Pressform  $a$  bei Beginn der Pressung nur an einer Seite geschlossen. Der Stempel  $b$  bleibt in einiger Entfernung von der Form  $a$  stehen, während der Stempel  $c$  in die Form eindringt; die Luft gelangt dann bei  $n$  ins Freie.

Die Form  $a$  ist auf den Säulen  $d$  verschiebbar, so dass, wenn die Reibung der Masse in der Form gleich dem Gewicht derselben geworden ist, die Form mit Stempel  $c$  in die Höhe geht, der Stempel  $b$  auch in die Form eindringt und die Pressung von beiden Seiten erfolgt.



Es empfiehlt sich für dieses Verfahren, die Steine so zu pressen, dass der Druck der Stempel *c* und *b* auf die kleinsten Seiten, bei Ziegeln auf die Läufer- oder Kopfseite ausgeübt wird.

AHLQUIST in Karlskrona, Schweden, und WALLACH in Lübeck, Neuerung an Ziegelstreichmaschinen. (D. P. 30019.)

JEAN DIENER in Frankfurt a. M. Backsteinformmaschine für Handbetrieb. (D. P. 30527.)

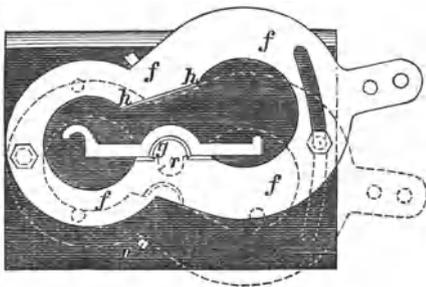
#### IV. Dachziegel, Falzziegel, Platten.

Nach BOCK haben STADLER und SCHMIDT einen neuen Strangfalzziegel hergestellt, der eine Abänderung des früher beschriebenen\*) ist. (Thonind. Ztg. 1884, 211.) Die Mittelrippe wird nicht mehr mit der Strangpresse hergestellt und dann oben teilweise weggeschnitten, sondern aus einem in der Mitte glatten Blatt nachträglich herausgedrückt. Es bildet sich so oben eine kürzere Rippe und unten eine Höhlung, welche die Falzrippen der unterliegenden Ziegel umfasst und bedeckt.

Einen ähnlichen Strangfalzziegel haben PASSAVANT-ISELIN construiert. (Thonind. Ztg. 1884, 261.) Der Ziegel hat oben eine Mittelrippe und an den Seiten Falze. Unten liegt unter der Mittelrippe eine Rinne und daneben sind zwei Rippen, die aber durch den Abscheider bis auf ein kleines oberes und unteres Stück abgetrennt sind. Von diesen Stücken dienen die oberen als Nasen, die unteren zur dichten Ueberdeckung. Der zur Herstellung dienende Apparat ist in dem erloschenen Patent No. 28040 beschrieben.

E. KRETZNER in Kunzendorf bei Sorau, N.-L., modificirt nach D. P. 30011 das Mundstück von Thonstrangpressen zur Herstellung von Parallel-

Fig. 56.



falzziegeln folgendermaassen. Vor dem Mundstück sitzt die Platte *f*, durch deren Drehung oder Verschiebung die Oeffnung des Mundstückes während des Austretens des Thonstranges abgeändert wird. Es wird, indem *f* in die punktirte Lage gebracht wird, durch die Fläche *h* die mittlere Hohlkehle *g* am Parallelfalzziegel niedergedrückt, der

Falzziegel nun oben geradflächig geformt und unten die Nase *r* gebildet.

Zum Blauglasiren von Dachziegeln werden die lufttrockenen Dachziegel in eine Brühe von Lehmwasser und fein gemahlenem Eisenoker eingetaucht oder mit derselben begossen. Die wieder getrockneten Ziegel werden in scharfem Feuer gebrannt. Der Oker giebt auch, wenn er in nicht bedeutender Menge dem Thon beigemischt ist, den aus letzteren geformten

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 145.

Ziegeln eine schöne dunkelrote Farbe. (D. Töpf. u. Zgl. Ztg., Chem. Ztg. 1884, 1077.)

VINCENT in Privas hat sich Neuerung an Falzziegelpressen mit rotirendem, die Formen tragendem Prisma unter D. P. 29514 patentiren lassen.

DAMAZE in St. Julien. (D. P. 29254.) Neuerung an Falzziegelpressen mit auf einem rotirenden Prisma angebrachten Unterformen.

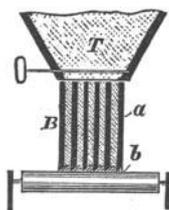
F. MEYER in Schwerigen hat eine Falzziegelpresse mit auf kreisförmiger Bahn laufendem Schlitten zum Tragen der Unterform construiert. (D. P. 27892.)

KOENIG in Paterswalde, Ostpreussen. Neuerung an Thonstrangpressen und Abschneidevorrichtungen, insbesondere zur Herstellung von Dachpfannen. (D. P. 29568.)

DIESENER in Dobrilugk i. L. (D. P. 28655) stellt dünne Thonplatten her, indem er mittelst der Strangpresse einen Thonstrang *B* formt, der aus einer Reihe verticaler dünner Stränge *a* besteht, die unten durch eine Grundplatte *b* vereinigt sind. Das Mundstück der Presse ist mit Messern versehen, die beim Austritt des Stranges in *b* Einschnitte machen, so dass der Zusammenhang von *a* mit *b* gerade noch erhalten bleibt. Der hervortretende Strang gelangt unter einen Trichter *T*, der mit einem absorptionsfähigen und möglichst feuerbeständigen Pulver gefüllt ist. Dieses Pulver wird in die zwischen *a* befindlichen freien Räume gefüllt. Der Strang wird dann in einzelne Pakete zerschnitten; diese werden mit der Füllmasse zusammen getrocknet und gebrannt. Nach dem Brennen werden die Platten *a* von *b* abgebrochen, was durch die Einschnitte in *b* erleichtert wird.

DEIDESHEIMER in Neustadt a. H., Bayr. Pfalz (D. P. 29904) stellt scharfkantige Thonplatten durch Mitpressen dünner Hilfsränder und Abhebeln derselben her.

Fig. 57.

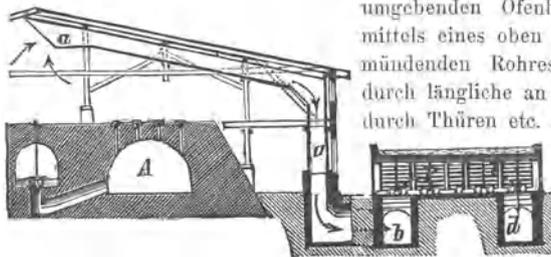


## V. Oefen.

a) **Trocknen, Einsetzen, Brennen.** Bei der Einrichtung zum Trocknen von Ziegeln, Thonwaaren, Cementmasse etc. von FRIEDR. HOFFMANN in Berlin

Fig. 58.

(D. P. 28673) wird die in dem den Ofen *A*



umgebenden Ofenhaus erwärmte Luft mittels eines oben in das Ofenhaus einmündenden Rohres *a* abgesaugt und durch längliche an beiden kurzen Seiten durch Thüren etc. dicht verschliessbare Trockenkammern *T* geführt. Durch die Trockenkammern gehen der Länge nach Geleise, auf

welchen die mit Ziegeln besetzten Gerüste eingefahren werden. Bei *d* wirkt

ein Schornstein, ein Exhaustor oder ein Dampfgebläse. Die Trockenkammern liegen in grösserer Zahl neben einander an den Quercanälen *b* und *d* und können einzeln abgesperrt werden.

Nach Ermittlungen des Deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln (Thonind. Ztg. 1884, 92) werden im Ringofen für 1 cbm Ofenraum bei Braunkohlenthon 52 kg, bei Bergthon 56 kg, bei Flussthon 58 und bei Mergelthon 61 kg Steinkohlen verbraucht; 1 cbm Ofenraum fasst 242 bis 360 Stück Ziegel. Die Grösse der Kammern scheint den Brennstoffgebrauch nicht zu beeinflussen.

W. SCH(UMACHER) bespricht die Gleichmässigkeit des Brandes in grösseren runden Oefen und empfiehlt neben den Randherden auch einen Centralherd anzulegen. (Thonind. Ztg. 1884, 72.)

Die Erscheinung, dass bei demselben Ofen Gegenstände, welche eingebaut bzw. eingekapselt sind, weniger geschlossen und gesintert aus dem Brande kommen, als im freien Feuer gebrannte, beruht nach Thonind. Ztg. 1884, 324 besonders darauf, dass bei directer Befueuerung in den Feuergasen verflüchtigte Alkalien sich befinden, welche die frei stehenden Gegenstände treffen, sonst aber von den Kapseln zurückgehalten werden. Bei Gasfueuerung finden sich keine Alkalien in den Feuergasen.

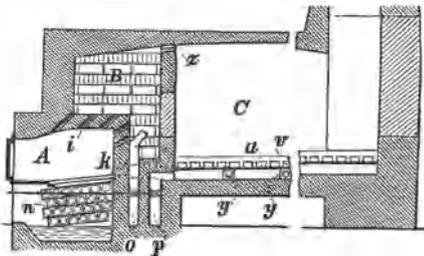
Die Gasdissociation beim Brennen der Thonwaaren, W. SCHUMACHER. (Thonind. Ztg. 1884, 360.)

Das Pyrometer von Boulier (Thonind. Ztg. 1884, 301) beruht auf dem schon früher benutzten Princip, die Temperatur eines Wasserstromes anzugeben, der in dem Beobachtungsraum schnell circulirt. Es wird für Porcellanöfen empfohlen und ist in Verbindung mit einem solchen abgebildet und näher beschrieben.

b) **Brennöfen.** In D. P. 29692 hat SCHMID in Zürich einen Brennmaterial-Beschickungs-Apparat für Ziegelöfen beschrieben.

Der Töpferofen von HAAS in Sufflenheim i. Els. (D. P. 27247) ist bestimmt, Geschirre mit Steinkohlen zu brennen, ohne dass dieselben eingekapselt zu werden brauchen.

Fig. 59.



Derselbe besteht aus der Feuerung *A*, der mit Steinen ausge-setzten Feuerkammer *B* und der Brennkammer *C*. Dem Roste der Feuerung wird durch die Röhren *n* Luft zugeführt. Die Feuergase ziehen durch die Oeffnungen *i* in die Feuerkammer *B* und durch die Canäle *k* in durch

Hohlsteine *v* abgedeckte Längszüge auf der Sohle der Kammer *C*. Diesen Längszügen parallel laufen die Canäle *a*, die durch Oeffnungen *y* mit ihnen verbunden sind. In *a* tritt durch Canal *p* Luft ein, welche durch *y* den Feuergasen zuströmt und beim Austritt zwischen den Hohlsteinen *v* sich

innig mit denselben mischt. Der durch  $i$  ziehende Teil der Feuergase wird in  $B$  innig mit durch  $o$  zuströmender Luft gemischt und gelangt durch Oeffnungen  $z$  in den Ofen. Es werden zwei derartige Oefen neben einander gelegt und durch einen Canal derartig mit einander verbunden, dass der frisch besetzte Ofen, durch Luft, welche sich im abgebrannten Ofen erhitzt hat, vorgewärmt wird.

F. HÜRTE in Hochdahl (D. P. 28016) vereinigt vier oder mehr Flammöfen zu einem continuirlich wirkenden System. Die vier Oefen  $A$  sind mit Rosten  $R$  versehen und durch Canäle  $B$ , welche hinter den Rosten bei  $v$  in den nächsten Ofen münden, mit einander vereinigt. Ausserdem ist jeder Ofen durch einen Canal  $c$  mit dem Schornstein  $D$  direct verbunden. Zwei die Canäle  $B_1$  und  $B_3$  verbindende Canäle  $G$  gestatten, die Oefen zu zwei und zwei in Betrieb zu setzen. Zu vieren erfolgt der Betrieb derartig, dass man in einem Ofen ein Rostfeuer unterhält und die Feuergase durch zwei weitere Oefen streichen lässt.

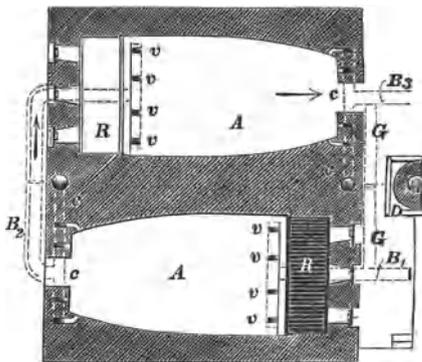
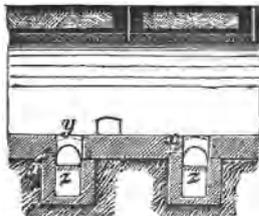


Fig. 60.

Der Flammofen von A. THIELE und Th. WEGMANN in Crefeld (D. P. 30306) wird von Rosten  $z$  aus beheizt. Jeder Rost  $z$  ist von einem mit Schlitzen durchbrochenen Gewölbe  $y$  überdeckt. Um dem Feuer auf dem Roste direct Luft zuzuführen, sind die Canäle  $x$  neben den Rost gelegt, welche unterhalb der Gewölbe  $y$  mit den Schlitzen derselben correspondirende Oeffnungen haben. Die Luft tritt von aussen in  $x$  ein, erwärmt sich im Mauerwerk, tritt zur Flamme und bewirkt so die Rauchverzehung, sowie eine oxydirende Flamme.

Fig. 61.



OSWALD KALTWASSER in Halle a. S. hat sich einen Ofen mit Regeneratoren zum Brennen von Verblendsteinen etc. und Neuerung an continuirlich wirkenden Regeneratoren patentiren lassen. (D. P. 28140.)

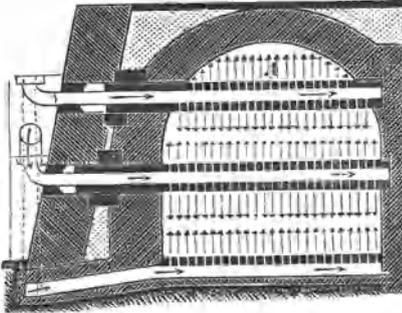
F. H. HETSCHOLD in Nippes bei Köln versieht einen continuirlich arbeitenden Brennofen mit Einrichtung, um den Weg der Feuergase in den Kammern umzukehren. (D. P. 28429.)

VON STEINÄCKER in Lauban. (D.P.28860.) Gasheizeinrichtung an Brennöfen.

Die THONWAARENFABRIK SCHWANDORF in Schwandorf hat bei der Beheizung von Gasringöfen mittelst Gaspfeifen eine im D. P. 30218 beschriebene Biedermann, Jahrb. VII.

Neuerung angewendet. Statt der nebeneinander gestellten verticalen Pfeifen werden hier mehrere horizontale Gaspfeifen *A* übereinander in dem Brenn-

Fig. 62.

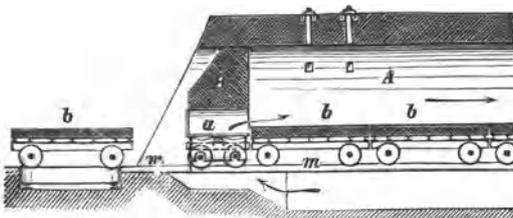


canal frei gelagert. Die Pfeifen haben nach oben und nach unten Oeffnungen, aus denen das Gas herausbrennt. Bei verticalen Pfeifen mit Einführung des Gases durch die Decke ist eine Einrichtung beschrieben, um die Pfeife von der durch die ungleiche Wärme bewirkten Bewegung der Decke unabhängig zu machen. Es werden runde eiserne Pfeifen mit feuerfester ev. basischer Ummantelung

benutzt, ferner mehrteilige Pfeifen, deren Teile einzeln von oben eingeführt, nach dem Brennen mittelst Haken einzeln herausgenommen und an anderer Stelle wieder aufgebaut werden. (Zusatz zu D. P. 6195.)

Liegende Brennöfen, deren Sohle durch fahrbare Plattformen oder Wagen gebildet wird, werden von DUEBERG in Berlin (D. P. 29691) jetzt

Fig. 63.



so gebaut, dass die Feuerungen *a* in einer beweglichen Stirnwand *B* des Ofens *A* angebracht sind. Diese Wand wird, sobald der ihr zunächst stehende, mit Waaren besetzte Wagen *b* abgebrannt

ist, in Richtung des Geleises *m* vorgeschoben oder auch zur Seite geschoben, dann wird der erste Wagen herausgezogen und am anderen Ende des Ofens ein neuer Wagen eingeschoben. Bei einer Abänderung ist die Wand *B* stationär, dagegen wird der erste Wagen, nachdem die darauf befindliche Waare gebrannt ist, in einen unter dem Ofen herlaufenden Tunnel versenkt; statt dessen kann dieser Wagen auch gehoben werden. In beiden Fällen wird der vordere Teil der Ofensohle durch Hebevorrichtung auf- und abbewegt.

GLIOT in Eschborn bei Frankfurt a. M. hat eine Neuerung an Zwischenwänden zur Teilung des Ringofens in Kammern angebracht. (D. P. 29440.)

EMMEL in Hoerde hat Neuerungen an Ringöfen mit Gasheizung angegeben. (D. P. 27732.)

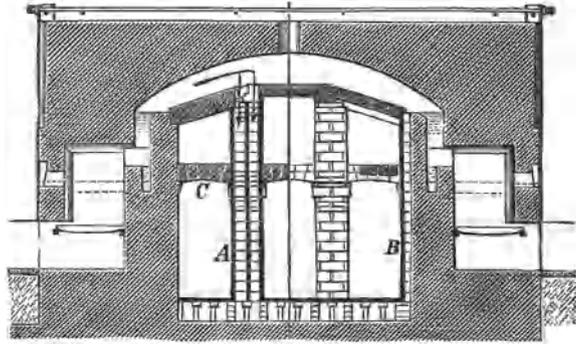
B. N. OHLE in Hamburg, Neuerung in der Einrichtung zum Schmauchen bei continuirlichen Brennöfen (D. P. 30230.)

c) **Muffelöfen.** A. AUGUSTIN in Lauban wendet nach D. P. 27586 eine Muffel mit senkrecht hindurchgeführten frei stehenden Feuerkanälen für Brennöfen zu keramischen Zwecken an. Durch die Muffel sind senkrechte

freistehende Feueranäle *A* hindurchgeführt. Das Feuer bestreicht zunächst die Decke der Muffel, geht dann durch die Feueranäle *A* und durch ähnliche Canäle *B* an

Fig. 64.

der Wand nach unten und zieht unter dem Boden der Muffel ab. Die Canäle *A* ermöglichen es, die Hitze innerhalb einer grossen Muffel gleichmässig zu verteilen. Sie dienen ausserdem dazu, die Decke und etwaige Zwischendecken *C* zu tragen.



ARTHUR LEHMANN.

### Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt die

| Waarengattung                                                                                                                                 | Einfuhr                                           |                                               | Ausfuhr                                           |                                               |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
|                                                                                                                                               | vom<br>1. Januar<br>bis Ende<br>December<br>1884. | vom 1. Juli<br>1884<br>bis Ende<br>Juni 1885. | vom<br>1. Januar<br>bis Ende<br>December<br>1884. | vom 1. Juli<br>1884<br>bis Ende<br>Juni 1885. |
| an gewöhnlichen Mauersteinen,<br>feuerfesten Steinen . . . . .                                                                                | 1 125 039                                         | —                                             | 5 527 498                                         | — †)                                          |
| „ Backsteinen (gewöhnlichen<br>Mauersteinen) und Dach-<br>ziegeln, nicht glasiert . . . . .                                                   | —                                                 | 419 099*)                                     | —                                                 | 2 626 606*)                                   |
| „ feuerfesten Steinen . . . . .                                                                                                               | —                                                 | 306 543*)                                     | —                                                 | 157 741*)                                     |
| „ nicht glasiertem Töpferge-<br>schirr . . . . .                                                                                              | 2 129                                             | —                                             | 16 748                                            | —                                             |
| „ Retorten, Schmelzriegeln,<br>sowie anderen Waaren aus<br>feuerfestem Thon . . . . .                                                         | —                                                 | 4 318*)                                       | —                                                 | 16 640*)                                      |
| „ glasiertem Töpfergeschirr . .                                                                                                               | 11 000                                            | —                                             | 33 383                                            | —                                             |
| „ Töpfergeschirr, glasiert, ordi-<br>näre Oefen und Ofen-<br>kacheln von Thon oder<br>Fayence, Gefässe aus<br>gemeinem Steinzeug etc. . . . . | —                                                 | 7 052*)                                       | —                                                 | 42 177*)                                      |
| „ anderen Thonwaaren, ausser<br>Porcellan etc. ausser Verbind-<br>ung mit anderen Materialien                                                 | 6 103                                             | 6 523                                         | 163 223                                           | 154 249                                       |
| „ Porcellan und porcellanarti-<br>gen Waaren ausser Verbind-<br>ung mit anderen Materialien                                                   | 4 239                                             | 4 393                                         | 104 167                                           | 101 169                                       |

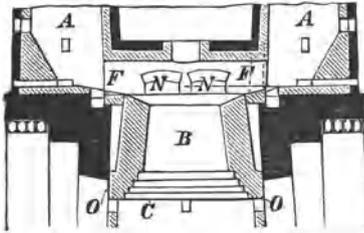
†) Vor 1885 einschl. der nicht glasierten Röhren von Thon.

\*) Diese Zahl bezieht sich auf den Zeitraum 1. Januar bis Ende Juni 1885.

## XVIII. Cement.

An seinem Ofen zum continuirlichen Brennen von Cement\*) hat **DIETZSCH** in Malstatt bei Saarbrücken folgende Verbesserungen angebracht.

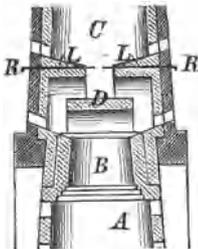
Fig. 65.



Nach D. P. 26699 hat der Ofen statt eines Vorwärmers *A* deren zwei (Fig. 65). Diese sind durch einen überwölbten Raum *F* mit dem Schmelzraum *B* verbunden. Durch seitliche Thüren *N* im Raum *F* wird das Brennmaterial eingeführt. Die feuerfeste Auskleidung des Schmelzraums *B* ist sehr verstärkt und nach innen vorspringend construiert worden. Der Kühlraum *C* liegt möglichst frei, so dass durch die Arbeitsöffnungen *O* die Masse im Ofen gut zu erreichen ist.

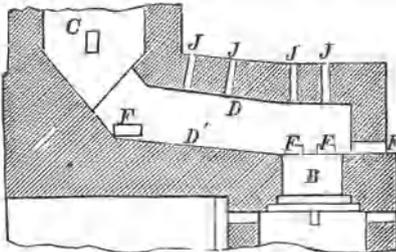
Da es beim Betrieb des Ofens vorkommt, dass die Masse im Vorwärmer unten in dem nach dem Brennraum führenden Canal sich festsetzt, so ist nach dem D. P. 27542 zum Bewegen der Masse eine mechanische Vorrichtung angebracht, die aus einem durch Zahnstange und Trieb zu bewegenden Schieber besteht.

Fig. 66.



Nach dem D. P. 27891 (Fig. 66) liegen Kühlraum *A*, Brennraum *B* und Vorwärmer *C* in einer Vertical-ebene übereinander. Der Vorwärmer *C* ist von dem Brennraum *B* durch Gewölbobogen *LL* und *D* getrennt, welche die vorzuglühende Masse auffangen. Von hier aus wird die Masse durch Nachhilfe von aussen, wozu auch die Rechen *R* dienen, nach *B* befördert und dabei mit dem Brennmaterial gemischt.

Fig. 67.



Nach dem D. P. 28430 endlich wird die Cementmasse wie früher für sich in dem Vorwärmer *C* erhitzt, dann in dem Canal *D* (Fig. 67) mit Kohle gemengt und weiter erhitzt, schliesslich in *B*, event. unter weiterer Zugabe von Kohle, fertig gebrannt. Der Canal *D* aber ist erheblich verlängert, so dass die Masse sich

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 151.

längere Zeit auf der schiefen Ebene  $D^1$  befindet und durch besondere Mittel fortbewegt werden muss. Das Brennmaterial wird hierbei durch die Schür-löcher  $J$  eingestreut. Die Oeffnungen  $F$  gestatten die Einführung der In-strumente zum Weiterbefördern der Massen.

Die praktischen Erfahrungen über den DIETZSCH'schen Ofen sind noch geteilte. L. TETMAJER (Der Wert des DIETZSCH'schen Ofens etc.; Thonind. Ztg. 8, 50, 51) erbringt den objectiven Beweis, dass derselbe continuirlich arbeitet, dass er an Bau- und Betriebskosten vor dem Schachtofen- und Ringofenbetrieb weit vorsteht, dass er mit 17 kg Steinkohle II. Qualität, gegen 29 kg Coke für den Schachtofen eine ebenbürtige Waare richtig ge-sinterten Portland-Cement liefert.

BERNOULLY und HEINTZEL (Thonind. Ztg. 8, a. a. O.) bestätigen den continuirlichen Gang. Ausser in Malstatt bei Saarbrücken, ist der Ofen bei HEYN-Lüneburg, in Lägerndorf, Mannheim und Rotzloch eingeführt worden. Das von L. TETMAJER beobachtete Anbacken der Schlacke an den Wänden des „Schmelzraumes“ und das rasche Zugrundegehen des Ofenfutters in Folge der beständig an gleicher Stelle befindlichen Schmelztemperatur sind bislang der Weiterverbreitung hinderlich gewesen. Vor geeigneter Zustellung der Rohmasse und des Schmelzraumfutters ist die generelle Lösung, die übrigens für alle nicht backenden Materialien schon längst geliefert ist, noch eine Frage. Die Futterfrage wird nach mündlicher Mitteilung Interessirter so lange brennend bleiben, bis constatirt ist, dass die häufige Erneuerung des Schmelzraumes und die Kosten dabei nicht von den Vorteilen der anderen Systeme aufgewogen werden.

Zur Herstellung von langsam bindendem Portland-Cement wird nach C. HEINTZEL in Lüneburg (D. P. 28873) die Cementmischung vor dem Brennen mit einer verdünnten Lösung eines leichtlöslichen Sulfates, beson-ders Ferrosulfat, imprägnirt und, wie gewöhnlich, gebrannt. Es wird dann der frische Cement so langsam bindend, dass er sofort verwendet werden kann und nicht erst gelagert zu werden braucht.

Schlacken-Cement. RANSOME hat gefunden, dass der gebrauchte Kalk der Gaswerke sehr wol den frischen Kalk ersetzen kann, wenn ihm der Schwefel entzogen wird. Er setzt zu dem Ende dem Gemische aus Schlacke und dem gebrauchten Kalke eine bestimmte Menge von Kohle oder Cokes zu, die beim Erhitzen im Brennofen die Sulfate zu Sulfiden reducirt. Letztere werden dann unter Einwirkung von Wasserdampf völlig zersetzt, wobei unter Entweichen von Schwefelwasserstoff der Kalk rein hinterbleibt. Eine wichtige Neuerung ist ferner die Anwendung einer rotirenden Retorte zum Brennen des Gemisches, wobei letzteres in dem fein zerteilten Zustande bleibt, in welchem es vor dem Brennen war, so dass das kostspielige Mahlen des fertig gebrannten Productes überflüssig wird. Nachfolgende Tabelle zeigt die Zerbrechungsfestigkeit von Portland-Cement und RANSOME's Cement. Die einzelnen Proben hatten quadratischen Querschnitt von  $1\frac{1}{2}$  inches (= 3·81 cm) Länge der Quadratseite.

| Alter der Probe | Portland-Cement                          | RANSOME'S Cement                         |
|-----------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
|                 | Zerbrechungsfestigkeit<br>lb(=0'4534 kg) | Zerbrechungsfestigkeit<br>lb(=0'4534 kg) |
| 2 Tage          | 510                                      | 740                                      |
| 3 "             | 698                                      | 870                                      |
| 7 "             | 818                                      | 1170                                     |
| 12 "            | —                                        | 1300                                     |
| 15 "            | —                                        | 1330                                     |
| 21 "            | —                                        | 1440                                     |
| 28 "            | 936                                      | —                                        |
| 7 Jahre         | 1327                                     | —                                        |

Hiernach erreicht RANSOME'S Cement in wenigen Tagen eine grössere Festigkeit als Portland-Cement nach Jahren. Da die Anlage zur Fabrikation des ersten weit billiger ist als die für Portland-Cement und zugleich Abfallproducte verarbeitet werden, so betragen die Herstellungskosten von RANSOME'S Cement nur etwa die Hälfte derjenigen für Portland-Cement. (Engineering [1885] 1, 95.)

Die „Schlacke“ und ihr revolutionäres Auftreten nimmt beständig das Interesse in Anspruch. Abgesehen von den teilweise gehässigen Streitigkeiten über den Zusatz zu Portland-Cement ist scheinbar von grösster Tragweite die Vervollkommnung des Puzzolan-Cementes mittelst mechanischer Aufbereitung. Die von R. BOSSE - Braunschweig gegründete Puzzolan-Cement-Industrie weist in Folge einer Erfindung WOLTERS, welche unabhängig und für ähnliche Zwecke L. TETMAJER erprobte, Resultate für den Puzzolan-Cement auf, welche den Durchschnitt der besten Handelsmarken von Portland-Cement in Bezug auf Zug- und Druckfestigkeit übertreffen und in Bezug auf Wasserdichtigkeit, Zähigkeit und Adhäsionsfestigkeit weit in den Schatten stellen. (St. u. E. 5, 9.)

Dieselbe mechanische Aufbereitung soll auf Portland-Cement ähnliche erstaunliche Wirkungen hervorbringen. BOSSE hält das Verfahren von WOLTERS geheim und bezeichnet es nur als eine speculative Ausnützung des durch HAUENSCHILD'S Colloidtheorie bekannt gewordenen STEFAN'Schen Gesetzes.

Zur Mischfrage selbst übergehend, muss constatirt werden, dass Dr. BÖRME, der Vorstand der kgl. mechanischen Prüfungstation selbst den Beweis liefern musste, dass es wirksame Zusätze zu Portland-Cement gebe, trotzdem seine zur Untersuchung der Frage aus eigenem Antriebe angestellten Versuche das Gegentheil hätten erweisen sollen (D. Töpf.- u. Zglr. Ztg. 15, 35). Der deutsche Cementfabrikanten-Verein führte seinen Feldzug gegen das Mischverfahren weiter und kam in seiner letzten Generalversammlung zu folgenden Resolutionen:

1. Portland-Cement ist ein Product, entstanden durch innige Mischung von kalk- und thonhaltigen Materialien als wesentlichsten Bestandteilen, darauf folgendem Brennen bis zur Sinterung und Zerkleinerung bis zur Mehlfeinheit.

2. Jedes Product, welches auf andere Weise entstanden ist, als ad 1 angegeben, oder welchem nach dem Brennen fremde Körper beige-mischt sind, ist nicht als Portland-Cement zu betrachten und der Verkauf derartiger Producte unter der Bezeichnung „Portland-Cement“ ist als eine Täuschung des Käufers anzusehen.
3. Die von anderer Seite behauptete Verbesserung der Zug- und Druckfestigkeit von Cement durch Zuschläge, Compositionen u. s. w. ist um dessentwillen in dieser Frage nicht als entscheidend zu betrachten, weil:
  - a) die bei den Versuchen im Laboratorium gefundenen Festigkeits-Steigerungen durch Zusatz von Stoffen erzielt sind, deren Ursprung nicht bekannt gegeben ist, von welchen es darum nicht fest steht, ob sie mit den von den mischenden Fabriken in Wirklichkeit zugesetzten Stoffen identisch sind;
  - b) die Procente der Zumischung bei den Versuchen geringe Sätze nicht überstiegen haben, während die gemischten Cemente des Handels bis 50 Proc. fremde Körper enthalten;
  - c) die in Wirklichkeit bisher von den mischenden Fabriken zugesetzten Körper, wie Hochofen-Schlacken, Thonschiefer, Porcellan-erde, hydraulischer Kalk und dergl. thatsächlich den Cement in mehrfachen Beziehungen verschlechtern.
4. Das Verfahren der Mischung ist geeignet, das Vertrauen des Publikums zu dem Portland-Cement vollständig zu erschüttern, da dasselbe nicht im Stande ist, den Grad der Zumischung und die Qualität des gemischten Stoffes zu erkennen und zu prüfen. Thon. Ind. IX. 22.

FRESENIUS selbst, der vom deutschen Cementfabrikanten-Verein zur Erkennung gemischter Cemente aufgeforderte Experte, wurde in der letzten Generalversammlung des deutschen Cementfabrikanten-Vereins von der Tagesordnung abgesetzt, nachdem einerseits nachgewiesen war, dass seine „Grenzwerte“\*) allerdings auf den vom Vorstande des Cementfabrikanten-Vereins eingesandten Durchschnitt von „veritablen“ Cementen, keineswegs aber auf alle „veritablen“ Portland-Cemente passen, dass dieselben von mischenden Fabrikanten umgangen werden können (Thonind. Ztg. 8, 32), und nachdem andererseits FRESENIUS selbst auf einen provocirenden Brief von Dr. MICHAELIS sich zur Erklärung veranlasst sah: „die Frage, ob es überhaupt praktisch verwendbare Substanzen giebt, welche beim Zumischen eine Verbesserung des Cementes bewirken, ist eine rein mechanische und kann nur durch mechanische Prüfung entschieden werden.“ (Thonind. Ztg. 9, 8.)

L. TETMAJER hat in einer neueren Arbeit über ausgedehnte Versuchsreihen von neuem den Nachweis geliefert, dass wirksame Zuschläge auch bei verschiedenem Wasserzusatz, verschiedener Manipulation und verschiedener Sandqualität gleichmässig im Sinne von Verbesserung auch bei verschiedenen

---

\*) Techn.-chem. Jahrb. 5, S. 154.

Cementen wirken, ob bei allen, wird dahingestellt gelassen. (Thonind. Ztg. **9**, 15.)

Die Einwirkung von Meerwasser auf verschiedene hydraulische Bindemittel ist durch Director RÖMCHES des Triester Hafenbaues eingehend erprobt worden. Die interessanten Resultate auf Normenzugfestigkeit nach 12 Monaten Meerlagerung bewiesen, dass die geprüften Roman-Cemente den geprüften Portland-Cementen nicht nur nicht nachstehen, sondern dass die besten selbst über den Portland-Cement stehen, dass hingegen Chaux du Theil und Santorin-Mörtel beide Typen übertreffen, besonders bei der grossen Billigkeit der letzteren. Von dieser Seite erwächst dem Portland-Cement also ein weiterer Concurrent, damit stimmen auch die Erfahrungen im Kieler Hafenbau und in England (neuer Eddystone Leuchtturm, wo Portland-Cementbeton durch Roman-Cement geschützt wurde).

ROSENTHAL in Frankfurt a. M. (D. P. 30073) hat ein Verfahren zur Herstellung rissefreier Cementkörper, besonders künstlicher Lithographiesteine angegeben. Um das Schwinden des Cements zu beseitigen, wird derselbe mit dem gleichen Gewicht an Cement, der bereits abgebunden hat, versetzt, d. h. mit gut erhärteten aus Cement und Wasser hergestellten Platten, die fein zermalen worden sind. Statt des abgebundenen Cements kann man man auch kohlelsauren Kalk nehmen.

Ein Beispiel der Verwendung ungewöhnlich grosser gemauerter Blöcke bietet eine Quaimauer zu Dublin. Die Blöcke haben einen Inhalt von je 147 cbcm und ein Gewicht von ungefähr 376 t; ihre Höhe beträgt 8,7 m, ihre Länge 3,6 m. Die Blöcke bestehen aus Bruchsteinmauerwerk in Concret aus 1 Thl. Portland-Cement und 7 Thl. Sand und grobem Schotter. (Wochenschrift d. österr. Arch.- u. Ing. Ver.)

TRAUTWINE schliesst aus Versuchen über die Wirkung von Cement auf Metalle, dass, wenn man die Feuchtigkeit abhalten kann, sowol Cement als auch Kalkmörtel alle Metalle, welche für gewöhnliche Constructionen angewandt werden, für eine unbegrenzte Zeit vor Beschädigung bewahren.

Ein gut bewährtes Feinbrechwerk von BAXTER & Co. in Leeds wird in „Iron“ beschrieben.

Walzwerke zum Feinmahlen von Cement werden von NAGEL & KAEMP in Hamburg nach ihren neuesten Constructionen und nach den praktischen Erfolgen in englischen Cementfabriken empfohlen (Thonind. Ztg. **9**, 3).

Bei den Zerkleinerungsmaschinen herrscht das Bestreben vor, den Mahl-gang zu verdrängen oder wenigstens teilweise zu ersetzen.

Die Kollergänge bürgern sich jetzt auch in Deutschland wieder stark ein, nachdem sie rationell construiert werden, jedoch muss den Franzosen zugegeben werden, dass ihre Constructionen durch langjährige Erfahrungen an Material- und Kraftersparnis den deutschen überlegen sind und an Leistung nicht nachstehen.

JANNOT's Kollergänge mit Rüttelsieben in der Mitte des Tellers, ver-

bunden mit rundlaufendem Schöpfwerk, werden wegen rationeller Leistung bei geringem Kraftbedarf empfohlen. (Progrés industr. Mai 1885.)

Die Frage der Prüfung der hydraulischen Bindemittel ist durch die „Conferenz zur Vereinbarung einheitlicher Prüfungsmethoden für Bau- und Constructionsmaterialien,“ welche im September 1884 in München tagte, wieder in Fluss gebracht worden. Dabei wurden folgende Resolutionen gefasst:

1. Die Bestimmung des specifischen Gewichts eines hydraulischen Bindemittels soll einheitlich mittelst des SCHUMANN'schen Volumometers erfolgen.
2. Zur Bestimmung des Volumengewichts eines hydraulischen Bindemittels in eingerütteltem Zustande ist ein cylindrisches Litergefäß mit 10 cm Höhe zu benützen.
3. Die Commission wird beauftragt, nach entsprechend scharfen, abgekürzten Methoden zur Bestimmung der Volumenbeständigkeit der hydraulischen Bindemittel bei Luft- und Wassererhärtung zu forschen.
4. Die Feinheit der Mahlung hydraulischer Bindemittel soll mittelst eines Siebes mit 900 und 5000 Maschen pro Quadratcentimeter einheitlich controlirt werden.

Zusatz. Die Commission wird ersucht, Vorschläge über die Drahtdicke der Siebe vorzubereiten.

5. Die Abbindeverhältnisse der hydraulischen Bindemittel sollen mittelst einer 300 gr schweren Normalnadel mit 1 qmm Querschnittsfläche einheitlich controlirt werden.

Ob ein hydraulisches Bindemittel als rasch, halb langsam oder langsam bindend zu bezeichnen sei, entscheidet der Erhärtungsanfang des in Normalconsistenz angemachten Cement- beziehungsweise hydraulischen Kalkbrei's.

Jedes hydraulische Bindemittel kann als abgebunden bezeichnet werden, sobald die Erhärtung so weit vorgeschritten ist, dass die Normalnadel am Kuchen keinen Eindruck hinterlässt.

Zur Bestimmung der Normalconsistenz dient ein nach dem Princip der Normalnadel construirter Consistenzmesser mit 330 gr Gewicht und 1 cm Schaftdurchmesser.

Zusatz. Es ist wünschenswert, dass von der Normalconsistenz ausgehend, Abbindeversuche auch mit höheren Wasserzusätzen Fall für Fall ausgeführt werden.

Die Commission wird eingeladen, passende Vorschläge zur Normirung der Consistenz vorzubereiten.

6. Die Bindekraft hydraulischer Bindemittel soll durch Prüfung der Festigkeit an Mischungen mit Sand ermittelt werden.

Das normale Mischungsverhältnis wird in Gewichtsteilen zu 1 : 3 festgestellt.

7. Die gewöhnliche Qualitätsprobe ist die Zugprobe; sie wird mittelst

des deutschen Zerreißungsapparats an Probekörpern einheitlicher Form und Abmessungen ausgeführt.

Der Bruchquerschnitt der Probekörper hat 5 qcm zu betragen.

8. Die maassgebende, wertbestimmende Festigkeitsprobe ist die Druckprobe; sie wird an Würfeln mit 50 qcm Querschnittsfläche vorgenommen.
9. Sämtliche Probekörper der Sandfestigkeit für Zug und Druck sind in gleicher Consistenz und in derjenigen Dichte zu erzeugen, die die Gewichtseinheit der trockenen Mörtelsubstanz bei constanter Rammarbeit ergibt.

Zusatz. Die Commission wird ersucht, einen normalen Rammapparat zu construiren, die normale Mörtelconsistenz und die Einheit der Rammarbeit festzustellen.

10. Sämtliche Probekörper müssen die ersten 24 Stunden in einem mit Wasserdampf gesättigten Raume an der Luft — die übrige Zeit bis unmittelbar zur Vornahme der Probe unter Wasser aufbewahrt werden. Das Wasser ist alle 8 Tage zu erneuern.
11. Zur Erhebung der Zug- und Druckfestigkeit des Normalmörtels sind in jeder Alterclassen 6 Probekörper nötig. Die Durchschnittsziffer aus den 4 höchsten der gewonnenen Resultate ist als die maassgebende anzusehen.
12. Für sämtliche hydraulische Bindemittel wird die 28 Tagprobe als die maassgebende angenommen.

Zusatz. Die Commission wird eingeladen, nach Methoden zu suchen, um eine schnellere Beurteilung der Qualität eines hydraulischen Bindemittel zu ermöglichen. (Antrag MICHAELIS.)

13. Die Commission wird beauftragt, für die hydraulischen Bindemittel auch eine Prüfungsmethode auf ihren Widerstand gegen Abnutzung aufzustellen.
14. Die Commission wird beauftragt auch für die Adhäsionsfestigkeit der verschiedenen hydraulischen Bindemittel ein einheitliches Prüfungsverfahren festzustellen.

Bezüglich des Rammapparates zur Erzielung einheitlicher Dichte der Probekörper hat L. TETMAJER die Initiative ergriffen und den von ihm construirten Apparat, eine Fall-Ramme mit 10 kg Fallgewicht und 1 m Fallhöhe, veröffentlicht (D. Töpf. u. Zglr. Ztg. 15, 36). Dr. BÖHME dagegen construirte einen kleinen Schwanzhammer mit 2 kg Gewicht und 20 cm Fall. Nach dem Principe der Fallramme sind auch die Rammapparate von NAGEL & KAEMP und von KLEBE construirt. Zur Prüfung des Kalkmörtels auf seinen Gehalt an wirksamen Kalkhydrat schlägt H. FRÜHLING vor 100 cbcm Mörtel mit Salmiak zu digeriren, und zwar mit 150 cbcm, von der Lösung 100 cbcm auf 500 zu verdünnen, mit alkoholischer Rosolsäurelösung rot zu färben und mit einer Salzsäure zu titriren, wovon 1 cbcm 0.05 CaO ent-



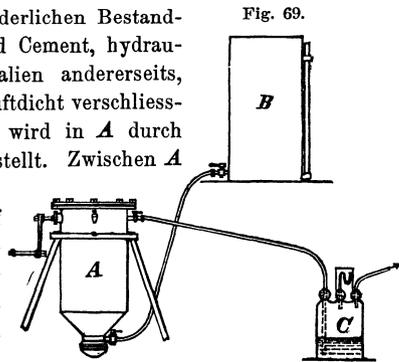
Kies u. s. w. zwischen Messer und Gefässwand zu verhüten. Ausserdem sind an den Stellen der Gefässwand, wo die Messer sich bewegen, entsprechend breite Bleche  $B^6$  in der Weise angebracht, dass jeder Streifen mit seinem einen Ende an der Wand festsetzt, am anderen aber so gespannt werden kann, dass die Messerkante ihn in seiner ganzen Länge streift und so das Klemmen von Steinen zwischen Gefässwand und Messerperipherie verhütet. Auf der Messerwelle der Thonschneider ist eine Schelle  $S$  festgeklemmt, welche die Auswurfflügel  $J$  trägt. Beim Einklemmen von Steinen bleiben die Flügel behufs Vermeidung von Brüchen  $n$  mit der Schelle stehen, während die Welle sich weiter dreht.

SCHUMACHER in Köln. Betonmischmaschine mit Wasserzuführung durch die hohle Achse, auf welcher die Mischtrommel schräg befestigt ist. (D. P. 28585.)

Zur Beschleunigung des Erhärtens von Cementblöcken setzt FARJA (Thonind. Ztg. 1884, 14) die gestampften Steine in den Formen einer feuchten Atmosphäre von  $38^{\circ}$  C. aus, nimmt sie nach wenigen Stunden aus den Formen und bringt sie in ein  $43^{\circ}$  C. warmes Bad aus 1 Thl. Natronwasserglas und 12 Thl. Wasser.

ZUBER in Berlin hat ein Verfahren und einen Apparat zur Herstellung einer luftfreien Masse für künstliche Steine beschrieben. (D. P. 27727.)

Die zur Herstellung erforderlichen Bestandteile, Kies oder Sand einerseits und Cement, hydraulischer Kalk oder ähnliche Materialien andererseits, werden gehörig getrocknet in den luftdicht verschliessbaren Behälter  $A$  gebracht. Dann wird in  $A$  durch eine Luftpumpe ein Vacuum hergestellt. Zwischen  $A$  und der Luftpumpe ist die WOLFFsche Flasche  $C$  eingeschaltet. Hierauf wird aus  $B$  ausgekochtes und eventuell mit Farbstoff versetztes Wasser in  $A$  eingelassen und mit dem Inhalt von  $A$  gut durch ein Rührwerk vermenget. Nachdem man dann



Luft in  $A$  eingelassen hat, lässt man die breiartige Masse in die Formen laufen.

ZERNIKOW in Oderberg i. d. Mark stellt nach D. P. 29698 Kunstsandstein her durch Einwirkung von hochgespanntem Wasserdampf auf unter Druck stehende Mischungen aus Sand und Kalkhydrat. Man benutzt Kessel, in denen man die Formen so übereinander stellt, dass die eine Form auf den Formdeckel der anderen Form drückt. Den Deckel der obersten Form belastet man noch besonders. Die so unter starkem Druck stehende Masse wird mit hochgespannten Wasserdämpfen behandelt.

Zwecks Herstellung eines zu Feuerungsbauten geeigneten Steines wird von H. BÖHM in Kowahlen (D. P. 29820) gebrannter und ge-

löschter Kalkmergel mit Sand, gesiebter kohlenfreier Asche und fein geriebenem Graphit gemischt, die Mischung geformt und gebrannt.

ROSENTHAL in Frankfurt a. M. hat ein Verfahren zur Herstellung rissefreier Cementkörper, besonders künstlicher Lithographiesteine in D. P. 30073 beschrieben. Dem Cement wird, um ihm seine Schwindfähigkeit zu nehmen, ungefähr das gleiche Gewicht von vorher abgebundenem Cement zugesetzt. Den abgebundenen Cement erhält man, indem man Cement mit Wasser anrührt, und zu Platten formt, diese sehr gut erhärten lässt, zerkleinert und fein mahlt. Statt des abgebundenen Cementes kann man auch fein gepulverten kohlen-sauren Kalk nehmen.

Zum Poliren von gefärbtem und ungefärbtem Cementkunststein wird von JONATH in Hanau (D. P. 27579) die passend aus verschieden gefärbten Cementmassen gebildete und gestampfte Cementtafel unter Wasser erhärtet und abgeschliffen. Die hierbei zum Vorschein kommenden Poren werden mit Cementbrei vollgerieben, worauf die Tafel weiter erhärtet und dann abgeschliffen wird. Die Tafel wird mit Wasserglas getränkt und wieder abgeschliffen. Es wird hierauf die Oberfläche fein geschliffen, indem man sie mit feinem Schmirgel mittelst eines leinenen Ballens, welcher abwechselnd mit Wasserglas und Alaunwasser angefeuchtet wird, bearbeitet. Sodann polirt man mit Schwefelpulver und Zinnasche, sich hierbei eines mit Alaunwasser getränkten Ballens bedienend.

Um marmorirte Cementgegenstände herzustellen, werden nach dem D. P. 28338 desselben Erfinders Platten aus verschieden gefärbtem Cementteig auf einander gelegt und zu einem zusammenhängenden Klumpen geklopft. Der Klumpen wird quer zu den verschieden gefärbten Lagen in Scheiben geschnitten. Diese Scheiben werden in der Form geordnet und darin gestampft. Nachdem Erhärten werden die Platten durch Schleifen, Spachteln und Tränken mit Wasserglas weiter bearbeitet und dann nach D. P. 27579 polirt.

Um Cement für stereochromatische Bemalung tauglich zu machen, wird nach G. v. KOCH und R. ADAMY in Darmstadt (D. P. 29670) ein Gemenge aus 30 bis 50 Proc. Cement mit 70 bis 50 Proc. fein gemahlenem Bimsstein angewendet und nach dem Erhärten mit einer verdünnten Säure (Salzsäure, Phosphorsäure, Fluorwasserstoffsäure) abgewaschen. Nach dem Trocknen tränkt man mit Wasserglaslösung, bemalt mit Mineralfarben und fixirt durch Anspritzen einer Wasserglaslösung.

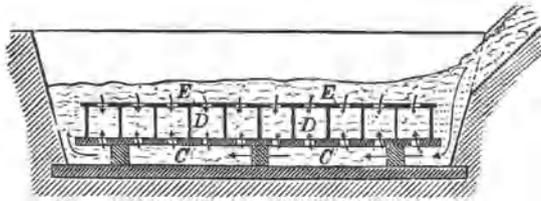
Nach J. BORSARI & Co. in Zollikon bei Zürich (D. P. 27740) werden zur Herstellung von Cementfässern mit Glasausfütterung die mit dem Cement zu bedeckenden Seiten der Glas- oder Porcellanplatten auf mechanischem oder chemischem Wege geraut. Auf die geraute Fläche wird dünner Cementbrei oder ein ähnliches Bindemittel gespritzt. Der Bewurf dient als Bindeglied zwischen Cementwandung und Ausfütterungsplatte.

b) **Gypsmassen.** Der Stucco lustro im Wiener Reichsrathgebäude besteht nach Ind. Bl. 1884 S. 394 aus 1 Thl. Kalk und 2 Thln. Marmorstaub.

Das Gemisch wird mit dem Reibbrettchen aufgetragen, mit dem Filzstöckchen verrieben und mit polirter Kelle geglättet. Zur Politur nimmt man 2 l Wasser, 90—100 g Wachs, 40—45 g Seife, 20—25 g Pottasche, taucht in die Mischung einen wollnen Lappen und reibt damit so lange als nötig. Während man früher den Glanz durch eine Wachslösung, welche eingebrannt wurde, herstellte, wurde nun vorerst der Marmormörtel, in welchem bereits die Farbe sitzt, mit heissem Eisen gebügelt und dann erst eine leichte Lage von in Spiritus aufgelöstem Wachs darauf gerieben und mit trockenem Lappen abgewischt. Es wurde so ein besserer Erfolg erzielt.

c) **Schlackensteine.** KÖNIGIN MARIENHÜTTE, ACTIENGESellschaft in Cainsdorf i. S. hat in D.P. 28086 ein Verfahren zur Herstellung von Schlackengussformstücken unter Tempern der zum Giessen benutzten Schlacke beschrieben.

Fig. 70.



Die Winkel *D*, welche je zwei Seitenflächen der herzustellenden, würfelförmigen Steine bilden, werden auf die freistehende Platte *C* gestellt, welche für

jeden Stein ein Loch hat. Eine ebenfalls durchlöchernte Platte *E* dient zum Bedecken der Winkel *D*. Es wird dann die Schlackengrube mit Schlacke ausgegossen, so dass die Formen von der Schlacke angefüllt und allseitig eingehüllt werden. Nach Abkühlung bis auf Handwärme werden die Formteile auseinander genommen.

DOBBS in Middlesbrough verfährt beim Köhlen von Schlackengusssteinen folgendermassen. (D. P. 28648.) Die Steine oder Ziegel werden gleich nach Erhärtung der äusseren Kruste und, während der innere Teil noch im flüssigen Zustande ist, in einen geschlossenen Raum gebracht, welcher nicht weiter geheizt wird. Es ist dann die noch in den Steinen vorhandene Hitze genügend, um ein gleichmässiges Ausglühen derselben zu bewirken, indem die grössere Hitze der inneren Masse allmählig der äusseren Kruste sich mitteilt, so dass die ganze Masse nach einiger Zeit eine gleichmässige Temperatur besitzt, von wo an man die Steine sich allmählig abkühlen lässt. Man erhält so ohne weiteren Verbrauch von Brennstoff ein vollkommen zähes Product.

Die Kühl-Ofen werden neben einander gebaut und durch Oeffnungen oder Canäle verbunden, so dass beim Abkühlen des einen Ofens die abgehende Hitze zur Anwärmung der nächstliegenden Ofen verwendet werden kann, bevor die Steine hineingebracht werden. Es werden auch auf Rädern laufende Kühlkammern verwendet.

BLEININGER in München schmilzt zur Herstellung von Steinmasse, Thon, Eisenspäne und Alkalisalze zusammen. (D. P. 27342.)

d) **Asphaltsteine, Imprägniren von Steinen.** Zur Herstellung eines Rohmaterials für Asphaltstampfarbeiten vermischt E. DIETRICH in Berlin (D. P. 28620) das Pulver von reinem oder bituminösem Kalkstein mit dem Pulver von reinem Bitumen und erhitzt das Gemisch in rotirenden Kesseln oder ähnlichen Apparaten. Als Bitumen wird Trinidad-Asphalt oder Goudron verwendet und damit besonders bitumenarmer Kalkstein getränkt. Bei dem Erhitzen wird das erweichte Bitumen aufgesogen, zugleich werden die leichter flüchtigen Oele des Asphaltsteines ausgetrieben.

Nach dem D. P. 29695 von MICHELET und TESCHER in Berlin wird zweckmässig an ihrem Apparat zum Imprägniren von Steinen oder Formstücken\*) mittelst bituminöser Stoffe unter der combinirten Anwendung von hoher Hitze und Druck oder von hoher Hitze, Vacuum und Druck eine Pumpe zwischen den Kochkessel und den Imprägnirungskessel eingeschaltet, um den in letzterem erforderlichen Ueberdruck nach Art des hydraulischen Druckes durch die geschmolzene Imprägnirungs-Masse selbst hervorzubringen.

Um Sandstein vor Verwitterung zu schützen imprägnirt ihn REUTER mit einer Lösung von saurem holzessigsäurem Eisenoxydul. (Ind. Bl. 1884, S. 173.)

e) **Poröse Steine, Filtrirsteine.** MURJAHN in Hamburg (D. P. 28863) stellt ein feuerfestes Baumaterial aus Thon, Torfmoor und Asbest her. Zerkleinerter, sandfreier fetter Thon, Torfmoor und 1—5 Proc. pulverisirter Asbest werden innig gemischt, unter starkem Druck geformt, dann getrocknet und gebrannt. Man erhält eine poröse Masse, die ein schlechter Wärmeleiter ist und sich hobeln, nageln und schneiden lässt.

Um der von OLSCHESKY in Berlin angegebenen Filtrir- und Reinigungsmasse\*\*) gleichmässiges Korn und grössere Widerstandsfähigkeit gegen Abnutzung im Verlaufe der Regeneration zu geben, wird der plastische Thon durch Hand oder Maschinen zu kleinen Kugeln verarbeitet. Ferner wird das Auslaugen durch Säure erst dann bewirkt, wenn der Kohlenstoff bereits in der porösen Masse abgelagert ist. (D. P. 26459.)

ARTHUR LEHMANN.

## XX. Explosivstoffe.

### I. Schiesspulver.

Bei der Fabrikation des Schiesspulvers spielt die Gefährlichkeit der bisher üblichen Beleuchtung der Fabrikationsräume naturgemäss eine weit bedeutendere Rolle als bei den indirect explodirbaren Dynamiten. Desshalb wird auch die allgemeine Einführung der elektrischen Beleuchtung in

\*) Techn.-chem. Jahrb. 5, S. 164; 6, S. 162.

\*\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 162.

den Pulverfabriken\*) die immerhin noch zahlreichen Gefahren dieser Fabrikation erheblich vermindern. Neuerdings wurden die trag- und regulierbaren elektrischen Sicherheitslampen von TROUVÉ (C. r. **99**, 753) für Pulverfabriken empfohlen. Dieselben beginnen erst dann zu leuchten, wenn man sie mittelst eines an dem Deckel angebrachten Ringes oder Hakens an die Wand hängt und erlöschen, sowie man sie an dem Handgriffe trägt.

TH. NORDENFELT in London und A. MEURLING in Christianstad liessen sich ein eigentümliches Verfahren zur Herstellung eines baumwollhaltigen Schiesspulvers patentiren. (D. P. 30676 vom 21. August 1884.) An Stelle von Kohle wird Baumwolle oder andere vegetabilische Faser, welche mit gasförmiger Salzsäure behandelt wurde, verwendet. Die durch diese eigenartige Behandlung erhaltene feinverteilte Faserkohle wird mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff behandelt und das nach dem Abtreiben des letzteren erhaltene Gemenge fein vermahlen und innig mit einer Lösung von Salpeter getränkt. Nach OSCAR GUTTMANN (Dingl. **255**, 338) ist der in diesem Patente zum Ausdruck kommende Grundgedanke ein Schritt weiter in dem Bestreben der Neuzeit, die Bestandteile des Schiesspulvers als Lösungen zu verarbeiten. Ob jedoch dieses Verfahren im grossen ausführbar sein wird, ist fraglich. Abgesehen von der Gesundheitsschädlichkeit und der hohen Feuersgefahr ist die Mengung der Faserkohle mit der Schwefellösung sehr kostspielig, da viel Schwefelkohlenstoff verloren gehen wird. Auch wird wahrscheinlich die mit Salzsäure behandelte Baumwollfaser einer umständlichen Reinigung unterworfen werden müssen, wenn sie nicht in Folge eines geringen anhaftenden Gehaltes an flüssiger Salzsäure dem Pulver einen hohen Grad von Gefährlichkeit erteilen soll.

Zur Beseitigung der Hykroskopicität des Natronsalpeters und Ammoniumnitrats zum Zwecke der Herstellung von Schiesspulver werden genannte Stoffe nach dem Patente von FAVIER in Paris (D. P. 31411 vom 27. Mai 1884) sorgfältig getrocknet, mit Paraffin oder Nitronaphtalin in einer Knetmaschine innig vermischt und in erwärmten Formen einem hohen Druck ausgesetzt.

Neue Patente zur Darstellung von Schiesspulver wurden OWEN BROWN (Engl. P. 16074 vom 6. December 1884), D. FITZ GERALD DOWNING in Woolwich (Engl. P. 16236 vom 10. December 1884 zur Herstellung von comprimирtem Pulver) und J. N. HEIDEMAN in London (Engl. P. 16314 vom 11. December 1884) erteilt.

## II. Schwarzpulver-Surrogate.

Bekanntlich hat das gewöhnliche Schwarzpulver für seine Anwendung als Schiesspulver bis jetzt noch keinen irgendwie ernstlichen Rivalen gefunden. Alle die sanguinischen Hoffnungen, welche man in dieser Hinsicht auf die

---

\*) Techn.-chem. Jahrb. **6**, S. 164.

Schiesswolle, das Weisspulver von AUGENDRE, das Schiesspulver von VOLKMANN, das Xanthatpulver von Professor SCHWARZ, auf das Pikratpulver von DESIGNOLLE und auf ähnliche Surrogate des gewöhnlichen Schwarzpulvers setzte, haben sich mit der Zeit nicht verwirklicht. Theils ist es die mit der stärkeren Brisanz Hand in Hand gehende grössere Explosionsfähigkeit (wie bei den Pikrat- und Chloratpulvern), theils Unbeständigkeit gegen die Einwirkung der Feuchtigkeit (wie bei dem Xanthatpulver), theils das geringe specifische Gewicht und die geringe Plasticität (wie bei der Schiesswolle), was die betreffenden explosiven Mischungen zu Surrogaten des Schiesspulvers untauglich macht.

Anders dagegen stellt sich die Frage nach der Ersetzbarkeit des Schiesspulvers für seine Anwendung zu Sprengzwecken. Hier kann eine ganze Reihe von schiesspulverähnlichen Sprengstoffen genannt werden, welche dem Schwarzpulver auf seinem seit Anwendung der Dynamite allerdings äusserst reducirtem Gebiete erfolgreich Concurrenz machen. Namentlich ist dies der Fall in Oesterreich-Ungarn, wo verschiedene Umstände der Entwicklung der Fabrikation von Schwarzpulver-Surrogaten förderlich sind. Das dort existirende Schiesspulver-Monopol ist nämlich für die Fabrikation von Sprengstoffen mit der Beschränkung aufgehoben, dass die von Privaten erzeugten Sprengstoffe in ihrer Zusammensetzung von dem Schwarzpulver verschieden, in der Brisanz geringer oder weit grösser als Schiesspulver und im Allgemeinen in Bezug auf manche Eigenschaften so viel schlechter sein müssen, dass sie zum Gebrauche in Schiessgewehren untauglich werden. Dies sind die Gründe, welche — wie O. GUTTMANN hervorhob — die Erzeuger von Explosivstoffen in Oesterreich-Ungarn veranlassten, zu den unmöglichsten Bestandteilen zu greifen. Der Umstand, dass das vom Aerar erzeugte, allerdings gute Schwarzpulver teuer im Preise gehalten wird, ist der dortigen Fabrikation relativ billiger Schwarzpulver-Surrogate noch besonders günstig.

OSCAR GUTTMANN hat sich in einem im österr. Ingenieur- und Architekten-Verein am 27. November 1884 gehaltenem Vortrage (Wochenschr. des gen. Ver. S. 4 u. S. 22) um die Geschichte der Schwarzpulver-Surrogate ein wesentliches Verdienst erworben, indem er die hauptsächlichsten augenblicklich zu nennenden Repräsentanten derselben, nebst zuverlässigen Angaben über ihre Zusammensetzung, namhaft machte. Bekanntlich herrschte gerade hinsichtlich des letzteren Punktes bisher die grösste Unklarheit.

Das älteste der in Oesterreich erzeugten Schwarzpulver-Surrogate ist das Diorrexin, welches ursprünglich auch in Fischau bei Wiener-Neustadt, jetzt nur noch in Sistiana bei Duino hergestellt wird. Es besteht nach einer Analyse aus

|                          |       |                           |       |
|--------------------------|-------|---------------------------|-------|
| Kalisalpeter . . . . .   | 42·78 | Buchensägespäne . . . . . | 10·97 |
| Natronsalpeter . . . . . | 23·16 | Pikrinsäure . . . . .     | 1·65  |
| Schwefel . . . . .       | 13·40 | Wasser . . . . .          | 0·55  |
| Holzkohle . . . . .      | 7·49  |                           |       |

Es ist also hier der Kalisalpeter teilweise durch Natronsalpeter, die Biedermann, Jahrb. VII.

Holzkohle zum Teil durch Sägespäne ersetzt und der verminderten Brisanz durch 1·65 Teile Pikrinsäure ein wenig nachgeholfen.

Haloxylin, neben Janit wol das in Oesterreich am häufigsten angewandte Schwarzpulver-Surrogat, wird in Chrast und Cilli fabricirt und besteht nach dem Engl. Patente von 1867 aus

|                       |                                         |
|-----------------------|-----------------------------------------|
| 75 Tln. Kalisalpeter, | 8 $\frac{1}{3}$ Tln. Holzkohle,         |
| 15 „ Sägespäne,       | 1 $\frac{2}{3}$ „ rotes Blutlaugensalz. |

Eine in Arad erzeugte Variation des Haloxylin enthält Natronsalpeter an Stelle von Kalisalpeter. Das Haloxylin ist das einzige bis jetzt bekannte schwarzpulverartige Gemenge ohne Schwefel. Der Zusatz von Blutlaugensalz erscheint eigentlich zwecklos.

Janit wird in Peggau fabricirt und besteht aus

|                       |                         |
|-----------------------|-------------------------|
| 70 Tln. Kalisalpeter, | 0·4 Tln. Pikrinsäure,   |
| 12 „ Schwefel,        | 0·4 „ chlorsaurem Kali, |
| 18 „ Lignitkohle,     | 0·3 „ geglühter Soda.   |

Petalit aus Budapest besteht aus Kalisalpeter, Schwefel, Holzmehl und Cokspulver an Stelle von Holzkohle und ist mit Graphit polirt.

Carboazotin'e aus Fischau bei Wiener-Neustadt besteht nach dem ehemaligen österreichischen Patente aus

|                               |
|-------------------------------|
| 64 Tln. Kalisalpeter,         |
| 12 „ Schwefel,                |
| 7 „ Russ,                     |
| 17 „ Gerberlohe oder Sägemehl |

hierzu noch 1—5 „ Eisenvitriol, dessen Zusatz eigentlich zwecklos ist.

Azotine aus Nagybánya und Verespatak enthält Natronsalpeter, Schwefel, Kohle, und Petroleumrückstände in nicht genau bekannter Zusammensetzung. Die Holzkohle ist durch die eben so leicht verbrennbaren Petroleumrückstände ersetzt.

Amidogène von JOHANN GEMPERLE:

|                       |
|-----------------------|
| 73 Tln. Kalisalpeter, |
| 8 „ Holzkohle,        |
| 8 „ Kleie,            |
| 10 „ Schwefel,        |
| 1 „ Bittersalz.       |

Lederit aus Knittelfeld:

|                       |
|-----------------------|
| 45 Tln. Kalisalpeter, |
| 15 „ Schwefel,        |
| 20 „ Mennige,         |
| 18 „ Lederabfälle,    |
| 2 „ Pikrinsäure.      |

Vulcanit aus Jitschin war ursprünglich zusammengesetzt aus

|                         |                               |
|-------------------------|-------------------------------|
| 36 Tln. Kalisalpeter,   | 6 Tln. Holzkohle,             |
| 19 „ Natronsalpeter,    | 4·25 „ Glaubersalz,           |
| 11 „ Schwefel,          | 2·25 „ rothem Blutlaugensalz, |
| 9·5 „ Sägemehl,         | 2·25 „ Zucker,                |
| 9·5 „ chlorsaurem Kali, | 1·25 „ Pikrinsäure.           |

In Folge seines hohen Gehaltes an chlorsaurem Kali dürfte das Vulcanit hinsichtlich Brisanz das gewöhnliche Schwarzpulver übertreffen, während alle anderen hier erwähnten Surrogate weniger brisant und deshalb

schwächer sind als das Schwarzpulver. Das neuere Patent für Vulcanit soll noch mehr chloresures Kali, dagegen kein Glaubersalz und Blutlaugensalz enthalten.

Ein Sprengmittel Mylin soll neuestens in Steyerling erzeugt werden, doch ist nichts Näheres darüber bekannt.

Es ist leicht einzusehen, dass diese Schwarzpulver-Surrogate in Folge der Beimischung voluminöser, elastischer Stoffe wie Holzmehl, Kleie etc. gegen Schlag weniger empfindlich werden, aber es ist gegenüber der für derartige Explosivstoffe oft in Anspruch genommenen „Ungefährlichkeit“ oder Unexplodirbarkeit“ wol zu beachten, dass auf einen kräftigen Hammerschlag jedes Pulver ohne Ausnahme explodirt.

### III. Schiessbaumwolle.

Nach F. HESS (Mitt. über Gegenst. des Art.- u. Gen.-Wesens, Heft 4 u. 5, Wien 1884; Bg.- u. H.-Ztg. 1884, 419) bildet nasse Schiessbaumwolle ihrer sicherheitlichen Vorteile halber das normale Sprengmittel der deutschen Marine und der deutschen Pioniere. Sie wird hergestellt in den drei deutschen Fabriken zu Kruppamühle, Walsrode und Düren. Die Civilindustrie scheint sich des Präparates und ihrer durch Mengen mit Salpeter oder Chloraten, durch Ueberziehen mit Paraffin u. dgl. erzeugten Derivate in Deutschland auch heute noch nicht bemächtigt zu haben wegen des hohen Preises des Rohmaterials und der geringeren Plasticität im Vergleiche zu Dynamit, welcher alle Hohlräume leichter ausfüllt.

Herstellung und Behandlung von Schiessbaumwolle und ähnlichen Explosivstoffen. S. TRIVICK und A. HAY ANDERSON. (Engl. P. 16308 vom 11. December 1884.)

Die chemische Prüfung des comprimierten Pyroxylics. Von O. LUBARSCHE (siehe unter „Bücherschau“).

**Anhang: Das Celluloid.** Ueber Vorsichtsmaassregeln bei Herstellung des Celluloids, sowie über Details seiner Fabrikation berichtet Dingl. J. (256, 282) nach einem im Bull. de Rouen (1884, 525) erschienenen Aufsätze.

Die in den Fabriken der Compagnie française du Celluloid zu Stains bestehenden Vorsichtsmaassregeln sind folgende. Das verwendete Säuregemisch (5 Tle. Schwefelsäure und 2 Tle. Salpetersäure) wird in dem zur Säuerung benutzten Raume in einer besonderen durch einen 2 m breiten und 1 m tiefen mit Wasser gefüllten Canal getrennten Abteilung aufbewahrt, zu welcher nur eine bestimmte Person und deren Gehilfe, welche beide durch eine von der Brust bis zu den Knöcheln reichende Kautschukhülle geschützt sind, gelangen können. Sie stellen die mit dem Säuregemisch gefüllten Flaschen auf das Ausgiessen erleichternde Schaukeln und bedecken die Mündung durch eine mit Röhrchen versehene Kappe. Der Fussboden des Säuerungsraumes ist cementirt und hat Ablaufrinnen, welche beständig durch Wasser gespült werden, so dass, wenn eine Flasche bricht, die ausströmende Säure schnell verdünnt und abgeleitet wird.

Die Nitrirung des auf Rollen gewickelten Cellulosepapiers wird in einem steinernen Behälter, durch welchen dasselbe geleitet wird, vorgenommen. Die Arbeiter sind dabei durch Ueberwürfe und Handschuhe aus Kautschuk geschützt. Ueber dem steinernen Behälter befindet sich eine Haube aus Bleiblech zum Auffangen und Ableiten der frei aufsteigenden Säuredämpfe.

In ähnlicher Weise wie die Nitrirung des Rollenpapiers wird die Nitrirung der Baumwolle in Sandsteinvasen unter bleiernen Abzugshauben vorgenommen. Das Auspressen und Bleichen des Pyroxylics geschieht in Stains durch zwei Personen mit durch Kautschukhandschuhe geschützten Händen in einem gut ventilirten Raume. Es folgt sodann das Zerreiben des Pyroxylics (welches noch 40 Proc. Wasser enthält) in einer metallenen Mühle und wird in derselben auch die Mischung der Schiessbaumwolle mit dem Kampher und den Farbesätzen vorgenommen.

Die Mischung wird auf einer hydraulischen Presse in etwa 1 kg schwere Kuchen geformt. Die etwas getrockneten Kuchen werden von einem Untermeister in einem aus zwei gezahnten Bronzecylindern bestehenden Apparate zerbrochen. Die Mischung des Kamphers mit der Schiessbaumwolle (unter Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel) und das Zerbrechen der Kuchen geschieht in einem 30 m langen, 20 m breitem und 8 m hohem Raume, welcher durch ein Gebläse von der Leistungsfähigkeit von 20 cbcm pro Arbeiter und Stunde stark gelüftet wird. Diese starke Ventilation ist unbedingt nötig wegen der leichten Endzündlichkeit der Kampher- und Alkoholdämpfe, welche zudem auch schädlich einzuathmen sind. Die zerbrochenen Kuchen werden mit Alkohol befeuchtet und zwischen zwei bis auf 60° erwärmten Cylindern zu etwa 1 cm dicken Platten ausgewalzt. Nach dem Anfeuchten mit Alkohol werden die Stücke in einem luftdicht verschlossenen Zinkkasten bis zum Walzen aufbewahrt.

Die ausgewalzten Celluloidplatten enthalten noch zahlreiche kleine Gasbläschen, zu deren Entfernung sie in einem mit Dampf auf 50° erwärmten Kasten unter einer hydraulischen Presse 6—8 Stunden einem Druck von 150 Atm. ausgesetzt werden. Hierauf lässt man statt Dampf kaltes Wasser um die Kastenwände circuliren und erhält nach 15—18 Stunden das Celluloid in blasenfreien Blöcken. Die abgewischten Platten werden in Trockenkästen aneinander gelegt und während drei Tagen dreimal mit einem unter leichtem Druck stehendem Luftstrom auf höchstens 50° erwärmt. Diese Operation ist die gefährlichste. Der Trockenapparat besteht zur Sicherheit aus kleinen getrennten Kammern ohne andere Oeffnung als eine eiserne Thür. Jede Kammer wird durch ein besonderes, unter einem Roste liegendes schlangenförmiges Dampfrohr erwärmt. Die Temperatur in den Trockenkammern wird durch vier gewöhnliche und ein fünftes mit elektrischem Meldewerk versehenes Thermometer angezeigt. Ausserdem kann für jede Trockenkammer selbstthätig der Dampfzuleitungshahn durch ein Gewicht, welches von einem leicht verbrennlichen Bande gehalten wird, geschlossen

werden. Für den Fall einer Entzündung sind 6 Feuerspritzen vorhanden, während ausserdem in benachbarten Arbeiterhäusern wohnende Arbeiter sofort benachrichtigt werden können.

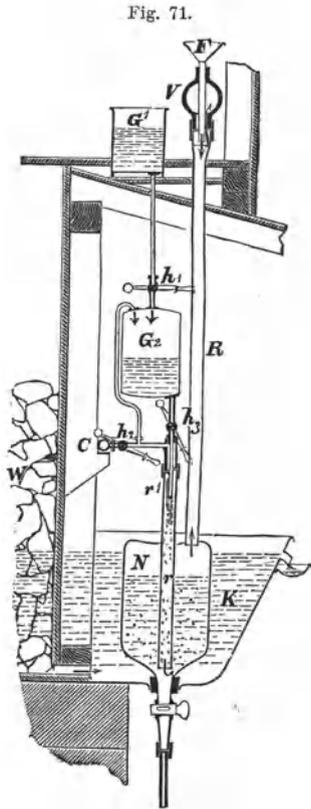
Bei der Bearbeitung des getrockneten Celluloids kann durch die Erwärmung auf den Drehbänken, Sägen etc. leicht Entzündung stattfinden. Deshalb werden alle diese Arbeiten unter einem Wasserstrale vorgenommen. Der die Späne sammelnde Kasten wird ebenso fortwährend genässt. Um einen hohen Glanz zu erhalten, muss das Celluloid leider trocken gedreht und polirt werden. Diese Arbeiten werden in einem besonderen Gebäude vorgenommen. Die Beleuchtung der Fabrik geschieht durch elektrische Glühlampen. Alle Gebäude sind gut gelüftet, der Fussboden wird jeden Tag abgekehrt und gewaschen, die Mauern und Decken müssen wenigstens einmal in der Woche abgewischt werden. Die Eingriffe der Räder der Maschinen sind vollkommen abgedeckt, die Transmissionsriemen umhüllt. Eine die einzelnen Räume beständig begehende Wache ist Tag und Nacht in Thätigkeit.

Neuerungen in der Behandlung von Celluloid, Xylonit und ähnlichen Substanzen liess sich W. C. ZEIDLER (Engl. P. 8012 vom 1. Juli 1885) patentiren.

## IV. Nitroglycerinsprengstoffe.

### A. Nitroglycerin.

Apparat zur Darstellung von Nitroglycerin. (D. P. 29130.) C. D. A. SCHRÖDER in Dresden-Neustadt.) In diesem Patente kommt dasselbe Princip zum Ausdruck, welches KARL KURTZ in Köln bei seinem Verfahren der Nitroglycerindarstellung (vgl. BÖCKMANN, Explosive Stoffe, S. 290) anwendete. In beiden Fällen wird das Glycerin in möglichst feiner Zerteilung der Nitrirsäure zugeführt. Das KURTZ'sche Verfahren, auf welches man bei seinem Bekanntwerden vor 6 Jahren die allergrössten Hoffnungen auf eine sichere und quantitativ sehr günstige Fabrikation des Nitroglycerins setzte, hat diese Erwartungen leider nicht erfüllt. Der SCHRÖDER'sche Apparat hat folgende Einrichtung, Fig. 71: In das aus Glas oder Metall bestehende Nitringefäss *N* lässt man mittelst des Rohres *R* und des Trichters *F* das Säuregemisch



fließen. Das Nitrirgefäß steht im blechernen Kühlgefäß  $K$ , welches seinerseits aus dem Behälter  $W$  mit kaltem Wasser gespeist wird. Das Glycerin lässt man aus Behälter  $G_1$  in den Behälter  $G_2$  mittelst einer durch Hahn  $h_1$  verschliessbaren Röhre fließen. Man schliesst dann diesen Hahn, öffnet den comprimirt Luft zuführenden Hahn  $h_2$  teilweise und ebenso Hahn  $h_3$ , worauf das Glycerin in fein zerteiltem Stral unten aus der Röhre  $r$  in das Säuregemisch eintritt.

Nach dem D. P. 29664 von W. PÖRTSCH in Bommern bei Wengern fliesst die Abfallsäure der Nitroglycerinfabrikation in einem Cylinder über erhitzte Thonbrocken von oben herab, während ihr von unten ein Strom erhitzter atmosphärischer Luft entgegenströmt. Die Nitroverbindungen entweichen oben, zu Salpetersäure oxydirt, während unten reine Schwefelsäure abfliesst.

M. HAY und O. MASSOW (Monit. scient. **15**, 507) bestätigen auf Grund von Analysen die Formel  $C^3H^5(ONO^2)^3$  für gut gewaschenes und getrocknetes Nitroglycerin und sehen hiermit die Angabe von HESS, dass das Nitroglycerin auch Mono- und Dinitrat enthalte, als widerlegt an.

## B. Dynamite.

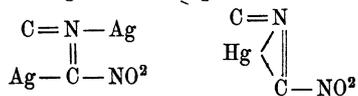
Ueber die wirksamste Zusammensetzung der Dynamite. Von E. ROCA. (Génie civil **6**, 168.) Verfasser stellt hier eine sich recht hübsch lesende Theorie auf, die aber leider nur mit allen Erfahrungen der Praxis im Widerspruch steht. Roca fasst seine Theorie in drei Sätzen zusammen. 1. Ist der Saugstoff so zusammengesetzt, dass der Kohlenstoff zu Kohlensäure verbrennt, so ergiebt derselbe mit der gleichen Menge Nitroglycerin vermischt einen schwächeren Explosivstoff, als wenn der Kohlenstoff zu Kohlenoxyd verbrennen kann. 2. Das Höchste an Kraft eines so gebildeten Explosivstoffes erhält man durch weitere Zugabe von so viel Kohlenstoff, dass der freie Sauerstoff ausgenützt und die Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirt wird. 3. Ueber diese Grenze hinaus wird die Wirkung geringer. Roca nimmt an, dass die Kraft eines Explosivstoffes vom gebildeten Gasvolumen und Wärmequantum direct abhängt. Aber, wie O. GUTTMANN (Dingl. J. **255**, 521) sehr richtig hervorhebt, ist die Explosion nicht als eine reine Verbrennung anzusehen. Umstände, wie z. B. das specifische Gewicht des Explosivstoffes, die Widerstandsfähigkeit des Mediums und in erster Linie die Kürze der Zeit, innerhalb welcher eine Explosion vor sich geht, sind bei Beurteilung der Brisanz eines Explosivstoffes sehr wol zu beachtende Factoren. Nun geht aber gerade die Explosion um so rascher vor sich, je mehr Kohlensäure die Explosionsgase enthalten, während reichliche Bildung von Kohlenoxyd mit langsamer Wirkung Hand in Hand geht. Es wird also durch die Bildung von Kohlenoxyd wol eine grössere Wärmemenge erzeugt, aber dieselbe wird zum grossen Teile dadurch aufgehoben, dass die Verbrennung langsamer erfolgt, die Gase also nicht jene hohe Spannung annehmen können, welche der grösseren Erwärmung gleich käme.

Das hier von GUTTMANN Gesagte stützt sich auf die Erfahrungen, welche man bei den Schwarzpulver-Surrogaten und verschiedenen Dynamiten machte. In Folge des zu hohen Kohlenstoffgehaltes dieser Sprengstoffe findet sich in den Explosionsgasen wol eine grössere Menge Kohlenoxyd, womit aber keineswegs eine grössere Sprengwirkung verbunden ist.

Der Vorschlag Roca's hat aber auch vom hygienischen Standpunkte aus betrachtet seine sehr bedenkliche Seite. In den Gruben muss das Auftreten von Kohlenoxyd wegen seiner Giftigkeit unbedingt vermieden werden. Anfangs, wo man hierauf keine Rücksicht nahm, litten die Arbeiter bei Verwendung derartiger Sprengstoffe an heftigen Vergiftungserscheinungen und suchte man die Ursache hierfür zuerst in allem Möglichen, bis O. GUTTMANN darauf hinwies, dass die kohlen-sauren Salze mit der Kohle der Cellulose bei der hohen Explosionstemperatur Kohlenoxyd bilden und dass aus der Eigenschaft des Wassers, Kohlenstoffs, Zinks und Eisens, mit Kohlensäure bei hoher Temperatur Kohlenoxyd zu bilden, die Thatsache gefolgert werden muss, dass sich in den Explosionsgasen von Nitroglycerin oder Guhr-Dynamit regelmässig auch Kohlenoxyd findet und dass die Menge des letzteren je nach dem gesprengten Stoffe und seiner Oertlichkeit schwankt. Es ist erwiesen, dass die Gase ein und desselben Dynamites in verschiedenen Gruben einen verschiedenen Grad der Athembarkeit und verschiedene Mengen Kohlenoxyd haben. Zweifellos werden durch Gesteine, wie Eisensteine u. dgl. bei der Explosion grössere Mengen Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirt.

## V. Knallquecksilber.

Ueber die Constitution des Knallquecksilbers ist in den letzten Jahren bekanntlich eine ganze Reihe Arbeiten\*) veröffentlicht worden. Während nach SCHISCHKOW (Techn.-chem. Jahrb. 1885, 171) die Knallsäure als eine Verbindung zweier Moleküle Blausäure mit Dinitroäthylen zu betrachten ist, fasst G. CALMES (Compt. rend. 99, 794) die knallsauren Salze als metallhaltige Isocyanüre oder Carbylamine auf, welche durch den Stickstoff mit einem metallhaltigen zweiatomigen Nitromethanreste verbunden sind.

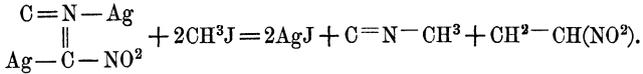


Knallsilber.

Knallquecksilber.

Diese Ansicht stützt sich auf die Umsetzung von Knallsilber mit Alkoholjodiden (die früheren analogen Versuche mit Knallquecksilber waren resultatlos geblieben). Erhitzt man 25 g durchaus trockenes Knallsilber mit 25 g Methyljodid und 40 g Aether 24 Stunden in einer langen, zugeschmolzenen Röhre, so enthält die gelbe Flüssigkeit eine concentrirte Lösung von Methylcarbylamin, während sich die  $\beta$ -Modification von Nitroäthylen neben Jodsilber ausgeschieden hat.

\*) Techn.-chem. Jahrb. 5, S. 178; 6, S. 171.



Bei Anwendung von Aethyljodid an Stelle von Methyljodid erhält man Aethylcarbylammin und die  $\beta$ -Modification des Nitropropylens.

## VI. Neue Explosivstoffe.

Das Himly-Pulver\*) zeigt nach O. GUTTMANN (Dingl. **255**, 340) eine sehr wechselnde Zusammensetzung, wie aus folgenden Analysen hervorgeht:

|                         | EMMERLING | LOHMANN | 3. Chemiker |
|-------------------------|-----------|---------|-------------|
| Chlorsaures Kali . . .  | 45·50     | 33·50   | 62·50       |
| Salpetersaures Kali . . | 34·38     | 48·78   | 25·00       |
| Steinkohlenpech . . .   | 20·12     | 17·72   | 12·50       |

Diese Ungleichheit hat jedenfalls darin ihren Ursprung, dass bei der Mischung in Folge der Gegenwart des Steinkohlenpeches sich Klumpen bilden. Ueberhaupt werden in neuerer Zeit die meisten (direct explodirbaren) Schwarzpulver-Surrogate, welche nur zum Sprengen benutzt werden, nicht so sorgfältig gemengt, als dies beim Schwarzpulver der Fall ist. Man thut hieran gewiss Unrecht, denn die sorgfältig bereitete gleichmässige Mischung wird stets den besten Effect geben.

Das Himly-Pulver soll (in Folge seines grossen Gehaltes an chlorsaurem Kali) etwa um die Hälfte stärker als Schwarzpulver und trotz dem ziemlich sicher zu handhaben sein. Immerhin wird es, wie überhaupt jedes Pulver, durch kräftige Hammerschläge detoniren.

Das bei Herstellung der Sprenggelatine befolgte Princip hat nunmehr auch bei der Fabrikation eines neuen Sprengstoffes, des Kinetits, Anwendung gefunden. Nitrocellulose wird in Nitrokohlenwasserstoffen (angeblich nitrirtem Rohbenzol) unter Zusatz einfacher Kohlenwasserstoffe gelöst, und in die erhaltene, gegen Wasser unempfindliche Gelatine wird ein Gemenge von Salpeter und chlorsaurem Kali eingetragen. Ein geringer Zusatz von Fünffach-Schwefelantimon dient zur Erzielung einer sicheren Explosion. (Bg.- u. H. Ztg. **44**, 65.)

Paléine heisst ein von der SOCIÉTÉ ANONYME DES POUDRES ET DYNAMITES in ihrer Fabrik zu Arendonk bei Turnhout in Belgien fabricirter neuer Sprengstoff, welcher auch von der DEUTSCHEN SPRENGSTOFF-FABRIK in Wahn bei Köln hergestellt werden soll. Derselbe ist mit Nitroglycerin vermengte Strohnitrocellulose. Die belgische Fabrik stellt fünf verschiedene Sorten her, Sorte A enthält 40—50 Nitroglycerin und 60—50 nitrirtes Stroh. Zur Nitrirung verwendet man wegen seines geringen Aschengehaltes Roggenstroh, welches zuvor 15—16 Stunden lang in 1—2 proc. Sodalösung gekocht, zermahlen und ausgewaschen wurde. Sodann wird es in einem Gemisch von 3 Tln. Salpetersäure und 7 Tln. Schwefelsäure nitrirt. Die gewaschene Strohnitrocellulose hat lichtbraune Farbe, sieht verfilzt und ziemlich zerfasert

\*) Techn.-chem. Jahrb. **5**, S. 176; **6**, S. 173.

aus und hat einen Wassergehalt von ca. 3 Proc. Bei langsamer Erwärmung ist die Entzündungstemperatur bei 177°, aber das Paléine ist trotz sorgfältigster Auswaschung der Strohnitrocellulose chemisch instabil, weil die Strohfasern stets noch mit Fett, Wachs, Harz, Pectinstoffen etc. verunreinigt ist, ein Umstand, welcher bekanntlich die Verwendung von Stroh an Stelle von Baumwollabfällen bei der Fabrikation von Schiesswolle geradezu unmöglich macht.\*) Unbedingt wird ein passendes Gemenge von Nitroglycerin und Nitrocellulose kräftiger wirken als das gewöhnliche Guhrdynamit mit 75 Proc. inertem Aufsaugstoff. Hiermit wird man aber auch die Vorzüge des neuen Sprengstoffes so ziemlich erschöpft haben. Vielleicht wird er noch gegen Stoss weniger empfindlich sein wegen der Elasticität des Saugstoffes. Sicherlich wird er aber unter besonderen Umständen — allen gegenteiligen Behauptungen zum Trotz — Nitroglycerin ausschwitzen und ebenso sicher muss er gefrieren. Vielleicht fühlt sich Paléine auch im gefrorenen Zustande noch nicht hart an, weil das Volumen des Saugstoffes gross ist; woraus sich dann die behauptete „Ungefrierbarkeit“ als eine Selbsttäuschung erklären würde. (Dingl. 255, 522.)

Lignit ist ein neuer Sprengstoff, welcher Aehnlichkeit mit der von Baron von TRÜTZSCHLER-FALKENSTEIN erfundenen Lignose\*\*) und dem TRAUZL'schen Cellulose-Dynamit\*\*\*) hat. Holzmehl wird in einem eigentümlichen Apparat nach der bei Nitrirung der Baumwolle gebräuchlichen Art (jedoch ohne Abkühlung) nitrirt. Die nitrirte und gewaschene Masse (Nitrolignin) wird mit 80—85 Proc. Nitroglycerin vermischt, wobei es eine trockene, plastische Masse („Lignit“) bildet, welcher zur Verminderung der Brisanz ein Zumischpulver, bestehend aus 70 Ammoniaksalpeter, 18 Paraffin und 15 Schwefel, gegeben wird.

Herstellung eines Sprengmittels aus Pikrinsäure und Salpetersäure. (D. P. 28539 von R. PUNSHON und R. VIZER in London.) In dem Gefäss *b* befindet sich Pikrinsäure, während das aus leicht zerbrechlichem Material (Glas u. s. w.) gefertigte Gefäss *a* mit Salpetersäure gefüllt ist. Beide sind durch die Hülse *d* zu einer Sprengpatrone vereinigt. Durch Zertrümmern des die Salpetersäure enthaltenden Gefässes wird die explosive Verbindung am Gebrauchs-orte erzeugt.



Bekanntlich hat sich die Praxis gegenüber den sogenannten SPRENGEL'schen Explosivstoffen, zu welchen auch vorstehender gehört, durchaus ablehnend verhalten und haben Autoritäten wie TRAUZL und GUTTMANN diesem sowie den ähnlich zusammengesetzten Sprengstoffen Hellhoffit und Panclastite jede Zukunft abgesprochen.

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 166 (Anmerkung).

\*\*) BÖCKMANN's explosive Stoffe. Wien, A. HARTLEBEN. S. 330.

\*\*\*) *ibid.* S. 332.

Das soeben erwähnte Hellhoffit (Dingl. 254, 110) setzt sich aus Binitrobenzol und Salpetersäure zusammen.

Herstellung von Sprengstoffen mittelst Untersalpetersäure. \*) Nach dem D. P. 26936 stellt EUGÈNE TURPIN in Carrière St. Denis Explosivstoffe her, indem er Petroleum oder Teer, Petroleumäther, Toluolxylo, Benzol, Naphtol, Nitrobenzol, Nitroxylol, salpetersaures Anilin, Nitroanilin, mit Untersalpetersäure innig unter gleichzeitiger Abkühlung vermischt. An Stelle der genannten Kohlenwasserstoffe können tierische Fette, die vorher nitriert wurden, verwendet werden. Ein stark explosives Gemisch wird durch Zusatz von Schwefelkohlenstoff erhalten.

Sprengpulver aus nitrierter Cellulose. (Engl. P. 13522 vom 13. October 1884. W. WOLFF in Walsrode und M. VON FÖRSTER in Berlin.)

Aufbewahrung von Ammoniumnitrat, welches für die Herstellung von Explosivstoffen verwendet wird. (Belg. P. 67819 vom 10. Februar 1885. R. S. PENNIMAN in Jenkintown.)

Explosivstoffe für Schusswaffen. (Engl. P. 6903 vom 8. Juni 1885. TH. G. HART.)

Explosivstoffe, genannt Nitrocoll und Pikratnitrocoll. (Belg. P. 67327 vom 27. December 1884. LELARGE und ANCIAUX in Lüttich.)

Herstellung eines neuen Sprengpulvers, genannt „Lithotrit“. (Fr. P. 166874 vom 7. Februar 1885. G. ANTHEUNIS.)

Herstellung von Dynamit, genannt „Lithoclastit“. (Fr. P. 165487 vom 28. November 1884. E. ROCA.)

Ueberzug für Patronen und Explosivstoffe mittelst geschmolzenen Schwefels. (D. P. 32328 vom 6. November 1884. Cock in Golden Square, Australien.)

Ferner haben sich neue Explosivstoffe patentiren lassen: A. FAVIER in Paris (Engl. P. 2139 vom 16. Februar 1885; Belg. P. 68383 vom 31. März 1885); ALFRED NOBEL (Engl. P. 5252 vom 28. April 1885); CASTAN (Fr. P. 163375 vom 18. Juli 1884); G. ANTHEUNIS in Gent (Belg. P. 67383 vom 30. December 1884); G. ANDRÉ (Engl. P. 13475 u. 13476 vom 11. October 1884); S. R. DIVINE in Loch Sheldrake, Amerika (Oest.-ung. Priv. vom 5. Juni 1885).

## VII. Sprengtechnik.

Ueber den heutigen Stand der Sprengtechnik hat O. GUTTMANN (Wochenschr. d. österr. Ing. u. Arch. Ver. 1885, 5 u. 22) schätzenswerte Mitteilungen gemacht. Es sind nur drei wirkliche Entdeckungen im Verlaufe der Sprengarbeit zu verzeichnen. Die erste, die Thatsache der Sprengarbeit selbst, wurde vielleicht in Tirol entdeckt. CASPAR WEINDL, der „Sprenger“, wurde vom Oberstkammergrafen MONTECUCCOLI aus Tirol nach Schemnitz berufen; die vom 8. Februar 1627 datirende Berufungsurkunde spricht von

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 172.

„des CASPER WEINDLSZ Sprengwerch“. Die zweite Entdeckung ist die Herstellung von Dynamit durch ALFRED NOBEL, nachdem ziemlich gleichzeitig auch Oberberggrath SCHELL in Grund bei Clausthal den NOBEL'schen ähnliche Beobachtungen machte; und die dritte, die Verwendung des denkbar vollkommensten Saugstoffes, der löslichen Nitrocellulose zur Herstellung einer Sprenggelatine benannten Dynamitgattung, welche wieder eine Entdeckung ALFRED NOBEL's ist. Zu allgemeinerer Anwendung sind in der Sprengtechnik neben dem Guhrdynamit, den Gelatinedynamiten, der Sprenggelatine und dem Schwarzpulver das Neu-Dynamit No. III.\*) und in Oesterreich-Ungarn noch das weisse Dynamit und das Rhexit gekommen, von welchem beiden ersteres aus 70 Tln. Nitroglycerin und 30 Tln. Zumischpulver, aus 20 Tln. Kalkguhr und 10 Tln. Holzzeug, das Rhexit aber aus etwa 64 Tln. Nitroglycerin, 11 Tln. Holzmoder, 7 Tln. Holzfasern und 18 Tln. Natronsalpeter besteht. Früher wurden auch das TRAUZL'sche Cellulose-Dynamit aus 75 Tln. Nitroglycerin und 25 Tln. besonders präparierter Cellulose, sowie Fulgurit, das als Saugstoff kohlensaure Magnesia hatte, verwendet. In neuerer Zeit kommt auch Arlberger Dynamit, welcher aus ungefähr 65 Proc. Nitroglycerin, 10 Proc. Barytsalpeter, 20 Proc. Kieselguhr und 5 Proc. Holzkohle bestehen soll, zur Anwendung in der Sprengtechnik. Der neue Sprengstoff Bronolith\*\*) besteht nach dem D. P. 32891 wesentlich aus Doppel-Pikraten, namentlich Natrium-Barium- und Natrium-Bleipikrat, ferner Kalisalpeter und hoch nitrirtem Naphtalin.

Die Frage, welches der verschiedenen Dynamite das bessere zum Sprengen sei, ist nicht so leicht in jedem einzelnen Falle zu beantworten. Aus der Zusammensetzung eines schwarzpulverartigen Sprengmittels lässt sich wohl schon ein Schluss auf dessen Wirkung ziehen, doch ist dies bei den Dynamiten nicht so leicht, weil bei jenen Gemengen fast immer Bestandteile verwendet werden, deren Eigenschaften nahezu unveränderlich sind, während bei den Dynamiten das Nitroglycerin selbst schon Gegenstand verschiedenartiger und verschieden ausfallender Fabrikation ist.

Im Allgemeinen fordert der Bergbau, dass das Sprengmittel keine zu weitgehende Zertrümmerung des Gesteines verursache. Diese Rücksicht ist es vornehmlich, welche die Bergleute bestimmt, Dynamite mit geringerem Nitroglyceringehalte oder selbst wenig brisanter direct explodirbarer Stoffe zu verwenden.

Man sollte eigentlich glauben, dass schwächer dosirte Dynamite nicht nötig seien, da man ja selbst vom stärksten Dynamite nur die Ladung kleiner zu nehmen brauche, um dieselbe schwächere Wirkung auszuüben. Allein dies wäre nur für sogenannte concentrirte Ladungen richtig, wo das Sprengmittel in einer gleichseitigen Form eingeführt ist. Wir haben es aber beim Bergbaue mit gestreckten Ladungen zu thun, bei denen die

---

\*) Techn.-chem. Jahrb. 5, S. 175.

\*\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 173.

Ladung die Form eines Cylinders hat. Je voluminöser das Sprengmittel ist, desto sicherer wird es bei der Explosion in einer Kohlenbank u. dgl. einen grossen Trichter sprengen. Dies ist ein zweiter Grund, warum in vielen Fällen die Anwendung von solchen Dynamiten vorteilhaft ist, welche von dem specifisch schweren Nitroglycerin weniger, dafür aber mehr von den voluminösen Saugstoffen enthalten. Es giebt nun eine Grenze, bis zu welcher ein Nitroglycerinpräparat stärker ist, als ein Schwarzpulver-Gemenge, und da diese Grenze zugleich jene ist, welche in den Bergbauen mit Massenförderung, den Eisen- und Kohlenbergbauen wünschenswert ist, so ist es begreiflich, dass in diesen Gruben sich der heftigste Kampf zwischen direct und indirect explodirbaren Stoffen abspielt.

Es giebt nun Umstände, welche die Anwendung gewisser Sprengmittelgattungen von vorne herein ausschliessen. Es ist z. B. unmöglich, in einem sehr harten und zähen Gesteine einen direct explodirbaren Stoff zu benutzen, weil in solchem Gesteine die Bohrlöcher naturgemäss eng und kurz ausfallen, und eine Ladung, welche genügen könnte, das Bohrloch abzuthun, dieses entweder ganz ausfüllt, oder doch so wenig Raum für den Besatz liesse, dass derselbe wie eine Kanonenkugel herausgeschossen würde. Umgekehrt lässt ein sehr weiches Gestein die Anwendung von Dynamiten gleichfalls vorteilhafter erscheinen, weil die relativ langsame Wirkung der direct explodirbaren Stoffe durch die Elasticität oder Zusammendrückbarkeit des Gesteines zu viel abgeben müsste, ehe sie den Widerstand überwindet. Dass in feuchten oder nassen Bohrlöchern, oder in sehr klüftigem Gesteine direct explodirbare Sprengmittel nicht brauchbar sind, bedarf keiner weiteren Erörterung.

Oft giebt es auch locale Rücksichten, welche bei der Wahl der Explosivstoffgattung den Ausschlag geben. So existiren im nordwestböhmischen Braunkohlenreviere Gruben, welche lieber mit Pulver als mit Dynamit schiessen, weil die Kohle nach einem Dynamitschusse mit feinem Staube überzogen ist und dadurch eine rötliche, für den Verkauf ungünstige Farbe erhält. In den Salzbergwerken von Aschersleben kann man umgekehrt kein Pulver verwenden, weil dessen Gase in Verbindung mit dem feinen Salzstaube die Augen der Arbeiter in der heftigsten Weise angreifen, was beim Dynamit ganz und gar nicht der Fall ist. In Strecken, wo die Ventilation eine mangelhafte ist, wird man gleichfalls Dynamit vorziehen, weil die Explosionsgase weniger feste Bestandteile enthalten und deshalb rascher verziehen.

Hat man nun durch Versuche in der Grube das für seine Zwecke vorteilhafteste Sprengmittel gefunden, so ist es dann allerdings notwendig, die Gleichmässigkeit der Lieferungen des Fabrikanten zu prüfen. Hier tritt dann ein guter Kraftmesser — für indirect explodirbare Stoffe der **TRAUZL**'sche, für direct explodirbare der **GUTTMANN**'sche — in seine Rechte.

Die Untersuchungen der preussischen Wettercommission haben zu dem Ergebnisse geführt, dass die Anwendung von gewöhnlichem Pulver zu

Sprengungen in Bergwerken, die reich an Kohlenstaub sind, oder in welchen schlagende Wetter sich leicht entwickeln, sehr gefährlich ist, während Dynamit den Kohlenstaub weder für sich allein, noch bei gleichzeitiger Anwesenheit gewisser begrenzter Mengen von Grubengas zur Entzündung bringt. Hiernach macht sich in der Tagespresse der dringende Wunsch geltend, dass die Regierung in die Bearbeitung eines Gesetzentwurfes zur Untersagung der Verwendung von Schiesspulver in Kohlenbergwerken alsbald eintreten möge. (Chem. Ztg. **9**, 980.)

Der im Auftrage der preussischen Schlagwetter-Commission von HULT erstattete Bericht über die auf der fiscalischen Steinkohlengrube König bei Neunkirchen (Saarbrücken) angestellten Versuche über das Verhalten von Kohlenstaub und Grubengas gegen Sprengschüsse gelangt zu folgenden Hauptpunkten:

1. Beim Vorhandensein von Kohlenstaub, wie er in den Gruben in der Nähe des Ortsstosses vorkommt, wird die normale Flammenlänge eines ausblasenden Sprengschusses stets mehr oder weniger verlängert. 2. a) Beim vollständigen Fehlen von Grubengas ist die Verlängerung der Flamme in der Regel eine beschränkte, und übersteigt, wie weit die Verbreitung des Kohlenstaubes auch gehen mag, für die meisten Staubsorten 6—15 m nicht, sofern zum Besatze Letten verwendet wird und die Bohrlochswände keine Gase bei der Explosion entwickeln; bzw. 9—21 m, wenn Kohlenstaub als Besatz verwendet wird, oder die Bohrlochswände unter der Wirkung des ausblasenden Schusses feinen Kohlenstaub und Gase liefern. b) Es giebt auch gewisse Kohlenstaubsorten, welche, durch einen Sprengschuss einmal entzündet, selbstthätig weiter brennen und nicht nur Flammerscheinungen auf eine weit über das Staubvorkommen hinausgehende Länge, sondern auch wirkliche Explosionserscheinungen liefern, ohne dass eine Spur von Grubengas vorhanden zu sein braucht. 3. a) Beim Hinzutreten geringer Mengen Grubengas werden alle Verbrennungerscheinungen intensiver; indessen wird bei den Kohlenstaubsorten, welche für sich allein nur Flammen von beschränkter Länge liefern, durch Grubengasgemenge bis zu 3 Proc. nur eine mässige weitere Verlängerung, keineswegs aber eine Ausdehnung auf die ganze Länge des Staubvorkommens erzielt. b) Wenn aber ein Gasgehalt von 4 und mehr Procent vorhanden ist, so zeigen auch solche Staubsorten unbegrenzte Fortpflanzung der Flamme, bei welchen dieses sonst nicht der Fall ist. c) Von Staubsorten, welche schon für sich allein eine unbegrenzte Fortpflanzung der Flamme ergeben, liefern beim Vorhandensein von geringen Grubengasmengen (unter 3 Proc.) auch schon kleine Staubmengen wirkliche Explosionen. 4. Durch den Kohlenstaub können getrennt stehende Grubengasgemenge auf grosse Entfernungen von dem ersten Explosionsherde zur Explosion gebracht werden, auch wenn am ersten Explosionsherde ein explosives Grubengasgemenge nicht vorhanden ist. (Z. f. Bg., H.- u. Sal.-Wesen **32**, 575).

C. W. CURTIS in London (D. P. 28745) hat zur Erzielung einer mög-

licht vollständigen und gleichmässigen Explosion für Schiesspulverladungen die sonst nur für indirect explodirbaren Sprengstoffe gebräuchlichen Zünder zur Anwendung gebracht. In die aus wasserdichtem Zeug hergestellte, mit Pulver gefüllte Patrone ist der aus einer Hülse von starkem Messingblech bestehende

Fig. 73.



Zünder *B* eingesetzt. Innerhalb desselben befindet sich im gespaltenen Röhrenchen *C* festgeklemmt die Zündschnur, während der Raum *B* mit Schiesspulver gefüllt ist. Bei Entzündung der Zündschnur explodirt das Pulver in der Hülse *B*, so dass der Boden derselben zertrümmert wird und die hochgespannten Gase in die Ladung der Patrone dringen, wodurch eine möglichst vollständige und gleichzeitige Verbrennung erreicht werden soll.

Herstellung von Sprengpatronen. (D. P. 28969. S. REYNOLDS DIVINE in Loch-Sheldrake, Staat New-York, V. St. A.) Eine Hülse aus Tuch oder anderem porösen Material wird mit chlorsaurem Kali gefüllt und offen in Teeröl getaucht, welches von dem chlorsauren Kali aufgesaugt wird. Nach stattgehabtem Verschluss bestreut man die noch feuchte Patrone mit Schwefelpulver, welches die Poren ausfüllt, worauf die Patrone getrocknet wird.

In einem Zusatzpatente (D. P. 29665) wird empfohlen, eine mit chlorsaurem Kali gefüllte Patrone aus porösem Material in ein aus Schwefelkohlenstoff und dem Schweröl des Kohlenteers bestehendes Bad einzutauchen. Nach vollendeter Durchtränkung setzt man die Patrone der Luft aus, wodurch der Schwefelkohlenstoff sich verflüchtigt. Dem Bade kann noch Schwefel hinzugefügt werden.

Verfahren und Apparat zum Sprengen von Objecten unter Wasser mittelst frei aufgelegter Ladungen. (D. P. 30242 vom 6. Mai 1884. JOH. LAUER in Wien.)

Die Leistung der Häuer beim Handbohren. (Von Prof. HANS HOEFER in Leoben. Oestr. Z. f. Bg.- u. H.-W. 1884, 603.)

Gewinnungsarbeiten des Gesteins. (Von Prof. R. v. RZIHA. Wochenschr. d. Oestr. Ing.- u. Arch.-Ver. 1884, 331.)

## VIII. Analyse und Chemie der Sprengstoffe.

Das Reversions-Nitrometer von LUBARSCHE\*) dient hauptsächlich zur Prüfung der comprimierten Schiessbaumwolle. Das LUNGE'sche Nitrometer eignet sich bekanntlich nur zur Bestimmung des Stickstoffs in flüssigen oder in Schwefelsäure löslichen Salpetersäureäthern. — Man beginnt damit, dass man durch Hahn *b* trockene Kohlensäure einleitet, wobei das Quecksilber-niveau in beiden Röhren dicht unter der Mündung des Seitenrohres *b* liegt. Die für den Versuch verwendete comprimirete Schiessbaumwolle wird vollkommen lufttrocken mittelst eines Reibeisens abgerieben und das erhaltene

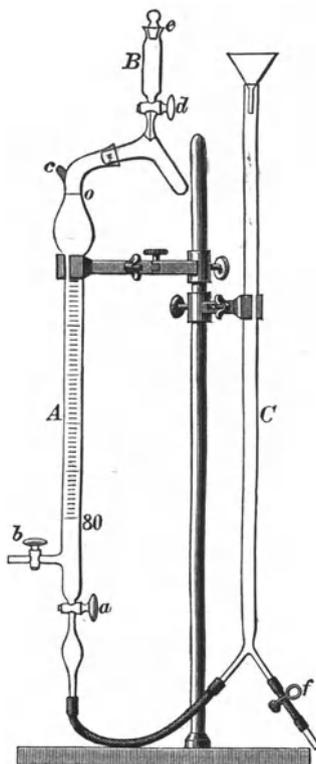
\*) Die chem. Prüfung des comprimierten Pyroxylins. Berlin 1885. R. GAERTNER'S Verlag.

Pulver durch ein feines Haarsieb getrieben. Man wägt nicht mehr als 0.35 g Substanz ab. Nun wird der Recipient *B*, dessen Capacität bis zum Nullpunkte circa 25 cbcm beträgt, entfernt und die Substanz in ersteren eingeschüttet. Der Recipient wird sofort wieder eingesetzt und mittelst eines starken Gummiringes, welcher einerseits um den Heft *c*, andererseits in den einspringenden Winkel des Recipienten bei *d* greift, gesichert. Hierauf setzt man das Einleiten von Kohlensäure noch kurze Zeit fort. Alsdann wird Hahn *b* geschlossen, *a* geöffnet und durch das Füllrohr Quecksilber eingegossen, bis dasselbe den Nullpunkt erreicht hat. Nun werden die Hähne *a* und *d* geschlossen und Temperatur und Barometerstand notirt. Jetzt giesst man in den kleinen Trichter *de* reine concentrirte Schwefelsäure, öffnet den Hahn *a* und senkt das Füllrohr, bis das Niveau in demselben 5—6 cm tiefer steht als in der Bürette; oder man lässt statt dessen eine entsprechende Menge Quecksilber durch den Quetschhahn *f* ab. Öffnet man nun vorsichtig den Trichterhahn *d*, so strömt die Schwefelsäure auf die Substanz. Man schliesst den Hahn, bevor alle Säure abgeflossen ist. Nach wenigen Minuten ist die fein zerteilte Substanz ganz mit der Säure durchtränkt, während sich schon Dämpfe von Salpetersäure entwickeln. Dann wird der Recipient vorsichtig in seinem Schlift um 180° gedreht; der zu diesem Zweck abgenommene Gummiring wird nach der Umdrehung sofort wieder angelegt. Die Schwefelsäure und die Substanz befindet sich nun in Berührung mit dem Quecksilber und die Reaction beginnt. Der übrige Verlauf der Operation ist bekannt.

Die sonstige Prüfung des comprimierten Pyroxylins nach LUBAERSCH (l. c.). Bekanntlich enthält dieser Sprengstoff neben den verschiedenen Nitraten der Cellulose unzersetzt gebliebene Cellulose, Wasser, kohlensauren Kalk (als prophylaktisches Mittel gegen Zersetzung) und Aschenteile.

1. Bestimmung der Nitate. Man kann dieselbe nach ABEL vornehmen (Appendix of the Specification f. th. Supply of gun-cotton. 1873.) Etwa 4 g lufttrockenes fein geriebenes Pyroxylin werden in einem eng-

Fig. 74.



halsigen Kolben mit 160 g einer Mischung von 1 Raumteil absol. Alkohol mit 2 Raumteilen rectific. Aether übergossen, öfter geschüttelt und mindestens zwei Stunden in Berührung gelassen. Dann bringt man den ganzen Inhalt des Kolbens auf ein Filter von feinem Musselin und drückt den auf demselben bleibenden Rückstand unter einer Schraubenpresse tüchtig aus. Hierauf wird der Rückstand dem ganzen Verfahren nochmals unterworfen. Endlich wird er gelockert, im Luftbade bei 60° getrocknet, zwei Stunden der Luft ausgesetzt und gewogen. Er besteht nach ABEL aus reinem Cellulosehexanitrat; wenn man gekalktes Pyroxylin anwendet, so enthält er natürlich noch kohlen-sauren Kalk. Das nach dieser Vorschrift gewonnene Product ist aber qualitativ durchaus untauglich für weitere analytische Bestimmungen; es ist getrocknet von gelblich weisser Farbe, sehr hart und riecht immer noch nach Aether.

Man verfährt deshalb nach LUBARSCH (l. c. S. 20) wie folgt. Eine gewogene Quantität Pyroxylin wird in einem mittelst Glasstöpsel verschlossenen ziemlich weiten Cylinder mit einer genügenden Menge Aetheralkohol (3:1) zwölf Stunden lang digerirt und wiederholt geschüttelt. Nachdem sich die unlösliche Substanz gut zu Boden gesenkt hat, wird die überstehende fast klare Flüssigkeit auf ein gewogenes Faltenfilter von schwedischem Papier gegossen und der Rückstand im Cylinder nochmals mit der gleichen Quantität Aetheralkohol (2:1) sechs Stunden digerirt. Das Klare wird wiederum auf das Filter gebracht und das Auswaschen des Bodensatzes im Cylinder in schnellerem Wechsel, aber jedes Mal erst nach dem klaren Absetzen, noch zweimal mit Aetheralkohol (1:1), dann zweimal mit reinem Alkohol, zweimal mit gewässertem Alkohol und endlich einige Mal mit reinem Wasser wiederholt. Erst dann wird der ganze ungelöste Teil des Pyroxyliens auf das Filter gebracht und nach dem Abtropfen im Luftbade bei 60° getrocknet und gewogen. Das so erhaltene Hexanitrat ist fast weiss, sehr weich und fein zerteilt und bietet bei der Analyse fast keine Schwierigkeiten mehr.

Noch genauere Resultate kann man erhalten, wenn man die löslichen Nitate nicht bloß aus dem Verlust, sondern auch direct bestimmt. Zu diesem Zwecke werden alle aetherisch-alkoholischen und wässrigen Filtrate, welche bei dem soeben beschriebenen Auswaschungsverfahren erhalten wurden, in ein Quantum von mehreren Litern reines Wasser gegossen, gut verrührt, der flockige Niederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

2. Bestimmung der Cellulose. Der Umstand, dass selbst in dem mit der grössten Sorgfalt dargestellten Hexanitrat mittelst der zuverlässigsten Methoden bisher noch nicht der volle theoretische Stickstoffgehalt von 14.14 Proc. nachgewiesen werden konnte, zeigt deutlich, dass in jeder Schiessbaumwolle Spuren von nicht nitrirter Cellulose zurückgeblieben sind. Zur Bestimmung derselben entfernt man nach BÖRGER sämtliche Cellulosenitate durch 15 Minuten währendes Kochen der fein verriebenen Schiessbaumwolle mit einer frisch dargestellten concentrirten Lösung von Zinn-

oxydulnatron. Man erhält dasselbe durch länger dauerndes Glühen von Natronhydrat mit Zinn und Auslaugen der Schmelze. Die Cellulose wird abfiltrirt, ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

Oder man bestimmt den Gehalt von Cellulose indirect. Bezeichnet  $N$  den zuvor ermittelten Stickstoff-Gehalt des abgeschiedenen reinen Hexanitrats und  $x$  den Procentgehalt an Cellulose, so hat man:

$$(14 \cdot 14 - N) : 14 \cdot 14 = x : 100.$$

3. Bestimmung von Wasser, kohlen-saurem Kalk und Aschen-  
teilen. Um den Wassergehalt in der lufttrockenen, einige Tage im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrten Schiessbaumwolle zu finden, wird dieselbe längere Zeit (48—120 Stunden) im Luftbad bei einer Temperatur von nicht mehr als 60° getrocknet. Die Bestimmung des kohlen-sauren Kalkes geschieht nach ABEL's Vorschrift auf titrimetrischem Wege, indem man eine nicht zu unbedeutende Menge der fein verriebenen Substanz mit überschüssiger titrirter Salzsäure versetzt, nach kurzer Einwirkung abfiltrirt, auswäscht und die überschüssige Salzsäure mit einer gleichwertigen Sodalösung zurücktitrirt.

Zur Bestimmung des Aschengehaltes wird von der durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure von dem kohlen-sauren Kalk befreiten Substanz eine abgewogene Menge in concentrirter Salpetersäure gelöst, die Lösung vorsichtig zur Trockne verdampft und der Rückstand gegläht. Der Aschengehalt kann zwischen 0·6 und 1·1 Proc. betragen.

Zur Prüfung der chemischen Stabilität der Explosivstoffe wurde von HESS ein neuer Apparat construirt. Derselbe besteht aus einem doppelten Kasten, dessen Wände mit Wasser angefüllt sind. Die zu prüfenden Explosivstoffe bringt man in schlecht leitende Gefässe und setzt dieselben in den Kasten. Die Temperatur des letzteren wird durch ein mit Thermoregulator verbundene Flamme auf 70° gehalten. In die in den Gefässen befindlichen Explosivstoffe tauchen Thermometer, welche (ähnlich wie bei gasometrischen Analysen) mittelst Fernrohres regelmässig von Zeit zu Zeit abgelesen werden. Eine etwa gefundene Ueberschreitung der Temperatur in den Explosivstoffen gegenüber der Temperatur des Kastens zeigt eine Zersetzung an. Man kann auch die den eingesetzten Gefässen in senkrecht aufsteigender Richtung entsprechenden Teile der oberen Wand des Kastens herausnehmbar construiren, so dass bei beginnender Zersetzung des Explosivstoffes das denselben enthaltende Gefäss mittelst einer Rollenführung von der Ferne herausgehoben und in kaltes Wasser gestürzt werden kann. (WAGNER's Jahresber. 1884, 374.)

Die Methoden zur Untersuchung von Nitroglycerin bespricht H. MÜNCH. (Oester. Z. f. Bg.- u. Hüttenw. 1884, 9.)

Ueber die Verbrennung detonirender Gase in verschiedenen Zuständen der Verdünnung. Von A. WITZ. (C. r. 99, 187.)

Nutzbarmachung der Verbrennungsproducte von explosiven Mischungen. (Belg. P. 68310 vom 26. März 1885. J. OBERGETHMANN in Köln.)

### Anhang: Zündhölzer.

Neuerung an Einlage- oder Isolirmaschinen für Zündholzdraht. (D. P. 30413 vom 26. Februar 1884. KARLSRUHER MASCHINEN-FABRIK FÜR ZÜNDWAARENFABRIKATION VON H. KAPPLER in Karlsruhe.)

Aus der Geschichte der JÖNKÖPINGER ZÜNDHÖLZER-FABRIK. (Z. f. Zündwaarenfabrikation 1884, No. 152 u. 153.) Hier sei nur erwähnt, dass in 1881 204 $\frac{1}{2}$  Millionen phosphorfreie Sicherheitszündhölzer in jener Fabrik fabricirt wurden.

### Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt die

| Waarengattung                  | Einfuhr                               |                                      | Ausfuhr                               |                                      |
|--------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
|                                | vom 1. Januar bis Ende December 1884. | vom 1. Juli 1884 bis Ende Juni 1885. | vom 1. Januar bis Ende December 1884. | vom 1. Juli 1884 bis Ende Juni 1885. |
| an Zündhölzern u. Zündkerzchen | 6615                                  | 1395                                 | 22 004                                | 23 951                               |
| „ Schiess- u. Sprengpulver . . | 6618                                  | 8158                                 | 33 673                                | 37 208                               |

## XXI. Leuchtstoffe.

### I. Petroleum.

1. **Allgemeines.** Ueber das russisch-kaukasische Brennöl fällt ENGLER (Chem. Ind. 8, 49) ein sehr günstiges Urtheil. So viel steht nach ihm schon jetzt mit Sicherheit fest, dass in diesem Oele (soweit er Proben desselben untersuchte) ein Brennpetroleum von ganz vorzüglicher Beschaffenheit vorliegt. Die amerikanischen Raffineure dürften Mühe haben, die Concurrenz mit einem solchen Oel auf die Dauer zu bestehen und müssen sich jedenfalls in Bälde dazu entschliessen, anstatt der jetzigen äusserst geringwertigen Brennöle wieder bessere Sorten zu liefern, wenn sie nicht das Vertrauen des Publikums verlieren wollen. Dass eine solche Herstellung besserer Sorten bei gutem Willem gelingt, zeigt das Beispiel von Astral-Oel, Diamond-Oel, Kaiser-Oel etc.

Auch dem weniger aufmerksamen Beobachter kann es nicht entgangen sein, dass seit Beginn des Jahres 1883 eine auffallende Verschlechterung des in Deutschland eingeführten amerikanischen Brennpetroleums hinsichtlich seines Lichteffectes eingetreten ist. Diese Verschlechterung fällt zusammen mit der Festsetzung des Entflammungsminimums von 21° nach ABEL. In Folge dessen wurde eine Aenderung der Raffination des für Deutschland bestimmten Petroleums notwendig. Indem man einen wegen des Ausbeuteverlustes natürlich nicht zu grossen Teil der leicht siedenden Oele beseitigte und Teile der über 300° siedenden Fractionen dem Brennöl hin-

zufügte, wurde — wie ENGLER durch photometrische Messungen nachwies — die Leuchtkraft des Petroleums empfindlich herabgedrückt.

Mitteilungen über die russische Petroleumindustrie werden in den Ind.-Bl. (21, 413 aus Engin.) gemacht. Neben dem kolossalen NOBEL'schen Etablissement existiren um Baku etwa 200 kleinere Raffinerien, welche das Rohöl kaufen und die Producte Schmieröl, Leuchtöl und die festen Destillationsrückstände verkaufen. Das bei 160° erzeugte Brennöl (Kerosine) ist das beste und giebt das Baku-Rohöl hiervon eine Ausbeute von circa 27 Proc. gegen 70—75 Proc. des water white American Petroleum. Dagegen sind die Productionskosten des Kerosines nur wenige Pence pro Tonne.

Der jetzige Zufluss des russischen Petroleums findet in Tiefen von 100—600 Fuss statt (in Amerika circa 1000 Fuss!). Das specifische Gewicht des Rohöles schwankt zwischen 0·780 und 0·890. Das zu durchbohrende Gestein besteht aus wechselnden Schichten von Sand und Felsen. Die Sand-schichten führen oft grobe Kieselsteine, was langwierige Störungen beim Bohren verursacht. Der Durchmesser des Bohrloches wird zu 10—14 Zoll, die Dicke der Ausfütterung zu  $\frac{1}{8}$ — $\frac{3}{16}$  Zoll genommen. Wird die Oelschicht erreicht, so entsteht meistens ein längere Zeit andauerndes kräftiges Ausströmen von leichtem Kohlenwasserstoff. Der Druck ist dabei häufig so gross, dass der ganze Bohrapparat herausgeschleudert wird. Sobald das Herausspritzen des Oeles aufhört wird mit dem ordentlichen Pumpen begonnen. Wird der Zufluss schwächer, so bohrt man tiefer und ist stets sicher, Oel zu finden.

Die Sammelcisternen entleeren das Oel in hölzerne Röhren, welche dasselbe zu ausserhalb des Werkes liegenden Teichen („Oelseen“) leiten. Nachdem sich hier der Sand abgesetzt hat, wird das Oel in eiserne Reservoirs gepumpt, aus welchen dasselbe vermittelt eiserner (bis jetzt 8) Rohrleitungen den Raffinerien zugeführt wird. Das Petroleumbohren in Kaukasien ist eine freie Industrie und bedingt keine Concession. Projectirt ist eine Röhrenleitung von Baku längs des Kaukasus mit Anschluss an das südöstliche russische Eisenbahnnetz (vgl. den folgenden Artikel). Ebenso sollen zwei andere Leitungen zum Schwarzen Meere und nach dem Persischen Golf hergestellt werden, um den asiatischen Markt zu sichern.

Die Gesamtproduction an Petroleum betrug in 1883 206 000 t. Das Kerosin findet Absatz in ganz Russland und den angrenzenden Theilen von Oesterreich und Preussen und geht bis nach Askabad, Teheran, Alexandrien, Konstantinopel und Marseille. Das russische Schmieröl stellt das amerikanische Product ganz in den Hintergrund und werden die zu producirenden 27 000 t pro Jahr den Bedarf der ganzen Welt decken können. Benzin, Teerfarben und Vaseline werden erst in geringen Quantitäten fabricirt. Dagegen finden die Petroleumrückstände, von denen Gebr. NOBEL allein jährlich 450 000 t zur Verfügung haben, eine ausgedehnte Verwendung als Heizmaterial für Locomotiven, Dampfschiffe und Fabriken. 1 t dieser Rückstände besitzt den Heizeffect von 3 t Steinkohlen.

Die Petroleumleitung und Petroleumindustrie in Baku. (Nach einem Vortrage von J. ILMOW in St. Petersburg. Chem. Ztg. 9, 156.) Die vorstehende Abhandlung tritt mit aller Entschiedenheit für die Verlegung der Industrie von den Ufern des Kaspischen Meeres an das Schwarze Meer ein.

Die Unmöglichkeit der Concurrenz des russischen Kerosins mit dem amerikanischen (?) wird — so sagt der Vortrag — bekanntlich durch die chemische Zusammensetzung des kaukasischen Erdöls (Rohpetroleums) bedingt, aus welchem nur etwas über ein Drittel der Kerosin-Menge gewonnen werden kann, welche aus dem amerikanischen Rohpetroleum erhalten wird. Trotzdem sind die Methoden, welche in Baku bei der Bearbeitung des Erdöls angewandt werden, nicht nur eine getreue Copie der amerikanischen, sondern werden in keiner Weise modificirt oder vervollständigt. Von den 60 000 000 Pud Erdöl, die im Jahre 1883 aus den Quellen in Baku gewonnen wurden, sind nicht mehr als 15 000 000 Pud nützlicher Producte dargestellt worden — alles Uebrige ist als Brennmaterial verbraucht oder vollkommen unproductiv verschwendet worden. Das Ministerium der Reichsdomänen hatte in einem Memorandum über die Entwicklung der russischen Petroleumindustrie als wichtigstes und wirksamstes Mittel zur Hebung derselben die Legung einer Petroleumröhrenleitung von Baku aus nach Batum und die Ueberführung des Centrums dieser Industrie von den Ufern des Kaspischen Meeres an die Ufer des Schwarzen Meeres vorgeschlagen. Für diese Maassregel sprechen folgende Gründe: 1. Der Transport des Erdöls mittelst einer Röhrenleitung wird billiger zu stehen kommen, als mit der Eisenbahn, weil hierbei die Notwendigkeit umgangen werden wird, die leeren Waggonen wieder zurückzuschaffen.\*) 2. Die zum Durchtreiben des Erdöls erforderlichen Druckpumpen können durch Petroleumgas in Bewegung gesetzt werden, während die hierbei zurückbleibenden Teere zur Gewinnung von Benzolen und Anthracen benutzt werden könnten. 3. Die Fabriken, die das Erdöl an den Ufern des Schwarzen Meeres verarbeiten würden, könnten ausserdem noch die billige Steinkohle von Tkibul benutzen, da diese in der Nähe befindlichen Lager durch eine Zweigbahn bald mit der Poti-Tiflischen Bahn verbunden sein werden. 4. Alle zur Darstellung und Reinigung der Petroleumproducte erforderlichen chemischen Materialien sind in Batum billiger zu haben, als in Baku. 5. Die am Schwarzen Meere arbeitenden Fabriken werden das Erdöl viel vollständiger ausnutzen können, da sie mit den ausländischen Märkten direct in Verbindung treten können und in Folge dessen die verschiedensten Petroleumproducte schneller und vorteilhafter absetzen werden. Ausserdem werden sie nicht nötig haben, wie in Baku, Wintervorräthe aufzuspeichern, also auch keine Ausgaben für die so theuren Winterreservoirs zum Aufbewahren der Petroleumproducte haben. 6. Wenn

\*) Das mittelst der Rohrleitung von Baku nach Batum geschaffte Erdöl würde dort 6, oder höchstens 8—10 Kopeken pro Pud zu stehen kommen, während jetzt, selbst beim niedrigsten Eisenbahntarife, das Pud wol schwerlich unter 20—25 Kopeken kosten kann.

im Kaukasus neue Petroleumquellen entdeckt werden würden, so könnten dieselben leicht mit der Hauptleitung verbunden werden. 7. Endlich würde durch die Petroleumleitung den am Schwarzen Meere liegenden Städten, wie z. B. Odessa, Sebastopol u. A., die Möglichkeit geboten werden, in den Petroleumrückständen ein billiges Beleuchtungs- und Heizmaterial zu erhalten. Als vorteilhafte Nebenproducte würden hierbei Schmieröle, Vaseline und zur weiteren Verarbeitung auf Farbstoffe taugliche Producte erhalten werden. Das Benzin und überhaupt die leicht flüchtigen Bestandteile des Erdöls, von denen augenblicklich Hunderttausende von Pud in Baku ziel- und zwecklos verbrannt werden, würden gleichfalls, sowol in Russland selbst, als auch im Auslande, eine nützliche Verwendung finden. Die Förderung der in Baku fast ausschliesslich Kerosin darstellenden Industrie ist, wie man bemerkt, gleichbedeutend mit der Förderung eines Raubsystems, das den Reichtum des Landes zum Schaden seiner Zukunft ausbeutet.

LIMOW weist darauf hin, dass die Petroleumquellen Baku's aller Wahrscheinlichkeit nach in etwa 20 Jahren erschöpft sein werden. Es wurde hierbei, nach den Berechnungen des Ingenieurs SOKOLOWSKY, angenommen, dass auf je 100 Millionen Pud Erdöl, die um Baku herum auf der Fläche von Balachano-Sabuntschinsk gewonnen werden, der mittlere Stand des Erdöls in den Bohrlöchern ungefähr um  $8\frac{1}{2}$  Faden (ungefähr 18 m) abnimmt.

Die russische Petroleumindustrie. Von B. REDWOOD. (Chem. Ind. Soc. **4**, 70.)

Bemerkung über Baku-Petroleum. Von W. H. DEERING. (Chem. Ind. Soc. **3**, 500.)

**2. Reinigung und Verarbeitung des Petroleums.** Trennung des Wassers vom Petroleum und anderen Oelen durch Gefrierenlassen mittelst in Röhren circulirender abgekühlter Medien. (D. P. 27573 vom 18. August 1883. H. POETSCH und M. WERTZ in Aschersleben.) Eine Anzahl Kästen enthalten im Innern Schlangenrohre, die ihrerseits mit einander verbunden sind. Die Kästen werden mit dem zu trennenden Gemenge von Wasser und Oel gefüllt und dann wird durch die Schlangenrohre stark abgekühlte Chlormagnesiumlauge geleitet, worauf das Wasser auskrystallisirt.

In einem Zusatz-Patent (No. 30005 vom 10. Juli 1884) wird durch weitere Abkühlung des vom Wasser nach Patent 27573 befreiten Petroleums mittelst auf  $-25^{\circ}$  erkalteter Flüssigkeit oder Luft das Petroleum zum Erstarren gebracht, während die von ihm bisher mittelst Rectification getrennten leichten Kohlenwasserstoffe, wie Petroleumäther etc., dünnflüssig bleiben und hierdurch vom Petroleum durch Ablassen getrennt werden können.

Verfahren zum Festmachen flüssiger Kohlenwasserstoffe.\*) (D. P. 27602 vom 15. August 1883. S. M. EISEMANN in New-York.) Der

\*) Techn.-chem. Jahrb. **4**, S. 119.

flüssige Kohlenwasserstoff, wie Rohpetroleum, Petroleum, Naphta, Benzin, Terpentinöl, wird mit etwas geschmolzenem Fett gemischt, das Gemisch angesäuert und im Strale in eine Alkalilösung (Kali, Natron, Ammoniak, Kalk) eingeführt. Die Masse coagulirt und wird mechanisch von der wässerigen Lösung getrennt. Das so erhaltene Coagulum wird durch Vermischen mit Wasserglaslösung, der man gebrannten Kalk, Gyps und Magnesia zusetzt, noch beständiger gegen die Einflüsse der Wärme etc. gemacht. Zur Wiedergewinnung des Kohlenwasserstoffes wird die geschmolzene Masse mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt, wobei sich Fett und Kohlenwasserstoff oben abscheiden. Bei Anwendung von Ammoniak zum Coaguliren lässt sich die getrocknete Masse nach dem Erwärmen zu Kerzen oder Fackeln formen. Zur Herstellung von festem Brennmaterial wird das Coagulum mit Cokspulver oder dergl. gemischt.

Destillationsverfahren zur Fractionirung und Reinigung von Roh-Petroleum. (Fr. P. 164321 vom 16. September 1884. HALVORSON PROCESS COMPANY.)

Fractionirte Destillation von Petroleum. (Amer. P. 310497 vom 6. Januar 1885. R. DEAN in Cleveland, Ohio.)

Zur Beseitigung und Verwertung der Abfallsäure in Petroleumraffinerien und Teerdestillationen. (Chem. Ztg. 9, 777.) Die Abfallschwefelsäure, jenes lästige Nebenproduct der Petrol- oder Benzolreinigung, reichert sich bei dem Reinigungsprocesse genannter Producte dermaassen mit organischen Stoffen an, dass sie nach gethaner Arbeit als schwarze, teerartige, zähe Flüssigkeit am Boden der Reinigungsgefässe sitzt. In den meisten Fällen enthält diese Säure noch 50—60 Proc. Schwefelsäure, welcher Gehalt beim längeren Stehen stetig abnimmt, indem die Säure immer dickflüssiger wird und schweflige Säure entwickelt.

Obleich der Gehalt an wirklicher Schwefelsäure in dieser Reinigungs-säure also noch einen ganz respectablen Wert repräsentirt, wird eine rationelle Ausnutzung derselben zur Zeit wol nur in vereinzeltten Fällen ausgeführt. LUNGE giebt wenigstens in seinem Buche über Steinkohlenteerdestillation an, dass man in allen von ihm besuchten Teerdestillationen die Abfallsäure, mit der man nichts anzufangen wisse, entweder vergrabe oder weglaufen lasse. Durch Verdünnen der Säure mit Wasser scheiden sich zwar die herzartigen Verunreinigungen als zähe, schmierige Masse ab, die nach einem Patente von JENNY (D. P. 3577) auf ein Isolirungsmaterial zum Ersatze der Gutta-percha oder auf einen brauchbaren Asphaltlack verarbeitet werden kann, allein die zurückbleibende, rotgefärbte Säure enthält viel Sulfosäuren und die Salze organische Basen (sofern sie von der Reinigung von Rohbenzol herrührt), und schon aus diesem Grunde stehen ihrer Verwendung Hindernisse entgegen. Durch Erhitzen über freiem Feuer oder Einblasen eines Dampfstrals kann man zwar den penetranten Geruch derselben teilweise entfernen, ohne indessen ihre Brauchbarkeit wesentlich zu erhöhen.

Von den vorgeschlagenen Verwendungen der Abfallsäure erwähnen wir folgende: 1. Verarbeitung auf Düngesalz, indem man die von ihrem üblen Geruch befreite Abfallsäure mit Ammoniak absättigt. 2. Gewinnung von schwefliger Säure, indem man nach LUNGE'S Vorschlag die Abfallsäure mit Sägemehl mischt, durch Erhitzen in eisernen Kesseln in schweflige Säure verwandelt und diese letztere durch Darstellung von schwefligsauren oder unterschwefligsauren Salzen verwendet. Es verdient dieser Vorschlag nach dem anonymen Verfasser in hohem Grade die Beachtung unserer Petroleum- und Teerindustriellen namentlich auch im Hinblick auf den grossen Bedarf an schwefligsauren Salzen, welche die Holzcellulose-Industrie nötig hat. 3. Verarbeitung der nach 2 entwickelten schwefligen Säure auf Kupfervitriol nach dem patentirten Verfahren von H. RÖSSLER, welches darauf beruht, dass eine saure Kupfervitriollösung im Stande ist, ein entsprechendes Quantum schweflige Säure, das ihr bei Gegenwart von Luft geboten wird, beinahe vollständig in Schwefelsäure überzuführen. Die mit Kohlenoxyd etc. verunreinigte schweflige Säure gelangt durch ein weites Rohr in eine ausgebleite Kammer, in welcher sich Wasser und mitgerissene Kohlenteilchen niederschlagen. Mit dieser Kammer in Verbindung steht ein KÖRTING'Sches Dampfstrahlgebläse, welches die schweflige Säure durch einen Ring mit vielen kleinen Oeffnungen in das Absorptionsgefäss presst, das ausser der kupfervitriolhaltigen 60grädigen Schwefelsäure noch Kupferspähe oder altes Kupfer enthält, so dass fortwährend eine, der gebildeten Menge Schwefelsäure entsprechende Quantität von Kupfervitriol erzeugt wird. 4. Verwendung der aus der Abfallsäure nach 2 entwickelten schwefligen Säure zur Zersetzung der Phenolnatriumlösungen in den Teerdestillationen. Man saugt die schweflige Säure mittelst eines KÖRTING'Schen Apparates zunächst durch eine Reihe von Gefässen, von denen die ersten zum Teil Wasser und zum Teil concentrirte Schwefelsäure enthalten, während die letzten, welche enge und sehr hohe Cylinder vorstellen, mit frisch ausgeglühter Holzkohle angefüllt sind. Unmittelbar hinter diesen Cylindern folgt das Zersetzungsgefäss, welches das carbolsaure Natron enthält, und an welchem der KÖRTING'Sche Apparat angebracht ist. Die schweflige Säure tritt durch einen Ring mit vielen kleinen Oeffnungen in die Flüssigkeit ein. Sobald man sich durch eine Probe überzeugt hat, dass die Zersetzung beendet ist, trennt man die obenauf schwimmende rohe Carbonsäure vom schwefligsauren Natron. Letzteres lässt man in einen Kessel ab, in welchem es mit Kalk caustificirt wird. Der entstehende schwefligsaure Kalk kann zur Entwicklung von schwefliger Säure dienen, während die caustische Lauge wieder zur Extraction der Carbonsäure in den Kreislauf der Fabrikation zurückwandert.

Die nächsten Jahre werden wohl lehren, welche dieser Vorschläge in der Praxis mit Erfolg sich realisiren lassen.

Unter dem Namen „Pyronafta“ wird von V. J. RAGASINE & CIE. in Moskau ein hochsiedendes Petroleum fabricirt, welches aus den sog. Zwischenölen, d. h. den Antheilen des Rohpetroleums gewonnen ist, welche nach dem

gewöhnlichen Leuchtpetroleum (Kerosin) und vor dem auf Maschinenöl zu verarbeitenden Destillate übergehen. Die Pyronafta hat in Folge ihres hohen specifischen Gewichtes ein geringes Vermögen, im Dochte aufzusteigen. Von der Firma F. A. KUMBERG in St. Petersburg wird ein eigener „Pyronafta-Brenner“ construiert, welcher dem bekannten Kosmos-Brenner ähnlich ist. Möglichste Verringerung der Saughöhe und lockeres, aber keine zu grossen Capillarräume enthaltendes Gewebe des Dochtes sind die wesentlichen Neuheiten der Pyronafta-Lampe. Pyronafta ist allerdings das gefahrloseste existirende Mineralöl, dagegen wird es hinsichtlich des Leuchtwertes vom Kaiseröl und ähnlichen guten Petroleumsorten übertroffen. Auch erfordert die Pyronafta-Lampe eine sehr sorgfältige Bedienung. (Chem. Ztg. 9, 230.)

Ueber die Fabrikation der Mineralschmieröle. J. ЛИТЪК (Dingl. 253, 460) beschreibt das in einer der bedeutendsten Erdölraffinerien Bakus befolgte Verfahren zur Gewinnung der Schmieröle. Die (flüssigen) Rückstände, welche man nach dem Abtreiben des zur Beleuchtung dienenden Kerosins erhält, werden zunächst in grosse, in Stein gehauene, etwa 1600 t haltende Vorrathsbehälter gebracht, von hier mittelst Pumpen in einen über den Destillirblasen stehenden Bottich gehoben, der auf 70° mit Dampf erwärmt wird, um das Wasser der Oele abzuschneiden. Von da gelangen letztere in die durch abziehende Flammengase geheizte Vorwärmer, dann in die etwa 4000 kg fassenden Destillirapparate, welche mittelst Petroleumrückständen geheizt werden. Die abdestillirten Kohlenwasserstoffe verdichten sich in bleiernen oder eisernen Schlangentröhen, welche in hölzernen mit Wasser gekühlten Gefässen liegen. Man erhitzt den Destillirapparat auf 160—180° und lässt dann vorsichtig Dampf ein. Zunächst erhält man eine Fraction vom spec. Gew. 0.685, das sog. „Gasöl“, welches entweder verkauft oder in der Fabrik selbst verfeuert wird. Die zweite Fraction (0.875) ist das in den Tuchfabriken zum Einfetten der Wolle benutzte „Tuchöl“. Beide Fractionen sind zu Schmierölen nicht geeignet. Das zwischen 0.885 bis 0.895 destillirende Oel heisst Spindelöl und ist zu Schmierzwecken schon tauglich. Die Destillate von 0.895 bis 0.910 spec. Gew. liefern Maschinenöl erster Sorte. Was schwerer als 0.91 ist heisst Cylinderöl. Es wird zuweilen zusammen mit Maschinenölen aufgefangen, welche es dicker macht — eine Eigenschaft, die besonders im Sommer wertvoll ist. Es folgt nun das „halberstarrende Oel“. Sobald eine Probe des destillirenden Oeles bei gewöhnlicher Temperatur Körnchen auszuscheiden beginnt, hat man es mit diesem Oele zu thun. Mit Spindelöl gemischt, liefert es eine zweite Sorte Maschinenöl. Der bei der fractionirten Destillation zuletzt gewonnene Anteil ist das Mineral-Maschinenfett (Szabonaphta), welches bei 35° schmilzt.

ALEXANDRE ANDRÉ FILS in Paris (D.P. 27797) trennt die mit Schwefelsäure gereinigten Mineralöle nicht durch Destillation, sondern durch Centrifugiren. Man benutzt eine ganz geschlossene Centrifuge *a*, an deren Boden die Ränder *C* und *D* befestigt sind, und centrifugirt, bis sich die dichteren Bestand-

teile *F* an die Wände der Centrifuge angesetzt haben. Die leichteren Oele sind in der Mitte der Centrifuge zurückgeblieben und werden mit Hilfe des Hebers *H* abgezogen.

Ueber Vaseline (Monit. Prod. Chim. **15**, 81).

3. Chemie, Analyse und Prüfung des Petroleums und

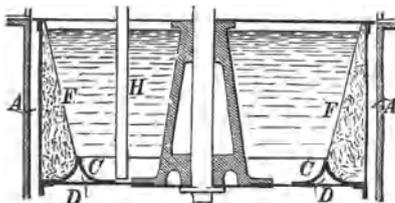
der aus ihm gewonnenen Producte. Schwefelkohlenstoff-Emulsion mit Hilfe von Petroleum. Schüttelt man eine Mischung von Petroleum (oder statt dessen auch Terpentin oder Benzin) und Seifenlösung innig mit Schwefelkohlenstoff, so erhält man eine durchscheinende Emulsion, welche — obwol sie pro Liter über 200 g Schwefelkohlenstoff enthalten kann — beim Verdünnen mit Wasser denselben nicht mehr ausscheidet. Diese von A. LIVACHE (C. r. **99**, 697) beobachtete Eigenschaft des Petroleums dürfte im Hinblick auf die mannichfachen, aus jüngster Zeit stammenden neuen Verwendungen von Schwefelkohlenstoff, resp. Xanthogenaten noch recht wertvoll werden. Denn sie gestattet, den Schwefelkohlenstoff in Mischungen von beliebigem Gehalte und deshalb auch an Stelle der Xanthogenate selbst anzuwenden. Die Zusammensetzung der Emulsion kann innerhalb weiter Grenzen schwanken.

Abnorme Erscheinung bei der Destillation des Petroleums. Von D. MENDELEJEV (Chem. Ztg. aus Protok. d. russ. phys. chem. Ges. **1**, 458). Die vom Verf. beobachtete Erscheinung, dass bei besonders sorgfältig geführter fractionirter Destillation des BAKÜschen Erdöles beim Steigen der Temperatur in den Grenzen von 55—62, 80—90 und 105—110° zuletzt das spec. Gew. nicht zu-, sondern abnimmt, liess sich auch bei wiederholter Destillation der leichtflüchtigen Anteile des amerikanischen Erdöls beobachten.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe des kaukasischen Petroleums. Von S. DOROSCHENKO. (Chem. Ztg. **9**, 676.)

Ueber den Zusammenhang zwischen Leuchtkraft, Siedetemperatur und Entflammungspunkt des Petroleums. Von C. ENGLER. (Chem. Ind. **8**, 44.) Diese über 300° siedenden Anteile üben einen sehr ungünstigen Einfluss auf Oelverbrauch und Leuchtkraft aus, was besonders deutlich dann hervortritt, wenn man die Lampe mehrere Stunden hintereinander brennen lässt. Bei einem vom Verf. angestellten Versuch ging die Leuchtkraft von anfänglich 11·7 nach fünfständigem Brennen auf 7·8 Normalkerzen zurück. Diese auffallende Abnahme der Leuchtkraft hat nach ENGLER zum Teil ihre Ursache in der Abscheidung eines coksartigen Kohlenringes am Dochte, welcher sich beim Brennen eines solchen erhebliche Mengen der schwer siedenden Oele enthaltenden Petroleums bildet. Ein Zusatz von 25—30 Proc. über 300° siedender Oele erhöht den Entflam-

Fig. 75.



mungspunkt des Petroleums um ca. 5°. Ein brauchbares Petroleum soll nicht über 15 Proc. über 270° siedender Schweröle enthalten. Wie nach früher Gesagtem von selbst verständlich, ergab sich bei der fractionirten Destillation zahlreicher Proben, dass in den letzten 2—3 Jahren der Gehalt des Petroleums an über 300° siedenden Schwerölen sehr erheblich zugenommen hat. Als Mittel für die Zeit vor 1883 ergaben sich 22·95 Vol.-Proc. unter 150° und 11·5 Vol.-Proc. über 300°, für die Zeit nach Beginn 1883 dagegen 15·1 Vol.-Proc. unter 150° und 25·4 Vol.-Proc. über 300° siedender Oele. (Mittel von 25 untersuchten Proben verschiedener Herkunft.)

Ungleich günstigere Resultate gab ein gleichfalls untersuchtes russisch-kaukasisches Oel (Baku), welches bei einem Entflammungspunkt von 34° und einem spec. Gew. von 0·820 bei der fractionirten Destillation folgende Zahlen gab.

Es destillirten Vol.-Procente:

|          |          |          |          |          |           |
|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| bis 150° | 150—200° | 200—250° | 250—275° | 275—300° | über 300° |
| 7        | 39       | 35       | 11       | 3·5      | 4·5       |

Ebenso wenig wie die Tensionsprobe kann die Destillationsprobe einen auch nur annähernden Maassstab für die Beurteilung der Feuergefährlichkeit eines Petroleums abgeben. Unerlässlich dagegen ist sie zur Beurteilung des Wertes eines Oeles hinsichtlich seiner Leuchtkraft, falls man nicht umständliche photometrische Messungen durchführen will.

Was die Prüfung des Petroleums durch Destillation in ihren Details betrifft, so erhält man nach ENGLER völlig willkürliche und wertlose Zahlen, wenn man in der bisher wol meist üblichen Weise fractionirt, wobei das Oel einfach bis zu dem gewünschten Temperaturgrad erhitzt und alsdann ohne Wegnahme der Flamme langsam weiter destillirt wird. Man muss vielmehr, sowie die betreffende Temperatur erreicht ist, die Lampe wegnehmen und das Thermometer mindestens um 20° wieder sinken lassen. Hierauf erhitzt man von Neuem zum Kochen auf dieselbe Temperatur und fährt mit diesem Abkühlen und Wiedererhitzen so lange fort, als beim Wiedersieden noch messbare Mengen übergehen. Bei Einhaltung dieser absolut nötigen Vorsicht stimmen die erhaltenen Resultate (auch bei zwei verschiedenen Beobachtern) bis auf 1 Proc. mit einander überein.

Prüfung des Petroleums durch Abel-Test oder Fractionirung? Ueber diese Frage sind W. SCHENKEL (Chem. Ind. 7, 340) und R. KISSLING (Chem. Ind. 7, 487) entgegengesetzter Ansicht. Ersterer ist für die Wertprüfung durch Fractioniren, letzterer für Prüfung mit dem ABEL'schen Apparate.

BEILSTEIN (Chem. Ind. 7, 386) ist für Wertprüfung durch Destillation. Bei einem Gehalt von höchstens 5 Proc. unter 150° siedender Bestandteile können die Leuchtöle als genügend gefahrlos gelten. Man hat die Destillation so zu leiten, dass in 1 Minute etwa 2 g überdestilliren. Enthält das Leuchtöl nicht über 15 Proc. oberhalb 270° siedender Bestandteile, so brennt es in den Lampen gut. Je höher der Procentgehalt an diesen Schwerölen ist,

desto schlechter brennt das Oel, weil mit steigendem Siedepunkt und specifischem Gewicht die Petroleumöle immer schwerer von den Lampendochten aufgesogen werden.

Das russische Leuchtöl brennt nach BEILSTEIN besser als das amerikanische, ist weit weniger feuergefährlich und giebt bei gleichem Consum etwa 10 Proc. mehr Licht. Dies erklärt sich daraus, dass das kaukasische Erdöl aus den kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffen der Reihe  $C_nH^{2n}$ , das amerikanische aus den Gliedern der Reihe  $C^nH^{2n+2}$  besteht. Nach Dr. BIEL in Petersburg werden die Kohlenwasserstoffe des kaukasischen Petroleums auch bei erheblich höherem spec. Gew. von den Lampendochten viel leichter aufgesogen und gehoben, als die Oele amerikanischen Ursprungs.

Ueber Prüfung von Mineralschmierölen berichtet V. FALKE (Chem. Ztg. 9, 906).

Zur Prüfung der Mineralschmieröle auf Harzöle empfiehlt E. VALENTA (Dingl. 253, 418) die Anwendung von Eisessig, worin die Harzöle viel leichter löslich sind. Oder man prüft mit dem Polarisationsapparate. Die Harzöle sind sämtlich optisch activ, während die Mineralöle inactiv sind. Wenn die Oele stark gefärbt sind, behandelt man zuvor mit dem Satzpulver der Blutlaugensalzfabriken und verdünnt nach dem Filtriren entsprechend mit optisch inactiven Lösungsmitteln. Auch das Verhalten gegen Jod lässt sich verwerten. Die Mineralöle absorbiren in den seltensten Fällen mehr als 140 mg Jod auf 1 g Oel, die Harzöle 430—480 mg.

Bestimmung der Brandharze. Unter Brandharzen versteht man bekanntlich diejenigen harzartigen, nicht flüchtigen Bestandteile des Teeres, welche beim Destilliren desselben als Pech, Asphalt, Goudron etc. zurückbleiben. Auch die Oele mineralischen Ursprungs enthalten solche Harze; das rohe Petroleum verdankt dem Gehalte an solchen seine dunkle Farbe und zum Teil seine Zähflüssigkeit. Soll dasselbe zur Beleuchtung dienen, so ist es gänzlich von den Brandharzen zu befreien, soll es dagegen als Schmieröl Verwendung finden, so ist die völlige Entfernung des Brandharzes wol sehr wünschenswert, jedoch nicht unbedingt nötig. In diesem Falle genügt eine teilweise Raffination, welche in der Hauptsache durch Schwefelsäure bewirkt wird, meist von der Concentration  $66^\circ$  B. Die billigeren Sorten von dunklerer Farbe enthalten sämtlich noch Harze und sind nur bedingungsweise als Schmieröle zu verwenden. Um ihren Wert als Schmiermittel mit andern vergleichen zu können, ist es nötig, auch den etwaigen Harzgehalt festzustellen, und dies geschieht bis jetzt am besten mit Hilfe von Schwefelsäure, welche man mit dem zu untersuchenden Oele innig mischt und gut absetzen lässt. Bestimmt man nun die Zunahme, welche das Volumen der zugesetzten Schwefelsäure erfahren hat, ebenso das specifische Gewicht des darüber stehenden Oeles, so kann man hieraus die Menge der vorhandenen Brandharze berechnen. Hat beim Mischen mit Schwefelsäure eine Temperaturerhöhung stattgefunden, so muss die Temperatur wieder bis auf  $15^\circ$  C. zurückgegangen sein, bevor man das specifische Gewicht des gesäuerten

Oeles bestimmt. Hat man z. B. 500 ccm deutsches Rohpetroleum im spec. Gew. von 0·889 bei 15° C. mit 20 ccm Schwefelsäure von 1·842 spec. Gew gemischt und beträgt nach dem Absetzen das Volumen der Säure 45 ccm, während das überstehende Oel bei 15° C. nur noch das spec. Gew 0·885 hat, so stellt sich die Rechnung folgendermaassen:

aus  $500 \times 0·889 = 444·50$  g Rohöl sind geworden:

$475 \times 0·885 = 420·37$  g von Harz befreites Oel, mithin beträgt der Verlust  $24·13$  g = 5·43 Proc.

Brandharze in Verbindung mit Kreosot, wie in den Oelen des Braunkohlenteers entfernt man durch alkalische Laugen. In diesem Falle mischt man ein bestimmtes Volumen Oel mit Aetznatronlauge von 1,36 spec. Gew., verfährt jedoch im Uebrigen ganz in derselben Weise, wie bei der Prüfung mit Schwefelsäure. Die Aetznatronlauge entfärbt die Oele gewöhnlich recht gut, so dass man die Grenze zwischen Oel und an Lauge gebundenem Harze sehr genau erkennen kann. Die im Ueberschusse zugesetzte Lauge setzt sich klar als unterste Schicht ab, und man hat hieran ein Kennzeichen, dass genügendes Alkali zugesetzt wurde. Da bei der Probe mit Schwefelsäure ein solches Kennzeichen fehlt, muss man durch einen zweiten Versuch mit grösserem Schwefelsäurezusatz feststellen, ob die zuerst angewandte Menge genügend war. Hat man, wie in dem oben angeführten Beispiele, gefunden, dass das Oel durch Mischen mit 20 ccm Schwefelsäure sein spec. Gew. von 0·889 auf 0·885 ändert, und ergiebt ein erneuter Versuch, bei welchem ebenfalls 500 ccm Oel mit 30 ccm Schwefelsäure gemischt wurden, dass das spec. Gew. bis auf 0·884 zurückgeht, so war beim ersten Versuche die Menge der Schwefelsäure ungenügend und der Versuch ist als ungültig zu betrachten. Tritt dagegen der Fall ein, dass nach dem Mischen mit Schwefelsäure das specifische Gewicht sich erhöht, so ist das ein Zeichen, dass zuviel Säure angewendet wurde, und der Versuch muss mit weniger Säurezusatz wiederholt werden.

Manchmal sind die auf Harzgehalt zu untersuchenden Oele so dunkel gefärbt und so dickflüssig, dass das Absetzen und Ablesen nach dem Mischen mit Schwefelsäure seine besonderen Schwierigkeiten hat. In diesem Falle muss man sich durch Zusatz eines indifferenten Oeles helfen, das als Verdünnungsmittel dient und gleichzeitig auch die Farbe heller macht. Hierzu eignen sich die leichten Oele des Steinkohlenteers und Petroleums, welche von Aetznatron und Schwefelsäure in der Kälte nicht angegriffen werden, zugleich aber mit Teer und Mineralölen in jedem Verhältnisse mischbar sind.

Bei fertigen Oelen von heller Farbe ist eine Prüfung auf Harzgehalt durch Schwefelsäure meist unnötig; geschieht sie gleichwol, so sollte man hierzu Säure von 60° B. verwenden. Eine Prüfung mit Säure von 50° B. hat gar keinen Wert, denn die helle Farbe ist schon ein Zeichen, dass zur Reinigung genug Schwefelsäure verwendet wurde, und Säure von 50° B. kann keine Wirkung haben, nachdem eine Behandlung mit Säure von 66° B.

vorhergegangen ist. Feste Normen auch in dieser Beziehung sind sehr erwünscht. (Chem. Ztg. 9, 726.)

## II. Steinkohlengas.

1. **Allgemeines.** Ueber die Fortschritte in der Gasindustrie berichtete QUAGLIO. (Ver. Bef. Gewerbfl. vom 20. März 1885.) Die für die Steinkohlengas-Fabriken wichtigste Erfindung der letzten zehn Jahre ist der Retortenofen mit Generatoren, dessen Einführung (zunächst auf den Gaswerken in Paris) das Verdienst von SIEMENS ist. In Deutschland wurden derartige Ofen zuerst von dem Generaldirector OECHELHÄUSER in Dessau construirt und angewandt. England beginnt jetzt erst mit der Einrichtung dieser Ofen.

Ein sehr sinnreiches Princip kommt bei der Einrichtung der sog. Münchener Ofen zum Ausdrucke. Dasselbe bedeutet, kurz gesagt, eine Uebertragung der früher nutzlos im Generator entstehenden Hitze nach den Retorten selbst. Das Wesentliche des Münchener Ofens, bei welchem keine Umstellung der Ventile nötig wird, sondern wie immer ein Gegenstrom der zu erwärmenden Luft neben den heissen Feuergasen hinzieht, ist die Anordnung eines mit Wasser gefüllten, unter dem Ofen liegenden Eisengefässes. Indem über dasselbe ein Teil der erhitzten Luft streicht, wird das Wasser zur Verdampfung gebracht. Das Gemenge von Luft und Dampf zieht durch den Generator, in welchem Kohlenoxyd erzeugt wird, das im Ofen verbrennt. Der Dampf bringt, indem er sich über dem Roste an den weissglühenden Kohlen zersetzt, die Temperatur derselben herab. Die Hitze, die sonst hier entstand, wenn die trockene Luft direct einströmte, wird nun in Form von Wasserstoffgas nach dem Ofen selbst geführt, und die ganze Wärme, die hier verloren ging, dient zur Zersetzung des Dampfes, wodurch sie bei der Verbrennung wieder nutzbar gemacht wird. — HASSE in Dresden construirt einen dem Münchener ähnlichen Ofen und in Verbindung mit VACHEROT einen Ofen, der besonders für kleinere Gaswerke berechnet ist.

Eine weitere wesentliche Verbesserung in der Leuchtgasfabrikation ist das Morton-Retortenmundstück. Dasselbe ist ein gleich einer Thür in einem Charnier auf- und zugehender Deckel, der auf der Unterlage mit einer scharfen Kante abschliesst. Dadurch, dass Unterlage und Kante absolut eben gedreht und gehobelt sind, wird ein gasdichter Verschluss ermöglicht. Das lästige Verschmieren mit Lehm fällt hierdurch weg.

Durch die in Folge der Generatorfeuerung herrschende grössere Hitze in den Gasöfen bildet sich ein leicht Verstopfung verursachender dicker Teer und sind deshalb neuerdings verschiedene Patente zur Vermeidung resp. Beseitigung von Steigrohr-Verstopfungen etc. \*) genommen worden.

Die Condensatoren erhalten jetzt zur besseren Abscheidung des Teers Wasserkühlung statt der bisher meist nur angewendeten Luftkühlung.

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 183.

Sehr empfehlenswert ist der Condensationsapparat von **PELOUZE** und **AUDOUIN**, bei welchem die letzten schwebenden Teerbläschen durch Anprall des Gases an eine mit vielen feinen Löchern versehene eiserne Scheibe, welche es passiren muss, ausgeschieden werden.

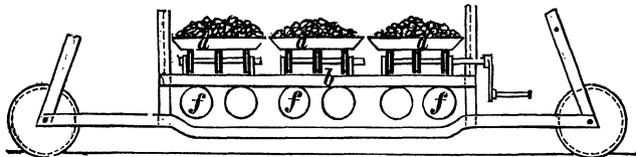
Die **Exhaustoren** erhalten jetzt drei Flügel statt zwei, wodurch eine regelmässigerer Absaugung des Gases erreicht wird. Die **Berlin-Anhalter Maschinenfabrik** liefert diese Apparate in neuester Construction. Auch die **Exhaustoren** der **GEBR. KÖRTING** in Hannover werden vielfach in Gasfabriken angewendet.

Einer allgemeinen Beliebtheit erfreuen sich die **KIRKHAM'schen Wasser-scrubber**. Dieselben bestehen aus einem halb cylinderförmigen Gehäuse, welches durch Scheidewände in Abteilungen geteilt ist, und einer Achse, auf welcher zahlreiche Bleche sitzen, die eine concentrische Oeffnung in der Mitte haben. Das einströmende Gas ist genötigt, zwischen allen diesen Blechen herauszugehen, wobei die Achse 5—6 Mal pro Minute gedreht wird, so dass die Bleche immerwährend das darunter liegende Wasser nach oben bringen. Es findet also nur Oberflächenberührung zwischen dem Gase und dem den Blechen anhaftenden Wasser statt.

Endlich ist noch zu erwähnen das sogenannte **Intze-Bassin**, welches die Aufstellung der Gasometer besonders bei Raummangel und schwierigem Terrain sehr erleichtert. **INTZE** nimmt zur Vereinfachung der Construction statt der gemauerten Cisternen Blechbehälter mit kuppelförmigem, aus Blech hergestelltem Boden, so dass eine viel geringere Wassermenge gebraucht wird, und der Druck des ganzen Behälters mit dem Wasser nur auf einem gemauertem Ring auflagert.

**2. Erzeugung des Gases.** Ein Apparat zum Füllen der Gasretorten (D. P. 27390 R. W. **GRICE**, Aachen), mittelst dessen die mit Kohlen beladenen Mulden *a* in die Retorten eingeführt und dann rasch zurückgezogen werden, so dass die Kohlen zurückbleiben, besteht in der Combination eines endlosen, auf irgend eine Weise bewegten Bandes *b* mit den Federn *f*, welche beim Vorschieben der Mulde gespannt und nach erfolgtem Eintritt der Mulde in die Retorte ausgelöst werden.

Fig. 76.



Destillation mit Kalk. **COOPER's Kalkprocess**\*) ist u. A. auch in den **Tunbridge Wells Gas Works** zur beständigen Anwendung gelangt. Die Kohlen und der Kalk werden auf besonderen Sturzhalden gelagert und vor

\*) Techn.-chem. Jahrb. 1885, S. 190.

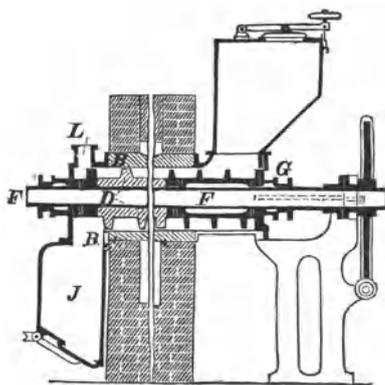
denselben zusammengemischt, nachdem man die erforderliche Menge Kalk ( $2\frac{1}{2}$  Proc.) zuvor mit ebensoviel Wasser gelöscht hatte. Auf Mühlen wird die Mischung noch inniger vermengt und pulverisirt. Das fertige Gemisch wird durch Elevatoren in die über den Retorten liegenden Beschickungsbehälter gehoben. Die Mehrausbeute an Ammoniak nach dem Kalkprocess beträgt circa 30 Proc. Der Kalk übernimmt aber ausserdem in den Retorten einen Teil der Reinigung des Gases, welche sonst in den Kalkreinigern stattfand. In der That kann man die letzteren bei Anwendung von COOPER'S Kalkprocess gänzlich entbehren. Ausserdem bleiben die Eisenoxydreiniger weit längere Zeit wirksam. In der anfangs genannten Gasfabrik waren sie seit 10 Monaten noch nicht geöffnet und schienen noch weitere 10 Monate zu halten, während nach dem alten Verfahren dieselben alle zehn Tage und die Kalkreiniger einmal in der Woche geöffnet wurden (Ind. Bl. 1884, 417 nach „IRON“). Es ist also nach allen bis jetzt gemachten Erfahrungen gar keine Frage, dass die Destillation mit Kalkzusatz in Folge ihrer intensiv reinigenden und das Ammoniakrendement bedeutend erhöhenden Wirkung eine sehr wichtige Neuerung der Leuchtgasfabrikation ist.

Zufuhr von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffdämpfen in die Gasretorten (Engl. P. 9065 vom 17. Juni 1884. S. C. SALISBURY in New York). Der Erfinder nimmt zwei Perioden in der Kohlen-Destillation an. Während der ersten destilliren die an Leuchtkraft reichsten Gase und wird die Hauptmasse des Teers condensirt. In dieser Zeit wird Wasserstoffgas, welches durch Zersetzung von Dampf mittelst erhitzter Eisenabfälle erzeugt wird, durch die Rückwand in die Retorte geleitet. Dieser Wasserstoff bildet mit Kohlenwasserstoffen, die sonst in den Teer übergehen würden, Leuchtgase. Wenn am Ende der Destillation Gase von armer Besschaffenheit entwickelt werden, so werden dieselben durch Einleiten von Kohlenwasserstoffdämpfen in die Retorte angereichert.

Vergasungsapparat. (D. P. 26293 WALKER und BERESFORD in Bennet.) In einer horizontalen Vergasungsretorte *B* mit halbkreisförmigem Boden ist eine rotirende in Stopfbüchsen lagernde hohle Welle *F* angeordnet, auf welcher eine aus Chamotte oder Asbest oder aus einer Mischung beider Materialien gefertigte Schraube *D* sitzt. Die Abführung der Vergasungsproducte erfolgt durch Rohr *L*, die der entgasten Producte durch Kammer *J*.

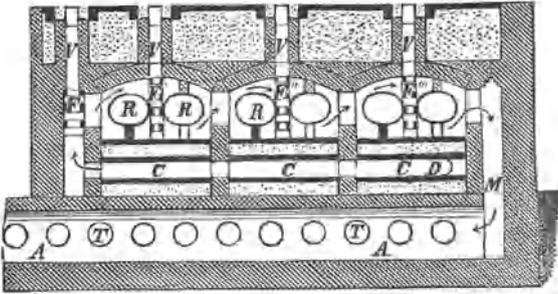
Feuerungsanlage für Gas-Retortenöfen. (D.P. 30303 M. BOGETTI in Asti.) Die Retorten *R* sind zu je zweien in eine Kammer einge-

Fig. 77.



geschlossen. *F* ist eine Feuerung nach Art der Heizschächte im HOFFMANN'schen Ringofen, ebensolche Feuerungen *F'* *F''* *F'''* sind innerhalb der Retortenkammern zwischen je zwei Retorten angebracht; alle diese Feuerungen

Fig. 78.



werden von oben durch die Schächte *V V* mit Brennmaterial besetzt und nach oben mittelst in Sand eintauchender Deckel geschlossen. Unterhalb der Retortenkammern führen in der Längsrichtung die Canäle

*C C*, durch welche die Speiseluft hindurchpassirt. Diese Canäle sind durch Umhüllung mit Asche oder Sand rings herum vollständig isolirt. Der ganze Ofen ruht auf den beiden Längscanälen *A A*, welche an dem einen Ende mittelst des Canales *M* mit den Retortenkammern, am anderen Ende mit einem Schornstein in Verbindung stehen. Quer durch die beiden Canäle *A A* passirt eine Reihe Röhren *T T* aus feuerfestem Material, durch welche die äussere Luft hindurchpassirt und durch den aufwärts gehenden Canal *D* in die Canäle *C C* gelangt, welche dieselbe zu der Feuerung *F* führen. Die Verbrennungsproducte geben ihre Wärme an die Röhren *T T* ab.

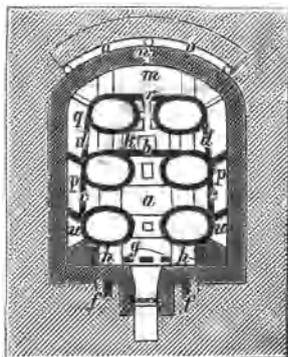
Neuerung an Gasbereitungsöfen. (D. P. 30016 HAHN in Posen und G. PFLÜCKE in Meissen.) In einem nach bekannten Principien construirten Gasbereitungsöfen sind jedesmal zwei Retorten durch eine Röhre mit einander verbunden, so dass die aus frisch aufgeworfenen Kohlen der einen Retorte sich entwickelnden Gase und Dämpfe noch die andere Retorte, deren Kohlen fast abdestillirt sind, durchstreichen und somit eine längere Strecke glühender Wände passiren müssen. Hierdurch werden die Destillationsproducte vollständig in permanentes Leuchtgas verwandelt, indem die hochgekohlten und unbeständigen Kohlenwasserstoffe mit dem in der zweiten Retorte durch Zersetzung der Dämpfe entstehenden Wasserstoffe sich verbinden können.

Auf dem Ofen steht die Hydraulik, ein Cylinder, in welchem alle Aufsteigröhren einmünden und in welcher das Gas von den Retorten eine bestimmte Sperrflüssigkeitshöhe überwinden muss, um in den oberen Teil der Hydraulik zu gelangen. Es ist nun die Einrichtung getroffen, dass zwei durch die Verbindung ihrer Retorten zusammengehörende Tauchröhren einen gemeinschaftlichen Verschlussmechanismus besitzen, welcher bald die eine, bald die andere Röhre verschliesst und leicht von aussen umgestellt werden kann.

Leuchtgas-Generator. (D. P. 28354, C. BRANDENBURGER in Kronstadt.) In den Raum *a* über der Feuerungsfläche, welcher oben durch die Platte *b*, seitlich durch die Wandungen *c* und hinten durch eine Mittelwand

abgeschlossen ist, wird durch die Canäle *f* und Oeffnungen *g* Luft eingeführt, deren Menge durch Schieber regulirt werden kann, und die an den Feuerwangen entlang vorgewärmt wird. Aus dem Raum *a* treten die brennenden Feuergase, dem Zuge folgend, durch Oeffnungen in der Mittelwand nach dem hinteren Raum des Generators und steigen in diesem, die Retorten umzängelnd, in den Raum *k*, der von unten durch die Platte *b*, seitlich durch die Wandungen *d*, oben durch die Platte *r* und hinten durch eine Rückwand abgeschlossen ist. Die Platte *b* ist mit einem von aussen verstellbaren Schieber versehen, welcher nach Bedarf Feuergase direct aus dem Raum *a* in den Raum *k* treten lässt, um auch dem event. noch nicht verbrannten Kohlenoxyd daselbst durch den Zug *o* und die Oeffnung *n* zum zweiten Mal vorgewärmte Luft zum Verbrennen zuzuführen. Aus dem Raum *k* gehen die Feuergase in den Raum *m*, verteilen sich in den Raum *q* und gehen durch den Canal *p* nach vorn und durch *u* zurück nach dem Fuchs.

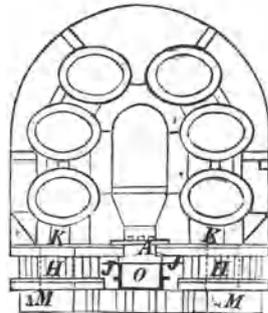
Fig. 79.



Rostfeuerung für Retorten- und Muffelöfen. (D. P. 29323 HASSE und VACHEROT in Dresden.) Das Princip dieser Erfindung wurde bereits beim Münchener Ofen S. 173 besprochen. Zur

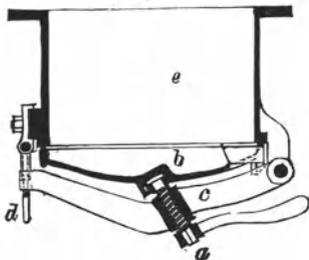
Vorwärmung der primären Verbrennungsluft dienen die Canäle *H*, welche oben und unten von den Rauchabführungscanälen *K* und *M* begrenzt werden, und aus welchen die Luft durch die Schlitze *J* zu dem Roste *A* tritt, welcher auf der unteren Seite das Wassergefäß *O* trägt. Da das Brennmaterial in einer hohen Schicht auf dem Roste lagert, so bildet sich eine beträchtliche Menge Kohlenoxydgas, zu dessen Verbrennung auf der Rückseite des Ofens besondere Zuführungscanäle für secundäre Luft angebracht sind.

Fig. 80.



Ein Verschluss für Retortenmundstücke (D. P. 30881 BERLIN-ANHALTISCHE MASCHINENBAU-ACTIEN-GESELLSCHAFT in Berlin-Moabit) hat eine Schraube *a*, Fig. 81, durch welche, nachdem Deckel *b* mit Bügel *c* durch den Ueberwurf *d* gegen das Mundstück *e* angelegt worden ist, der Deckel angepresst wird. Diese Schraube ist gegen Deckel und Bügel schräg gestellt, so dass sowol beim Schliessen als beim Oeffnen des Deckels ausser der Be-

Fig. 81.



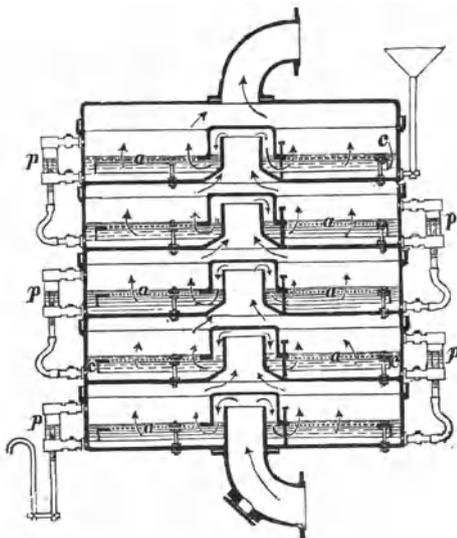
wegung in der Achse des Mundstückes noch eine seitliche Verschiebung stattfindet, wobei Ansätze von Teer und anderen Körpern durch Schaben beseitigt werden sollen.

Nach D. P. 28790 von F. PELZER in Dortmund gelangen die bei der Steinkohledestillation entstehenden Gase aus der Retorte in einen Raum, in welchem sich ein Kühlrohrsystem befindet, und werden dann mittelst eines Centrifugalventilators durch die in einem Canal aufgehängten und vom Wasser berieselten Drahtgeflechte getrieben. Dies wiederholt sich noch einmal. Dann sind die condensirbaren und in Wasser löslichen Stoffe aus dem Gase entfernt.

Verfahren zur Beseitigung von Steigerohrverstopfungen (D. P. 30860. II. Zusatz-Pat. zu No. 22703\*) und I. Zusatz-Pat. zu No. 26088\*) AUG. KLÖNNE in Dortmund). Behufs Bildung einer stagnirenden Gasschicht, welche zwischen der heissen Gasschicht und dem Kohlenraum als Isolator dient, wird im Retortenkopf oder in der Retorte selbst ein Ansatz angebracht, so dass hierdurch ein Teil des Gases zwischen den Kohlen und der Retortenwandung zum Stagniren gelangt.

3. Die Reinigung. Columnenwascher. (D. P. 31058 vom 27. Mai 1884. AUG. KLÖNNE in Dortmund.) Der Gaswascher besteht aus einzelnen

Fig. 82.



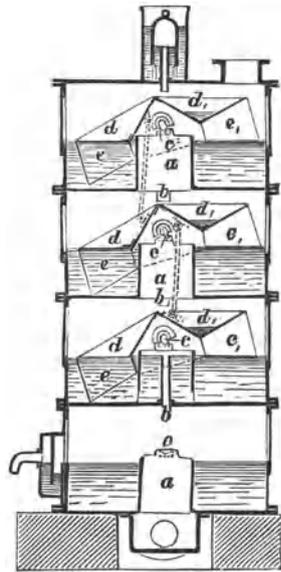
Etagen oder Columnen, bei welchen durch Anordnung von Vorsprüngen *c* an der Peripherie der ebenen oder gewölbten, festliegenden oder verstellbaren, perforirten Böden *a* unter denselben je ein Gasraum geschaffen wird und die Höhe der Waschschicht für das dem Wasser entgegengesetzt den Apparat durchströmende Gas durch Ueberläufe *p* in Glasgefäßen genau controlirt und eingestellt werden kann.

Gaswasch-Apparat. (D. P. 31196 vom 23. October 1884. E. LEDIG in Chemnitz.) In jeder Kammer schwingt über den beiden Gasrohren *a*

\*) Techn.-chem Jahrb. 6, S. 183.

um die Schneiden *c* ein oberhalb des Wasserspiegels geschlossenes Blechgefäß, welches durch seine oberen Begrenzungsflächen die Kippgefäße *dd*, bildet, unterhalb letzterer aber zu beiden Seiten Systeme dünner, paralleler Bleche *ee*, trägt, welche in geringem Abstände von einander zwischen den Seitenwandungen des Blechgefäßes angebracht sind. Diese Blechgefäße sind mit ihren Drehpunkten *c* so gelagert, dass stets das eine System paralleler Bleche vollständig in den Wasserinhalt der Kammer eintaucht, während das gegenüberstehende dem Gase freien Durchgang zwischen den angefeuchteten Blechen bietet. Durch das constant zulaufende Wasser wird nun mittelst der Ueberlaufrohre *b* stets das Kippgefäß gefüllt, dessen unterhalb gelegenes Blechsystem dem Gase freien Durchgang gestattet. Hierdurch findet eine Schwerpunktverlegung statt und das ganze Blechgefäß kippt in seine entgegengesetzte Lage über, so dass nunmehr das Gas zwischen den neu angefeuchteten Blechgefäßes des gegenüberstehenden Systems entweichen muss, während die früher oberhalb des Wasserspiegels befindlichen Bleche abgewaschen und gleichzeitig neu angefeuchtet werden. Es findet sonach in jeder Kammer ein constanter Wechsel in der Stellung beider Blechsysteme und somit auch ein steter Wechsel des Gasdurchganges statt.

Fig. 83.



G. GRÉGOIRE in Paris und CH. SCHARRE in Strassburg (D. P. 30392) leiten das Leuchtgas durch Rohre, welche in einer durch einen Kaltluftstrom gekühlten Lösung von Calcium- oder Magnesiumchlorid liegen. Bei der dann eintretenden Temperaturerniedrigung sollen sich die das Gas verunreinigenden Stoffe ausscheiden.

Ein Gasreinigungs-Apparat (D. P. 30416) von F. WECK in Lilleshall besteht aus über oder neben einander liegenden Kammern, in welchem endlose, bewegte Bänder zur Reinigung von Gasen angewendet werden. Diese werden entweder durch Gewebe, oder durch aneinander gereihte stabförmige, oder durch nebeneinander liegende schnur- oder seilförmige, oder durch mit Borsten besetzte Körper gebildet.

Als Scrubberfüllung empfiehlt REICHARD (Schilling's J. f. Gasbel 1884, 873) Weissblechschnitzelabfälle, wie solche leicht von Blechwarenfabriken zu beziehen sind. Dieselben haben eine sehr grosse Oberfläche und ermöglichen eine leichte Reinigung vom angesetzten Teer. Zu letzterem Zwecke bläst man Wasserdampf ein und spritzt mit Ammoniak ab. Um die voluminösen Abfälle leichter in die Scrubber hineinzubringen, stampft man

sie in viereckige Holzformen und vereinigt sie mittelst Draht zu Packeten von etwa 0'1 qm Querschnitt und 0'3 m Höhe. Darstellung von Rhodanverbindungen aus Gasreinigungsmassen. (D. P. 28137. S. MARASSE in Berlin.)

Ursachen und Verhütung der Naphtalin-Ausscheidung. Die gegenwärtig übliche hohe Temperatur der Gasöfen lässt reichliche Naphtalinbildung nicht vermeiden. Man hat nun vorgeschlagen, zur Verhütung der späteren Abscheidung von Naphtalin in den Leitungen die Reinigungsmasse mit Naphta oder Gasolin zu besprengen. Noch einfacher wäre es, die Condensation des Gases warm zu halten, so dass eine hinlängliche Menge leichter Kohlenwasserstoffe, welche das Naphtalin in Lösung halten, im Gase vorhanden sind. Freilich steht eine derartige warme Condensation in directem Widerspruch zu dem jetzigen Bestreben der Gasfabrikanten, die Condensatoren möglichst stark (d. h. mit kaltem Wasser, nicht mit Luft allein) zu kühlen. Zur Abscheidung des Naphtalins ist die möglichste Entfernung von Ammoniak und Wasser aus dem Gase ein notwendiges Erfordernis. (Schilling's J. f. Gasbel. 1884, 814.)

**4. Aufbewahrung des Gases (Gasometer).** ANTOINE MEIZEL und G. J. COUFFINHALE in St. Etienne gleichen das Gewicht der Gasometerglocke durch einen hydraulischen Cylinder aus, mit dessen Kolben die Glocke verbunden ist. In Folge der centralen Anordnung dieses Cylinders ist eine Mittelsäule in der Glocke angebracht, an welcher die Laufrollen der Glocke gleiten. (D. P. 28522.)

Beheizung der inneren Wandung eiserner Gasometerbassins. (D. P. 28357 P. RADLOFF in Sommerfeld.) Die innere Wandung schmiedeeiserner Gasometerbassins wird mittelst einer Warmwasserheizung beheizt. Die schlangenförmig an der Innenwand des Bassins entlang laufenden Heizrohre sind durch Löcher der Gleitschienen der Glocke hindurch geführt. Die Heizrohre sind mit einer Mischung aus gleichen Teilen Wasser und Glycerin gefüllt. Es ist vorteilhaft statt einer zwei von einander unabhängige Heizungen anzuwenden.

HERM. LIEBAU in Magdeburg hat einen Gasofen mit Röhrenrost und Wassercirculation zur Heizung des Gasometerbassinwassers construirt. (D. P. 28473.)

**5. Analytisches.** Bestimmung der Essigsäure im Teerwasser. Von W. RUDNEW (Chem. Ztg. 9, 62 aus Sitzungsber. der Moskauer Ges. v. Freunden d. Naturforsch. v. 1./13. November 1884.) Das mit der 10—20fachen Wassermenge verdünnte Teerwasser wird direct mittelst einer Barytlösung titriert. So lässt sich auch im Fabrikbetriebe die zur Sättigung des Teerwassers nötige Kalkmenge leicht und genau bestimmen.

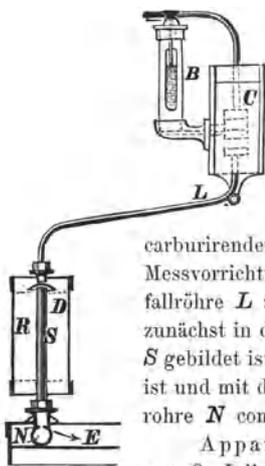
Wann ist ein Gemenge von Leuchtgas und Luft von tödlicher Wirkung? A. WAGNER in München (Rep. anal. Chem. 4, 337) folgert aus den in der „Zeitschr. f. Biologie“ veröffentlichten Versuchen von BIEFEL und POLECK (deren Richtigkeit er im Uebrigen anzweifelt), dass ein

Gemisch von Luft mit Leuchtgas (genauer: mit dem bei den Versuchen verwendeten deutschen Steinkohlengas), welches tödliche Wirkungen äusserte, beim Entzünden stets auch explosibel war. Ein gerade noch innerhalb der Grenze der Explosionsfähigkeit lingendes Gemisch von Leuchtgas (aus deutschen Steinkohlen) mit atmosphärischer Luft enthält aber nach WAGNER mindestens  $\frac{1}{4}$  und höchstens  $\frac{3}{4}$  Proc. Kohlenoxyd.

### III. Carburirtes Gas.

Carburator für Luft und Gas. (D. P. 28784 vom 13. März 1884. P. von RICHTER in Berlin.) Das Schöpfrad *C* im Raume *B* schafft das zum Carburiren verwendete Gasolin in eine dachförmig geknickte Rinne *f*, von welcher aus dasselbe durch je ein Rohr *g* auf je eine der Scheidewände der Räume *h* des Luftcarburirungsbehälters *A* niederfließt, um die in Richtung der Pfeile strömende Luft mit Gasolindämpfen zu schwängern. Wird die Welle *e* des Schöpfrades durch die Scheibe *i* mit dem Luftgebläse, welches die zu carburirende Luft durch den Behälter *A* hindurchtreibt, verbunden, dann findet eine constante Carburirung der durchströmenden Luftmenge statt. Um den Carburirungsgrad zu erhöhen oder herabzuziehen, braucht man nur das Rad *C* schneller oder langsamer im Verhältnis zum Gebläse zu bewegen.

Fig. 85.

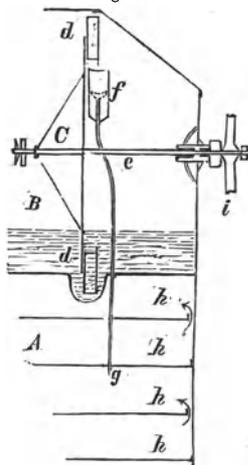


Regulirvorrichtung für den Zufluss des Gasolins zum Carburator. (D. P. 27495. Zusatz-Pat. zu 26738\*) A. POUBAIX in Brüssel.) Durch diese Vorrichtung wird eine selbstthätige Verteilung des nach der Verdunstungskammer zu führenden Gasolins bewirkt, wobei das notwendige Gasolinquantum so abgemessen wird, dass es in einem bestimmten Verhältnis zu dem zu carburirenden Luft- oder Gasquantum steht. Das durch die Messvorrichtung *B*, den Verteilungsschieber *C* und die Abfallröhre *L* zur Verdunstungskammer fließende Gasolin gelangt zunächst in den Compensator *D*, welcher aus den Röhren *R* und *S* gebildet ist, von denen letztere mit feinen Bohrungen versehen ist und mit dem im Carburator *E* liegenden Gasolinausbreitungsröhre *N* communicirt.

Apparat zum Carburiren von Luft. (D. P. 29632 vom 9. Juli 1884. P. TH. DEBOS in Paris.) Die durch das

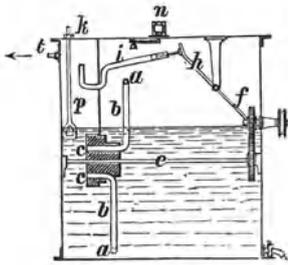
\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 191.

Fig. 84.



Ventil *n* in den Carburirbehälter eintretende Luft wird durch das aus passend gebogenen Röhren *abc* gebildete Schöpfrad durch die Carburirungs-

Fig. 86.

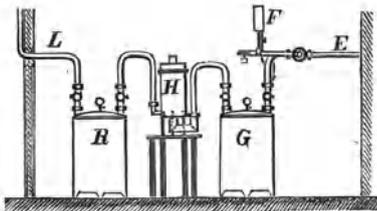


flüssigkeit hindurch in den Raum *p* gebracht, aus welchem sie durch das Rohr *t* ihrem Bestimmungsort zufließt. Durch das Rohr *k* fließt aus einem höher gelegenen Behälter Carburirungsflüssigkeit dem Apparate zu. Der Druck der carburirten Luft im Raum *p* pflanzt sich durch die Röhre *i* auf einen kleinen Kolben in letzterer fort, welcher mit dem eine Bremsvorrichtung beeinflussenden Hebel *fh* verbunden ist. Durch diese Anordnung wird die Umdrehung der Welle *e* mit dem Schöpf-

rade *abc* und damit gleichzeitig der Druck im Raume *p* geregelt.

Beleuchtungsapparate für Gas- und Luftgemisch. (D. P. 29420 vom 4. März 1884. V. POPP in Paris.) Das durch die Gasuhr

Fig. 87.



fließende Leuchtgas passirt zunächst einen Niederdruckregulator und fließt dann durch die Leitung den Glühbrennern zu. Kurz vor dem Eintritt des Gases in die Brenner wird dasselbe mit comprimierter Luft unter einem ganz bestimmten Drucke gemischt. Die Luft wird durch das Rohr *E* nach dem Hochdruckregulator *F* geleitet, durchströmt den Behälter *G*, den Niederdruckregulator *H* und gelangt in den Behälter *R* für constanten Druck, von welchem aus sie durch die Leitung *L* zu den Brennern gelangt.

Verfahren und Apparate, hochgespannte Gase darzustellen. (D. P. 28369 W. F. BROWNE in New-York.) Pulverförmiges, mit Wasser gemischtes Brennmaterial und flüssige Brennstoffe werden in einem aus Röhren zusammengesetzten Hochdruckgenerator vergast. Das unter hohem Druck stehende Gasgemisch wird dann carburirt und durch Ueberhitzung in permanentes Gas übergeführt.

#### IV. Oelgas.

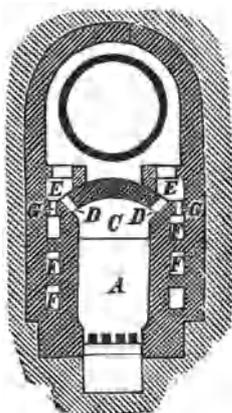
Die Fabrikation von Oelgas, welche bekanntlich in englischen Städten zuerst betrieben wurde,\*) wird von H. E. ARMSTRONG (Ch. Ind. Soc. 3, 462), namentlich auch mit Rücksicht auf die bei dem PINTSCH'schen Verfahren entstehenden Producte, besprochen. Letzterer Process besteht in der Destillation des Oeles in auf Hellkirschrotglut erhitzten Retorten so zwar, dass die in der Retorte sich entwickelnden Oeldämpfe zur völligen Zersetzung

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 192.

durch eine darunter befindliche zweite Retorte streichen. Das erhaltene Oelgas wird unter einem Drucke von 10 Atm. comprimirt, wobei sich eine „Hydrocarbon“ genannte, hauptsächlich aus Benzol und Toluol bestehende Flüssigkeit ausscheidet. Das Hydrocarbon wird trotz seines Wertes in England wenig beachtet und meist nach Belgien verkauft, wo es angeblich zur Firnisfabrikation dient. Im Durchschnitt destillirt man pro Stunde 12½ Gallonen Oel. Pro 1000 Kubikfuss Gas erhält man etwa 5 Gallonen Teer, welcher im Allgemeinen an aromatischen Kohlenwasserstoffen sehr arm zu sein scheint, und nicht ganz 1 Gallone „Hydrocarbon“. Gutes Paraffinöl liefert pro Gallone 80 Kubikfuss Gas.

Gasheizung für Oelgas-Retortenöfen (D. P. 30745 vom 19. Juni 1884. H. HIRZEL in Plagwitz-Leipzig).\*) *A* ist ein Füllschacht, welcher durch eine luftdicht schliessende Thür verschlossen wird. *C* ist der zur Sammlung der Feuergase dienende Hauptcanal; *DD* sind seitliche Gasausströmungsschlitze, welche in die Mischungschanäle *EE* einmünden. In diese zu beiden Seiten des Ofens liegenden Canäle *EE* münden auch die Luftdüsen *GG*, welche heisse Luft durch die zu beiden Seiten des Füllschaftes *A* befindlichen Canäle *FF* erhalten. Die zur Gaserzeugung im Schacht *A* nötige vorgewärmte Luft tritt durch einen regulirbaren Canal über dem je nach dem Feuerungsmaterial regulirbaren Rost ein, während der Aschenfall durch eine besondere Vorrichtung abgeschlossen bleibt.

Fig. 88.



## V. Gas aus verschiedenen anderen Materialien.

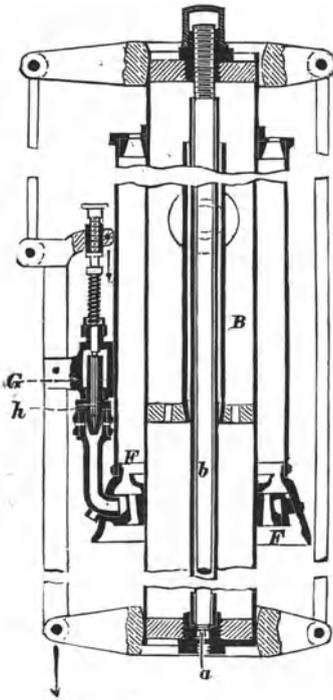
1. **Petroleum- und Gasolingas.** Das oben erwähnte PRITSCH'sche Verfahren zur Oelgaserzeugung wird auch zur Fabrikation von Petroleumgas angewendet, und hierauf gründet sich die in neuester Zeit aufgekommene „schwimmende“ oder „fahrbare Gasbeleuchtung“, d. h. die Beleuchtung der Dampfschiffe, der schwimmenden Bojen, der Seewegsignale, der Eisenbahnwaggons etc., wie solche von der Firma JULIUS PRITSCH in Berlin in grossartigem Maassstabe im In- und Auslande installirt wird.

Maschine zur Gaserzeugung aus Gasolin. (D. P. 30870 HESS, WOLFF & CRE. in Wien.) Zur Gaserzeugung dient die mit einer Eintrittsöffnung *a* versehene Vergasungsretorte *B* in Verbindung mit einer Transmissionsstange *b* derart, dass durch die verschiedene Ausdehnung dieser Theile ein Oeffnen bezw. Schliessen der Eintrittsöffnung *a* stattfindet. Die expandible Vergasungsretorte *B* ist mit einem Hebelsystem derart combinirt, dass bei der Erwärmung das Hebelsystem mit der Retorte gekuppelt und die Ausdehnung

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 193.

derselben auf ein Abschlussorgan  $h$  übertragen wird, zum Zwecke, den Zu-  
lauf des flüssigen Brennmaterials vom Hilfsgenerator  $G$  nach dem von der  
Retorte  $B$  umschlossenen Argandbrenner  $F$  selbstthätig zu reguliren. Zwischen  
dem Gasbehälter und der Retorte  $B$  ist ein Luftsauger derartig angeordnet, dass  
durch die übertretenden gespannten Gas-  
lindämpfe ein Abschlussorgan für den Ein-  
tritt der Luft geöffnet und diese den Gas-  
lindämpfen beigemischt wird. Die Gas-  
lindampfdüse wird mittelst eines besonderen  
Nadelventils controlirt.

Fig. 89.



Das zum Waschen des Petro-  
leumgases benutzte Wasser enthält  
nach W. RUDNEW keine Spur von Cyan-  
und Rhodanverbindungen. Das gereinigte  
Gas ist absolut frei von Schwefel, weil der  
im Rohpetroleum enthaltene Schwefel bei  
der Petroleumgas-Fabrikation fast vollstän-  
dig in den hierbei entstehenden schweren  
Oelen zurückbleibt, aus welchen bei der  
Destillation ja immer Schwefelwasserstoff  
entweicht. Die geringe im Rohgase noch  
vorhandene Schwefelmenge wird durch den  
Reinigungskalk absorbiert, denn in dem  
selben ist ziemlich viel unterschweflig-  
saurer Kalk vorhanden.

**2. Wassergas u. dgl.** Zur Her-  
stellung von Leucht- und Heizgas hat FOGARTY in Brooklyn folgenden  
Apparat angegeben (D. P. 27953\*). In dem Generator  $A$  wird aus weiss-  
glühenden Kohlen, Luft- und Wasserdampf Generatorgas erzeugt. Dieses wird  
durch Rohr  $C$  und Einlassrohr  $a$  in den Gaserhitzer  $K$  geleitet, welcher mittelst  
Rohres  $L$  mit dem Ueberhitzer  $I$  einer SIEMENS'schen Regenerativfeuerung  
verbunden ist. Aus  $K$  tritt das hochehitzte Gas durch  $N$  in den Ammoniakofen  
 $M$ . Hier trifft es eine Mischung von pulverisirter Kohle und Alkali die  
durch den Trichter  $b$  continuirlich dem Ofen zugeführt wird. Der Stickstoff  
des Gases verbindet sich jetzt mit der Kohle und dem Alkali zu Cyanver-  
bindungen, welche auf ihrem Wege nach unten mit einem durch  $e$  einge-  
führten Dampfstrale zusammentreffen und dadurch Ammoniak entwickeln.  
Während die festen Stoffe in dem Wasserbehälter  $f$  aufgefangen werden, ent-  
weichen die gasförmigen Producte durch  $h$  nach Condensatoren und Scrub-  
bern. Nachdem sodann aus dem von Ammoniak freien Gase die Kohlen-

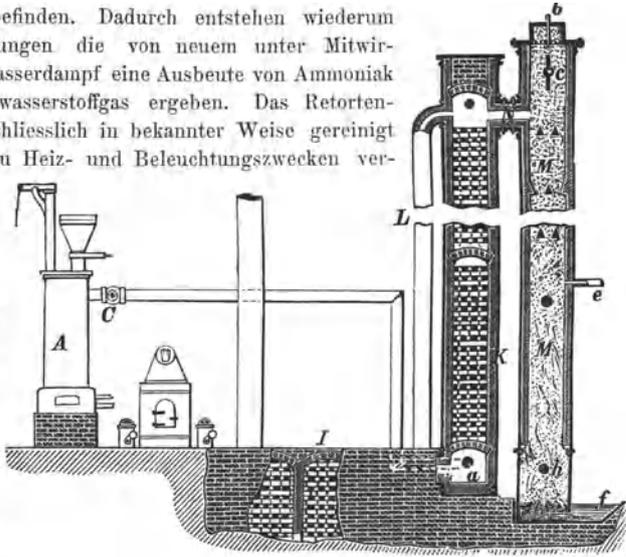
\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 195.

säure und das Kohlenoxyd ausgeschieden sind, werden die noch Stickstoff enthaltenden Gase zu hochehitzten Retorten geleitet, in welchen Kohlen und Alkalien im Vercokungs- und Destillationspro-

Fig. 90.

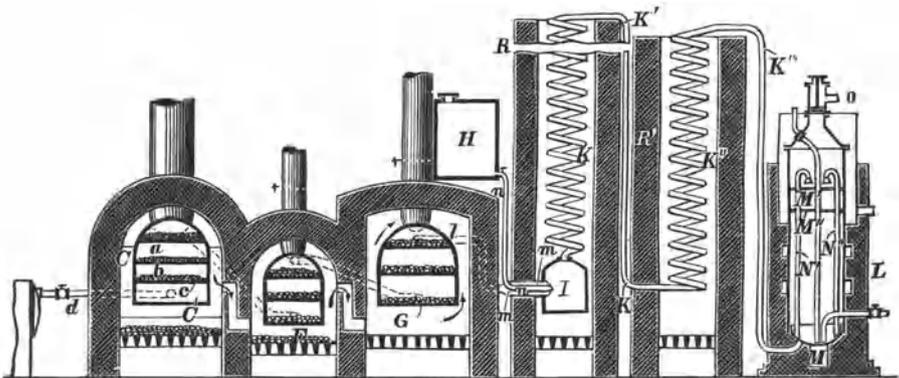
cesse sich befinden. Dadurch entstehen wiederum Cyanverbindungen die von neuem unter Mitwirkung von Wasserdampf eine Ausbeute von Ammoniak und Kohlenwasserstoffgas ergeben. Das Retortengas wird schliesslich in bekannter Weise gereinigt und dann zu Heiz- und Beleuchtungszwecken verwendet.

Herstellung von Leuchtgas. (D. P. 30739 W. F. Ch. MASOW und MAC CARTY in Philadelphia.) Die Retorten *CFG* enthalten Hor-



den *abc*. Das Dampfrohr *d* führt überhitzten Dampf aus dem Dampferzeuger der ersten Retorte *C* zu. Der Dampf streicht durch die wechselweise angeordneten, mit Kalk beschickten Horden und gelangt in die zweite Retorte *F*, deren

Fig. 91.

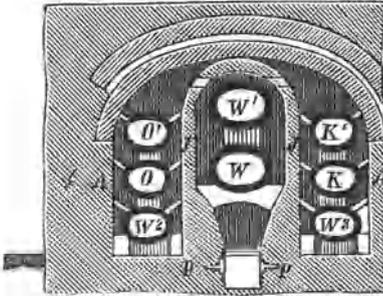


Horden Eisen oder ein sonstiges Metall enthalten, um nach Passiren derselben in die Retorte *G* übergeführt zu werden, auf deren Horden sich Holzkohle befindet. Das so erzeugte Wasserstoffgas gelangt nun durch das Rohr *l* in den Mischinjector *m*, in welchen das Rohr *n*, das aus dem Behälter *H* flüssigen

Kohlenwasserstoff zuführt, einmündet. Durch das heftige Ausströmen des Wassertoffgases aus der ringförmigen Oeffnung von *m* wird die aus dem Rohr *n* austretende Flüssigkeit zerstäubt und mischt sich in der Retorte *I* innig mit dem Gase. In den beiden Heizschlangen *KK''*, welche sich in den Heizapparaten *RR'* befinden, wird das Gemisch überhitzt und verbindet sich in dieser hohen Temperatur zu einem gut brennenden Gase. Dasselbe gelangt in den mit Kalkhydrat, Ammoniak und Wasser angefüllten Reiniger *L*, welcher durch die Feuerung *M* geheizt wird und mit den beiden Circulationsrohren *N' N''* versehen ist, deren untere offene Enden bis dicht über den Boden des Wäschers reichen, während die Rohre selbst durch perforirte Zwischenböden *M' M''* hindurchführen. Die oberen Enden dieser Rohre sind umgebogen und mit brauseartigen Mundstücken versehen, um die durch Kochen austretende Flüssigkeit fein zu zerteilen. Das gereinigte Gas verlässt den Wäscher *L* durch Ventil *O*, um in einen Gasbehälter abgeleitet zu werden.

Bei dem Apparat von LUDWIG STARK in Mainz (D. P. 28584) ist *J* ein Innenofen, welcher zwei mit einander verbundene Retorten enthält. Die

Fig. 92.



Retorte *W* ist für Füllung mit Coks, Kohlen oder unverbrennbaren Stoffen bestimmt, während die obere Retorte *W'* eine metallische Füllung (Drehspähne, Wirrdrath etc.) erhält. In den Retortenkopf der Retorte *W* wird Wasserdampf injicirt, welcher sich in bekannter Weise zersetzt. Der entstehende Wasserstoff, das Kohlenoxydgas und die Kohlensäure werden zu einer besonderen Vorlage abgeleitet. Der Innenofen ist von

einem zweiten Gewölbe umgeben. Zwischen den beiden Bogenmauern finden sich zwei Serien von Retorten *KK'* und *OO'*, welche für die Destillation eines Gemenges von Moostorf und Oel bestimmt sind. Die Feuergase des Innenofens treten durch die obere Wölbung des letzteren und gelangen in den Aussenofen, die dort befindlichen Retorten umspülend. Die in den seitlichen Retorten entstehenden fetten Gase gehen in die gemeinschaftliche Vorlage.

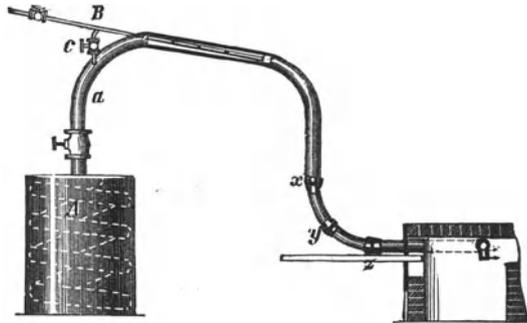
Zum Zwecke der Herstellung besonders grosser Mengen von Wasserstoffgas ist noch die Anordnung getroffen, dass auch ausserhalb der Retorten *W* und *W'* Wasserstoffgas erzeugt werden kann, indem der durch die Rohre *p* eingeblasene Dampf sich beim Durchstreichen der auf dem Roste lagernden glühenden Kohlen zersetzt.

Kohlenwasserstoffdämpfe, überhitzten Wasserdampf und Luft vor der Entzündung innigst zu mischen und zu verbinden. (D. P. 28447 R. B. AVERY in Washington.) Zur Ausführung des Verfahrens ist das mit den Diaphragmen *xyz* versehene Dampfrohr *a*, welches aus dem

Behälter *A* den überhitzten Dampf herbeiführt, mit dem Oelrohr *B* derartig combinirt, dass ein längeres Ende des mit drei Diaphragmen versehenen Rohres *B* vom Dampfrohr umgeben ist und durch Rohr *c* Dampf in das Oelrohr eingelassen werden kann.

Fig. 93.

Durch die vereinigte Wirkung der Diaphragmen und des Dampfes wird das Oel fein zerstäubt und mit Dampf innig gemischt. Die hoch erhitzten Gase kommen dann, mit Luft gemischt, mit glühenden Körpern in Berührung, welche eine Zersetzung derselben herbeiführen.



Verfahren zur Erzeugung von Wassergas. (D. P. 29220 vom 12. December 1883. ERASM. JERZMANOWSKI in New-York). Zwei verticale Kammern, von denen die eine Kalk, die andere Anthracit enthält, werden durch Verbrennen eines in die letztere injicirten Gemisches von Naphta und Luft stark erhitzt. Dann wird Dampf und Naphta in die Kalkkammer injicirt, wo sich Wasserstoff und Kohlensäure bilden. Letzteres Gas wird beim Durchstreichen der heissen Anthracitschicht in Kohlenoxyd verwandelt.

## VI. Gasbrenner und Apparate zum Reguliren, Zünden und Löschen von Gasflammen.

In beliebige Winkellage einstellbarer Leuchtgas-Brenner. (D. P. 27558 C. BRANDENBURGER in Kronstadt.) Die den Brenner *f* tragende Kugel *d* ist um eine horizontale Achse drehbar und gestattet ein Einstellen des Brenners in geeignete Winkelagen, wo derselbe durch die Schraube *g* nach Belieben festgestellt werden kann. Dadurch soll eine Vorwärmung des zuströmenden Gases bewirkt werden.

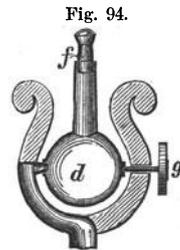
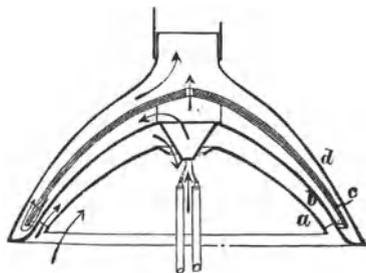


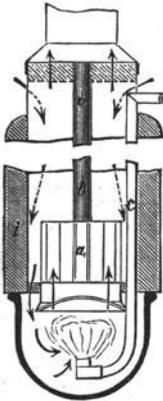
Fig. 95.

Bei dem Gasbrenner von FRIEDR. SIEMENS in Dresden (D. P. 31122) wird die Wärme der Verbrennungsproducte nicht nur zur Vorwärmung, sondern auch zur selbstthätigen Zuführung der Brennluft benutzt, und zwar durch Vermittelung der als Reflector dienenden Haube *a*, in Verbindung mit den letztere umschliessen-



den Hauben *b c* und *d*, den dadurch gebildeten Flächen und dazwischen liegenden Canälen.

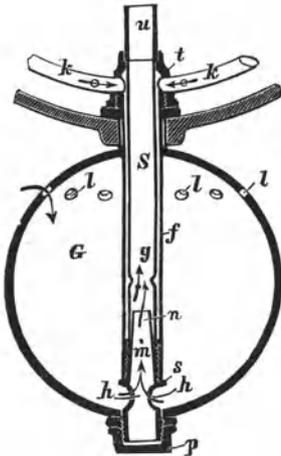
Fig. 96.



Gasbrenner mit Vorwärmung. (D. P. 28218 vom 15. September 1883. JELIUS SCHÜLKE in Berlin.) Im untersten Ende des Vorwärmers ist ein Raum *a* geschaffen, welcher den Zweck hat, die Verbrennungsgase gleichmässig zu verteilen und auf geradem Wege in und durch die Falten des Vorwärmers gelangen zu lassen. In der Richtung der Längsachse des Vorwärmers ist ein freier Raum *b* vorhanden, welcher bewirkt, dass ein Teil der Verbrennungsgase schon direct nach dem Anzünden die genügende Hitze für den Auftrieb der Verbrennungsgase erhält.

Gasbrenner mit Vorwärmung des Gases und der Luft. (D. P. 27480 CHRISTIAN WESTPHAL in Frankfurt a. M.) In Verbindung mit den Heizkörpern des Hauptpatentes ist der Zündbrenner *S* angebracht. Derselbe besteht aus zwei in einander gesteckten Röhren *f* und *g*, welche mit ihren oberen Enden in den Körper *t*, mit ihren unteren dagegen in einander geschraubt sind. In den Körper *t* mündet das Gaszuleitungsrohr *k*, während in seine obere Verlängerung das Specksteinrohr *u* gesteckt ist. In das über *g* vorragende untere Ende des Rohres *f* ist das konische Rohr *s* eingeschraubt, welches mit seitlichen Luftlöchern *h* versehen ist und durch dessen Verschluss-schraube *p* die Glasglocke *G* getragen wird. Diese ist in ihrer oberen Hälfte mit kleinen Löchern *l* versehen, durch welche die nötige Brennluft dem Bunsenbrenner zufließt. Das durch Rohr *k* zuströmende Gas tritt zwischen *f* und *g* abwärts, durch die feinen Bohrungen *m* in das Innere von *g* und zwischen *g* und *n* aufwärts, sich mit der von unten durch *h* nachströmenden Luft mischend, zum Specksteinmündstück *u* aus. Auf diese Weise bleibt die Glocke warm und kann beim Zünden des Leuchtbrenners nicht zerspringen. Auch der ganze Regenerator bleibt warm, und im Abzugsrohre entsteht ein lebhafter Zug für die vom Hauptbrenner kommenden Verbrennungsproducte.

Fig. 97.



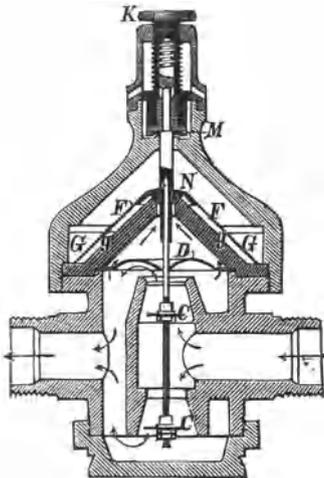
Erhöhung der Leuchtkraft einer Gasflamme. (D. P. 28105 FRIEDR. SIEMENS in Dresden.) Durch die Anordnung der Brennröhre *r*, in Verbindung mit dem Metallmantel *l* und dem Metallkörper *s n* wird mit einem

Teil der ausstralenden Wärme der Beleuchtungsflamme direct die Brennluft vorgewärmt, wodurch gleichzeitig die Leuchtkraft der bei  $\alpha$  herausbrennenden Flamme erhöht wird. (Fig. 98.)

Regenerativ-Gaslampe. (D. P. 29326 vom 16. Januar 1884. A. S. BOWER in St. Neots und TH. THORP in Whitefield.)

Gasdruck-Regulator. (D. P. 28294 JEAN GÖBEL in Darmstadt.) Dadurch, dass der frei schwimmende Stahlbecher  $FF$  (Fig. 98) die Form eines Kegelmantels hat, übt derselbe beim Eintauchen in das Quecksilberbad  $Gg$  in allen Stellungen denselben Druck auf das unter ihm befindliche Gas aus; was nämlich der Becher beim Eintauchen an Schwere verliert, gewinnt er an Druckwirkung durch die sich im Innern verkleinernde Druck- bzw. Niveaufläche. In Folge dessen wird das Durchlassventil  $CC$  unabhängig von dem Eigengewicht der Glocke  $F$  und der mit dieser verbundenen Teile. Der Schutzschirm  $D$  hat die Stosswirkung des Gases nach oben abzuschwächen. Durch Niederschrauben der Verschluss-schraube  $K$  kann man den Quecksilber-raum nach oben mittelst einer Lederscheibe  $M$  und nach unten durch den im Becher  $F$  angebrachten Konus  $N$  hermetisch abschliessen, so dass der Versand des Apparates im gefüllten Zustande erfolgen kann.

Fig. 99.



Gasdruck-Regulator. (D.P.27100.

ACTIENGESellschaft in Firma GASAPPARATE UND MASCHINENFABRIK in Frankfurt a. M.)\*) Die Glocke  $G$  besitzt im Gegensatz zu dem bisher gebräuchlichen konischen Ventil, cylindrische Form; die Regulirung des einströmenden Gases wird bewirkt durch ein zu der Glocke passendes, auf dem Boden des Regulators feststehendes, auswechselbares konisches Mundstück  $E$ , dessen Konicität und constant bleibende Oeffnung genau der Menge des zuzuführenden Gases angepasst sind.

\*) Techn.-chem. Jahrb. 4, S. 132 und 6, S. 197.

Fig. 98.

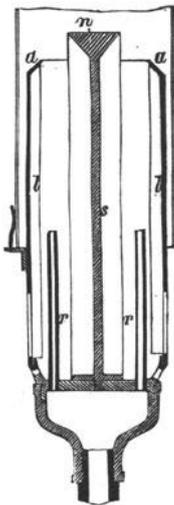


Fig. 100.

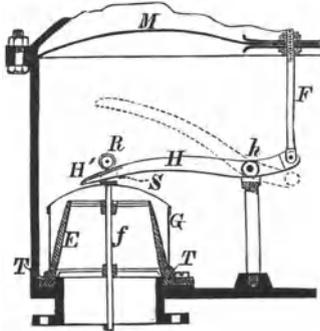
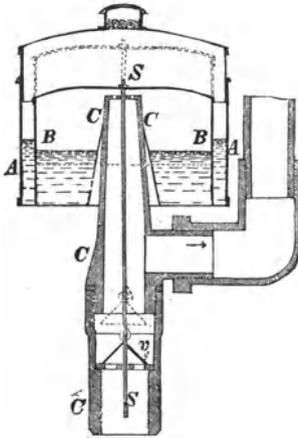


Fig. 101.



Gasdruck-Regulator. (D. P. 27525 O. HOFFER in Budapest.) Die in dem mit einer Absperrflüssigkeit gefüllten Gehäuse *A* bewegliche Glasglocke *B* ist durch die Führungsstange *S* mit dem Hohlkegelventil *v* verbunden, das in der Erweiterung des konischen Gas-Zuleitungsrohres *C* spielt. Hierdurch wird erreicht, dass das etwa sich bildende Condensationswasser selbstthätig abfließen und der Apparat leicht reparirt werden kann.

Gasdruck-Regulator. (D. P. 30047 BRUNO FREIHERR VON STEINÄCKER in Lauban.) Das elastische Rohr *e* (Fig. 102) steht einerseits mit der fest gelagerten Platte *f*, andererseits mit der auf den Distanzbolzen *o* geführten Platte *f*<sup>1</sup> in Verbindung. Letztere trägt den mittelst Gewinde *g* gegen den Gas-

einlass *h* einstellbaren Ventilkegel, welcher beim Aufblähen der elastischen Kammer *e* und durch das dadurch bewirkte Verschieben der Platte *f*<sup>1</sup> gegen

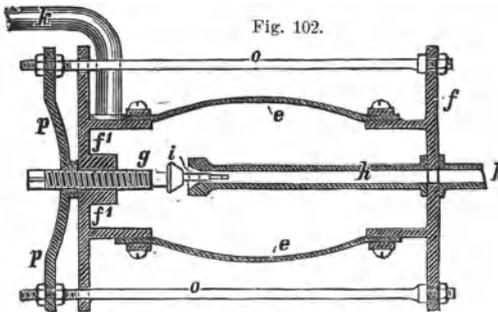


Fig. 102.

den Ventil Sitz *i* gezogen wird. Die Bolzen *o* sind durch ein Kreuz *p* mit einander verbunden, welches zugleich als Widerlager für die Platte *f*<sup>1</sup> dient. Die Patentschrift behandelt mehrere Modificationen.

Gasdruck-Regulator. (D. P. 29071 vom

9. Februar 1884. F. OEHLMANN in Berlin.)

Neuerungen an Ventileinrichtungen für Druckregulatoren. (D. P. 26828. WILLIAM KEY in Glasgow.)

Apparat, um das Ausströmen von Gasen und Flüssigkeiten von entfernten Punkten aus zu unterbrechen, zu reguliren und zu controliren. (D. P. 28867. F. L. MURATORI und E. CROS in Paris.)

## VII. Paraffin und Erdwachs.

Apparat zur Extraction von Paraffin. (D. P. 27333 WERNECKE in Gerstewitz bei Weissenfels.) Der Raum *B* nimmt das zu extrahirende Material, die zum Entfärben benutzte und bereits durch Auskochen mit Wasser möglichst von Paraffin befreite Knochenkohle oder Schwärze der Blutlaugensalzfabriken auf. Der Raum *C* ist oben und unten durch Siebe

geschlossen und enthält ein filtrirendes Fasermaterial, zwischen dem die durchlöchernte Schlange *c* für directen Dampf liegt. Im Raume *D* liegt die Schlange *d* für indirecten Dampf, welche die Wärme auf in *D* eingefüllte Lauge bzw. das darüber geschichtete, zum Lösen des Paraffins benutzte, leichtflüchtige Braunkohlenteeröl überträgt.

Zwei Apparate sind nun für continuirlichen Betrieb so zusammengestellt, dass der Abdampf der einen Schlange *d* in die Schlange des anderen Apparates eintreten kann. Es wird dann in diesem Apparat extrahirt, während in dem ersten das Lösungsmittel durch Rohr *k* nach einem Condensator abgetrieben wird; dies wird durch Einleiten von directem Dampf in *c* befördert.

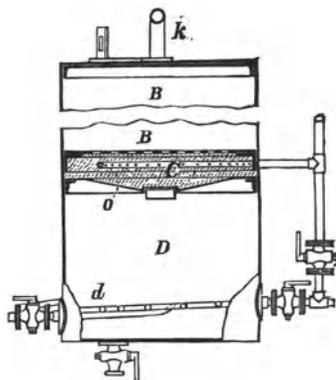


Fig. 103.

Abkühlen von Paraffinölen. (Ver. St. P. 308593 vom 2. December 1884. G. COWING in Cleveland, Ohio.) Zum schnellen Abkühlen der Paraffinöle zwecks Entfernung der bei niedriger Temperatur erstarrenden Anteile werden die Oele zerstäubt und dabei mittelst Centrifugalkraft gegen die Innenwandung eines Cylinders geschleudert, der von Kältemitteln umgeben ist.

Ueber die Verarbeitung des Ozokerits auf Paraffin berichtet E. SAUERLANDT. (Chem. Ztg. 9, 373.) Während in der Gegenwart der grösste Teil des in Ostgalizien geförderten Ozokerits auf Ceresin verarbeitet, also ohne Destillation raffinirt wird, diente dieses Mineral von der zweiten Hälfte der sechziger bis Mitte der siebziger Jahre zum weitaus grössten Teile zur Fabrikation von Paraffin. Bis zum Jahre 1874 war die Ceresinfabrikation noch wenig verbreitet; auch waren die Preisverhältnisse zwischen Erdwachs und Paraffin derartige, dass die Gewinnung von Paraffin aus Erdwachs selbst noch bei einer Ausbeute von 35—40 Proc. Paraffin lucrativ sein konnte. Gegenwärtig verarbeiten hauptsächlich einige Fabriken in Galizien Erdwachs auf Paraffin, welche vermöge ihrer Lage nur geringe Frachten auf das Rohmaterial haben und wiederum ihre Producte zum grössten Teil in Galizien und den anstossenden Teilen von Ungarn, Südrussland und Rumänien absetzen können.

Einen wichtigen Factor zur Rentabilität der Paraffinfabrikation bildet die richtige Wahl des Rohwachses. Gewöhnlich wird angegeben, dass der Wert des Erdwachses, von der Farbe abgesehen, mit dem Erstarrungspunkte desselben steigt. Diese Annahme ist nach dem Verfasser falsch. Wenn sie auch bei demjenigen Wachs, welches auf Ceresin verarbeitet werden soll, noch einige Berechtigung hat, so fällt sie bei dem Paraffinwachs ganz und gar. Zu diesem Zwecke ist von denjenigen Wachssorten, welche dem Drucke des Fingers gleichen Widerstand entgegensetzen, diejenige die beste, deren

Erstarrungspunkt am niedrigsten liegt. Denn die Structur und der Schmelzpunkt des Ozokerits wird bedingt von den beiden Hauptbestandteilen, dem praeformirten Paraffin und den (bei der trockenen Destillation Paraffin liefernden) „Wachsharzen“. Da letztere einen bedeutend höheren Schmelzpunkt als das Paraffin haben, so muss von solchen Ozokeriten, welche gleiche Festigkeit zeigen, dasjenige mit niedrigerem Schmelzpunkte einen höheren Paraffingehalt besitzen.

Die bis vor zehn Jahren befolgte Methode der Paraffingewinnung mittelst trockener Destillation des Erdwachses über freiem Feuer lieferte im günstigsten Falle 40 Proc. Paraffin. Heutzutage wendet man allgemein die Destillation mit überhitztem Wasserdampf an, wobei man ein Rendement von 55—70 Proc. Paraffin (je nach der Qualität des Erdwachses) erhält. Seitdem das galizische Ozokerit-Paraffin nicht mehr auf dem Weltmarkt mit dem sächsisch-thüringischen concurriren kann, sondern nur auf einen Localhandel angewiesen ist, wird es, da der billige Preis nun Hauptsache ist, weit weniger sorgfältig wie früher raffinirt. Alle die zahlreichen, die Auspressung der flüssigen Oele bezweckenden Operationen unterbleiben nun in der Regel und wird das erhaltene Paraffin-Destillat direct mit den darin befindlichen flüssigen Kohlenwasserstoffen entfärbt.

Bleichen von Ozokerit und Herstellung eines Wachsersatzes aus demselben. (D. P. 27316 Ch. CHEMIN in Paris.) Der Ozokerit wird in Wasser von 65—75° C. geschmolzen und dann in eine Retorte gefüllt, welche direct erwärmt wird und in die man überhitzten Dampf einleitet. Man siebt in den Ozokerit 5—15 Proc. Schwefelblumen ein. Dieser Schwefel verwandelt sich fast ganz in gasförmige Producte, Schwefelwasserstoff und organische Schwefelverbindungen, und übt hierbei eine bleichende Wirkung auf das Ozokerit aus; dieser destillirt gebleicht mit dem Wasserdampf über. Eine ähnliche Wirkung übt der Schwefel aus, wenn man den Ozokerit mit ihm schmilzt, ohne zu destilliren. Man entfernt aus dem destillirten Ozokerit die leichter flüssigen Bestandteile durch warmes Pressen oder mit warmem Wasser oder mit kaltem Amylalkohol. Das Product wird geschmolzen, mit 20 Proc. Amylalkohol gemischt, nach dem Erkalten kalt gepresst und dann mit Knochenkohle gereinigt. Zur Erleichterung dieser Operationen werden dem Ozokerit vor der Destillation 25—40 Proc. Petroleum- oder Naphtarückstände hinzugesetzt.

Wertbestimmung von Ozokerit. Von B. LACH. (Chem. Ztg. 9, 905.) In einer tarirten Schale werden 100 g Erdwachs mit 20 g rauchender Schwefelsäure so lange zwischen 170—180° unter stetem Rühren behandelt, bis — analog dem Grossbetriebe — keine schweflige Säure mehr entweicht. Zurückgewogen giebt die Differenz den Verlust durch Verflüchtigung an, event., wenn im Betriebe früher abgeblasen wird, ehe eine Behandlung mit Säure erfolgt, die Ausbeute an flüchtigen Producten, als Petroleum und Wasser.

Hierauf wird bei etwa 140° vorher getrocknetes Entfärbungspulver (Blutlaugensalzrückstände) in der Menge von 10 Proc. eingerührt, erkalten

gelassen, vom Gewichte des abgerauchten Erdwaxes plus den 10 Proc. Entfärbungspulver der zehnte Teil (in Form kleiner Schuppen) abgewogen, in ein cylindrisches, vorher getrocknetes, unten geschlossenes und gewogenes Filterchen gethan und die Probe in dem bekannten Extractionsapparate einer Extraction mittelst eines bei 60—80° siedenden Benzins unterworfen. Ist die Extraction vollendet, was man leicht durch eine Probenahme auf einem Uhrglase erkennen kann, so giebt es zwei Mittel zum Resultate zu gelangen. Man trocknet entweder das Papierfilterchen bei ca. 130° und findet aus der Differenz den wirklichen Wachsgehalt (oder besser gesagt das Ausbringen an gebleichter Waare), oder man verjagt in dem vorher tarirten Kölbchen bei 180° alles Benzin und wägt, wodurch man die entsprechende Gewichtsmenge raffinirter Waare erhält.

Je nachdem man nun auf gelb, weiss oder extrafein arbeitet, kann man den Zusatz an rauchender Schwefelsäure dem Grossbetriebe anpassen. Die Untersuchung erfordert ca. 4 Stunden Zeit, einmal im Gange, jedoch nur geringe Aufmerksamkeit. Bestimmt man nebenbei noch den Schmelzpunkt, so hat man genügende Anhaltspunkte zur Beurteilung. Die gefundenen Resultate stimmen in der Ausbeute an gebleichter Waare bis auf 1 Proc. überein, natürlich bei entsprechend vorsichtiger Manipulation.

Ueber die Wertprüfung des Ceresins. (Chem. Ztg. 8, 1820 und 9, 77.) Nach SCHWENNICKÉ sind neben der Farbnuance die Schmelz- und Erstarrungspunkte maassgebend. Sind letztere niedrig, so ist das betreffende Ceresin nicht frei von weichem Paraffin. Ist es mit diesem versetzt, so zeigt es eine transparente Weisse. Die unter und bei 75° schmelzenden Ceresine haben in Folge der grossen Weichheit keinen schönen Bruch, wogegen z. B. ein bei 79° schmelzendes, doppelt raffinirtes Ceresin in seinem Bruche und seiner Structur dem Bienenwaxe am nächsten kommt. Die Primasorten der verschiedenen Fabriken stimmen in der Weisse ziemlich überein, auch sind dieselben fast geruchlos.

SAUERLANDT dagegen hält es für durchaus unrichtig, einen bestimmten Schmelzpunkt des Ceresins als Kriterium seiner Reinheit zu betrachten. Das Erdwachs kann in seinen besten Sorten im reinen Zustande um 10° und mehr im Schmelzpunkte differiren. Auch die transparente Weisse eines Ceresins ohne weiteres auf Zusatz von Weichparaffin zurückzuführen, dürfte nach SAUERLANDT in den meisten Fällen unrichtig sein.

### **Anhang: Sonstiges intensives Licht.**

Herstellung und Anordnung von Glühkörpern zur Erzeugung von Licht mittelst Wassergas. (D. P. 29498 OTTO FAHNEBJELM in Stockholm.) Das hauptsächlich aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehende Gasmisch, welches durch Zersetzung von Wasserdampf mit glühender Kohle erhalten wird, benutzt man mit Hilfe von Fischschwanzbrennern zur Erzeugung von Glühlicht, indem man mit der Flamme dieses Gasmisches

Glühkörper erhitzt, welche an einer grösseren Anzahl neben einander gestellter feiner, runder oder platter Nadeln oder Lamellen aus in der Natur

Fig. 104.

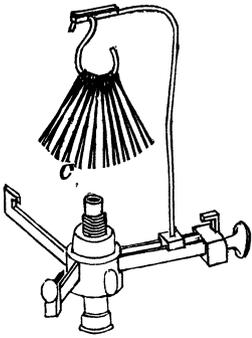
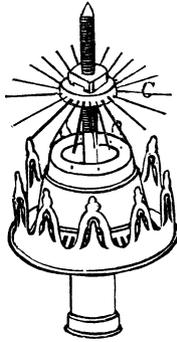


Fig. 105.



vorkommenden feuerfestem Material, Kaolin, Kyanit, Quarz etc. oder aus Magnesia, Kalk, Zirkonerde, Kieselsäure etc. oder aus geeigneten Mischungen der genannten Stoffe hergestellt sind. In Fig. 104 und 105 sind die Glühnadeln *C* in zwei von einander verschiedenen Anordnungen zum Heizbrenner dargestellt.

## IX. Photometrie.

Die Platinlichteinheit. Nach den Beschlüssen der Pariser internationalen Konferenz für Bestimmung der elektrischen Einheiten, welche vom 28. April bis 3. Mai 1884 tagte, wurde auf den Vorschlag von VIOLLE in Paris als Lichteinheit diejenige Lichtmenge angenommen, welche von einem Quadratcentimeter der Oberfläche geschmolzenen reinen Platins bei der Erstarrungstemperatur in normaler Richtung ausgestrahlt wird. Eine allgemein gültige Lichteinheit hat bekanntlich bis jetzt nicht existirt. In Deutschland und England galten bestimmte Paraffin- bzw. Walrat-Normalkerzen, in Frankreich nahm man das von einer Moderateurlampe (Bec Carcel) von bestimmter Dochtweite und bestimmtem Oelverbrauch pro Stunde erzeugte Licht als Einheit an. In neuester Zeit hat SIEMENS den sogen. Kerzen-Normalbrenner empfohlen, welcher eine Flamme von gewisser Höhe liefert, die aus einem mit Amylacetat getränkten Docht von bestimmten Dimensionen aufsteigt und den Vorzug der sicheren, stets gleichmässigen Herstellbarkeit hat. HELMHOLTZ betonte aber in der Konferenz, dass die Wahl einer Flamme als Lichteinheit schon deshalb nicht angehe, weil deren Oberfläche bestimmt werden müsste und ausserdem ihre Lichtstärke von der Temperatur der umgebenden Luft abhängt. Aus dem ersten Grunde können auch die elektrischen Glühlampen mit ihrer minimalen Oberfläche hier nicht in Frage kommen.

Zur Feststellung der Platinlichteinheit schmolz VIOLLE 3 kg reines Platin mittelst des Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläses in einem Kalktiegel, resp. Kalkblock mit entsprechender Vertiefung zur Aufnahme des geschmolzenen Metalls. Der Deckel des Tiegels war durchbohrt, um die Flamme durchzulassen. Sowie das Metall flüssig wurde, befestigte man über den Tiegel einen doppelwandigen Schirm mit einer Oeffnung von bestimmtem Querschnitt, durch welche das Licht hindurch fallen konnte. Der Schirm wurde

durch Wasser gekühlt, um eine Aenderung seiner Dimensionen zu verhüten. Die durchgehenden Lichtstralen fielen auf einen darüber befindlichen, unter 45° geneigten Spiegel, von welchem sie in horizontaler Richtung auf den Photometerschirm geworfen wurden. Der Absorptionscoefficient des Spiegels wurde mit in Rechnung gezogen. Nun wurde die Carcellampe oder der Photometerschirm so lange verschoben, bis gleiche Beleuchtung eintrat. Diese gleiche Beleuchtung dauerte nicht lange, da die Lichtstrahlung in Folge der Abkühlung des flüssigen Platins sehr rasch abnimmt, aber von dem Augenblicke, wo das Festwerden beginnt und während der ganzen Dauer des Festwerdens ist die Lichtintensität eine ganz constante. Es wird also die constante Erstarrungstemperatur des Platins mit der dabei stattfindenden constanten Lichtausstrahlungsintensität zur Festsetzung der Lichteinheit verwertet. Das vollständige Erstarren des Platins kündigt sich durch ein leichtes Aufblitzen an, worauf alsdann eine rasche Abnahme der Lichtintensität erfolgt.

VIOLLE fand 1 Platinlichteinheit zu 2'08 Carcel

und zu 16'4 deutsche Normalkerzen.

Natürlich braucht nur einmal dies Urmaass bestimmt werden und wird hiermit nun die Lichtstärke anderer Lampen (namentlich auch der SIEMENS'schen Kerzen-Normalbrenner) ein für allemal verglichen. (Ind.-Bl. 22, 35.)

Die Leuchtkraft von Kohlenwasserstoffen. Von P. F. FRANKLAND. (Journ. Chem. Soc. 269, 235.)

Die HEFNER-ALTENECK'sche Amylacetatlampe. (Schilling's J. f. Gasbel. 1884, 769.)

Photometrische Untersuchungen. Von Prof. KRECH. R. Gärtner's Verlag. Berlin 1885. 1 M.

F. BOECKMANN.

## XXII. Heizstoffe.

### Steinkohle, Braunkohle, Briquets.

Zunächst seien einige Neuerungen an Braunkohlen-Trockenapparaten hervorgehoben.

Bei dem Apparate von H. GRUHL in Halle a. S. (D. P. 28311) sind in einem durch verticale rechtwinklig an einander stossende Wände eingeschlossenen schachtartigen Raume aus Eisen hergestellte, mit ihrem Scheitel nach aufwärts gerichtete Winkel (umgekehrte Rinnen) horizontal neben und über einander liegend angeordnet. Die von einer Partie der Winkel eingeschlossenen Hohlräume stehen mit einer Kammer, welche die erhitzte Luft liefert, die unter der dazwischen liegenden Partie befindlichen dagegen mit dem Abzugsraume in Verbindung. Die Trocknung der Kohle erfolgt dadurch, dass erhitzte Gase oder warme Luft unter die Winkel tritt, die zwi-

schen diesen lagernde Kohle durchdringt und, mit Wasserdämpfen geschwängert, durch die andere Partie der Rohre entweicht.

R. JACOB in Zeitz hat seinem Dampftellerofen folgende Form gegeben (D. P. 28077. Fig. 106)\*. Die doppelwandigen Teller  $p^1 \dots p^9$  ruhen auf vier Säulen  $SSS'S''$ . Durch das Rohr  $g$  tritt Dampf in die Säule  $S'$ , durchströmt von hier die Teller und die Säule  $S''$  und gelangt mit dem Condensationswasser durch das Rohr  $b$  zum Abfluss. Das zu trocknende Material gelangt durch den Trichter  $V$  auf den obersten Teller, wird von dem mit Schaufeln versehen und sich mit der Welle  $W$  drehenden Arm  $a$  nach der Peripherie transportirt und gelangt von hier durch Oeffnungen auf den zweiten Teller, auf welchem es nach innen bewegt wird u. s. w., bis es schliesslich auf den untersten Teller und von diesem aus dem Ofen gelangt. Der Ofen ist von einem Mantel  $M$  umgeben, welcher oben dicht abschliesst, aber unten einige Teller freilässt. Um die sich entwickelnden Dämpfe und die von aussen zutretende Luft durch den Schlot  $F$  abzuführen, sind in den Tellern centrale Oeffnungen ausgespart, welche von unten nach oben an Grösse zunehmen.

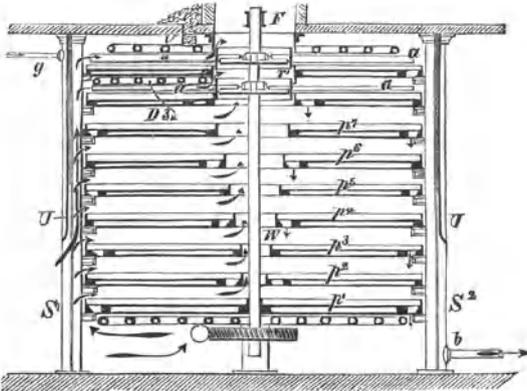


Fig. 107. SCHMIDT in Nienburg a. d. Saale hat an seinem Braunkohlentrockenapparat\*) folgende Neuerung angebracht (D. P. 28388). Die Trockenrohre sind aus zwei gusseisernen Theilen  $aa$  gebildet. In diesen befinden sich stufenförmige Heizrippen  $s$ , welche direct mit den äusseren Wandungen der Rohre verbunden sind. Dieselben haben den Zweck, die Wärme von den äusseren Wandungen der Trockenrohre nach innen in die Kohle zu leiten.



Zur Herstellung von Kohlenbriquettes werden nach SCHÜCHTERMANN & KREMER in Dortmund (D. P. 28533) die zerkleinerten Kohlen zunächst für sich allein in einem Wärmofen bis zum Schmelzpunkt des später zuzusetzenden Bindemittels vorgewärmt und darauf mit dem in fester oder flüssiger Form beigegebenen Bindemittel innig gemischt.

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 201.

Baron BORNEMISZA u. W. VON KOPAL in Wien. — Verfahren zur Herstellung von Briquettes (D. P. 31664). Aus einer Mischung von Steinkohlenteerpech und Holz- oder sonstigen vegetabilischen Abfällen werden gelochte ziegelförmige Stücke geformt und diese sodann in Retorten vercockt. Die so vercockten Stücke werden einer nochmaligen Pressung unterworfen und dadurch in durchlochte und an den Ecken abgeschrägte Briquettes übergeführt.

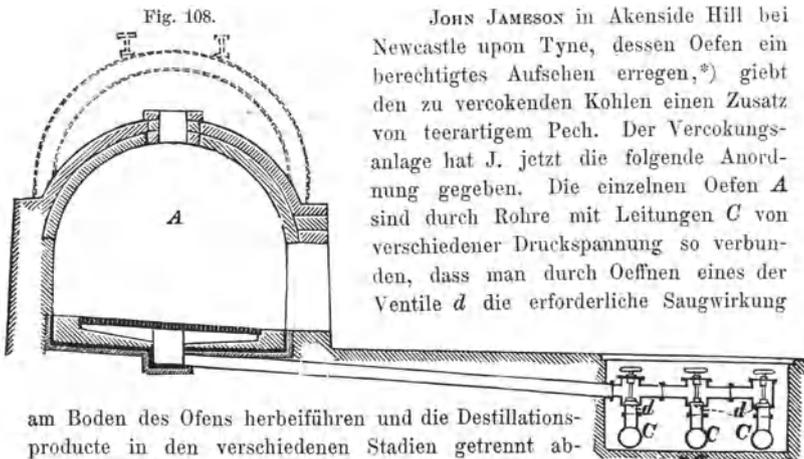
FERD. TRÄGNER in Dreihunken bei Teplitz stellt Briquettes mit eingepropftem, in Harz und Pech getränktem Papierbüschel zum Entzünden desselben her (D. P. 30024).

Um die Briquettes, wie sie aus der Presse kommen und ehe sie in die Eisenbahnwagen verladen werden, abzukühlen und ihnen Zeit zur Ausdehnung zu geben, wird nach J. WERMINGHOFF in Berlin (D. P. 28525) der Briquette-Strang mittels einer Gleitbahn zuerst auf eine einstellbare Gleitbahn und von dieser auf eine feststehende Rinne geleitet, sodann, wenn diese gefüllt, auf eine zweite Gleitbahn und Rinne u. s. w., bis sämtliche Gleitbahnen und Rinnen gefüllt sind. Unterdessen hat sich der auf der ersten Rinne befindliche Strang genügend abgekühlt und wird nun von dem neu ankommenden Strang in den Eisenbahnwagen geschoben u. s. w.

Um für die Bahnlänge, auf welcher die aus der Presse kommenden Briquets sich abkühlen sollen, nicht zu viel Raum zu bedürfen, wird die Bahn von F. A. SCHULZ in Halle a d. Saale (D. P. 28840) in einer Spirale oder Schraubenlinie gewunden hergestellt.

## Coks.

Auf das erstrebenswerte Ziel, bei der Cokerei einen benzolreichen Teer zu gewinnen ohne die Qualität der Coks zu beeinträchtigen, sind besonders die Bemühungen englischer Techniker gerichtet.



JOHN JAMESON in Akenside Hill bei Newcastle upon Tyne, dessen Oefen ein berechtigtes Aufsehen erregen,\*) giebt den zu vercockenden Kohlen einen Zusatz von teerartigem Pech. Der Vercockungsanlage hat J. jetzt die folgende Anordnung gegeben. Die einzelnen Oefen *A* sind durch Rohre mit Leitungen *C* von verschiedener Druckspannung so verbunden, dass man durch Oeffnen eines der Ventile *d* die erforderliche Saugwirkung

am Boden des Ofens herbeiführen und die Destillationsproducte in den verschiedenen Stadien getrennt ab-

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 208, 211.

saugen kann. Beim Ahlöschchen des Ofens wird eine stärkere Absaugung angewandt, um einen möglichst grossen Teil des dabei entstehenden Ammoniaks und Brenngases zu gewinnen. Um die Oeffnungen im Boden des Ofens und die zu diesen führenden Zweigröhren von Verstopfungen zu befreien, ist eine besondere Druckleitung angeordnet, mittelst welcher comprimirt Luft durch jene Oeffnungen und Röhren geblasen werden kann. (D. P. 27694.)

Nach JAMESON'S D. P. 24915 werden nach Beendigung der eigentlichen Vercokung behufs Vermehrung der Härte der erzeugten Coks flüssige, dampf- oder gasförmige Kohlenwasserstoffe von aussen durch die glühende Coksmasse gepresst.

ARTHUR MARSHALL CHAMBERS und THOMAS SMITH in Sheffield bringen an den Bienenkorb-Coksöfen, bei welchen die Destillationsproducte durch den Boden abgeführt werden (JAMESON-Coksöfen),\*) ein rings um den Ofen geführtes Rohr an. Durch dieses wird heisse Luft in den Raum oberhalb der Kohlen eingeblasen, um das zu vercockende Material zu durchdringen und die Destillationsproducte durch den durchlöcherten Boden abzutreiben. (D. P. 31169.)

HENRY AITKEN in Falkirk (D. P. 28068) leitet in den Raum oberhalb der Kohlen überhitzten Wasserdampf ein. Dieser wird samt den Destillationsproducten durch die Füllung nach einem vom Boden des Ofens ausgehenden Rohr oder Canal getrieben. Die Ofenwände können aus einem doppelten eisernen Mantel bestehen, in dem Wasser circulirt. Zum Entleeren der Ofen wird eine keilförmige Platte benutzt, welche unter die Coks geschoben wird, dabei die letzteren hochhebt und dann in grosser Menge aus der Vercokungskammer herausbewegt.

Bei einer Construction von JOHN Mc CULLOCH in Airdrie und THOMAS REID in Glasgow sind die einzelnen Vercokungskammern in einem ringförmigen, auf Säulen ruhenden Bau angeordnet. Die zur Heizung der Kammern dienenden Gase werden von einem Centralrohr aus den einzelnen, die Kammern umgebenden Verbrennungsräumen zugeführt, um nach Erhitzung der Kammern in einen Schornstein zu gelangen. Die Kammern werden von oben durch mechanische Vorrichtungen beschickt und von unten entleert. Die sich in ihnen entwickelnden Destillationsproducte werden durch Röhren in einen ringförmigen, den ganzen Bau umgebenden Kasten und von da in die Condensatoren geleitet. (D. P. 31158.)

HERBERZ in Langendreer hat an seinen Coksöfen mit Teer- und Ammoniakgewinnung (D. P. 25526)\*\*) die Rohrleitungen für Gas und Luft durch gemauerte Canäle ersetzt. Die Verticalzüge, in welche durch diese Canäle das Gas und die Luft geleitet wird, sind nach oben verlängert und die Seitenwände dieser Verlängerungen sind zu diesen Canälen ausgebildet. (D. P. 27506.)

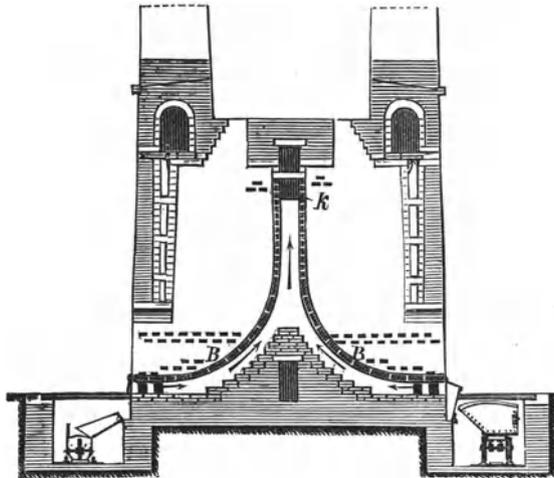
\*) Techn.-chem. Jahrb. 3, S. 53.

\*\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 203.

C. E. BELL in Durham (Engl. P. 443 vom 2. Januar 1884) baut die Seitenwände der Vercokungskammern nicht ununterbrochen auf, sondern durchbrochen und bringt die Oeffnungen mit Zügen in Verbindung, durch welche mit Hilfe von Exhaustoren die Destillationsproducte abgesaugt und nach den Scrubbern geführt werden können. Zugleich können auch am Boden des Ofens Abzugsöffnungen vorhanden sein, wie bei dem JAMESON-Verfahren.

Ein verticaler Coksofen eigentümlicher Art ist von THEODOR BAUER in München construiert worden. (D. P. 28530.) Zur Vermehrung der Heiz-

Fig. 109.



fläche und zur Ermöglichung der Entleerung durch einfache Zughaken sind die Coksöfen mit einer Bogensohle *B* versehen. Die Verbrennungsluft wird in der Nähe der Ofenmitte eingeführt, und die Verbrennungsgase circuliren von der Ofenmitte nach den Umfassungswänden hin. Es ist ein zwischen den Oefen hindurch die Mitte der Ofenlänge entlang gehender Canal *k* angeordnet, um die von der Ofensohle kommenden, schon teilweise verbrannten Gase mit hochehitzter Verbrennungsluft zusammenzuführen und vollständig zu verbrennen.

C. SACHSE in Orzesche, Oberschlesien, hat seinen früher beschriebenen horizontalen Coksöfen \*) auf ihrer ganzen Höhe verticale Seitenwände gegeben. Das Deckengewölbe fällt, ausser an beiden Enden, ganz fort. Während des Betriebes wird die Scheitelöffnung durch eiserne, mit Thon verkleidete Platten geschlossen. (D. P. 30021.)

FRANZ BRZEZOWSKI in Mährisch-Ostrau hat einen horizontalen Coksofen mit horizontalen Gascanälen construiert. (D. P. 29288.) Die horizontalen Gascanäle sind durch alternirend gestellte, nur von der oberen Wand eines Canals nach der unteren Wand des nächst unteren Canals reichende Verticalscheidewände so getrennt, dass der Gasstrom sich in mehrere, gleich lange Wege durchlaufende Teile teilt, die schliesslich in einen einzigen mit dem Rauchfang communicirenden Gashauptcanal münden.

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 209.

Auch in Bezug auf die Vorwärmung der Verbrennungsluft und der Gase sind einige Neuerungen zu erwähnen.

C. Orro & Co. in Dahlhausen a. d. Ruhr haben die Verbindung von Coksöfen senkrechter Achse mit Lufterhitzern patentirt erhalten. (D. P. 31590.) Die Coksöfen sollen dadurch zur Gewinnung der Nebenproducte geeignet werden. Die Lufterhitzer können einräumig und zweiräumig sein, d. h. entweder gehen die Verbrennungsproducte und die Heizluft abwechselnd durch ein und denselben Raum, oder die Wärmeübertragung findet statt, indem continüirlich die Verbrennungsproducte durch einen, die Luft (in entgegengesetzter Richtung) durch einen anderen daran grenzenden Raum streicht. Im ersteren Falle sind sie entweder in Form SIEMENS'scher Regeneratoren in den Umfassungsmauern der Oefen angeordnet oder ausserhalb dieser mit den Abhitzecanälen verbunden und werden abwechselnd von der Abhitze und der Verbrennungsluft durchstrichen. Im letzteren Falle sind sie zwischen der Ofengruppe und dem Schornstein in den Abhitzecanal eingeschaltet, und Verbrennungsluft und Abhitze passiren stets je ihre besonderen Canäle in derselben Richtung.

FRITZ W. LÜRMANN in Osnabrück beansprucht die Combination von sogen. LÜRMANN'schen Entgasungsräumen\*) mit seinen früher beschriebenen eisernen oder steinernen Luft- oder Gaserhitzern.\*\*\*) Der Lufterhitzer soll auch als Wiedererhitzer für die von Teer und Ammoniak befreiten Gase dienen. Statt dieses Erhitzers können auch beliebige andere steinerne oder eiserne Erhitzer, und zwar zur Erhitzung entweder des Gases allein, oder der Luft allein, oder des Gases und der Luft zusammen angeordnet werden.

C. Orro & Co. in Dahlhausen a. d. Ruhr richten die früher beschriebenen Regenerativ-Coksöfen (D. P. 18795)\*\*\*) so ein, dass behufs gleichmässiger Erwärmung der Sohle und Seitenwände der Oefen eine Verbrennung der Gase sowol unter der Sohle als auch in den Seitencanälen stattfindet, indem die Verbrennungsgase an diesen zwei Stellen nacheinander mit Verbrennungsluft zusammengeführt werden.

FRITZ LÜRMANN in Osnabrück hat seine Methoden zur Ausübung von Druck auf Kohlen in horizontalen Coksöfen (D. P. 18693)†) weiter vervollkommen. Bei Anwendung dieses Verfahrens wird nach D. P. 29557 auf folgende Weise Raum zum Abzug der Destillationsproducte geschafft:

1. durch Höherlegung gewisser Teile des Ofengewölbes an dem Thür-  
ende oder an beiden Thürenden, wo der Druck ausgeübt wird, oder  
in der Mitte;
2. durch Niedrigerlegung gewisser Teile des Ofengewölbes an dem Thür-  
ende oder an beiden Thürenden;

\*) Techn.-chem. Jahrb. 3, S. 69.

\*\*) Techn.-chem. Jahrb. 5, S. 219.

\*\*\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 206.

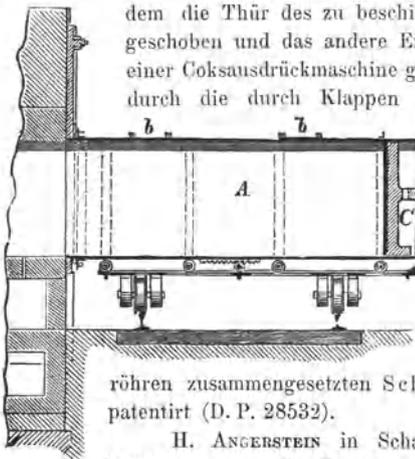
†) Techn.-chem. Jahrb. 5, S. 218.

3. durch Anbringung eines Hornes an der Druckvorrichtung;
4. durch Anwendung eines Raumersparungskörpers beim Beschicken des Ofens;
5. durch Ausübung von Druck auf die Oberfläche der Kohlen während der Beschickung, so dass in der ganzen Länge des Ofens Raum über der Beschickung bleibt;
6. durch gleichzeitige Anwendung mehrerer der vorgenannten Einrichtungen.

FRANZ BRUNCK in Mannheim dehnt die im D. P. 25499 geschützte Hohlplanirung\*) des zu vercockenden Materiales auf horizontale, geneigte oder verticale Steinkohlen-, Braunkohlen- und Torf-Destillationsanlagen aus. Um die Ausbeute an Nebenproducten zu erhöhen, wird das zu destillirende Material mit Coksabfällen, Kalk u. dergl. bedeckt, und auch Kalk und Coksabfälle demselben beigemengt. Die Sohlenheizcanäle sind vertical unter den mit Feuerzügen versehenen Trennungswänden angeordnet. Der am oberen Ende der Trennungswände befindliche Heizcanal hat geneigte Seitenwände. Sollen gas- event. wasserreiche Kohlen vercockt werden, so setzt man denselben vorher Teer oder Pech zu und presst sie in Stücke von durchbrochenem Querschnitt. Die zerlegbare Löschbühne des Hauptpatents ist durch eine bewegliche (mobile) Löschbühne ersetzt. (D. P. 29018.)

Eine Vorrichtung zur Beschickung horizontaler Coksöfen von R. WINTZEK in Friedenshütte bei Morgenroth (D. P. 27507) ist fol-

Fig. 110. gendernmaassen beschaffen. (Fig. 110.) Der Kasten *A* wird, nach-



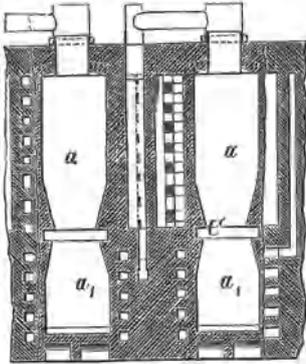
dem die Thür des zu beschickenden Ofens geöffnet, vor diesen geschoben und das andere Ende desselben durch den Stempel *C* einer Coksausdrückmaschine geschlossen. Darauf wird der Kasten durch die durch Klappen verschliessbaren Oeffnungen *b* mit Kohle gefüllt, die Verschlusschüre am anderen Ende des Ofens ebenfalls geöffnet, und die Kohle durch den Stempel *C* in den Ofen hinein, mithin die in demselben befindlichen garen Coks aus demselben herausgedrückt.

HOEFINGHOFF in Essen a. d. R. hat einen aus Metall- und Gummiröhren zusammengesetzten Schlauch zum Löschen der Coks patentirt (D. P. 28532).

H. ANGERSTEIN in Schalke hat einen Ofen zur Verkohlung von Torf patentirt. (D. P. 28512.) Der Ofen besteht aus einer Combination verticaler Muffeln *a*, welche nur durch die Destillationsgase aus den Nebenmuffeln geheizt werden. Dieselben sind mit

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 209.

Fig. 111.



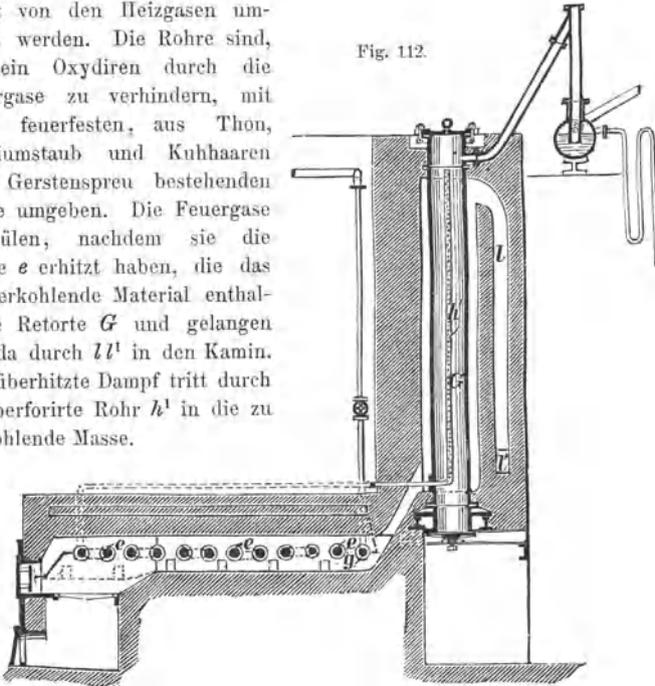
Ablöschräumen  $a_1$  versehen, in deren Wänden sich Canäle zur Luftheritzung befinden.

Ein Apparat zum Verkohlen von kohlenstoffreichen Substanzen durch überhitzten Dampf von ABRAHAM ZWILLINGER in Wien (D. P. 29888) finde hier noch Platz, obwohl derselbe in erster Linie vermutlich zur Verkohlung von Knochen dienen soll. Derselbe soll indessen auch zur Verkohlung von Torf u. dgl. benutzt werden können.

Die zum Ueberhitzen des Dampfes dienenden Rohre  $e$  sind zu je zweien durch Knierohre verbunden, welche durch das Auflagemauerwerk hindurch in seitliche mit der Feuerung communicirende Canäle hineinragen und so

direct von den Heizgasen umspielt werden. Die Rohre sind, um ein Oxydiren durch die Feuergase zu verhindern, mit einer feuerfesten, aus Thon, Spodiumstaub und Kuhhaaren oder Gerstenspreu bestehenden Masse umgeben. Die Feuergase unspülen, nachdem sie die Rohre  $e$  erhitzt haben, die das zu verkohlende Material enthaltende Retorte  $G$  und gelangen von da durch  $ll^1$  in den Kamin. Der überhitzte Dampf tritt durch das perforirte Rohr  $h^1$  in die zu verkohlende Masse.

Fig. 112.

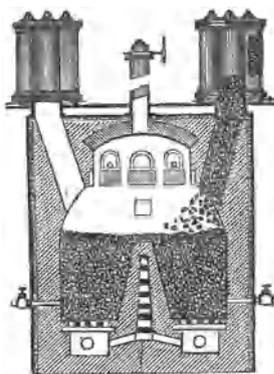


### Heizgase.

Ein neuer Gasgenerator rührt von J. E. LEADLEY in Camden, New-Jersey, V. St. A., und JOHN HANLON in New-York her. Das Brennmaterial,

vorzugsweise Anthracitkohle oder Coks, wird vermittelt eines Luftgebläses bis zur Weissglühhitze erhitzt, und die gebildeten gasförmigen Producte werden gezwungen, gegen Retorten zu dringen, welche in der oberen Decke oder Wölbung des Generators liegen. Von hier werden sie dann in die Verdichtungskammer geleitet, wo ihre vollständige Verbrennung durch Luftgebläse erfolgt. Nachdem das Brennmaterial auf einen hohen Hitzegrad gebracht wurde, wird das Luftgebläse abgeschlossen und Dampf eingelassen, welcher durch den erhitzten Brennstoff zersetzt wird, wodurch Wasserstoff und Kohlenoxyd entstehen, die über dem Brennstoff emporsteigen.

Fig. 113.



Wenn der Dampf zum Brennstoff eingelassen wird, werden frische Aufschüttungen von bituminöser Kohle auf die Oberfläche des heissen Brennstoffes gebracht, wodurch ein reichhaltiges Kohlenwasserstoffgas überdestillirt.

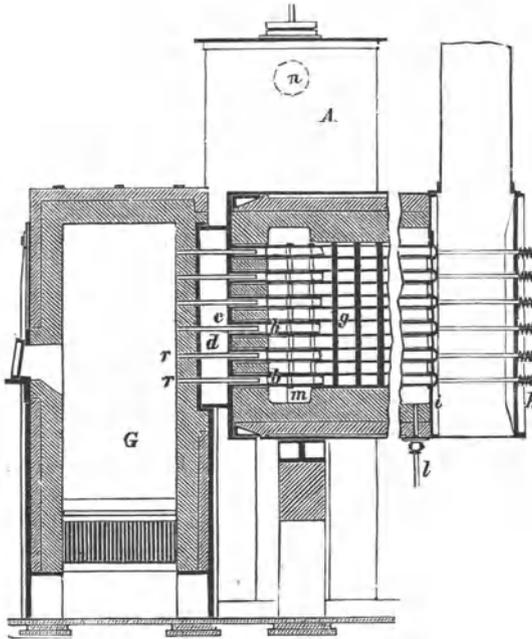
Wasserstoff und Kohlenoxyd, von unten aus dem heissen Brennstofflager aufsteigend, tragen wesentlich dazu bei, bedeutende Gasmengen aus den frisch zugeschütteten Kohlen zu gewinnen und dieselben in die Verdichtungskammer zu leiten. Die Retorten im oberen Teil des Generators sind jetzt genügend erhitzt, um Gas aus Oel (Petroleum) zu erzeugen. Nach der Zuführung von Dampf zum Brennstoff wird ein Teil des resultirenden Gases aus dem Gasgenerator getrieben und zusammen mit einem geringen Strom Oel (aus besonderen Röhren) in die Seitenretorte geleitet. Aus diesen werden die gemischten Dämpfe und Gase durch die Centralretorte in die Verdichtungskammer geführt. Die Hauptmasse von Gas, welche von dem zersetzten Dampf und der frisch aufgeschütteten Kohle erzeugt wurde, ist ebenfalls aus dem Gasgenerator in die Verdichtungskammer eingetreten.

In dieser Verdichtungskammer haben sich die Gase von den verschiedenen Quellen verbunden und in der Form eines homogenen Gases vereinigt, welches nunmehr durch die Hauptröhren in die Reinigungs- bzw. Aufbewahrungsräume geleitet wird. (D. P. 30507.)

WILLIAM SEDDON SUTHERLAND in Birmingham hat folgendes Verfahren zur Erzeugung und Reinigung von Brenngasen angegeben. (D. P. 31020.) Nachdem Brennmaterial in den Generator *G* und Gaserzeuger *A*, Fig. 114, eingebracht worden ist, wird dasjenige in *G* entzündet, wobei sich Kohlenoxyd bildet, das dann durch die Röhren *r* nach der Verbrennungsstelle *b* gelangt, um hier mit der Luft, welche aus der zwischen *c* und *d* befindlichen Kammer eintritt, zusammenzukommen. Hier findet die Verbrennung statt, und die heissen Verbrennungsproducte streichen durch die Röhren *g* nach der zwischen den Platten *h* und *i* gelegenen Kammer, um dann durch den

Kamin  $k$  abgeführt zu werden. Der die Röhren  $g$  umspülende Dampf wird durch Rohr  $l$  in die Kammer eingeführt, tritt durch Canal  $m$  unter das

Fig. 114.

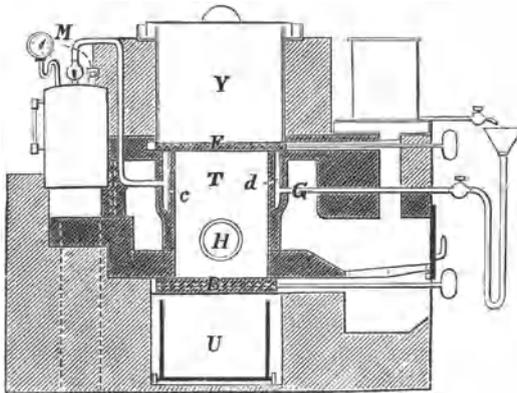


Brennmaterial des Erzeugers  $A$  und verbrennt daselbst zu Wassergas, worauf dieses durch Canal  $n$  nach den Reinigungsapparaten oder Oefen geleitet wird.

Um ein verhältnismässig reines Gas zu erhalten, werden dem Brennmaterial wässrige Lösungen von Chlorverbindungen, wasserhaltiger Gyps, schwefelsaure Thonerde, Alaun oder schwefelsaure Magnesia oder schwefligsaurer Kalk oder schwefligsaures Natron in Lösung zugesetzt, so dass das bei der Destillation des

Brennmaterials sich bildende Ammoniak durch die gleichzeitig entwickelte Säure gebunden wird. Oder man verbrennt Pyrite oder andere schwefelhaltige Körper mit dem Brennmaterial, um durch die entwickelte Säure die Bindung des gebildeten Ammoniaks zu be-

Fig. 115.



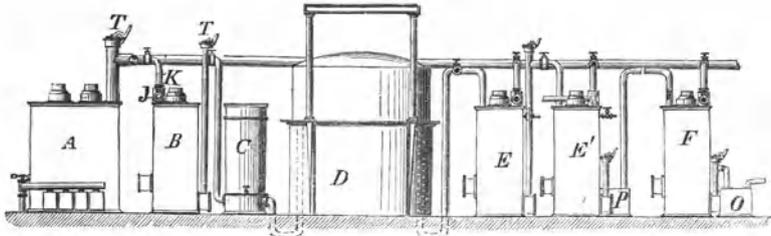
wirken.

Ein Gasofen von H. MÜLLER in Wernigerode a. H. und FRANZ BLATH in Chemnitz, welcher für die Erzeugung von Mischgas bestimmt ist, besteht aus einem zweitheiligen Chamottecylinder, dessen durch seine Doppelwandungen gebildeter Zwi-

schenraum durch verticale Scheidewände in zwei Abteilungen *c* und *d* getrennt ist, von denen die erstere als Wassergasentwickler, die letztere als Oelgasentwickler dient, während im Innenraum *T* des Cylinders, der durch Schieber *F* und *B* mit dem Reservoir *Y* bzw. dem Abfallraum *U* communicirt, Kohlgas erzeugt wird. Beim Eintritt der beiden erstgenannten Gasarten in den Raum *T* durch besondere Schlitze bildet sich hier ein Mischgas, welches mittelst Exhaustors durch *H* abgesogen wird. (D. P. 30524.)

Die Herstellung von Wassergas ist besonders von JERZMANOWSKI in New-York vervollkommenet worden. Das Verfahren beruht auf der Zersetzung von Wasserdampf und Kohlenwasserstoffen in Berührung mit heissem Aetzkalk. Der im D. P. 27145 beschriebene Apparat zur Ausführung des Verfahrens ist in Fig. 116 dargestellt.

Fig. 116.

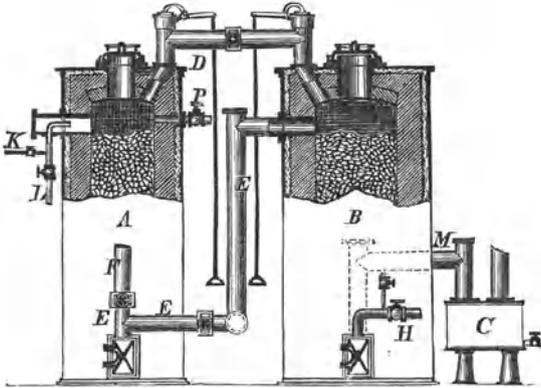


*A* ist ein Generator zur Erzeugung von Heizgas, welches durch Rohr *K* in den mit ungelöschtem Kalk gefüllten „Kalkofen“ *B* eintritt, während durch Rohr *J* comprimirt Luft einströmt, um die Verbrennung des Heizgases daselbst zu unterhalten. Die Verbrennungsproducte entweichen durch Rohr *T*. Nachdem der Kalk genügend erhitzt ist, wird die Verbindung des Ofens *B* mit dem Kühler *C* hergestellt. Mittelst eines Injectors werden nun Wasserdampf und flüssige Kohlenwasserstoffe eingeführt, welche Stoffe sich zersetzen und vorzugsweise Wasserstoff, Sumpfgas und Kohlensäure bilden. Vom Kühler *C* gehen diese Gase zum Regulirbehälter oder Gasometer *D*. Von dort streicht das Gasmisch durch die mit kaltem oder leicht erwärmtem, ungelöschtem Kalk gefüllten Kammer *E* und *E'* behufs Absorption der Kohlensäure. Dann tritt es zum Waschapparat *P* und hierauf zum Carburir- und Fixirapparat *F*, um endlich nach dem Passiren der Vorlage *O* zum Vertheilungsgasometer zu gelangen.

Im D. P. 29220 hat JERZMANOWSKI folgendes Verfahren und Apparat angegeben, Fig. 117. Nachdem die Kammer *A* mit Kalk und die Kammer *B* mit Anthracit gefüllt worden ist, lässt man Luft und Naphta durch Rohr *H* am Boden der Kammer *B* eintreten und event. eine kleine Menge Dampf. Sobald die Naphta in der Kammer *B* entzündet und das Ventil des Rohres *E* verschlossen, dagegen jenes des Rohres *D* geöffnet ist, erhitzt die brennende Naphta den Anthracit in der Kammer *B*, und die Verbrennungsproducte gehen durch die Kammer *A* nach abwärts und von da aus durch das Rohr *E* in das Ausflussrohr *F*, dessen Ventil dann geöffnet wird. Nach-

dem die Kohle und der Kalk tüchtig erhitzt worden sind, werden die Ventile

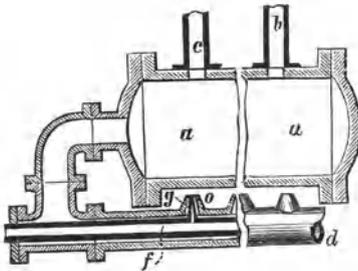
Fig. 117.



in den Röhren *G* und *H* geschlossen, ebenso in den Röhren *D* und *F*. Nachdem das Ventil im Rohr *E* geöffnet worden ist, werden Dampf und Naphta durch die Röhren *L* und *K* eingespritzt und bei Berührung mit dem Kalk der Kammer *A* in Wasserstoff und Kohlen-säure verwandelt. Von da aus, durch das Rohr *E* hindurchgehend, gehen sie nach abwärts durch den heißen Anthracit in die Kammer *B*, die Kohlensäure wird dort in Kohlenoxyd verwandelt und das Gemenge entweicht durch das Rohr *M* und die Vorlage *C* in den Behälter oder einen anderen angemessenen Apparat. Durch das Rohr *P* kann eine weitere Menge Luft in die Kammer *A* eingetrieben werden, um die vollständige Verbrennung der durch das Rohr *D* beim Erhitzen des Apparates streichenden Producte zu bewirken.

SCHOMBURG in Berlin hat folgenden Apparat zur Erzeugung von Wasserstoffgas angegeben (Fig. 118). Die mit Eisendrehschpänen gefüllte

Fig. 118.



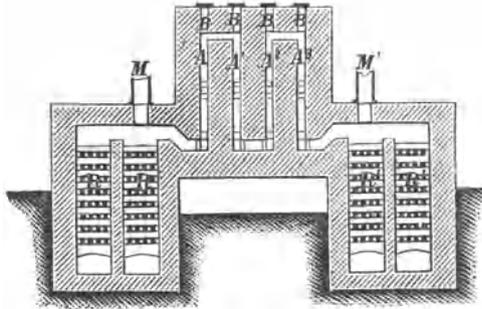
Retorte *a* ist mit dem Wasserzuführungsstutzen *b*, Sicherheitsventilstutzen *c* und dem mit Düsen *o* ausgerüsteten Rohr *d* versehen. In das Rohr *d* ist das Luftzuführungsrohr *f* mit Düsen *g* eingeführt. Die Retorte *a* nebst Inhalt wird durch ein Kohlenfeuer zur Rotglut gebracht, sodann wird Wasser durch *b* eingeleitet. Der sich bildende Wasserstoff tritt durch *d* aus den Düsen *o* aus und verbrennt, dort angezündet mit stark heizender Flamme, deren Heizkraft durch Zuführung der Luft durch *f g* erhöht wird. Hierdurch wird die Retorte nach Abstellung des Kohlenfeuers in Rotglut erhalten und ein Ueberschuss von Wasserstoff zu Heizzwecken gewonnen. (D. P. 28746.)

## Feuerungsanlagen.

PECHINEY in Salindres hat einen Ofen zum Erhitzen fester Substanzen ohne Berührung mit den Verbrennungsgasen angegeben,

welcher also Retorten- und Muffelöfen ersetzen soll (D. P. 30841). Das System ist intermittierend. Nachdem die Wände der Behälter durch Feuer-

Fig. 119.

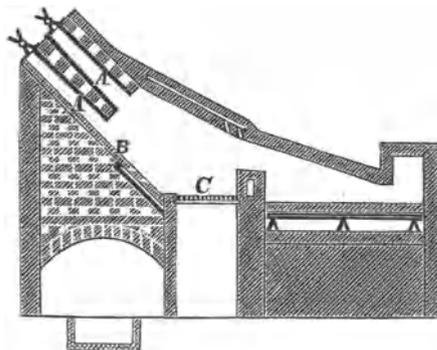


gase stark erhitzt worden sind, werden die zu erhaltenden Stoffe in dieselben eingeführt. In die abwechselnd durch die Regenerativöfen  $R$  und  $R'$  direct geheizten Retorten  $A' A'$  . . . werden die zu erhaltenden festen Substanzen, nachdem die Heizgase abgestellt und die Retorten gegen den Schornstein abgeschlossen sind, durch die Oeffnungen  $B B$  eingefüllt. Durch den einen oder den anderen der Regenerativöfen wird dann Luft, Wasserdampf u. s. w. eingeführt, während die gasförmigen Zersetzungsproducte je nachdem, wo Luft oder Wasserdampf eingeführt wurde, bei  $M$  oder  $M'$  entweichen.

Der Ofen soll hauptsächlich zur Zersetzung der Chloride des Mangans, des Magnesiums u. dgl. in Oxyde und freies Chlor unter Einwirkung der Luft bei Rotglut dienen. Allein der Ofen soll auch andere Anwendungen gestatten, z. B. zur Calcination von Natriumbicarbonat, sogar zur Coksfabrikation u. s. w.

Die DEUTSCHE GOLD- UND SILBERSCHNEIDANSTALT, VORM. ROESSLER in Frankfurt a. M. hat einen Ofen zur Erzielung hoher Temperaturen für Laboratoriumszwecke patentirt (D. P. 30208). Die Verbrennungsluft wird in Canälen vorgewärmt. Die Verbrennung des Gases findet innerhalb eines den Tiegel fast ganz umgebenden Mantels statt. Die Verbrennungsgase durchziehen einen Vorwärmapparat und treten in einen kleinen Schornstein, in welchem der nötige Zug durch die Flamme eines Bunsenbrenners erzeugt wird.

Fig. 120.



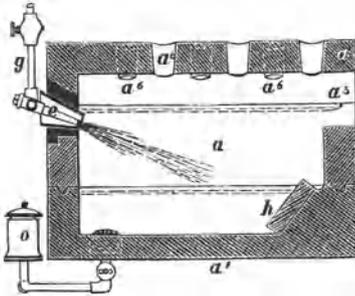
Eine Feuerung für Flammöfen von WILLIAM LYON Mc. NAIR in Golden, Amerika (D. P. 29152), besteht in der Verbindung einer Anzahl geneigt angeordneter Muffeln  $A$  mit der mit Luftöffnungen versehenen schiefen Ebene  $B$  und dem Roste  $C$ , wodurch bewirkt wird, sämtliche flüch-

tigen Bestandteile des Feuerungsmaterials in den Muffeln *A* abzu-destilliren.

Für die Verwendung flüssiger Brennmaterialien sind folgende neue Constructionen zu erwählen.

Bei der Feuerungsanlage von JASPER HENRY SELWYN in Gloucester, Middlesex, ist die aus feuerfestem Material bestehende Brennkammer *a* (Fig. 121)

Fig. 121.

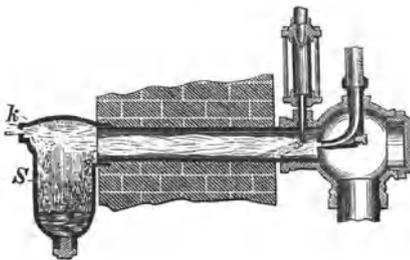


aus drei Teilen *a*<sub>1</sub>, *a*<sub>2</sub> und *a*<sub>3</sub> zusammengesetzt. Die Stossflächen dieser einzelnen Teile sind abwechselnd mit Nuten und Vorsprüngen versehen, wobei die Zusammenfügung dieser Teile ohne Anwendung von Mörtel durch pulverförmiges, trockenes Chamottmehl abgedichtet wird, um bei stetigem luftdichtem Abschluss Ausdehnung und Zusammenziehung der Kammerconstruotionsteile zu gestatten. *e* ist der Injector, der mittelst Dampfes das im Rohr *g*

zuströmende Oel gegen die aus Graphit hergestellte Platte *h* wirft.

In der Hinterwand der Brennkammer *a* ist eine Oeffnung *a*<sub>5</sub> angebracht, während sich in der oberen Decke eine Reihe von Löchern *a*<sub>6</sub> befinden, durch welche die Verbrennungsproducte in das Flammenrohr oder eine andere zu beheizende Fläche entweichen. *o* ist ein Reservoir für den flüssigen Kohlenwasserstoff, das nach der bekannten Art einer Sprühfontaine arbeitet, wodurch in der Brennkammer *a* permanent eine oder mehrere Flammen auch selbst dann noch unterhalten werden, wenn die Zuführung des Oeles nach dem Injector zeitweise unterbrochen wird. (D. P. 30569.)

Nach dem D. P. 28017 von ORLAND D. ORVIS in Chicago besteht die Retorte *S* aus einem länglichen Gefäss aus Eisen, feuerfestem Thon oder sonst passendem Material, das an seinen Enden geschlossen ist und sich nach unten verjüngt und unterhalb des Einlassrohres angebracht ist, so dass ein Gefäss entsteht, worin die flüssigen Kohlenwasserstoffteile aufgefangen werden, wenn Dampf und Luft sie nach dem Feuerraum zu mitreissen. An der inneren oberen Seite hat die Retorte einen länglichen Schlitz oder eine Oeffnung *K*, durch welche der zusammengesetzte Strahl austritt.



die Retorte einen länglichen Schlitz oder eine Oeffnung *K*, durch welche der zusammengesetzte Strahl austritt.

JULIUS LEEDS in Washington, V. S. A., hat ein Verfahren und Apparat zur Verbrennung von mit staubförmigem Brennmaterial vermischten Kohlenwasserstoffen angegeben (D. P. 29546). Die Kohlen-

wasserstoffe werden, mit pulver- oder staubförmigem Brennmaterial gemischt, in eine Feuerung übergeführt und gleichzeitig zerstreut oder entzündet, so dass die Verbrennung im schwebenden Zustande des Materials stattfindet. Zur Ausführung dieses Verfahrens dient ein Apparat, bei welchem die Mischung des Materials in der mit dem Windrohre *i* versehenen Leitung *e* vollzogen, dann mittelst der Windrohre *b* aufgefangen und mittelst des aus der Leitung *g* strömenden Gases verbrannt wird (Fig. 123).

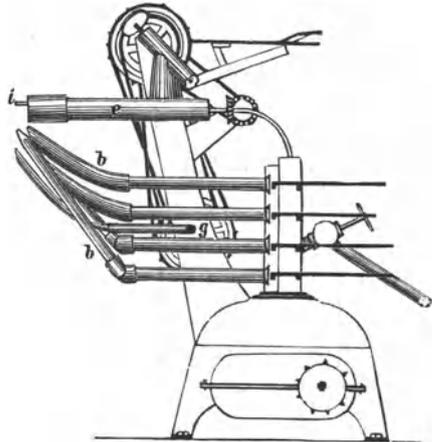


Fig. 123.

Nach dem D. P. 30508 findet die Vermischung fester staubförmiger oder pulverförmiger Substanzen mit Kohlenwasserstoffen beim Austritt aus den Leitungen statt, welche Mischung dann durch Gebläseluft verbrannt wird.

Ein von BRUNO Freiherr von STEINÄCKER in Lauban angegebener verstellbarer Treppenrost ist folgendermaassen beschaffen. Die Wangen *a*, welche sich mittelst der Spindel *p*, des Lagers *l* und des Handrades *p*<sup>2</sup> verstellen lassen, sind auf die Hohlwelle *e* pendelartig aufgehängt. In Combination mit den beweglichen Wangen *a* findet sich eine Anzahl von Rostplatten *b* mit seitlichen Abschrägungen und seitlich keilförmig angeordneten Rippen *b*<sup>1</sup>, so dass beim Verstellen des Rostes durch Umlegen der Rostplatten dennoch eine horizontale Lage der letzteren erreicht wird. Mittelst des Rohrsystems *e t* und *t*<sup>1</sup> kann dem Rost Dampf, Luft oder Gas zugeführt werden. (D. P. 30684.)

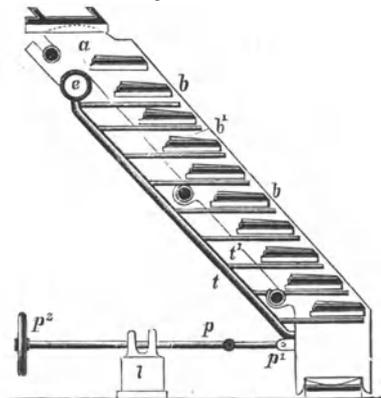
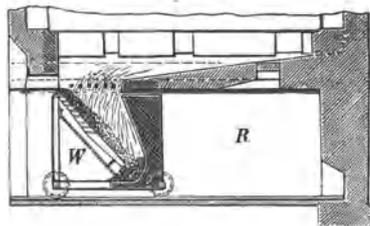


Fig. 124.

Mittelst des Rohrsystems *e t* und *t*<sup>1</sup> kann dem Rost Dampf, Luft oder Gas zugeführt werden. (D. P. 30684.)

Fig. 125.

E. KLOTZ und J. HUBER in Stuttgart haben einen fahrbaren Rost mit Rostkammer konstruirt, damit bei Pfannen und anderen Kochgefässen die Erhitzung unterbrochen werden kann. Der Rost wird mittelst des



Wagens *W* in die mit separatem Abzug für die Verbrennungsgase versehenen Rostkammer *B* geführt, wo das Feuer bis zur Wiederbenutzung desselben erhalten bleibt. (D. P. 28144.)

### Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt die

| Waarengattung                                  | Einfuhr                                           |                                               | Ausfuhr                                           |                                               |
|------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
|                                                | vom<br>1. Januar<br>bis Ende<br>December<br>1884. | vom 1. Juli<br>1884<br>bis Ende<br>Juni 1885. | vom<br>1. Januar<br>bis Ende<br>December<br>1884. | vom 1. Juli<br>1884<br>bis Ende<br>Juni 1885. |
| an Petroleum, roh und gereinigt . . . . .      | 4 625 448                                         | —                                             | 3 132                                             | — *)                                          |
| „ Petroleum und Petroleumdestillaten . . . . . | —                                                 | 1 840 582 †)                                  | —                                                 | 491 †)                                        |
| „ Steinkohlen . . . . .                        | 22 967 771                                        | 23 514 072                                    | 88 168 498                                        | 89 750 159                                    |
| „ Coks . . . . .                               | 1 231 904                                         | 1 411 938                                     | 6 704 123                                         | 6 592 228                                     |
| „ Braunkohlen . . . . .                        | 34 663 223                                        | 34 975 818                                    | 593 477                                           | 418 668                                       |

## XXIII. Zucker.

### I. Allgemeines.

Die Lage der Zuckerindustrie war auch in diesem Berichtsjahre keine erfreuliche. Die allenthalben herrschende Ueberproduction hatte einen vorübergehend geradezu unerhörten Preisrückgang des Zuckers zur Folge. Mit Unrecht hat man für die deutsche Ueberproduction unser lange Zeit so bewährtes Rübensteuergesetz verantwortlich machen wollen. Wenn auch die nach diesem Gesetze gewährten Exportbonificationen dank der im Laufe der Jahre erfolgten bedeutenden Erhöhung des Rendements teilweise zu wirklichen Exportprämien wurden, so betrug diese Prämie bis zur Campagne 1882/83 doch nur etwa 55  $\text{M}$  pro Centner Zucker und erreichte erst in den beiden letzten Campagnen die Höhe von 140  $\text{M}$ , während zu gleicher Zeit bei der Fabrikation eines Centners (bei einem durchschnittlichen Marktpreise von etwas über 30  $\text{M}$ ) ein Gewinn von ca. 6  $\text{M}$  erzielt wurde. Es war also ohne alle Frage hauptsächlich letzterer Gewinn, welcher die Gründung so vieler schlecht fundirter Fabriken veranlasste, zumal auch die in allen ihren anderen Zweigen nur noch wenig rentable Landwirtschaft mit erklärlichem Enthusiasmus sich auf die Rübenproduction warf.

Freilich ist jetzt in Folge der Zuckerkrise, welche naturgemäs auch die Rübenpreise sehr herabdrückte, eine bedeutende Einschränkung der Rübenproduction eingetreten. Zu bedauern ist es, dass die deutschen Zucker-

\*) Vor 1885 einschl. der schweren Steinkohlenteeröle.

†) Diese Zahl bezieht sich auf den Zeitraum vom 1. Januar bis Ende Juni 1885.

fabrikanten gegenüber der projectirten, einstweilen im Hinblick auf die gegenwärtige kritische Lage der Industrie verschobenen Rübensteuerreform ebenso wie gegenüber der angeregten Besteuerung der Melasse sich so ausserordentlich verschiedenen Ansichten und Parteiungen hingeben.

Von allgemeinem Interesse war der SCHEIBLER'sche Monostrontium-saccharat-Process. Das Schiedsgericht erkannte den Protest der Dessauer Raffinerie gegen das SCHEIBLER'sche Patent No. 22000\*) als berechtigt an, während nach der Auffassung des Kammergerichts in Berlin das Schiedsgericht in dieser Frage nicht competent war. (Vgl. Chem. Ztg. **9**, 561 und 760.)

## 2. Rübenbau und Rübenernte.

Ueber Rübensamenzucht. (D. Zuckerind. **1884**, 1366.) DIPPE, Quedlinburg, wählt die Rüben auf Grund der Polarisation aus. Im ersten Jahre werden die Rüben in der Weise wie Fabrikrüben angebaut und im Herbst sucht man die besten Exemplare zu Mutterrüben aus. Diese werden in Graften in nur einer Schicht mit den Köpfen nach oben nebeneinander gesetzt, dann mit ca. 3 Fuss Erde beworfen. Im darauf folgenden Frühjahr werden von diesen Mutterrüben die nach der Polarisation zuckerreichsten Exemplare als Eliterüben ausgepflanzt. Im dritten Jahre werden aus dieser im zweiten Jahre geernteten Elitesaat grosse Rüben zur ferneren Auswahl und kleinere Saatrüben gezogen. Aus diesen Saatrüben wird im vierten Jahre der „Elitesamen“ geerntet.

Gross- und kleinknäuliger Rübensamen und dessen Culturwert. M.HOLLRUNG's (KNAUER'sche pflanzenphysiol. Versuchsstation Gröbers) angestellte Versuche ergeben, dass — wie dies schon von MAREK und MÄRCKER\*\*) betont wurde — die Keimungsenergie kleinknäuliger Rübensamen keineswegs hinter der grossknäuliger zurücksteht. (D. Zuckerind. **1884**, 1053.)

Ueber Culturversuche mit Zuckerrüben berichtet HELLRIEGEL. (Ztschr. Zucker-Ind. **35**, 451.)

Die Bildung des Rohrzuckers in der Rübe erfolgt nach GIRARD unter dem Einflusse des Sonnenlichtes in den Rändern der Blätter. Nachts wandert der gebildete Zucker durch die Blattstiele in die Wurzeln. (J. fabr. sucre **25**, 48.)

## 3. Reinigung der Rüben.

Eine einfache Vorrichtung bei Rübenschwemmen zum Aufsaugen von Stroh, Rübenkraut, Holz etc. beschreibt SIEBECK (D. Zuckerind. **1884**, 1260).

Waschmaschine für Rüben und Kartoffeln mit verstellbaren Rührarmen. (D. P. 28277 P. F. d'HENNEZEL in Liez, Aisne.) Die Rüben etc. werden durch einen seitlichen Trichter *T* (Fig. 126) in den Waschtrog eingeführt. Dieser ist nach dem Einwurfsende geneigt und steht hier durch

\*) Techn.-chem. Jahrb. **1884**, S. 257.

\*\*) Tech.-chem. Jahrb. **1883**, S. 160.

Rohr *O* mit einem Schöpfrade *E* in Verbindung. Das Washwasser wird an dem anderen Ende eingeführt, es strömt den Rüben entgegen und fließt durch *O* in die Grube, wo es mitsamt den Rübenabfällen durch das Schöpfrad hochgehoben wird. Die Rührarme *R* haben Muffen *b* (Fig. 127) mit Sperrradzähnen *a*, die beim Aufschieben auf die Achse *A* ineinandergreifen und durch Druck von beiden Enden der Achse aus in ihrer Stellung erhalten werden. Die Rührarme sind mit gerippten, gestreiften oder eingeschnittenen Blechen beschlagen.

Fig. 126.

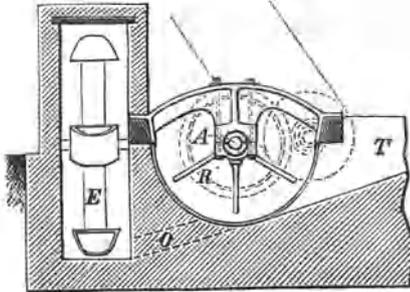
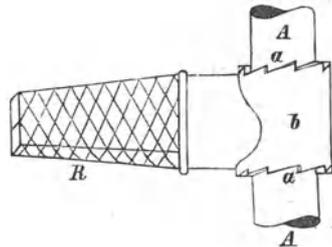


Fig. 127.



Die fahrbare Trommelwaschmaschine von THIESSEN (D. P. 30044) enthält auf dem Boden des Washkastens ein dachförmig zugespitztes Wasserreservoir, aus dem das Wasser im Washkasten mittelst einer Handpumpe ergänzt wird, ohne das gebrauchte abzulassen. Die abgewaschene Erde sammelt sich zu beiden Seiten des Reservoirs an und stört, da sie sich hier rasch absetzt, den Waschprocess nicht weiter.

Aushebevorrichtung für den Waschcylinder an Wurzelwaschmaschinen. (D. P. 28513. LEHNHARTZ.)

Schlammteiler für Kartoffel- und Rüben-Waschmaschinen. (D. P. 28401. F. W. HERING & Co.)

Rübenputzmaschine mit Bürstentrommeln. (D. P. 28990. F. W. WALLNER in Ehrenfeld.) Die Rüben durchlaufen einen ringförmigen Raum zwischen zwei in einander liegenden Bürstentrommeln, von welchen entweder nur eine, oder beide rotiren, indem sie dabei von Längsblechen geführt werden, deren Zähne zugleich die Bürsten rein halten.

Apparate zur Entfernung des den Rüben vom Waschen anhaftenden Wassers. (D. P. 29148. STERIG in Tiegenhof bei Marienburg).

Apparat zum oberflächlichen Abtrocknen der Zuckerrüben nach dem Verlassen der Waschmaschine. (D. P. 28661. BOKELBERG in Hannover und F. GARVENS in Badenstedt.)

Auf der Versammlung des Halberstädter Vereins für Rübenzuckerfabrikanten sprach man sich dahin aus, dass der kurze Aufenthalt in der Schwemme keinen wesentlichen Einfluss auf den Wassergehalt der Rübe ausübe, dass die Rübe dagegen in der Wäsche 0'5—0'6 Proc. Wasser aufnehme.

Dieses ergibt bei einer Rübenverarbeitung von 600 000 Ctr. durchschnittlich über 3000  $\mathcal{M}$  Rübensteuer, welche für Wasser gezahlt werden.

#### 4. Saftgewinnung.

Die Herstellung der Rübenschntzel. RASMUS hebt die Vorzüge der Centrifugal-Schnitzelmaschinen\*) (D. Zuckerind. 1885, 626) hervor. Der Kraftaufwand sei ein geringerer, als bei anderen Schnitzelmaschinen. Die Schnitte werden länger und schöner, da die Rübe sich bei derselben immer schnittrecht, d. h. lang legen muss.

Neuerungen an Rübenschntzelmaschinen. (D. P. 27752. J. F. LEHNARTZ in Dellbrück bei Köln.) Die auf der Peripherie des um eine verticale Axe rotirenden Konus oder Cylinders angebrachten Messerkasten werden zwischen je zwei Säulen von oben eingeschoben und sitzen ohne jede weitere Befestigung im Cylinder fest. Die Säulen haben ihrer Länge nach an den Seiten dreikantige Leisten, welche in entsprechende Nuten der Messerkasten passen. Der Rübeneinfall ist nicht wie bisher senkrecht über der Maschine angebracht, sondern schräg und tangential gegen den Cylinder. Er ist entweder rostförmig oder aus gelochtem Eisenblech, so dass die den Rüben noch etwa anhaftenden Steinchen auf dem Wege zur Schneidmaschine noch ausfallen.

Bei der Koliner Rübenschneidmaschine (D. P. 29356) von MACHOWSKY in Prag ist die Messertrommel mit ihrer horizontal rotirenden Achse durch eine von einem der Ränder der Trommel ausgehende Scheibe verbunden und erhält die Rüben von der Aussenseite der Trommel durch einen über ihr liegenden Fülltrichter zugeführt. Die fertigen Schnitzel werden durch eine in den unteren Teil des Cylinders seitlich hineinragende Rinne aufgefangen und abgeführt. Die Messerkästen werden in die Trommeln von der Seite her eingesetzt. Eine cylindrische verstellbare Bürste dient zum Reinigen der Messer von Holzfasern u. dgl.

**Die Diffusion.** Einen Diffusions-Controllapparat liessen sich FISCHER & STIEHD in Essen patentiren (D. P. 30917 vom 12. August 1884).

Diffusionsbatterie für directen Saftabtrieb ohne Uebersteiger mit Saftverteilern an den Deckeln. (D. P. 28282.\*\*\*) FRANZ POKORNY in Olmütz. Die einzelnen Diffuseure werden zum Abziehen des concentrirtesten Saftes nicht wie bisher zuerst von unten mit Saft gefüllt, worauf der Dicksaft durch Oberdruck nach den Saturateuren getrieben wird, sondern der Saft bewegt sich stets in derselben Richtung nach vorwärts. Die Diffuseure stehen auch nicht durch Uebersteiger, sondern direct mit einander in Verbindung.

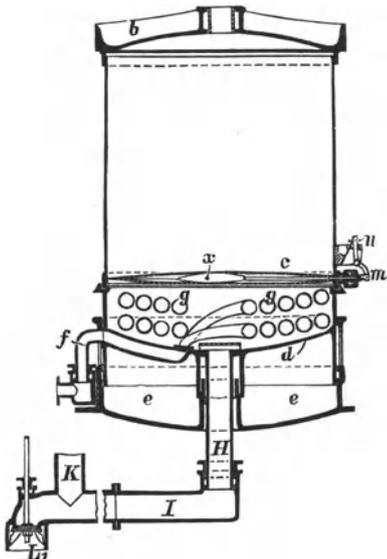
Die Saftverteiler bestehen aus Stäben, welche radial oder parallel auf zwei, drei oder mehreren ringförmigen, am Deckel angeordneten Flacheisen oder sonstigen Unterlagén befestigt sind, und sind in einiger Entfernung

\*) Techn.-chem. Jahrb. 5, S. 234 u. 235; 6, S. 230.

\*\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 231.

vom Deckel oder Siebe angebracht. Sie haben den Zweck, zwischen den Schnittlingen und dem Deckel oder Siebe einen freien Raum zu lassen, in welchem der einflussende Saft sich ungehindert nach allen Richtungen verteilen kann.

Fig. 128.



Der Diffuseur von FRANÇOIS in Warschau (D. P. 30683) besteht aus einem feststehenden Kopf oder Deckelteile, welcher mit den üblichen Rohrleitungen der Diffusionsbatterien in Verbindung steht, einem mittleren grössten Teile, dem Schnitzelbehälter, welcher um Scharniere in der Wandung zur Seite gedreht und durch Oeffnen eines Klappdeckels selbstthätig entleert werden kann, und einem beweglichen Boden, durch dessen Anpressung die drei Teile während der Diffusion auf einander gedichtet gehalten werden. Letzteres geschieht durch hydraulischen Druck. Der Boden  $d^1$  bewegt sich zu dem Zwecke wie der Kolben einer hydraulischen Presse, mit einem Flantsch versehen in dem Unterteil  $e$ , welcher

das Druckwasser aufnimmt. Das Abführungsrohr  $H$  des Bodens, sowie die Enden  $f$  einer in ihm liegenden Dampfschlange  $g$  zum Erwärmen des Saftes, bewegen sich in Stopfbüchsen des Unterteils und der anschliessenden Rohrleitungen.

Fig. 129.



An einem der beiden Scharniere, welche sich um eine der den Deckel mit dem Unterteile verbindenden beiden Säulen drehen, befindet sich ein Stift mit einer Gleitrolle, welcher in eine schraubenförmige Führungsnut in der Säule eingreift (Fig. 129). Senkt man nun vor der Entleerung den Boden durch Ablassen des Druckwassers, so dreht er sich in Folge dieser Einrichtung gleichzeitig zur Seite und umgekehrt. Der Klappboden  $c$  des Schnitzelbehälters lagert unsymmetrisch auf einer Welle  $x$  und einem Riegel  $m$  als dritten Stützpunkt.

Dieser Riegel wird durch einen Hebel  $n$  mit Feder gehalten und am Ende der Seitwärtsbewegung des Behälters durch Anstossen an einen Nocken ausgelöst, worauf der Deckel herunterklappt und die Schnitzel herausfallen.

Um sehr fein geschnittene Rüben vollständig und ohne Verstopfung bei rascher Circulation der Flüssigkeit auslaugen zu können, werden nach MAYER in Petőház (D. P. 30918) auf dem Bodensiebe der Diffuseure verticale

Doppelsiebe (Schlitzensiebe) von der Form hohler Platten oder Stäbe aufgestellt, welche aus gelochtem Blech oder Drahtgeflecht hergestellt sind. Der Saft kann sich dann frei durch den Hohlraum der Siebe und ihre Löcher seitwärts zwischen die Rübenschnitte ergiessen.<sup>1</sup>

Nach dem D. P. 30345 der SOCIÉTÉ AN. DES ANCIENS ÉTABLISSEMENTS CAIL in Paris werden die Rüben oder das Zuckerrohr in Form von Schnitzeln oder Reibsel in Verdrängungs-Filterpressen, wie sie zum Auswaschen des Scheideschlammes dienen, unter mässigem Drucke ausgelaut. Die Filterpressen können wie eine Diffusionsbatterie verbunden und bei Anwendung von Schnitzeln mit Calorisatoren zum Warmhalten des Saftes versehen werden.

Die Extraction erfolgt dann systematisch wie beim üblichen Diffusionsverfahren.

Diffusionsrückstände.\*) Die bekannten Darren zum Trocknen von Diffusionsrückständen arbeiten nach HAGEN meist nicht ökonomisch. Die Schichthöhe des Materials, die man beim Beginn des Darrens auf die Darrfläche bringen kann, ist begrenzt, da von ihr die Durchlässigkeit für die Luft abhängt. Eine gute Ausnutzung der Trockenluft findet nur im Anfange des Darrens statt, später sättigt sich die Trockenluft nicht mehr völlig mit Feuchtigkeit. (D. Zucker-Ind. 1885, 324.) HAGEN hat ein anderes Verfahren zum Darren der Diffusionsrückstände angegeben. (D. P. 29327.) Dasselbe besteht darin, dass man die Schnitzel je nach ihrem während des Trocknens sich ändernden Feuchtigkeitsgehalt verschieden hochschichtet, damit die Luft beim Hindurchstreichen stets denselben Widerstand findet und stets gleichmässig ausgenutzt mit demselben Feuchtigkeitssgehalte die Darre verlässt. Die Darrfläche ist zu diesem Zwecke in Abteilungen von nach und nach kleiner werdenden Flächeninhalt geteilt, derart, dass die grösste Abteilung das feuchte, die kleinste das in der Trocknung am weitesten vorgeschrittene Trockengut aufnimmt.

Nach MAERCKER (D. P. 29640) werden die Diffusionsrückstände mit 0·2—0·5 Proc. Kalk versetzt, wodurch die in ihnen enthaltenen schleimigen Colloidsubstanzen, welche Wasser von sogenanntem Quellungswasser enthalten und sich daher nicht vollständig auspressen lassen, in der Weise verändert werden, dass die Schnitzel eine harte holzartige Beschaffenheit annehmen und dann trockener gepresst werden.

Der Wert des Verfahrens wird angezweifelt (D. Zucker-Ind. 1885, 715). Continuirlich wirkende Zahntrommelschnitzelpresse mit federn-dem Gedrueck. (D. P. 27355. PATRZEK und REHFELD in Warschau).

Nach dem D. P. 27601 von REMY in Beuchlitz werden die ausgelauten Rübenschnitzel zwischen einer endlosen, sich über polygonale Trommeln *b* continuirlich fortbewegenden Rinne *a* und einer ebenfalls endlosen, sich in demselben Sinne über Walzen *o i* fortbewegenden mit Rippen oder Mitnehmern *m* versehenen Kette *k* ausgepresst. Die Rinne ist aus einzelnen vorn

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 232.

Fig. 130.

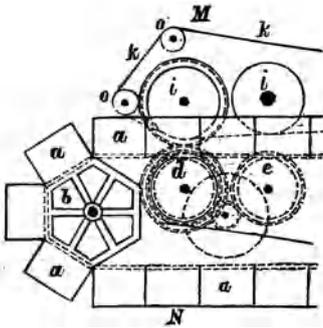
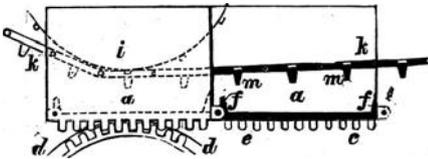


Fig. 131.



und hinten offenen Kästen hergestellt, deren Boden durchlöchert ist, und welche durch Scharniere mit einander verbunden sind. Zähne oder Rippen *f*, welche die Stelle der Vorder- und Hinterwand bei diesen Kästen vertreten, dienen zur Mitnahme des Pressgutes. Die Unterseite der Kästen trägt zahlreiche Zähne, so dass sie eine endlose Zahnstange bildet und wird durch Zahnkränze *d* kontinuierlich fortbewegt. Sowol die Kastenreihe der Rinne, als auch die Kette werden durch eine grössere Anzahl Druckwalzen von sehr verschiedener Grösse. z. B. *i e*, welche den Gegendruck des Materiales aufnehmen, unterstützt.

WILHELM RICKES in Anclam (D. P. 31027) lässt die Schnitzel vor dem Eintritt in

den eigentlichen Trockenapparat beim Passiren eines Siebes durch einen mittelst eines Ventilators zugeführten heissen Luftstrom äusserlich etwas trocknen, so dass sie die Fähigkeit zum Zusammenballen verlieren. Der Einfalltrichter für den Trockenapparat mit Drahhorden ohne Ende sitzt auf einem Kasten, welcher sowol oben, als auch unten durch Schieber geschlossen ist, welche sich abwechselnd öffnen und schliessen, so dass bei der dadurch bewirkten Zuführung der Schnitzel der Trockenapparat stets vollkommen geschlossen bleibt. Die Schieber werden durch Kurbelgetriebe an Wellen mit ineinander eingreifenden Zahnrädern bewegt.

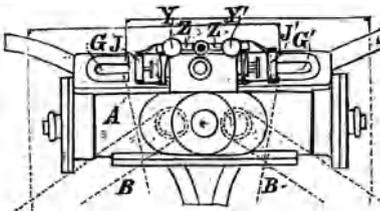
Einen andern Trockenapparat beschreibt RICKES im D. P. 31074.

Die zweckmässigste Aufbewahrung der Rübenschnitzel. LIEBSCHER in Jena. (D. Zackerind. 1884, 1181.)

## 5. Messapparate für Rübensaft.

Der selbstthätige, sich controlirende und kontinuierlich wirkende Messapparat von F. HULWA (D. P. 27666) besteht einerseits aus zwei auf den Ablauf normirten Gefässen *B B'* zur Aufnahme von Zuckersäften oder anderen Flüssigkeiten, in Verbindung mit zwei Heberrohren und zwei mit Quecksilber gefüllten Barometerrohren, andererseits aus einem Verteilungsapparate *A* in Gestalt eines Dampfeylinders, dessen entlasteter Dampfschieber mittelst

Fig. 132.



des selbstthätigen, sich controlirenden und kontinuierlich wirkenden Messapparates von F. HULWA (D. P. 27666) besteht einerseits aus zwei auf den Ablauf normirten Gefässen *B B'* zur Aufnahme von Zuckersäften oder anderen Flüssigkeiten, in Verbindung mit zwei Heberrohren und zwei mit Quecksilber gefüllten Barometerrohren, andererseits aus einem Verteilungsapparate *A* in Gestalt eines Dampfeylinders, dessen entlasteter Dampfschieber mittelst

zweier durch elektrischen Contact und Strömung in Thätigkeit gesetzter Elektromagnete bezw. Solenoide  $G G'$  umgesteuert wird, in Verbindung mit je einem die Controle bewirkenden Zahl- und Lätewerk  $Z Z'$  und  $Y Y'$ . Der Messapparat ist mit Vorrichtungen für Ermittlung des specifischen Gewichtes, der Temperatur und für die Probenahme zum Zweck weiterer Untersuchungen versehen.

Die Thätigkeit des Apparates ist folgende: Sobald eins der Gefässe, z. B.  $B$ , gefüllt ist, so hat das Quecksilber im Barometer eine gewisse Höhe erreicht und schliesst dann einen elektrischen Strom, welcher die Umsteuerung in der Weise bewirkt, dass das Gefäss  $B$  sich entleert, während das Gefäss  $B'$  sich füllt.

Nach dem D. P. 28006 ist im Innern jedes Messgefässes ein mechanisches Rührwerk  $R$  angebracht. An jedem Messgefäss ist ein Aräometerstandrohr  $P$  angebracht, welches durch Rohr  $Q$  und durch den mittelst Ventilkappen verschlossenen Stutzen  $S$  mit dem Innern des Messgefässes direct verbunden ist. Im Innern von  $P$  befindet sich eine zweiteilige Aräometerspindel  $U$ , welche durch einen vom oberen Ende von  $P$  befindlichen Lemniscoidenlenker in einer Verticalen geführt wird. Diese Geradföhrung ist mit einem Storchschnabel  $o$  verbunden, welcher die Bewegungen der Aräometerspindel  $U$  auf einen Schreibstift überträgt. Dieser wird bei jeder Entleerung des Messgefässes durch ein Uhrwerk gegen die Trommel  $x$  gedrückt, auf welcher so die Aräometergrade der gemessenen Füllungen notirt werden. Ein Maximum- und Minimumthermometer befindet sich auf dem Verbindungsrohr  $Q$ . Eine Vorrichtung zur Probeentnahme der vorher gemessenen Flüssigkeit besteht aus dem Ventil  $o$  (Fig. 134) mit festem Kegel  $k$  und elastischem Ventilsitz  $v$ , so dass der aus Gummi- und Stahlscheibe zusammengesetzte Ventilsitz das Ventil so lange geschlossen hält, als kein äusserer Druck auf denselben von unten nach oben ausgeübt wird. Drückt man aber mittelst des Handrades und Schraubenspindel den zur Aufnahme der Probe normirten Kolben  $p$  gegen

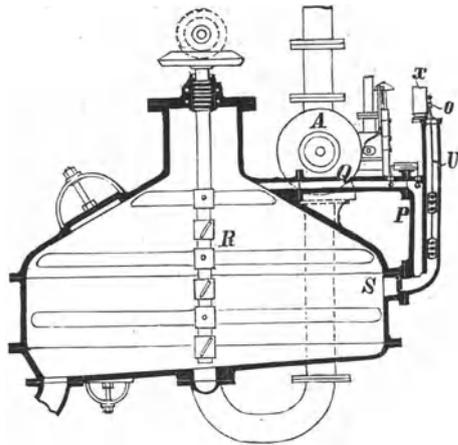


Fig. 133.

Fig. 134: A detailed technical drawing of a valve mechanism. It shows a cross-section of a valve assembly. A central cone (k) is seated on an elastic valve seat (v). The valve seat is composed of a rubber and steel disc. A piston (p) is shown at the bottom, which can be pushed upwards to compress the valve seat against the cone, opening the valve. A hand wheel and screw spindle are also visible at the top of the assembly.

Fig. 134.

den Ventil Sitz, so hebt sich derselbe. Somit ist das Ventil geöffnet, und es kann sich der Kolben mit ablaufender Flüssigkeit füllen.

Beim Messapparat von FISCHER & STIEHL in Essen besteht der Volummesser aus einer kupfernen, den Gasuhren ähnlichen Trommel. Mittelst eines Zählwerkes wird der durchgeflossene Saft in Cubikmetern notirt. Nach dem Durchfliessen einer bestimmten, aber willkürlich abzuändernden Saftmenge ertönt ein Lätewerk. Gleichzeitig erfolgt die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Saftes in einem Saftstandrohre mit Ueberlauf. Die Saftsäule von constanter Höhe setzt sich mit einer Wassersäule, deren Höhe der Dichte des Saftes proportional ist und durch einen Schwimmer auf einem Papierstreifen markirt wird, das Gleichgewicht. (Ztschr. Zuck.-Ind. **35**, 20.)

### 6. Saffreinigung (Scheidung und Saturation).

Das Thonerde-Verfahren von FRITSCHE und PECHNIK (D. P. 31251) besteht darin, dass man sog. blauen Thon (Walkerde) lufttrocken und fein zerteilt mit Schwefelsäure im Verhältnis von 1:7 $\frac{1}{2}$  behandelt und das Ganze sodann mit Wasser verdünnt. Das aus schwefelsaurer Thonerde, freier Kieselsäure und Schwefelsäure bestehende Reinigungsmittel mengt man im Betrage von 2 $\frac{1}{2}$ —4 Proc. dem Diffusionssaft zu. Nach Umrühren und Aufkochen wird (hauptsächlich zur Neutralisation der freien Schwefelsäure) 3—5 Proc. Kalk in Form von Kalkmilch zugesetzt und nach 5 Minuten währendem Kochen bis auf 0,05 resp. 0,02 Alkalität doppelt saturirt.

Dieses sogenannte Thonerde-Verfahren war während der letzten Campaigne in der böhmischen Zuckerfabrik Obora eingerichtet. Der Effect des Präparates ist nach RASMUS nicht nur der gebildeten schwefelsauren Thonerde, sondern auch wol der freigewordenen Kieselsäure zuzuschreiben. Die reinigende Wirkung ist eine überraschende. Die Säfte zeigen keinen Rüben geruch und nur sehr geringen Ammoniakgehalt und gehen sehr schlank durch die Filterpressen und die Producte, Füllmasse und erstes Product, sind von grosser Reinheit, hell und von kräftigem Korn. (D. Zuckerind. **1885**, 626.)

Den Schwerpunkt eines jeden Thonerde-Verfahrens bildet indessen nicht die Möglichkeit befriedigender Reinigung der Zuckersäfte, sondern billiger Regeneration des Thonerde-Präparates.

Trockenscheidung mittelst Aetzkalks in Pulverform. (D. Zuckerind. **1885**, 956.)

Nach E. A. SCHOTT in Kreiensen (D. P. 29890) übt der neutrale phosphorsaure Kalk, wenn er beim Kochen mit Wasser saure Reaction annimmt, eine bleichende Wirkung auf organische Farbstoffe, z. B. diejenigen des Zuckerrübensaftes und der Leinwand aus. Man erhitzt die Flüssigkeit mit soviel von dem Präparat, dass man einen dünnen Brei erhält und neutralisirt, falls die Entfärbung noch nicht genügt, denselben nach dem Erhitzen mit Kalk und wiederholt das Erhitzen in dieser Weise öfter. Bei Zuckersäften muss man zur vollständigen Entfärbung noch verkohltes Torfpulver hinzufügen.

Reinigung des Rübensaftes innerhalb der Zellen. Diese etwas merkwürdig klingende Neuerung beruht darauf, dass man die Rübenschnitte schon vor der Diffusion in ein Klärbad bringt, welches  $\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{500}$  Kalk, die Chlorüre oder Sulfate von Zink, Magnesium, Aluminium, Calciumsulfid, Essigsäure, Oxalsäure etc. enthält, und alsdann zur Coagulirung der Proteinstoffe auf  $90^\circ$  erhitzt. (Neue Ztschr. f. Zuckerind. **14**, 250.)

Anwendung von calcinirtem Torf zur Reinigung von Zuckersäften. (Belg. P. 68018 vom 27. Februar 1885. H. PREVOST, Hamm.)

Behandlung von Zuckersäften durch combinirte Wirkung von Phosphorsäure und Schwefelsäure. (Franz. P. 166058 von PACKARD, 22. Dec. 1884.)

Zur Reinigung von saturirtem Dünnsaft empfehlen BOHLIG und DITTENBERGER in Eisenach ein Gemenge von Holzkohle und Magnesiahydrat, wie man es durch Glühen von Holzraspelspänen mit Magnesia unter völligem Abschluss der Luft und Anfeuchten der Masse zur Ueberführung des Magnesiumoxydes in das Hydroxyd erhält. Die Magnesia bringt in Folge der Absorption von Kohlensäure im Dünnsafte etwa vorhandenen, als Bicarbonat gelösten Kalk als Carbonat krystallinisch auf dem Filtrirmaterial zur Abscheidung, während ein Teil derselben als Carbonat in Lösung gehen und dem Saft die alkalische Reaction erhalten soll, ohne wie der sonst die alkalische Reaction hervorrufende Kalk durch Einwirkung auf schwefelsaures Kali das den Zucker gefährdende Aetzkali bilden zu können. Die frisch geglühte Holzkohle wirkt entfärbend als Ersatz der Knochenkohle.

Ein Saturationsgefäß (D. P. 29039) von GEBR. FORSTREUTER in Oschersleben ist ein liegender Cylinder, der durch Scheidewände in mehrere Kammern eingetheilt ist. Diese sind durch einen Spalt im unteren Theile für den Saft und eine Oeffnung im oberen Theile für die Kohlensäure verbunden. Der Saft strömt der Kohlensäure entgegen und wird durch ein Rührwerk fortwährend an die Innenwand des Saturateurs geschleudert und so mit der Kohlensäure in innige Berührung gebracht.

Saturateur für doppeltschwefligsauren Kalk. (D. P. 30671. R. FÖLSCH in Halle a. S.) Der doppeltschwefligsaure Kalk wird dem Saft bei einer Temperatur von nicht über  $75^\circ$  und allmählig zugesetzt, damit stets nur geringe Mengen freiwerdender schwefliger Säure auf den Saft einwirken und in Folge dessen eine partielle Inversion des Zuckers nicht eintreten kann. Die Einführung erfolgt durch ein selbstthätig rotirendes Trichterrohr mit zwei seitlich sich öffnenden Ausflussrohren am Boden des Gefäßes. Die Heizschlangen oder Rippenheizkörper des Saturateurs sind mit jalouseartigen Ueberdachungen versehen, durch welche eine lebhaftere Circulation und innigere Durchmischung des Saftes herbeigeführt wird.

Injecteur à gaz carbonique. (Belg. P. 67090 vom 2. December 1884. L. J. PIROTTE, Laeken.)

Anwendung der Kohlensäure statt schwefliger Säure. In Folge einer Anordnung der Regierung in Oppeln, dass die Knochenkohle-Abwässer in keinem Falle in Wasserläufe eingeführt werden dürfen, ent-

schloss sich A. DUBKE in Reinschdorf, die reine Kohlensäure-Saturation ohne Kohlen- oder Kiesfiltration einzuführen. Die abgelaufene Campagne (1884/85) wurde wie bisher mit Dünn- und Dicksaftfiltration über Knochenkohle begonnen und erst nach 14 Tagen liess man die Dünnsaftfiltration und einige Tage später die Dicksaftfiltration ganz fallen, saturirte dagegen die Dünnsäfte zum dritten Mal mit Kohlensäure und liess sie nach dem Passiren einfacher Sackfilter direct in die Verdampfstation ein. Die Dicksäfte gingen durch Filterpressen und wurden direct verkocht.

Die Säfte kochten während der ganzen Campagne gut, selbst dann, wenn schlechte Rüben zur Verarbeitung kamen. Das erste Product, welches ohne Knochenkohle gewonnen war, fiel besser aus. Es hatte 0·27 Proc. mehr Zucker und 0·12 Proc. weniger Asche als das erste Product, welches aus über Knochenkohle filtrirten Dicksäften resultirte. Während der ganzen Campagne war die Polarisation hoch und der Aschengehalt stets sehr niedrig. Am zweiten Product, welches aus ohne Knochenkohle behandelten Säften gewonnen war, hatte man eine quantitativ gleiche Ausbeute, wie aus den mit Kohlen behandelten Säften. Erstes polarisirte aber höher und hatte, was wol zu beachten, einen niedrigeren Salzgehalt als das aus der Kohlenarbeit.

Die Untersuchungen des mit reiner Kohlensäure und ohne Knochenkohle hergestellten ersten Products und zweier mit schwefliger Säure und Kiesfiltration hergestellten ersten Producte aus gleicher Periode ergaben folgende Resultate:

|                                                                        | REINSCHDORF<br>mit Kohlensäure | Schwefelzucker |        |
|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|----------------|--------|
|                                                                        |                                | I.             | II.    |
| Wasser . . . . .                                                       | 1·38                           | 1·33           | 1·57   |
| Salze . . . . .                                                        | 0·91                           | 1·13           | 1·09   |
| Organische Stoffe . . . . .                                            | 0·91                           | 1·54           | 1·24   |
| Zucker . . . . .                                                       | 96·80                          | 96·00          | 96·10  |
|                                                                        | 100·00                         | 100·00         | 100·00 |
| Invert-Zucker . . . . .                                                | 0·21                           | 0·21           | 0·26   |
| Schweflige Säure . . . . .                                             | —                              | 0·01           | 0·03   |
| Gesamt-Schwefelsäure, berechnet aus<br>dem Gesamt-Schwefelgehalt . . . | 0·01                           | 0·07           | 0·12   |

Hiernach ist der Reinschdorfer Zucker trotz seiner dunkleren Farbe der bessere und zwar besonders darum, weil er die wenigsten organischen Nichtzuckerstoffe enthält. Dieser Umstand sowie die beim Osmosiren der Melasse erzielten Resultate lassen DUBKE die Ueberzeugung aussprechen, dass die Arbeit mit Kohlensäure allein den Vorzug vor der Schwefelarbeit verdient. Wichtig ist, dass man reichlich Kohlensäure anzuwenden in der Lage ist. (D. Zuckerind. 1885, 974.)

C. K. E. wendet sich in D. Zuckerind. 1885, 1027 gegen die Schlussfolgerungen DUBKE's. Er giebt zu, dass in vielen Fällen die geschwefelten Zucker etwas mehr organischen Nichtzucker enthalten, als die ohne schwef-

lige Säure hergestellt; auf der anderen Seite glaubt er aber nicht, dass sämtliche Reinschdorfer Zucker das günstige Verhältnis von 0·91 Salze zu 0·91 organ. Nicht-Zucker haben werden, sondern dass letzterer den Salzgehalt in den meisten Fällen übersteigen wird.

Auch Director SCHIRMER (Artern) tritt in D. Zuckerind. 1885, 862 entschieden für die schweflige Säure ein und glaubt, dass die Arbeit mit derselben die Knochenkohle bald ganz verdrängen werde. Anomalien seien bei der Arbeit mit schwefliger Säure in der letzten Campagne nur bezüglich der Saturationsverhältnisse eingetreten; in Artern z. B. habe man die Säfte nach der Schwefelung auf 0·05 bis 0·06 halten müssen, was vielleicht der starken Stickstoffdüngung zuzuschreiben sei. Es empfehle sich, die Alkalität im Dünnsaft etwas höher zu halten und lieber den Dicksaft, wenn er zu hohe Alkalität habe, mit Kohlensäure zu behandeln. Die Arbeit mit gemischten Gasen sei sehr gut von statten gegangen; sie biete den Vorteil eines porösen Kalkniederschlag, welcher die Tücher weniger angreife. Der Arbeit mit Kohlensäure allein stehe der Kostenpunkt entgegen, da der Kalkverbrauch dann 1—1½ Proc. übersteige. Von Invertzucker sei in den mit schwefliger Säure gearbeiteten Zuckern keine Spur constatirt worden.

DEGENER erörtert die Bedeutung der Knochenkohle für die Saftreinigung und weist auf die verschiedenen Rollen hin, die sie in den Raffinerien und in den Rohzuckerfabriken spiele. Die wichtigste Eigenschaft der Knochenkohle sei ihr ausserordentliches mechanisches Filtrationsvermögen. Daneben komme auch ihr Absorptionsvermögen gegenüber den schleimartigen Eiweisskörpern in Betracht.

Es sei aber keineswegs ausgeschlossen, dass die Knochenkohle neben ihren günstigen Wirkungen auch schädliche ausübe, indem sie Gase verdichte oder freies Alkali auf sich niederschlage, welches energisch auf gewisse in den verdünnten Zuckerlösungen enthaltene Substanzen wirke. Die schweflige Säure habe ihre eigentliche Bedeutung in der Saturation. Wenn die Kohlensäure als Saturationsmittel bisher noch nicht ausreiche, so liege dies zum Teil an den mangelhaften Saturationsvorrichtungen (der Saturateur müsste ein paar Meter höher gemacht werden); es würde aber immer schwer sein, mit Kohlensäure die letzten hundertstel Procente Alkalität zu entfernen. Hierzu eigne sich die schweflige Säure weit besser, deren Wirkungen übrigens durchaus noch nicht genügend erkannt seien. Bei der Verarbeitung von faulen Rüben sei sie als antiseptisches Mittel unentbehrlich. Andererseits giebt DEGENER zu, dass die schweflige Säure eine Inversion bewirken könne, wenn sie bei der Saturation im Ueberschuss zugesetzt werde und in Schwefelsäure übergehe.

BERGMANN (Dahme) nimmt die Knochenkohle in Schutz und meint, dass die Mehrkosten der Knochenkohlenarbeit nicht bloß eingebracht, sondern überwogen würden durch die Mehrausbeute an Zucker.

MEYER (Braunschweig) betont, dass ein directer Vergleich zwischen Knochenkohle und schwefliger Säure gar nicht statthaft sei und weist auf die

guten Fortschritte der Kiesfiltration hin. Er rät, der Kohlensäure mehr Beachtung als bisher zu schenken, da sie in Verbindung mit der Kiesfiltration allen Ansprüchen genüge und den Kalkverbrauch keineswegs erhöhe. Auch widerspricht er der Behauptung, dass die Kohlensäure nicht allen Kalk entferne. Die Anwendung von schwefliger Säure werde somit völlig entbehrlich.

DRECKMANN (Halle) macht darauf aufmerksam, dass die schweflige Säure als Saffreinigungsmittel hinter der Kohlensäure zurückstehe, da sich die auffällige Erscheinung gezeigt habe, dass der aus der Saturation mit schwefliger Säure resultirende Scheideschlamm viel weniger Nichtzuckerstoffe, stickstoffhaltige Verbindungen und organische Säuren enthalte, als der aus der Saturation mit Kohlensäure entstehende; auch seien die aus der Arbeit mit schwefliger Säure hervorgehenden Melassen ausserordentlich reich an organischem Nichtzucker. Wenn trotz der Unreinheit der verkochten Säfte bei der Arbeit mit schwefliger Säure die ersten Producte ebenso gut fallen, wie bei der Arbeit mit Kohlensäure, so sei dies daraus zu erklären, dass in den meisten Fällen thatsächlich sauer gearbeitet werde. (D. Zuckerind. 1885, 863.)

MEYER (Braunschweig) betont, dass die Kiesfilter namentlich als zweites, mechanisches Filtrirmaterial gute Dienste leisten, wenn die Zuckersäfte vom Filtrirmaterial trübe ablaufen. So kommt es bei der Arbeit mit schwefliger Säure und Filterpressen häufig vor, dass die Filterpressen trübe laufen und alsdann Schlamm bei fehlender Nachfiltration in die Verdampfapparate kommt und schweres Kochen verursacht. In solchen Fällen lässt der aus den Filterpressen laufende Saft in der Kiesschicht stets eine grosse Masse Schlamm zurück. Auch eine Vermehrung der Filterpressen oder ein Einsatz durch Rinnenfilter würde nach MEYER solchem Trüblaufen der Säfte kein Ende machen können.

In manchen Fabriken lässt man den Saft zunächst durch PUVREZ'sche Rinnenfilter und alsdann erst durch die Kiesfilter laufen.

Die Anwendung von Kies ist entschieden billiger als alle anderen Filtrationsmittel. Er unterliegt fast keiner Abnutzung. Es können sich die Unkosten bei guter Einrichtung der Kiesfiltration incl. Amortisation des Honorars auf nur 0.184 Pfennig pro 1 Ctr. Rüben stellen (Chem. Zeitung 1885, 307.)

Das ENGLERT-BECKERT'sche Verfahren mittelst saurer schwefligsaurer Thonerde (D. Zuckerind. 1885, 730) ist in Slibowitz eingeführt. Die schweflige Säure bildet im Zuckersafte schwefligsauren Kalk, der reducirend auf die organischen Substanzen wirkt und sie zu Boden reisst. Dadurch, dass die Thonerde im status nascendi einwirkt, wird eine noch grössere Reinigung erzielt, als wenn man sie als Thonerdehydrat dem Saft hinzufügt. Das Verfahren in Slibowitz ist folgendes: Die Diffusionssäfte werden wie gewöhnlich zweimal saturirt, das erste Mal auf 0.04, das zweite Mal auf 0.02 Proc. Alkalität. Dann werden dieselben mit  $\frac{1}{2}$  hl des Präparates auf 20 hl Dünnsaft unter Einleitung von Kohlensäure auf  $\frac{1}{20}$  Proc. Alkalität gebracht und dadurch eine Reinigung von 2—3 Proc. erzielt. Die

Dünnsäfte laufen durch Filterpressen mit guten Tüchern, werden verkocht, dann in den Dicksaft-Reserven wieder mit 2 l Präparat auf 20 hl versetzt, und unter Mitwirkung von Kohlensäure nochmals aufgekocht, wobei der Dicksaft von 0·8 auf 0·3 Alkalität herunter saturirt wurde. Die Reinigung betrug dabei 3 Proc. Die dem Verfahren vorgeworfene scheinbare Anomalie, dass durch das Einkochen der Dünnsäfte auf Dicksäfte eine so bedeutende Reinigung erzielt werde, erklärt sich dadurch, dass die schweflige Säure erst durch längeres Kochen ihre Wirkung äussert. Die gereinigten Dicksäfte fliessen wieder über gute Filter. Der Dicksaftschlamm sei besser als bei jedem anderen Verfahren und ungemein gering. Das Einkochen der Dicksäfte gehe tadellos von statten. Der Zucker lässt sich gut schleudern, die Ausbeute sei eine entsprechende, die Füllmasse sehr leicht, der Zucker von hoher Reinheit. Das Verfahren bezwecke keine grössere, wol aber eine viel billigere Reinigung als mit Spodium. In Slibowitz betragen die Kosten etwa 15 fl. pro 1500 m Rübe. Redner hat die Ueberzeugung, dass mit seinem Verfahren das Spodium — wenigstens für die Rohzuckerfabrikation — entbehrlich werden.

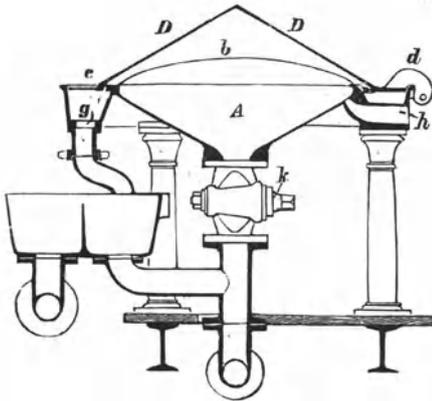
E. v. REICHENHALLER bemerkt hierzu (l. c.), dass der Niederschlag von Thonerdehydrat ein schlammiger sei und eine schlechte Filtration gebe. Auch oxydire die schweflige Säure Thonerde in der Luft, wodurch die schweflige Säure verloren geht.

Die Reinigung von Zuckersäften mittelst Braunkohlen (oder Torf) hat sich FRITZ KLEMANN in Schöningen patentiren lassen (D. P. 28395). Die Wirkung der fein gestossenen und gesiebten Braunkohle besteht nach dem Erfinder (D. Zuckerind. 1885, 398) darin, dass die Zuckerlösungen nicht allein von allen schleimigen, gummiartigen, trübenden Beimengungen befreit, klar, blank und entfärbt werden, sondern auch einen angenehmen lieblichen Geschmack erhalten, sowie darin, dass die Kohle, besonders bei stärkerer Anwendung, organische Nichtzuckerstoffe und unorganische Salze aufnehme. Dabei sei zu beachten, dass eine Aufnahme fremder Substanzen aus der Kohle seitens der Zuckersäfte nicht stattfinde. Eine hervorragende Wirkung habe das Braunkohlenverfahren bei der Verarbeitung von Rüben direct auf den Speisesaft oder Speisesyrup. Der erzielte Syrup sei vollständig frei von Rübengeschmack und komme dem Kolonialsyrop völlig gleich. Bei Anwendung von 10—12 Proc. Knochenkohle brauche man 37 000 l Wasser per Tag zum Absüssen, während die Braunkohle nur 24 000 l erfordere. Vor allem sei aber zu berücksichtigen, dass die Kohle, nachdem sie zum Klären gedient, verbrannt werde und dadurch eine Extraausgabe für die Saffreinigung gespart werde. Das Verfahren wird von MARTIN (Hötensleben) praktisch erprobt.

Nach HILLE (Nordgermersleben) sind nicht 15—20, sondern mindestens 28 Proc. Braunkohlen (am besten leichte) erforderlich (D. Zuckerind. 1885, 306).

## 7. Filtration und Filterpressen.

Uebersteigfilter zum Filtriren von Zuckersäften. (D. P. 29028. VONHOF in Sachsenburg.) Ein umgekehrt kegelförmiges Gefäß *A* ist mit einem Filtertuch *b* überspannt, welches durch einen Ring *c* am Deckel *D* auf seinem Rande festgeklemmt wird. Der Deckel dreht sich um ein Scharnier *d* und wird mittelst mehrerer Hebelexcener auf das Gefäß niedergedrückt. Der Ring ist mit Abflusslöchern versehen, welche in die das ganze Gefäß umgebende Rinne *g* führen. Der Zuckersaft fließt durch das Rohr *h* zu, durchdringt das Filtertuch und fließt durch die Rinne *ab*, während der sich abscheidende Schlamm zeitweise durch den Abzugshahn *k* abgelassen wird.

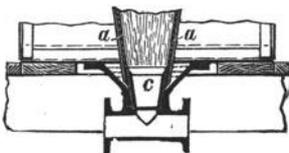


Der Zuckersaft fließt durch das Rohr *h* zu, durchdringt das Filtertuch und fließt durch die Rinne *ab*, während der sich abscheidende Schlamm zeitweise durch den Abzugshahn *k* abgelassen wird.

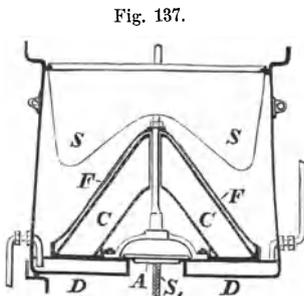
Vorfilter mit Ausnutzung von Retourdampf zu Dünn- und Dicksaft. (D. P. 29026. ORTO in Schkeuditz.) In verticale von Retourdampf umspülte Rohre eines stehenden cylindrischen Kessels von der Einrichtung der sog. verticalen Verdampfapparate für Zuckerfabriken sind Rohre, welche am unteren Ende geschlossen und siebartig gelocht sind, und in diese Filtrirbeutel eingehängt, die mit Knochenkohle oder Kies gefüllt werden. Die Abdichtung zwischen dem umgelegten Rande der einzelnen Rohre und Beutel und den Rohren des Kessels erfolgt vermittelt Dichtungsscheiben und Klemmrings, welche mit drei Randaussparungen und drei als Keile wirkenden schrägen Flächen versehen sind und unter Drehung mittelst eines besonderen Schlüssels unter drei übergreifende Knaggen gepresst werden.

Ein Saffilter von G. VIBRANS in Ulfingen (D. P. 27362) besteht aus einem mit Gewebe überzogenen, auf der Spitze stehenden Konus *a* aus gelochtem Blech oder dergl., welcher in den Boden eines Gefäßes mittelst eines Konus *c* und eines Schraubengewindes leicht lösbar und doch dicht schliessend eingesetzt ist. Der Zuckersaft durchdringt die Filterfläche von aussen nach innen und fließt durch die Spitze des Konus ab; der sich auf der Oberfläche des Gewebes absetzende Schlamm sinkt bei der geneigten Lage derselben zu Boden, so dass jene sich ziemlich rein erhält. Zur Reinigung des ganzen Filters wird der Siebkonus gehoben und der Schlamm durch die Bodenöffnung herausgespült.

Fig. 136.



Ein Filtrir-Apparat von TELESPHORE TRIVIER FILS in Quevaucamps, Belgien (D. P. 27958), besteht aus einer Säule mit drei oder mehr übereinanderliegenden Einzelfiltern, welche mittelst einer Schraube auf einander gedichtet und zum Zweck des Auswechslens mittelst Kettenwalzen gehoben und gesenkt werden können. Jedes Filter besteht aus einem kurzen Cylinder mit Dampfdoubleboden *D*, in welchem der Saft zuert ein gewöhnliches Sackfilter *S* und darauf einen aus zwei konischen Sieb- becken zusammengesetzten, hohlen, mit Asbest oder auch Knochenkohle, Sand oder dergl. gefüllten und mit Filtertüchern *F* überkleideten Doppel-Konus *C* passirt. Unter dem Ablassventile *A* eines jeden Filters ragt die Spitze einer Stange *S*<sub>1</sub> von dem darunterliegenden Filter empor, so dass die Ventile sich öffnen, wenn die Filter aufeinander gesetzt werden und beim Abheben auf ihren Sitz zurückfallen.



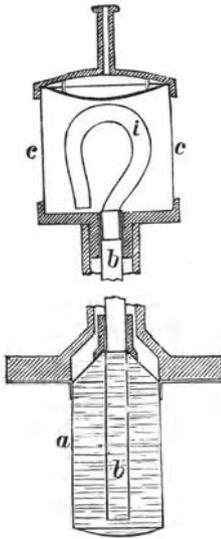
Um bei der Filtration durch einfache Filtrirsäcke hohen Druck anwenden zu können, umgiebt SCHERER in Langen nach dem D. P. 29760 dieselben vollständig mit Drahtgewebe oder gelochtem Blech, welches den auf dem nur lose anliegenden Filtrirsacke lastenden Druck aufnimmt. Die Flüssigkeit wird durch ein in das Ende des Sackes eingebundenes Rohr eingepresst. Um die Filtration zu beschleunigen, kann das Drahtgewebe noch mit einem mit einer Luftpumpe in Verbindung stehenden Mantel zum gleichzeitigen Absaugen der Flüssigkeit, sowie mit einem Dampfman- tel umgeben werden.

Ueber das Excelsior-Filter berichtet RASSMUS (D. Zuckerind. 1884, 1432).

Ein Apparat zum Verhindern des Uebertretens. des Dampfes aus dem Montejus in die Filterpressen (D. P. 29044) von ERNST SCHULZE in Amsterdam besteht aus einem Gehäuse mit zwei Stützen, von denen der obere zum Montejus, der untere zu den Filterpressen führt, und einem kleineren oberen Luftventile mit einer Alarmpfeife. Das Ventil des ersten Stützens und der Ventilkegel für das letztere kleinere Ventil sind an einem Schwimmer befestigt. Wenn der Apparat mit Saft gefüllt ist, so ist der Schwimmer gehoben, mithin das untere Ventil geöffnet und das Luft- ventil geschlossen; dringt dagegen nach Entleerung des Montejus der Dampf ein, so fällt der Schwimmer, sperrt aber das untere Ventil ab und lässt den Dampf durch das Luftventil entweichen, wobei die Alarmpfeife ertönt.

Melde-Apparat für Saft-Montejus. (D. P. 27598.) G. PRÖBER in Gutschdorf. Der auf den Boden des Montejus herabreichende Behälter *a* ist mit einer gefärbten Flüssigkeit gefüllt. Wenn das Montejus angestellt wird, so wird es von dem Saft von ca. 75 bis 80° R. umspült, ist es da-  
Biedermann, Jahrb. VII.

Fig. 138.



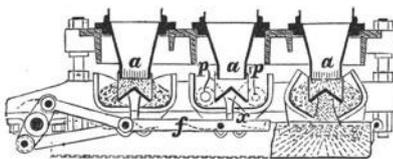
gegen leer, von dem heisseren Dampfe von 100 bis 110° R. In Folge dieser plötzlichen Temperaturerhöhung wird die Flüssigkeit zum Sieden gebracht, es entsteht Spannung in *a* und die Flüssigkeit steigt augenblicklich durch die Glasröhre *b* und den Heber *i* nach dem Glascylinder *c* und zeigt hierdurch dem bedienenden Arbeiter an, dass das Montejus leer ist.

Eine neue belgische Filterpresse zur mechanischen Reinigung der Dünn- und Dicksäfte bespricht RASMUS. (D. Zuckerind. 1885, 625.) Die 52 Holzrahmen sind durch einen verticalen Steg in zwei Teile geteilt, wodurch die Presse zwei Kammern erhält. Der Schlammsaft passirt zuerst die grössere Kammer, welche  $\frac{2}{3}$  der Breite der Presse einnimmt, unten ein- und oben austretend und dann durch ein Rohr die kleinere, halb so grosse Kammer in derselben Weise. Die Presse ist mit baumwollenen Tüchern bezogen und soll sehr blanken Saft liefern; sie ist um die Hälfte breiter als eine gewöhnliche Filterpresse, weshalb auch die Rahmen nicht von Eisen, sondern von Holz sind. Eine solche Presse reicht aus für den Dicksaft von 2000 Ctr., beziehungsweise für den Dünnsaft von 5000 Ctr. und kostet nur 1500 *M.*

Um Knochenkohle für die Zwecke der Reinigung von Flüssigkeiten geeigneter zu machen, wird dieselbe nach DEGENER'S D. P. 31358 in frisch aus-geglühtem Zustande mit so viel Wasser als sie zu absorbiren vermag, besprengt und ca. 48 Stunden den Sonnenstralen oder elektrischem Licht ausgesetzt. Dabei sollen in der Kohle erhebliche Mengen von Wasserstoffsperoxyd sich bilden, welches auch durch Auslaugen in wässriger Lösung gewonnen werden kann. Wird die Kohle an Stelle mit Wasser mit alkalischen Flüssigkeiten besprengt, so ergibt sich beim Auslaugen eine Lösung von Superoxyden der betreffenden Alkalien bezw. Erdalkalien. Aehnlich wie Knochenkohle wirken Coks und poröse Substanzen.

Verschluss- und Abzieh Vorrichtung für Knochenkohlen-Glühöfen. (D. P. 28597. BRAUNSCHWEIGISCHE MASCHINENBAU-ANSTALT, vorm.

Fig. 139.



FR. SEELE & Co., in Braunschweig.)

Unter den Ausmündungen der Kühlrohre an Knochenkohlen-Glühöfen liegen verstellbare Sättel  $\alpha$ , welche das Durchfallen der Knochenkohle verhindern. Die Absperrung in seitlicher Richtung geschieht durch drehbare, parallel zu den Sätteln  $\alpha$  gelagerte Rinnen *p*, deren Schenkel eine solche Länge besitzen, dass sich die Knochenkohle bei der Ruhestellung

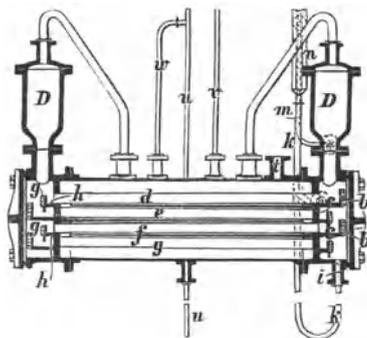
der Rinnen in denselben staut. Sobald diese Rinnen durch die Gelenk-  
stangen  $f$  gedreht werden, beginnen die Kühlrohre sich zu entleeren.

### 8. Verdampfapparate.

Verdampfungsanlage für die Dünnsäfte. (D. P. 29303. MELICHAR und KEYR in Verbateky, Oesterreich.) Der Dünnsaft wird in gewöhnlichen mit grossen Sauffängern versehenen Dampfkesseln verdampft, und der abziehende Dampf zum Beheizen der ROBERT'schen Verdampfapparate benutzt, in welchen der Saft weiter concentrirt wird. Nach dem Verlassen der Dampfkessel gelangt der Dampf in einen Saftstands-Regulator und wird von da durch eine Pumpe nach Bedarf in ein Reservoir abgezogen, aus welchen die Verdampfapparate gespeist werden.

Bei dem Verdampfapparat von ROBERT ILGES in Cöln-Bayenthal (D. P. 29019) beschreibt die Flüssigkeit in jedem Verdampfkörper einen langen zickzackförmigen Weg. Unter

Fig. 140.



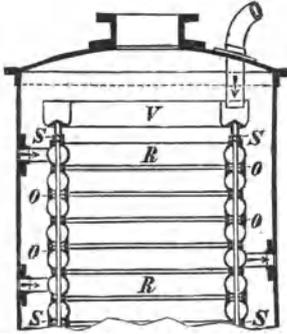
jeder horizontalen Reihe von Rohren  $d e f g$  befindet sich ein Steg  $c h$  mit einer Leiste  $b g$ . Die Grösse dieser beiden Teile ist an der einen und anderen Seite des Kessels abwechselnd verschieden, so dass gleichzeitig die Flüssigkeit einer ganzen Reihe sich über die niedrigen Leisten  $g$  der kleineren Stege  $h$  auf die mit hohen Leisten  $b$  besetzten grösseren Stege  $c$  ergiesst und dem entsprechend die einzelnen unter einander liegenden Rohrreihen nach einander auf hin- und hergehendem

Wege durchfliesst. Der Uebertritt sowol der zu verdampfenden Lösung, wie auch des Condensationswassers aus einem Verdampfkörper in den folgenden erfolgt durch Sackrohre  $k m n$  und  $u v w$ . Die Heizdämpfe werden innerhalb der Heizräume mittelst horizontaler Bleche, welche abwechselnd an den Enden unterbrochen sind, auf einem Zickzackwege an den Siederohren entlang geführt, während die Saftdämpfe vor ihrem Eintritt in den folgenden Körper in den Domen  $D$  entwässert werden. Der Verdampfapparat kann auch zur Verdampfung von Lösungen unter geringem Druck und bei niedrigen Temperaturen benutzt werden, indem man für den Heizraum des ersten Körpers gering gespannte Dämpfe verwendet und im Heizraum des letzten Körpers mittelst Luftpumpe eine Druckverminderung herstellt.

Sauffänger für Schnell-Verdampfapparate (D. P. 27363) von PRÖBER in Gutsdorf bei Gr. Rosen.

Bei dem Verdampfapparat (D. P. 31353) von HAUSLIN u. GUTSCHE in Breslau besteht der Heizkörper des mit einer Luftpumpe verbundenen

Fig. 141.



cylindrischen Apparates aus übereinander liegenden ringförmigen Rohren **R**, welche durch zwei Schrauben **S** und wechselständig angeordnete Verbindungsöffnungen **O** derart verbunden sind, dass der Heizdampf in ihnen einen hin- und hergehenden regelmässigen Weg zurückzulegen hat. Der einzudampfende Saft rieselt continuirlich aus einer ringförmigen Verteilungsrinne **V** über beide Seiten der von den Ringen gebildeten grossen Verdampfungsfläche herab und wird dabei sehr schnell concentrirt.

Fig. 142.

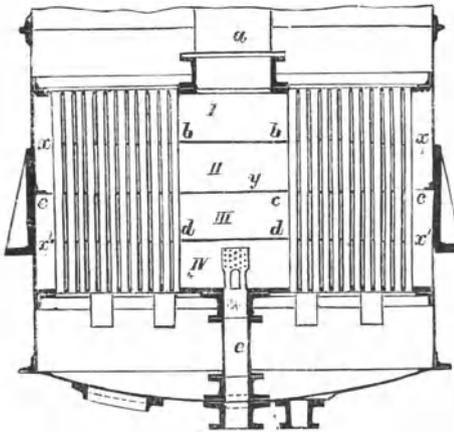


Fig. 143.

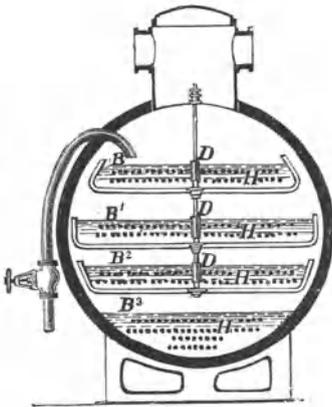


Fig. 144.



In dem Verdampfapparat (D.P. 27973) von FORSTREUTER in Oschersleben ist die Dampfkammer durch senkrecht zu den Heizröhren stehende Blindböden **b**, **c** und **d** in Kammern geteilt, so dass der bei **a** zuströmende Dampf oder Brühdampf in Kammer **I**, durch den ringförmigen Ausschnitt **x** in Kammer **II**, durch die centrale Oeffnung **y** in **III**, durch den ringförmigen Ausschnitt **x''** in **IV** strömt und von hier durch **e** entweicht.

Schnellverdampfapparat mit herausziehbaren Heizröhren, continuirlichem Dünnsaft-einlauf und Dicksaft-ablauf. (D. P. 30677 von F. J. MÜLLER in Prag.) In dem liegenden Verdampfapparate (Fig. 143) sind über einander mehrere Innenpfannen **B—B<sub>3</sub>** angebracht, welche der zu concentrirende Saft continuirlich nacheinander durchfließt. Jede derselben hat ihr besonderes Heizrohrsystem **H** mit Dampfzuleitungs- und

Condensationswasser-Ableitungskammer an der Aussenseite der Wandung. Die Heizrohre sind, um den sich entwickelnden Dampfblasen freien Durchgang durch die Flüssigkeit zu gewähren, versetzt übereinander gelagert. Der Saft fließt von einer Innenpfanne auf die darunter liegende durch mit Kappen *R* bedeckte Ueberlaufrohre *D* ab, welche am Boden der Pfannen beweglich abgedichtet aufsitzen und durch Kurbelspindeln *o* (Fig. 144), welche durch Stopfbüchsen geführt sind, gehoben werden können, um die Pfannen erforderlichen Falls vollständig zu entleeren.

Bei dem Apparat von ZABEL in Breslau und A. WÄHNER in Michelsdorf sind die Heizkörper in dem durch Stützen *B* mit einer Luftpumpe verbundenen cylindrischen Apparat angeordnet. Sie bestehen aus doppelwandigen, mit Dampf beheizten stumpfkegelförmigen Ober- und Unterteilen *O* und *U* mit abwechselnder Neigung der Kegelflächen. Auf den oberen Seiten beider sind concentrische Erhöhungen *E* angebracht, welche Terrassen darstellen. Diese Form der Oberfläche kann man auch ohne weiteres durch Anwendung von Wellblechen erreichen. Der zu verdampfende Saft rieselt über die Terrassen der Heizkörper hinab. (D. P. 29754.)

Condensator für Verdampfapparate. (D. P. 30529. HALPÄUS in Ustie, Gouvern. Podolien, Russland.) Der durch das Rohr *A* vom Verdampfapparate kommende zu condensirende Dampf kühlt sich zuerst in dem Mantel *B* durch Berührung mit der kälteren Aussenwandung und dem durch Rohr *F* mit Wasser gespeisten Kühlmantel *M* ab; der nicht condensirte Rest tritt durch Rohr *C* in

Fig. 145.

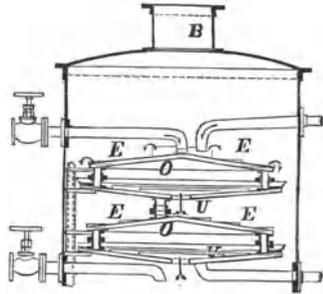
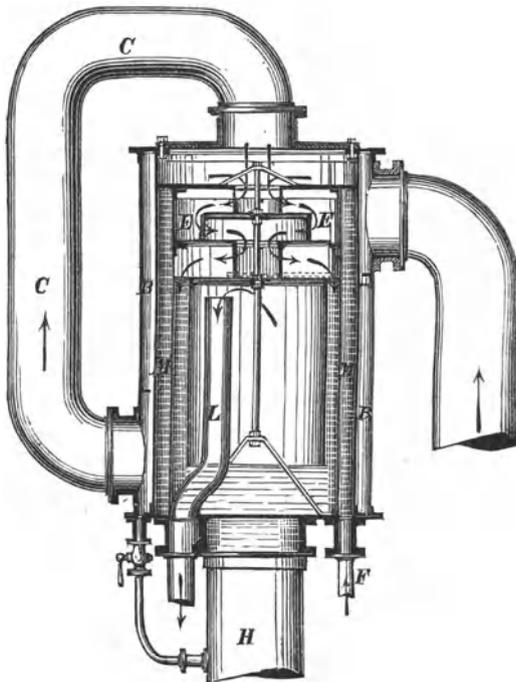


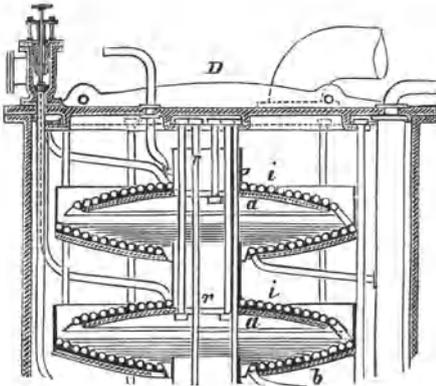
Fig. 146.



den oberen Teil des Apparates über. Hier kommt der Dampf durch einen Einsatz *E* von mehreren mit einander abwechselnden teller- und ringförmigen flachen Schalen, über welche sich das Kühlwasser nach Verlassen des Kühlmantels ergießt, indem es über die inneren Ränder der Ringe und die äusseren Ränder der Teller in Zickzack herabfließt, in innige Berührung mit dem Kühlwasser und wird vollständig condensirt. Das Kühlwasser samt dem condensirten Dampfe läuft durch das Hauptrohr *H* ab, die im Dampf enthaltene Luft wird durch das Rohr *L* mittelst Luftpumpe abgesaugt.

In dem Vacuum-Verdampfapparate von HAMBRUCH (D. P. 30916) liegen die Heizrohre *i* auf einer Anzahl über einander angeordneter Schalen *a* zu

Fig. 147.



dichten flachen Spiralen gewunden. Dieselben sind unter einander verlöthet und bilden so gewellte Flächen, über welche die Flüssigkeit unter feiner Verteilung herabrieselt, ohne die Schalen selbst zu berühren. Jede einzelne Schale ist zwecks bequemer Reparatur mittelst Stangen *r* getrennt an dem Deckel *D* aufgehängt.

Nach dem D. P. 30491 wird das Vacuum mittelst eines Stralapparates erzeugt, welcher mit einer wasseranziehenden Flüssigkeit, z. B. Schwefelsäure, statt mit Wasser oder Dampf gespeist wird, so dass er den Wasserdampf gleichzeitig ansaugt und absorbiert. Um hierbei die Berührungsfläche zwischen der Flüssigkeit und dem Dampf zu vergrößern, sind in dem Stralapparate spalt- oder schlitzförmige Düsen oder mehrere kleine Düsen neben einander angeordnet, so dass ein flacher Flüssigkeitsstral oder mehrere dünne Stralen entstehen.

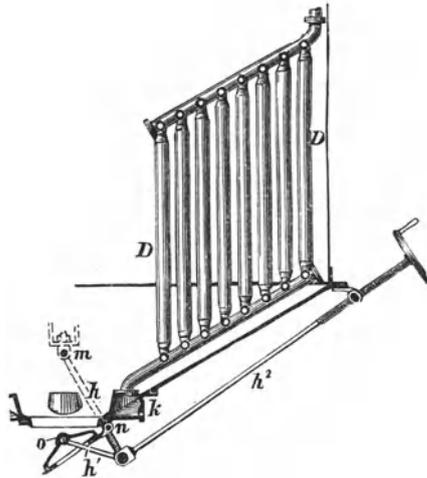
F. HALLSTRÖM in Nienburg a. d. Saale giebt den Rohren der Heizschlangen entsprechend der fortschreitenden Wärmeabgabe des Heizdampfes vom Eingange bis zum Ausgange einen stetig sich verringernden Querschnitt. (D. P. 29538.)

Bei dem Apparat von RILLIEUX\*) arbeitet der Condensator für die Brüdendämpfe aus den Verdampfapparaten; welche erstere zur Beheizung anderer Apparate der Zuckerfabrik gedient haben, da die Dämpfe bei derartiger Ausnutzung fast vollständig condensirt werden, ohne Einspritzung von Wasser, also lediglich mittelst der Luftpumpe und des Barometer- oder Abfall-Rohres. (D. P. 29432.)

\*) Techn.-chem. Jahrb. 4, S. 176.

Die Heizkörper des Vacuums von W. GREINER in Berlin (D. P. 31022) bestehen aus Systemen verticaler oben und unten durch schräge Rohre einander verbundener Dampfrohre **D**, welche vom Heizdampfe in absteigender Richtung durchzogen werden. Die Mitte des Vacuums bleibt frei. Der Dicksaft circulirt aber derart, dass er am Umfange des Vacuums zwischen den Rohren emporsteigt und in der Mitte wieder herabsinkt. Statt einfacher Rohre können auch gewellte oder gerippte Rohre oder Taschen verwendet werden. Der zum Verschluss der Entleerungsöffnung dienende Kniehebel wird gebildet aus dem in zwei Zapfen **m** drehbaren Bügel **h**, der Spindelstange **g** mit Handrad und der sich gegen die in einem Scharnier **n** hängende Verschlussklappe **o** stützenden Hebel **h**. Man übt mit diesem Kniehebelsystem die grösste Kraft gerade beim Schliessen der Klappe aus, wo sie auch am meisten erforderlich ist.

Fig. 148.



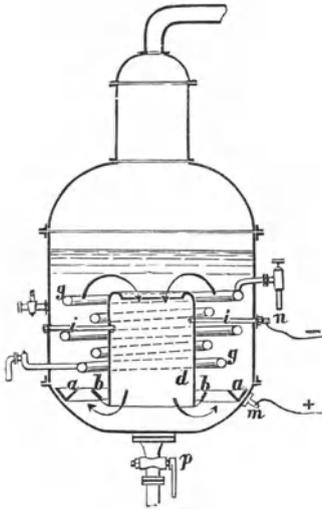
Man übt mit diesem Kniehebelsystem die grösste Kraft gerade beim Schliessen der Klappe aus, wo sie auch am meisten erforderlich ist.

Beim Verdampfungsverfahren für Zuckersäfte von ALBRECHT MARTIKKE in Berlin (D. P. 30415) wird von der Voraussetzung ausgegangen, dass der Zucker der Lösungen durch Berührung mit den höher temperirten Heizflächen der Dampfschlangen oder Doppelböden eine teilweise Zersetzung in nicht krysallisirenden Zucker erleidet, somit also durch diese allgemein übliche Art der Verdampfung die Menge der Melasse vermehrt wird. Wenn auch z. B. bei Anwendung von drei Atmosphären Druck, also etwa 138 ° C. in den Dampfschlangen, in der unter Vacuum kochenden Zuckermasse eine Temperatur von ca. 68 ° herrscht, so sind doch die Saftteilchen, welche sich in unmittelbarer Berührung mit der Dampfschlange befinden, der höheren Temperatur derselben ausgesetzt. Um dies zu verhüten, werden sämtliche innere Wandungen der Apparate mit einem die Wärme nicht leitenden Material bekleidet, z. B. mit einer Pastenfarbe dick bestrichen. Eine solche wird aus einer der besten Formlackfarben und Steinnusspulver hergestellt; sie besitzt eine ausserordentliche Festigkeit und wird von den Alkalien der Säfte nicht angegriffen. Auch wird der hinsichtlich der technischen Ausführung etwas räthselhafte Vorschlag gemacht, bei Neuanlagen die Verdampfgefässe mit einem harten, vorher gut ausgelaugten Holz auszukleiden, das mit einem Oele imprägnirt wird, wie man es zum Niederschlagen des Schaumes benutzt. Ferner wird die indirecte Erhitzung der Säfte durch Dampf vollständig aufgehoben, vielmehr der Dampf nach vorheriger vollkommener Entwässerung oder auch

Ueberhitzung direct in die Säfte eingeleitet. Die Einmündungsrohre können ebenfalls einen die Wärme nicht leitenden Anstrich erhalten. Die Dicksäfte im Vacuum sollen mit Retourdampf von einer Atmosphäre Druck, welchem mittelst Hindurchleiten durch einen Heizapparat bekannter Construction eine höhere Temperatur gegeben wird, concentrirt werden. (D. Zuckerind. 1885, 323.)

JOSEF GÖRZ in Berlin wendet die Elektrolyse bei der Verdampfung von Zuckerlösungen an. (D. P. 29015.) In dem Vacuum sind zwei ringförmige Elektroden angebracht. Die eine derselben *a* besitzt einen winkelförmigen Querschnitt und ist an der Wandung des Vacuums mittelst einer Unterlage aus isolirendem Material befestigt und mit einer Klemme *m* für die Zuleitung des elektrischen Stromes versehen. Die zweite Elektrode *b* ist an der unteren Kante eines Blecheylinders *d* befestigt, der durch Stege *i* von der Wandung getragen, aber von ihr durch eine Hülse und Scheibe aus isolirendem Material isolirt ist. Einer dieser Stege trägt die Polklemme. In dem Raume zwischen der Wandung und dem Cylinder liegen die Heizschlangen *g*. Der Zuckersaft circulirt in dem Vacuum, indem er, durch die Schlange erhitzt emporsteigt und in dem inneren Cylinder wieder hinabsinkt. Hierbei passirt er beständig den Ringspalt zwischen beiden Elektroden und wird so

Fig. 149.



der Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt.

## 9. Die Melasse und die Zuckergewinnung aus derselben.

Die Verwertung der Melasseschlempe in der Landwirthschaft. Von C. HEYER (D. Zuckerind. 1885, 418.)

Die nach dem Strontianverfahren arbeitende Zuckerfabrik Spora dickt ihre Melasseschlempe auf 40° B. ein, mischt auf je 100 kg dicke Schlempe noch 25 kg Torfstreu zu und benutzt das so hergestellte Material zur Düngung ihrer Rübenfelder. Auch die Dessauer Actien-Zucker-Raffinerie ist, nachdem sie seit einer Reihe von Jahren eine grosse Anzahl aufsaugender und trocknender Substanzen zur Compostirung der Schlempe versucht hat, auf die Anwendung des Torfmülls zurückgekommen und hat sich jetzt so eingerichtet, dass sie ihre gesamte Schlempeproduction auf Schlempedünger verarbeiten kann. Sie liefert sowol die im Vacuum auf 40° B. eingedickte Schlempe für sich allein in Fässern, als Schlempeformüll, dargestellt durch Vermischen von 82 kg dicker Schlempe mit 18 kg Torfmüll. Der Schlempe-

torfmülldünger ist ein lockeres Pulver ähnlich wie Schnupftabak, lässt sich bequem in Säcken verschicken und ist gut streubar.

Nach HELLRIEGEL hatte die eingedickte Schlempe: 3·84 Proc. Stickstoff, 14·25 Proc. Kali. Der Schlempetorfsmüll: 2·60 Proc. Stickstoff (0·008 Proc. Salpetersäure), 9·78 Proc. Kali, 0·26 Proc. Phosphorsäure und 35·80 Proc. Feuchtigkeit.

Wenn dem Schlempedünger noch die erforderliche Menge Phosphorsäure zugesetzt wird, so dürfte es für Rübenboden kaum einen vorteilhafteren Dünger geben. Die hohen Summen, welche jetzt, um den dem Rübenboden entzogenen Stickstoff in Form von Chilisalpeter, Ammonsulfat und Guano zu ersetzen, ins Ausland wandern, werden, wenn dieser Stickstoff als Schlempedünger zugeführt wird, wesentlich reducirt werden.

Verfälschung von „Rübenkraut“ mit Melasse. Der durch starkes Auspressen gewonnene und eingedickte Saft gekochter Zuckerrüben wird am Niederrhein als sogen. Rübenkraut consumirt. Im Reg.-Bez. Düsseldorf allein existiren annähernd 800 „Krautfabriken“, von welchen jede ca. 10 Morgen Rüben verarbeitet. Da in den letzten Jahren der Preis des Krautes durch Ueberproduction sehr gesunken ist, so findet nun Melasse in teilweise sehr grossen Mengen als Zusatzmittel Anwendung. Man kann annehmen, dass im Durchschnitt gleiche Teile Melasse und Kraut vermischt werden! Diese Verfälschung ist um so bedenklicher, als bekanntlich selbst die Fütterung des Viehes mit Melasse nur mit grosser Vorsicht möglich ist (Ind. Bl. 1885, 169).

#### Elution, Substitution und ähnliche Verfahren.

Melasse-Entzuckerung mittelst Kalk. (D. P. 27828. BRAUN<sup>4</sup>SCHWEIGISCHE MASCHINENBAU-ANSTALT VORM. FR. SEELE & Co. in Braunschweig.)\*) Beim Auswaschen des Zuckerkalkes verwendet man, da er sich in reinem Wasser teilweise unter Bildung löslicher Zuckerkalkverbindungen löst und man daher Verluste haben würde, Kalkwasser oder mit Kalk versetztes Wasser und rührt in den mit Kalkwasser aufgemaischten Zuckerkalk beim zweiten Auswaschen Kalkmehl aus gebranntem Kalk ein, um den beim Aufmaischen in Lösung gegangenen Zuckerkalk wieder in unlöslichen überzuführen.

H. PROFFE in Hildesheim destillirt ein Gemisch von Melasseentzuckerungslaugen mit zerkleinertem Torf und Steinkohlenteer oder Steinkohlenteeröl. Ausser Wasser, Ammoniak und Aminen gehen flüssige und feste Kohlenwasserstoffe über. Aus der zurückbleibenden porösen Kohle werden mit Wasser die Alkalisalze ausgelaugt (D. P. 28838).

Nach dem D. P. 30193 von PROFFE werden die Laugen, welche sich bei der Melasseentzuckerung ergeben, in kalkfreiem Zustande, worin sie sehr verdünnt sind, mit zerkleinertem Torf versetzt und mit Sand vermischt, als

<sup>4</sup>) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 250.

feuchte Masse in den Schmelzofen gebracht und verschmolzen. Ist die Lauge concentrirt, so ist die Anwendung von Torf nicht nötig. Die in der Lauge enthaltenen Kohlenstoffverbindungen werden dadurch oxydirt, dass ein verhältnismässiges Quantum schwefelsaures, doppeltchwefelsaures oder salpetersaures Alkali der Mischung zugesetzt wird.

### Das Strontianverfahren.

LEBAUDY FRÈRES in Paris haben folgendes Verfahren angegeben (D. P. 27550). Man mischt die Melasse mit Natron- oder Kalilauge (23—36 Proc. Natronhydrat oder 32—50 Proc. Kalihydrat von Zucker der Melasse), kocht die erhaltene Lösung von Zuckeralkali, um den invertirten Zucker (die Glucose) vollständig zu zerstören, einige Minuten und versetzt sie mit einer siedenden Lösung eines Strontiumsalses (entsprechend 23—35 Proc. Strontiumoxyd bezogen auf den Zucker der Melasse.) Den hierdurch entstehenden sandigen Niederschlag von Strontiumsaccharat filtrirt man durch Filterpressen ab, wäscht ihn mit sehr schwacher Strontianlösung aus und zersetzt ihn wie üblich durch Kohlensäure oder durch schweflige Säure. Aus den hierbei als Nebenproduct abfallenden Strontium-Carbonat oder -Sulfit gewinnt man durch Zersetzung mittelst einer Säure in einem Gasentwickler sowol das Strontiumsals für eine folgende Operation, als auch die Kohlensäure oder die schweflige Säure zur Zersetzung neuer Mengen Strontiumsaccharat wieder.

### Osmose.

Ein Osmoseapparat (D. P. 29759) von H. LEPLAY in Paris beruht auf der bekannten Thatsache, dass die Osmose um so besser wirkt, d. h. eine um so schärfere Trennung des Zuckers von den Salzen ermöglicht, je concentrirter die Melasse ist. Nach der Angabe von LEPLAY beträgt beispielsweise das Verhältniss des sich in den Exosmosewässern vorfindenden Zuckers zu den Aschenbestandteilen in der ersten Periode der Osmose, bei welcher der Dichtigkeitsgrad von 40 auf 20° B. herabgeht, 0·5 zu 1, in der zweiten Periode, von 20° auf 14° B., 1·5 zu 1 und in der dritten Periode, von 14° auf 8° B. 2—3 zu 1. Es wird daher die Melasse in dem neuen Apparate während der Osmose beständig concentrirt erhalten, indem über den Rahmen der üblichen Osmoseapparate eine flache Abdampfpfanne angeordnet ist, welche mit dem Innern der Melasserahmen in Verbindung steht und mit einer Dampfchlange versehen ist.

Nach dem D. P. 30686 von CH. DAIX in St. Quentin und L. POSOZ in Paris wird das Osmosewasser mit Kalk (auf 100 Tle. Zucker 100 bis 120 Tle. Kalk) versetzt und die hierbei entstandene steife Gallerte durch Erhitzen in flüssigen Zustand übergeführt, worauf sich ein Kalksaccharat von hohem Kalkgehalt in Pulverform niederschlägt. Dieses wird in der Filterpresse mit heissem Wasser ausgewaschen und statt Kalkmilch zur Scheidung verwandt.

Bei den Osmoseapparaten (D. P. 29304) von JOS. KASALOWSKY in Prag sind die Rahmen mit geschlitzten oder gelochten Seitencanälen ver-

sehen, oder diese sind noch mit Sieben bedeckt. Die Flüssigkeiten können dabei in parallelem oder kreuzweis laufendem Gegenstrome einander entgegengeführt werden. Die Apparate werden auch aus Rahmen mit zwei Abteilungen hergestellt und letztere so verbunden, dass sowol das Wasser, als auch die Melasse beim Uebergang in einen anderen Rahmen auch in eine anders belegene Abteilung gelangt.

Zur automatischen Einhaltung einer bestimmten Höhe im Niveau der in die Osmoseapparate eintretenden Flüssigkeiten wird ihr Zufluss aus einem höher gelegenen geschlossenen Gefässe von dem Zutritte der Luft in dasselbe abhängig gemacht, indem das Ende des Luftzuführungsrohres in der Höhe des Flüssigkeitsspiegels mündet, also jedesmal erst frei wird, wenn der letztere sinkt. Es fliesst dann von der Flüssigkeit so lange zu, bis das Ende des Rohres wieder bedeckt ist.

### 10. Herstellung und Verarbeitung von Rohzucker und raffiniertem Zucker.

Ein Verfahren zur directen Gewinnung des Zuckers hat KONRAD TROBACH in Berlin angegeben. (D. Zuckerind. 1884, 989.) Das zerkleinerte zuckerhaltige Rohmaterial, wie Rübenschnitzel, zerkleinertes Zuckerrohr etc. wird behufs Entwässerung und Aufschliessung desselben der Einwirkung von Alkoholdämpfen ausgesetzt, bei dessen Verdampfung das in den Rohstoffen enthaltene Wasser mit den Alkoholdämpfen abgeführt wird. Aus dem so durch Alkohol entwässerten zuckerhaltigen Rohmaterial wird der Zucker mittelst heissen Alkohols extrahirt und die durch Extraction erhaltene, stark alkoholische Zuckerlösung behufs Abscheidung von darin enthaltenen sauren Salzen durch ein aus Kalk oder Kreide bestehendes Filter filtrirt. Man erhält dann beim Abtreiben des Alkohols eine reine Zuckerflüssigkeit mit nahezu theoretischer Ausbeute. Verjagt man aus den extrahirten Rübenschnitzeln (oder anderen zuckerhaltigen Rohstoffen) den restirenden Alkohol mit Dampfdurchführung, so hinterbleibt ein Material, das mit Ausnahme von Zucker und Wasser sämtliche Nährstoffe der Rübe in concentrirter Form enthält.

Nach CARL STEFFEN in Wien und RAYMOND RACYMAECKERS in Tirlemont, Belgien (D. P. 31486) wird der Rohzucker in Form von losen Krystallen in einer Auslauebatterie mit reiner, gesättigter Zuckerlösung zu einem Krystallbrei angemacht. Die Lösung wird, indem sie bei dem ältesten im Kreisprocesse befindlichen Krystallbrei eintritt, so lange über in die Batterie neu eingeführte Mengen Rohzucker geführt wird, bis der älteste Krystallbrei, mit reiner Zuckerlösung durchtränkt, rein aus dem Kreisprocess gezogen werden kann, während aus dem jüngst in die Batterie eingeführten Rohzucker die Reinigungsflüssigkeit in Form einer der Melasse ähnlichen Flüssigkeit abgezogen wird.

Continuirlich arbeitende Centrifuge für Zuckerfabrikation u. s. w. (D. P. 27479. WILH. BERGMANN in Königsberg).

FESCA giebt der durch das sog. Grünschleudern vom Syrup befreiten Füllmasse eine Vordeckung in der Ruhe mittelst eines aus Krümelzucker und Wasser oder Deckklärsel bereiteten Zuckerbreies („Kasch“). Dieser giebt an die Füllmasse Deckflüssigkeit ab und dient nachher beim Fertigdecken in der Centrifuge, indem er zu einer schwammigen Masse erstarrt, als verteilendes Medium für die Deckflüssigkeit. Die Zuckerformen besitzen an der dem Centrum der Centrifuge zugewendeten Seite einen grossen Vorraum zur Aufnahme des Zuckerbreies und bestehen aus zickzack- oder U-förmigen Platten, welche durch Aufreihen auf vier Schraubenbolzen zusammengehalten werden. (D. P. 30925.)

FRITZ SCHEBLER in Burscheid evacuirte die die Zuckerbrode enthaltenden, durch Deckel luftdicht abschliessbaren Zuckerformen und lässt dann die Deckkläre aus einem tiefer stehenden Reservoir durch die Nutschrohre in dieselben eintreten. Die Deckkläre durchdringt das in seinen Poren luftleere Brod gleichförmig und sammelt sich in den Hohlräumen der Verschlussdeckel an. Sind dieselben gefüllt, so ist das Decken beendet. (D. P. 28511.) Nach dem D. P. 28878 wird dies Ausdecken in der Centrifuge ausgeführt.

PECHNIK in Skrivan hat folgendes Verfahren zum Raffiniren angegeben. (D. P. 29750.) Der Grünsyrup, welcher beim Decken der aus dem Rohzucker durch Lösen, Kochen mit Kalk, Filtriren in der Filterpresse und über Spodium und schliessliches Verkochen gewonnenen Raffinade abläuft, wird mit dem Wasser der Formwäsche gemengt durch den gleichen Process zu Deckzucker verarbeitet. Dann wird der von letzterem herrührende Grünsyrup zuerst osmosirt und darauf mit dem Absüsswasser der Filter verdünnt, mit Kalk gekocht, saturirt, filtrirt und zu Rohzucker (erstes Product) verkocht. Dieser Rohzucker wird so lange in die Lösepfanne gebracht, und der davon abgeschleuderte Syrup so lange dem vom Deckzucker herrührenden Grünsyrup zugesetzt, als der Quotient dieses Grünsyrups nicht unter 73 bis 75 gesunken ist, in welchem Falle man ihn zum zweiten Product einkocht.

Eine Modification dieses Verfahrens besteht darin, dass man den von der Raffinade herrührenden Grünsyrup in der angegebenen Weise statt zu Deckzucker zu Dünnsaft verarbeitet, in diesem den zu raffinirenden Rohzucker löst, die Lösung klärt, eine Filterpresse passiren lässt, osmosirt, über Spodium filtrirt, schliesslich auf Brode oder Würfel verkocht und <sup>1</sup>deckt und in dieser Weise so lange fortfährt, bis der Quotient des Grünsyrups auf 79 bis 80 herabgesunken ist, worauf er zu Nachproduct eingekocht wird.

Die unbestimmbaren Zuckerverluste beim Raffiniren. Bekanntlich gehen von 100 Tln. Zucker beim Raffiniren 3—4 Tle. verloren, woran ca.  $\frac{1}{4}$  im Scheideschlamm, in der Knochenkohle, den Absüssern etc. nachweisbar sind, während die übrigen  $\frac{3}{4}$  nicht mehr nachweisbar, d. h. auf bis jetzt unerklärliche Weise verschwunden sind, was zu vielen Theorien Veranlassung gab. v. LIPPMANN wies nun durch im Grossen ausgeführte Versuche nach, dass diese Zuckerverluste darauf zurückzuführen sind, dass ein Teil des Zuckers beim Kochen im Vacuum an den überhitzten Heiz-

flächen und Schlangen sich zersetzt, was quantitativ an der Abnahme der Reinheitsquotienten verholzt werden kann. Dem Minus an Zucker steht ein Plus an organischen Substanzen gegenüber, welches man bisher nur deshalb übersah, weil man in der gebrauchten Knochenkohle, den Absüssern etc. stets nur den Gehalt an Zucker, nicht aber den an Nichtzucker bestimmte. (Z. Zuckerind. **35**, 407.)

## II. Reinigung und Verwertung der Abflusswässer.

Zur Vorreinigung versetzt **OPPERMANN** die Abwässer mit verdünnter Kalkmilch und fällt aus der vom Niederschlag getrennten Flüssigkeit den überschüssigen Kalk mit kohlensaurer Magnesia. Durch den alsdann sich bildenden Niederschlag werden die suspendirten Stoffe mit niedergehoben. (Chem. Ztg. **9**, 796. \*)

Die s. Z. von der Regierung zur Prüfung der verschiedenen Verfahren eingesetzte Commission \*\*) hat das **OPPERMANN'sche** Verfahren geprüft und Versuche angestellt, die sie befriedigt haben. Durch Zusatz einer bestimmten Menge Magnesia werden die in dem Wasser befindlichen zahllosen Algen \*\*\* (Spaltpilze), die sich ausserordentlich vermehren, vernichtet und dadurch dem Wasser der üble Geruch genommen. (D. Zuckerind. **1885**, 556.)

Nach **SOSTMANN** in Minsleben (D. Zuckerind. **1885**, 93) gedeihen die Algen und Pilze in Rohruckerlösung schlecht oder gar nicht, dagegen bei Anwesenheit von Invertzucker vortrefflich. Weiches Wasser ist ein guter, hartes ein schlechter Nährboden für dieselben.

Der **RÖCKNER'sche** Apparat †) wird in der Chem. Ztg. (**8**, 1523) beschrieben. Das auf einem vorwiegend mechanischen Process beruhende Verfahren dient als Ersatz der meist sehr umfangreichen und kostspieligen Bassinanlagen zum Reinigen und Klären von grossen Wasserquantitäten. Die in dem Wasser gefällten oder vorher suspendirten Stoffe bilden beim Durchgange des Wassers durch den Apparat ein sich nie verstopfendes Schlammfilter, welches das zu reinigende Wasser passiren muss. Hierdurch wird die Leistungsfähigkeit des Apparates wesentlich erhöht

Das **FÖLSCHÉ'sche** Reinigungsverfahren scheidet den Schlamm continüirlich vom Wasser aus, der Schlamm wird dann abgospült, wodurch die üblen Gerüche vollständig beseitigt werden.

**FÖLSCHÉ** hat neuerdings Absatzbassins mit Selbstentleerung eingerichtet. Der Schlamm wird, nachdem er sich nach einer brunnenartigen Vertiefung selbst entleert hat, durch ein Baggerwerk nach über der Erde liegenden, leicht zugänglichen Lagerbassins geschafft. Durch Anbringung eines Zapfens an der Oberfläche derselben wird das Wasser fortwährend

\*) Techn.-chem. Jahrb. **6**, S. 260.

\*\*) Techn.-chem. Jahrb. **4**, S. 188.

\*\*\*) Ueber Zerstörung der Zuckeralgen vgl. Techn.-chem. Jahrb. **6**, S. 259.

†) Techn.-chem. Jahrb. **5**, S. 263.

abgezogen und der Schlamm dadurch so fest, dass er bereits im Mai mit Spaten abgestochen und gleich abgefahren werden kann. Bei einer Verarbeitung von 5000 Ctr. kommt man mit drei bis vier grossen Bassins aus.

Ueber das Verfahren von ROBERT MÜLLER & Co. in Schönebeck berichtet NAHNSEN (Schönebeck). Versuche in der Zuckerfabrik Eilsleben hätten das günstige Resultat ergeben, dass mit Hilfe von zwei Filterpressen, von denen die eine gefüllt, die andere entleert wurde, der bis 7000 Ctr. Rübenverarbeitung unter Anwendung des MÜLLER'schen Abwasserreinigungsverfahrens erhaltene Schlamm in feste Kuchen ( $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{10}$  des ursprünglichen Volumens) übergeführt werden könne.

## 12. Die Untersuchungsmethoden.

Für die Wertbestimmung des Runkelrübensamens durch Keimversuche hat KRÜGER\*) eine ausführliche Anleitung mitgeteilt.

Bestimmung des Markgehaltes der Zuckerrübe. Wie HOLLRUNG fand, erhält man ganz verschiedene Resultate, wenn man mit heissem oder kaltem Wasser oder mit heissem Alkohol extrahirt. So wurde in letzterem Falle 5·03 Proc. Mark, bei Anwendung siedenden Wassers 3·50 Proc. und bei Wasser von 65° 4·29 Proc. Mark gefunden. Bei 24 Untersuchungen von 12 verschiedenen Rübensorten fand HOLLRUNG einen durchschnittlichen Gehalt von 4·54 Proc. Mark, während das Maximum 5·68 Proc. und das Minimum 3·87 Proc. betrug. Die Angaben von 10—15 Proc. Mark sind demnach irriige (Ztschr. Zuckerind. **35**, 375).

Es kommt zuweilen vor, dass eine nur mit destillirtem Wasser gefüllte Polarisationsröhre bei Umdrehung um ihre Axe eine von der ersten verschiedene Polarisation zeigt. Diese Erscheinung kann nach SCHMIDT und HÄNSCH (Ztschr. f. Instrumentenkunde **4**, 348) fünferlei Ursachen haben: eigene Polarisation der Deckgläser, unparallele Begrenzung der Beobachtungsröhren, unvollkommene Planparallelität der Deckgläser, Unreinheit der Röhren oder endlich mangelnde Homogenität der Lösung.

Eine Natriumlampe für Polarisationsapparate von Prof. LANDOLT ist von Dr. R. MUENCKE, Berlin zu beziehen.

TRANNIN's neues Saccharimeter.\*\*\*) Die einzelnen Teile desselben sind senkrecht angeordnet. Ein Spiegel sendet die Lichtstralen (Glasflamme, Tageslicht etc.) durch eine Sammellinse in der Richtung der Axe des Instrumentes nach oben. Der aus einem Doppelspathprisma hergestellte Polarisation befindet sich innerhalb einer verschiebbaren Hülse unter dem aus zwei gleich dicken halbkreisförmigen Quarzplatten zusammengesetzten Polarisator. Das für die Aufnahme der Zuckerlösung bestimmte, unten mittelst einer Glasplatte verschlossene Rohr ist an einem Arme befestigt und kann mittelst Stellschraube auf und nieder geschoben werden, wobei die Stellung

\*) Vgl. unter „Bücherschau“.

\*\*) Techn.-chem Jahrb. **6**, S. 262.

eines Ausschnittes das Ablesen der auf der Säule angebrachten 0·01 Zuckergrade angehenden Scala gestattet. Eine durch einen Arm getragene Röhre ist unten mit einer Planconvexlinse geschlossen, welche in die Zuckerlösung eintaucht. Ein als Analysator dienender Nicol ist oben in der letztgenannten Röhre durch eine Stellschraube drehbar befestigt. Ferner befindet sich auf dieser Röhre eine Erweiterung für das Auge. Der Spiegel ist so gestellt, dass die Strahlen einer 40 cm entfernten Flamme in die Axe der Röhre geleitet werden. Um die Richtigkeit des Apparates zu prüfen, wird das für die Zuckerlösung bestimmte Rohr mit einem in einer Fassung befindlichen Quarzblättchen vertauscht. Ist der Apparat richtig, so müssen die beiden schwarzen Streifen des Bildes genau in gleicher Linie liegen. Sonst wird die Stellschraube (oben) so lange gedreht, bis die Streifen richtig liegen. Nun bringt man in die bewegliche Röhre 20—25 ccm der mit Bleiacetat entfärbten Zuckerlösung, stellt die Schraube am Stativ so, dass beide Streifen des Bildes genau zusammenfallen und liest die entsprechenden Grade an der Scala ab (Dingl. **255**, 293 aus Bull. Soc. ind. d. Nord de la France **1884**, 107).

Eine Controlbeobachtungsröhre für Polarisations-Instrumente wird von F. SCHMIDT u. HÄNSCH (Zeitschr. f. Instrumentenkunde **4**, 169) beschrieben.

Verticaler Polarisationsapparat ohne Keilcompensation und mit veränderlicher Dicke der polarisirenden Flüssigkeitsschicht. Von F. SCHMIDT u. HÄNSCH in Berlin. (Ztschr. f. Instrumentenkunde **5**, 61.)

Bestimmung des Zuckers in der Rübe. Nach TOLLENS und HERRMANN erhält man mit dem Extractionsverfahren von RASCH-DEGENER\*) um 0·35—0·37 Proc. geringere Resultate. Modificirt man dagegen das erstgenannte Verfahren nach STOCKBRIDGE (Zusatz von Bleiessig im Extractionskolben selbst), so erhält man völlig übereinstimmende Zahlen. Man soll nicht mehr als 2—4, höchstens 6 ccm Bleiessig zu 100 ccm alkoholischer Zuckerlösung setzen, ein Mehrzusatz von Bleiessig kann die Polarisation sehr erheblich (bis um 0·4 Proc.) vermindern. (Ztschr. Zuckerind. **35**, 476.)

Zur Klärung sehr trüber Zuckerlösungen setzt man nach DEGENER zu der vom Bleiessigniederschlage abfiltrirten Lösung  $\frac{1}{2}$ —1 g frisch gefälltes Calciumsulfat und schüttelt heftig, wobei wahrscheinlich eine Umsetzung des Gypses mit den die Trübung verursachenden Bleisalzen stattfindet. (Ztschr. Zuckerind. **35**, 492.)

Ueber die Bestimmung des Invertzuckers. Nach BODENBENDER (D. Zuckerind. **1884**, 1253) enthalten viele Rüben eine Substanz, welche gleich dem Invertzucker FEHLING'sche Lösung reducirt und dieses Reductionsvermögen auch nach dem Kochen mit Alkalien oder alkalischen Erden

\*) Techn.-chem. Jahrb. **5**, S. 267.

nicht einbüsst. Dieser sogen. „BODENBENDER'sche Körper“ \*) findet sich in grösserer oder geringerer Menge in den Rohzuckern, in Raffinaden und hervorragend in den Melassen. So enthielten beispielsweise sämtliche von BODENBENDER in 1884 untersuchten aus der Vorcampagne stammenden Melassen den fraglichen Körper. Um nun den in Zucker, Melassen etc. vorhandenen Invertzucker zu ermitteln, behandelt man dieselben einmal direct mit FEHLING'scher Lösung, während man das zweite Mal zuvor erst mit Natron- oder Kalilauge circa  $\frac{1}{4}$  Stunde kocht. Die Differenz bei der Bestimmung ergibt den Invertzucker.

Aus dieser Beobachtung BODENBENDER's erklärt es sich, warum in der verflossenen Campagne (1884/85) ebenso wie in der vorletzten sehr häufig Invertzucker in Rohzucker gefunden wurde, die mit Rücksicht auf die Fabrikationsmethode — starkes Kochen mit Kalk — gar keinen enthalten konnten und ihn thatsächlich auch nicht enthielten, wol aber die fragliche Substanz. Bei Bestimmung letzterer sowie des Invertzuckers ist es absolut nötig, nur ganz frisch bereitete, im Augenblicke des Gebrauchs aus der Lösung des weinsauren Natrons in Natronlauge einerseits und des Kupfersulfats andererseits dargestellte FEHLING'sche Lösung zu verwenden.

Die genaue Invertzuckerbestimmung hat für die Rübenzucker-Industrie in neuester Zeit namentlich Wichtigkeit dadurch erlangt, dass der Export nach England diese Bestimmung beansprucht. Auch nach der BODENBENDER'schen Methode ist die Invertzuckerbestimmung immerhin noch mit Mängeln behaftet. PAULY in Mühlberg fand, dass gleiche Mengen FEHLING'scher Lösung mit wechselnden Mengen Rohzucker in ziemlich weiten Grenzen fast genau gleiche Mengen von Kupferoxydul liefern; dass dagegen gleiche Mengen Rohzucker mit wechselnden Mengen FEHLING'scher Lösung (von gleicher Verdünnung) verschiedene Mengen von Kupferoxydul ergeben. PAULY hat nun versucht, hierauf eine Methode der Invertzuckerbestimmung zu gründen, welche die aus der Einwirkung des Rohzuckers entspringende Fehlerquelle eliminirt. 10 g reine Raffinade und 10 g des zu untersuchenden Rohzuckers wurden unter gleichen Bedingungen mit gleichen Mengen FEHLING'scher Lösung ausgefällt und aus der Differenz der erhaltenen Kupferoxydulmengen die Menge des Invertzuckers berechnet. Vielleicht giebt uns das Princip dieser Methode im Verein mit der BODENBENDER'schen oben beschriebenen die bis dahin noch fehlende genaue Bestimmung des Invertzuckers. Der Verein für Rübenzucker-Industrie hat beschlossen:

„Der Ausschuss möge eine Commission, bestehend aus Handelschemikern, Fabrikanten und Händlern, ernennen, welche die Frage der Bestimmung des Invertzuckers, wie die der Bedeutung dieser Zuckerart für den Handel resp. für die Zwecke der Raffination eingehend erörtert und namentlich die neuesten Vorschläge der englischen Chemiker, betreffend die quantitative Bestimmung des Invertzuckers ihrer Beratung unterzieht.“

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 264.

Diese Beschlüsse der englischen Chemikerversammlung vom 22. Dec. 1884 wurden auf der Dresdener Generalversammlung von **BODENBENDER** und **HERZFELD** einer scharfen Kritik unterzogen.

**DEGENER** hat gefunden, dass das bekannte **SOLDAINI'sche** Reagens (Kalium-Kupfercarbonat) ein vollkommen sicheres Mittel ist, um den Invertzucker rasch qualitativ nachzuweisen, vorausgesetzt, dass man das Reagens nicht zu verdünnt anwende.

**BODENBENDER** tritt der Auffassung jener (besonders englischer) Chemiker entgegen, als ob die neben dem Invertzucker auftretenden Substanzen, welche mit ihm die Eigenschaft, Kupferoxyd zu reduciren, gemein haben, auch im Uebrigen als dem Invertzucker gleichwertig betrachtet werden dürften. Der früher beliebte Coefficient 20, mit dem die Invertzuckerzahl multiplicirt wurde, sei ebenso willkürlich, wie der jetzige kleinere Coefficient 5.

Auf eine Fehlerquelle des **SCHIEBLER'schen** Apparates zur Bestimmung der Kohlensäure im Saturationsgas macht **C. M. H. ZIMMERMANN** aufmerksam und teilt eine von ihm herrührende Modification des Apparates mit, wobei die an der Messpipette befindliche Marke dicht unter dem Hahne angebracht ist, wodurch der „schädliche Raum“ des **SCHIEBLER'schen** Apparates vermieden wird. (D. Zuckerind. 1884, 1407.)

### 13. Allgemeines über Chemie der Rüben und des Rübenzuckers.

Ueber Raffinose (Pluszucker).\*) Diese merkwürdige, jedenfalls nicht erst im Laufe der Fabrikation entstandene, sondern aus der Rübe selbst herstammende Substanz charakterisirt sich dadurch, dass sie einmal abnorm hohe Polarisationen und zweitens die Bildung säulenförmiger Krystalle bei gewissen Melasseentzuckerungsverfahren hervorruft. **TOLLENS** (Ber. 18, 26), v. **LIPPMANN** (D. Zuckerind. 1885, 302 u. 381). **SCHIEBLER** (N. Z. Zuckerind. 14, 258) und **PELLET** und **BIARD** (Sucr. indig. 25, 505) haben hauptsächlich über diese Zuckerart Untersuchungen angestellt.

Nach **SCHIEBLER** gewinnt man die Raffinose nach folgender Methode, welche sich darauf gründet, dass bei der Bildung von Monostrontium-saccharat diese hochpolarisirende Substanz nicht mit in das Saccharat übergeht, sondern in der Lauge zurückbleibt, und dass ferner der Pluszucker in starkem Alkohol weit weniger löslich ist als Rohrzucker. Man erzeugt in der Melassenlösung in der Kälte Monostrontiansaccharat und fällt aus der abfiltrirten Mutterlauge durch Kochen mit Strontianhydrat Bisaccharat, wodurch der Rest des Zuckers und die Raffinose ausgeschieden wird. Man saturirt nun mit Kohlensäure und wiederholt die ganze Operation noch 2—3 Mal. Die schliesslich nur noch sehr wenig Zucker, aber alle Raffinose enthaltende Mutterlauge wird zum Syrup eingedickt. In den auf dem Wasserbade erwärmten Syrup tröpfelt man so lange absoluten Alkohol ein, bis die entstehende Trübung eben nicht mehr verschwindet. Nach etwa 12 Stunden

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 264.

Biedermann, Jahrb. VII.

scheidet sich die Raffinose als schwere, syrupöse Schicht aus, welche man vom überstehenden Alkohol trennt und noch einige Male der Alkoholfällung unterwirft. Zuletzt löst man in sehr wenig Wasser, fällt mit Alkohol und krystallisirt die nach einigen Tagen erhaltenen feinen, zu kleinen Warzen vereinigte Nadeln aus Alkohol um.

Nach TOLLENS (l. c.) hat die Raffinose die Formel  $C^{12}H^{22}O^{11} + 3H^2O$ , was durch Darstellung einer Mononatriumverbindung bestätigt wurde. Sie ist sowol an sich, als auch nach der Inversion mit Leichtigkeit durch Hefe vergärbar und vergärt anscheinend vollständig. Bei der Inversion sinkt das Drehungsvermögen von  $+104^\circ$  auf  $+49^\circ$  in der Wärme und  $+54^\circ$  (in der Kälte, nach 14 Tagen).

Um die Bildung säulenförmiger Krystalle zu beobachten, stellte TOLLENS (l. c. u. D. Zuckerind. 1885, 811) Lösungen von einerseits 3 bis  $3\frac{1}{2}$  Tln. reiner Raffinade, andererseits 3 bis  $3\frac{1}{2}$  Tln. Pluszucker in 1 Tl. Wasser her, setzte auf 100 g Zuckerlösung 1, 3, 5 etc. bis 25 g Raffinoselösung zu und liess erst bei  $30^\circ$ , dann bei gewöhnlicher Temperatur langsam krystallisiren. Bei Zusatz von 1 bis 2 Proc. entstehen noch regelmässige Candis-krystalle. Aber schon bei einem Zusatze von 3 Proc. Raffinoselösung waren die Krystalle verlängert, bei einem Zusatz von 5 Proc. schieden sich deutlich prismatische Nadeln ab; noch ausgesprochener waren diese bei 7, 9, 11 Proc., doch schieden sich bei wachsendem Zusatz von Raffinose immer weniger Krystalle ab und die mit 25 Proc. Raffinoselösung versetzten Lösungen schieden in 6 Wochen fast gar nichts ab, ein Beweis, dass die Raffinose, wenn sie in grösserer Menge vorhanden ist, die Krystallisation des Rohrzuckers ausserordentlich erschwert und verlangsamt und wegen ihrer ausserordentlichen Löslichkeit als ein schlimmer Melassebildner zu betrachten ist. Die directe Polarisation der Melassen und vielleicht auch der Rübensäfte wird durch das Auftreten des Pluszuckers um eine grosse Fehlerquelle bereichert.

Eine Trennung der Raffinose vom Rohrzucker haben PELLET und BLARD gefunden. (Chem. Ztg. 9, 854 aus Journ. fabr. sucre 26, 22). Sie gründet sich darauf, dass 1. Raffinose durch Bleiessig und Alkohol von  $85^\circ$  grösstenteils aus Bleiverbindung gefällt wird, während der Zucker hierbei gelöst bleibt und dass 2. diese Bleiverbindung (die schon LOISEAU beobachtete) in Wasser, besonders in heissem, sehr löslich ist. In Gemengen, die viel Raffinose enthalten, verfährt man wie folgt: Man wiegt 10 g Melasse ab, setzt 1 cbcm in der Kälte gesättigten Bleiessig (spec. Gew. über 1.50) zu und bringt das Ganze, unter Nachwaschen mit noch 4 cbcm Bleiessig in ein 100 cbcm-Kölbchen; man bewirkt vollständige Mischung und setzt dann langsam bis zur Marke 100 Alkohol von  $90-92^\circ$  und bis zur Marke 110 ebensolchen, jedoch mit basischem Bleiacetat gesättigten Alkohol zu, hierauf schüttelt man kräftig um, filtrirt und polarisirt. Versuche mit künstlichen Mischungen von Zucker und Raffinose haben ergeben, dass auf diese Weise 80 Proc. der letzteren gefällt werden, wodurch der grösste Teil der Fehler-

quelle also beseitigt wird. Durch Anwendung von mehr und stärkerem Alkohol wird die Fällung vollständiger, worüber die Versuche noch im Gange sind.

Für Gemenge, die nur wenig Raffinose enthalten, schlagen **PELLET** und **BIARD** folgende Combination ihrer und der **SCHIEBLER'schen** Methode vor, nachdem sich das blosses Auswaschen der Bleiverbindung mit Wasser als unzureichend erwiesen hat: 1. Fälln von Zucker und Raffinose in der Siedehitze mit Strontian und Abnutschen des Niederschlages; 2. Zersetzung desselben mit Kohlensäure, Eindicken zum Syrup, Ausfällen der Raffinose mit Alkohol und Bleiessig; 3. Zerlegen des Bleisalzes durch Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff, Verkochung und Nachweis der Raffinose durch Krystallisation. Saccharin würde hierbei nicht vom Zucker getrennt werden.

Zersetzbarkeit von Kalksaccharat. Man hatte bisher gewisse Zuckerverluste bei den Elutionsverfahren mit der Zersetzbarkeit des Saccharates durch butter-, oxal-, schwefel- und citronensaure Alkalien erklären wollen. Nach den Versuchen von **HUCK** (*Ztschr. Zuckerind.* **35**, 491), welcher genannte Alkalien in 40 proc. Alkohol 3—6 Tage auf Kalksaccharat einwirken liess, tritt indessen diese Zersetzung in nur ganz minimaler Weise auf, so dass sie eine Erklärung für die Elutionsverluste durchaus nicht bieten kann.

Umkehrung der Circularpolarisation. Nach **DEGENER** (*Ztschr. Zuckerind.* **35**, 490) wird durch Zusatz von Alkalicarbonaten die Rotationsrichtung mancher optisch activer Körper, z. B. des Asparagins und des asparaginsauren Natrons, umgekehrt. (*Ztschr. Zuckerind.* **35**, 490.)

Ueber einige Reactionen des Saccharins.\*) Von **P. HERRMANN** und **B. TOLLENS** (*Ber.* **18**, 1333.) Aus der Thatsache, dass Saccharin bei Behandlung mit Salzsäure keine (oder nur sehr geringe Spuren) Lävulin-säure liefert, folgern die Verfasser, dass das Saccharin nicht zu den eigentlichen Kohlehydraten gehört. Da es beim Schmelzen mit Kali bei 205 bis 220° Milchsäure liefert, so ist anzunehmen, dass das Saccharin ein intermediäres Product zwischen Dextrose und Milchsäure ist.

Ueber Isosaccharin. **H. KILIANI** (*Ber.* **18**, 631) theilt folgende Darstellungsmethode mit: Eine kalte Lösung von 1 kg käuflichem Milchzucker wird in 9 l Wasser gelöst und mit 450 g Kalkhydrat versetzt. Die Mischung wird unter häufigem Umschütteln in einer verschlossenen Flasche 6 Wochen stehen gelassen. Hierauf wird filtrirt, in das Filtrat Kohlensäure eingeleitet, zum Kochen erhitzt und wieder filtrirt. Man engt das Filtrat auf 2 l ein, wobei schon ein Teil des sehr schwer löslichen isosaccharinsauren Kalks als pulveriger Niederschlag sich abscheidet. Der andere Teil krystallisirt beim längeren Stehen der Lösung aus. Die Ausbeute an dem Kalksalz beträgt 17 Proc. des angewandten Milchzuckers. Nunmehr wird der isosaccharinsaure Kalk mit Oxalsäure zersetzt und die filtrirte Lösung

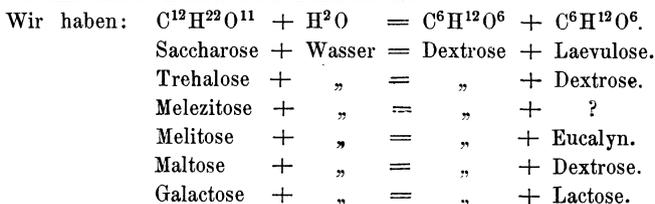
\*) *Techn.-chem. Jahrb.* **6**, S. 264.

bis zur dünnen Syrupconsistenz eingedampft. Das Isosaccharin scheidet sich beim Erkalten aus und wird durch wiederholtes Auswaschen mit geringen Mengen absoluten Alkohols gereinigt.

Ueber das Vorkommen von Leucin und Tyrosin in der Rübenmelasse. Von LIPPMANN (D. Zuckerind. 1884, 1435).

Ein Vorschlag zur Nomenclatur der Zuckerarten wurde von SCHEIBLER (Ber. 18, 646) gemacht. Bekanntlich lassen sich die Zuckerarten in zwei grosse Gruppen zerlegen: in solche, welche, abgesehen von einem Gehalte an Krystallwasser, nach der Formel  $C^6H^{12}O^6$ , und in solche, welche nach der Formel  $C^{12}H^{22}O^{11}$  zusammengesetzt sind. Zu der erstgenannten Gruppe gehören: Dextrose, Laevulose, Arabinose, Cerasinose, Lactose (resp. Galactose), Sorbin, Eucalyn, Inosit, Dambrose, Mannitose, Zu der Gruppe  $C^{12}H^{22}O^{11}$  zählen: Saccharose, Trehalose (Mycose), Melezitose, Melitose (Rafinose?), Maltose, Galactose (resp. Lactose, Milchzucker). Bezüglich des Milchzuckers herrscht einige Verwirrung, indem derselbe von einigen Autoren Galactose, von anderen Lactose genannt wird, dementsprechend man dann das Inversionsproduct aus demselben einmal mit Lactose, das andermal mit Galactose bezeichnet.

Bekanntlich zerfallen nun die Zucker der letztgenannten Gruppe bei der Einwirkung verdünnter Säuren (Inversion) unter Aufnahme der Elemente des Wassers in zwei gleiche Gewichtsmengen Zucker der Gruppe I, so zwar, dass der eine dieser Zucker stets Dextrose ist.



Der Vorschlag SCHEIBLER's geht nun dahin, für die Namen der invertirebaren Zuckerarten mit  $C^{12}$  die Endung „biose“, welche aus dem Zahlwort „bis“ und der Endung „ose“ zusammengesetzt ist, zu benutzen, um damit der Thatsache Ausdruck zu geben, dass diese Zucker in zwei Zucker der Gruppe I zerlegbar sind. Wir würden dann zu sagen haben:

|                        |                         |
|------------------------|-------------------------|
| Saccharabiose          | für Saccharose.         |
| Trehabiose (Mycobiose) | für Trehalose (Mycose). |
| Melezibiose            | „ Melezitose.           |
| Maltobiose             | „ Maltose.              |
| Lactobiose             | „ Galactose (Lactose).  |

Die vorhin erwähnte Verwirrung in der Bezeichnung des Milchzuckers würde hierdurch beseitigt sein, indem man mit Lactobiose den Zucker  $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$ , und mit Lactose den Zucker  $C^6H^{12}O^6$  bezeichnet.

Man würde dann aber in Consequenz dieses Vorschlages sagen müssen: Sorbinose statt Sorbin, Eucalose statt Eucalin u. s. w.

## Anhang: I. Rohrzucker aus anderen Pflanzen.

A. **Aus Zuckerrohr.** Nach C. BLANDIN in Guadeloupe (Engl. P. 1497 vom 21. März 1883) werden die Eiweissstoffe des Zuckerrohres erst durch Dampf, heisses Wasser oder heisse Luft coagulirt, und dann kommt das Zuckerrohr in die Presse. Der Apparat ist ein Behälter, durch welchen das Zuckerrohr auf Ketten ohne Ende transportirt wird, und welcher mit Injektoren zur Einführung von Dampf ausgerüstet ist.

Verfahren und Apparat zur Behandlung von Bagasse zwecks Extraction von Zucker. (Engl. P. 17092 vom 31. December 1884. G. KOTTMANN, Neu-Süd-Wales.) Vorrichtung zum Trocknen von Bagasse. (Engl. P. 16914 vom 24. December 1884. R. H. Yale.)

ERNEST GENNERT bespricht (D. Zuckerind. 1885, 492) die Möglichkeit einer völligen Verdrängung des Colonialzuckers vom Weltmarkte.

B. **Sorghum-Zucker.** Die Zuckergewinnung aus Sorghum ist in Russland auf 4 Jahre steuerfrei erklärt und zwar auch für die Rübenzuckerfabrikanten, die sich damit beschäftigen wollen. (Chem. Ztg. 8, 1821.)

Die Aussichten des Sorghum-Zuckers in den Vereinigten Staaten werden sehr verschiedenartig beurteilt. Nach der (Chem. Ztg. 8, 1856) wären die auf Staatskosten gemachten langjährigen Versuche zur Zuckergewinnung aus Sorghum als erfolglos wieder aufgegeben worden, da die Erzielung krystallisirter Waare theils gar nicht, theils nur mit unverhältnismässigen Kosten gelang. Der Leiter der Versuche, Prof. WILEY\*), habe die Ansicht ausgesprochen, dass eine Ausbreitung dieser Industrie nicht zu erwarten sei.\*\*\*) Wesentlich anders lautet ein Bericht in der D. Zuckerind. (1885, 715). Demnach hätten die soeben von Prof. WILEY im Westen der Union angestellten Erhebungen ergeben, dass die Gewinnung des Sorghumzuckers in stetem Wachsen begriffen ist und dass sich die Menge des im letzten Jahre dort fabricirten Sorghumzuckers verdoppelt hat. Dennoch bestehe nur geringe Anregung zur Fortsetzung der Versuche, da der für Sorghumzucker gebotene Preis so niedrig ist, dass nur wenig Nutzen bleibt. Die diesjährige Produc-

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 266.

\*\*) Herr P. RADENHAUSEN schreibt über die Sorghum-Zucker-Industrie in den Ver. Staaten: Denjenigen, die seit einigen Jahren mit Mühe und Ausdauer aus der Sorghum-Pflanze billigen und guten Zucker zu gewinnen suchten, hat der neue Ackerbau-Commissär J. COLMAN plötzlich alle Hoffnung genommen. Er hat früher selbst an die Zukunft dieser Industrie geglaubt und wiederholt in seiner „Rural World“ den Zuckerpflanzern in Louisiana, welche die Aufrechterhaltung der hohen Zuckerzölle fordern, mit der Zeit gedroht, wo das Zuckerrohr seine Rolle ausgespielt haben und alle Welt nur Sorghum-Zucker – zu zwei Cents das Pfund – gebrauchen werde. Diese Zeit dürfte wahrscheinlich kaum je kommen. Dies zeigen ihm die sehr geringen Resultate der Untersuchung, die er in seinem Laboratorium behufs Ermittlung des Zuckergehaltes der Sorghum-Pflanze anstellen liess.

Diese schlechte Situation der Sorghum-Zucker-Industrie ist verschiedenen Ursachen zuzuschreiben. Vor allem bietet die Cultur der Pflanze selbst bedeutende Schwierigkeiten. Dann enthält sie lange nicht einen solchen Procentsatz von Zucker als ursprünglich vermutet wurde, wol aber andere unverwendbare Bestandteile. Der Saft der Sorghum-Pflanze enthält noch nicht 10 Proc. Zucker.

tion an Sorghumzucker wird sich auf ungefähr  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Mill. Pfund belaufen. Es existiren grosse Fabriken in New-Jersey, Illinois, Tennessee und Kansas. Man kann rechnen, dass die durchschnittliche Menge gewinnbaren Zuckers 1960 Pfd. pro Acre beträgt, während der wirkliche Zuckergehalt bei einer Saftannahme von 90 Proc. sich auf 2853 Pfd. pro Acre stellt. Neben diesem guten Rendement sei auch der Wert der Bagasse des Sorghums ein hoher. Sie enthält nicht nur eine grosse Menge Zucker, sondern auch andere wertvolle Nahrungsbestandteile. Die Bagasse soll den doppelten Wert gewöhnlicher eingemieteter Futtermittel haben. Dieselbe giebt eine wertvolle Papierpülpe.\*) Eine Tonne Rohr würde mindestens 90 Pfund solcher Pülpe ergeben, so dass bei einem durchschnittlichen Ertrage von 10 Tons pro Acre eine Quantität Papierpülpe im Werte von 40,50 Doll. gewonnen werden dürfte.

## II. Invertzucker und Milchzucker.

**A. Invertzucker.** Die spezifische Rotation des Invertzuckers wurde von BURKHARD (N. Ztschr. Zuckerind. **14**, 176) und von GUBBE (Ztschr. f. Zuckerind. **34**, 1345) untersucht. Praktisch wichtig ist die von letzterem gemachte Beobachtung, dass bei Anwendung von Salzsäure oder Schwefelsäure zur Inversion das Drehungsvermögen des Invertzuckers erhöht wird, während Oxalsäure es unverändert lässt.

Invertzucker in der Honigkuchenbäckerei; HERZFELD (D. Zuckerind. **1885**, 1120). Honig besteht nach den neuesten Untersuchungen von SIEBEN der Hauptmenge nach aus Invertzucker und enthält daneben, abgesehen vom Wassergehalt, welcher 15—20 Proc. beträgt, nur wenig andere organische Bestandteile, etwa 1—2 Proc. Asche und häufig etwas Rohrzucker. Der Rübenzucker kann in der Honigkuchenbäckerei nur eine beschränkte Anwendung finden. Denn es gelingt nie, die grösseren eigentlichen Honigkuchen auf diese Weise herzustellen; ein leidliches Product erhält man mittelst Rübenzucker, wenn man den Teig mit etwas Essig ansetzt. Da der Essig hier offenbar dadurch wirkt, dass er den Zucker in Invertzucker verwandelt, so ergab sich hieraus die Folgerung, dass man durch diesen den Honig in Bezug auf seine Haupteigenschaft vollständig ersetzen kann.

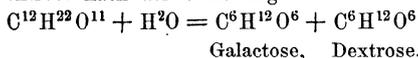
**B. Milchzucker.** Die Gewinnung des Milchzuckers wird von MERZ in Schöpfheim (Schweiz) (D. Zuckerind. **1885**, 40) besprochen. Die Milchzuckerfabrikation und der Handel mit diesem Product war bis vor wenigen Jahren das Monopol nicht nur eines Kantons, sondern einer einzigen Berggemeinde Marbach im Kanton Luzern. In der ersten Zeit begnügte man sich allgemein damit, die Molke bei freiem Feuer einzudampfen und den Zucker krystallisiren zu lassen. Der körnige „Zuckersand“ wurde alsdann gewaschen, an der Luft oder auf dem Ofen getrocknet und in Täfelchen in den Handel gebracht. Später wurde der „Zuckersand“ durch nochmaliges Auf-

\*) Techn.-chem. Jahrb. **6**, 266.

lösen und Umkrystallisiren gereinigt. Letztere Operation nahm man zuerst in irdenen, mit Holzstäbchen versehenen Becken, dann in alten zum Käsen unbrauchbar gewordenen Kesseln und schliesslich in grossen, mit Kupferblech beschlagenen Behältern vor, welche sich bis auf die heutige Zeit erhalten haben. Aus dem „Zuckersand“ gewinnt man im Durchschnitt 55—60 Proc. krystallisirten Zucker, d. h. aus 100 l Molke nur 1·2—1·5 kg raffinirten Milchzucker. Der letztjährige Milchzuckerpreis stand auf 200 Fr. pro 100 kg, so dass dem Fabrikanten ein Bruttogewinn von 40 Fr. pro 100 kg zufällt und der Gesamtgewinn für die in Marbach fabricirten 1500 kg 60 000 Fr. (netto circa 41 000 Fr. beträgt. Neuerdings wird Milchzucker auch an verschiedenen anderen Orten der Schweiz und in Nord-Amerika hergestellt.

Der Milchzucker findet seine Verwendung in der Technik und in der Medicin; in der Technik ist derselbe durch die Weinsäure und deren Salze verdrängt worden, doch soll er jetzt noch in einigen Perlenfabriken Böhmens reiche Verwendung finden. Eine wichtige Rolle spielt der Milchzucker in der Medicin; er wird sowol in der Allopathie, als auch in der Homöopathie in bedeutenden Quantitäten hauptsächlich als sogen. Füllungsmaterial verwendet. Bei verschiedenen Krankheiten soll er als kühlendes, leicht abführendes Mittel wirken.

Untersuchungen über Milchzucker und Galactose. Von W. H. KENT und B. TOLLENS. (Ann. Chem. **227**, 22.) Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure entsteht aus Milchzucker neben Galactose auch Dextrose nach der Gleichung:



Die beste Methode zur Darstellung der Schleimsäure aus Milchzucker ist folgende: 100 g grob gepulverter Milchzucker werden mit 1200 ccm Salpetersäure von 1·15 spec. Gew. in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Masse noch ein Volumen von 150—200 ccm einnimmt. Man lässt erkalten, setzt 200 ccm Wasser hinzu, filtrirt nach einigen Tagen die Schleimsäure ab und wäscht sie mit  $\frac{1}{2}$  l Wasser aus. Man erhält ungefähr 40 g fast reine Schleimsäure. Die doppelte Menge Schleimsäure erhält man beim Behandeln von Galactose mit Salpetersäure.

Ueber die Nicht-Identität von Galactose und Arabinose. Von LIPPMANN. (Ber. **17**, 2238.)

Ueber den aus Agar-Agar entstehenden Zucker. Von R. W. BAUER (J. prakt. Chem. **30**, 367). Die neuerdings aus China massenhaft in den Handel kommende und auch in unseren Küchen vielfach schon benutzte Pflanzengallerte Agar-Agar, welche aus Seealgen und Tangen bereitet wird, enthält ein dem Galactin MUNTZ's (C. r. **94**, 453) sehr nahe verwandtes, bis jetzt noch nicht isolirtes Kohlehydrat, welches beim Kochen mit verdünnten Säuren Lactose liefert. Diese Muttersubstanz steht zur Lactose in ähnlicher Beziehung, wie Arabin zur Arabinose, Stärke und Dextrin zur Dextrose.

F. BOECKMANN.

1. Betrieb und Production der Rübenzuckerfabriken im deutschen Zollgebiet für das Campaignjahr 1883/84. **Statistik.**

| Zoll- und Steuer-Direktbezirke                      | Zahl der im Betriebe gewesenen Fabriken | Hier von (Sp. 2) gewonnen den Saft |   | durch Pressen, Ausschleudern, Maceriren | Menge der verarbeiteten Rüben. | Darunter von den Fabriken selbst gewonnen | Diese Mengen (Sp. 6) wurden geerntet auf Hektar | Also auf 1 Hektar Rüben 1000kg | Menge der gewonnenen |                                   |          | Aus 100 kg versteuerter Rüben wurden gewonnen: | Aus 100 kg Füllmasse wurden erzielt: | Zur Darstellung v. 1 kg Rohzucker waren an Rüben erforderlich: |           |                                          |         |
|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------|---|-----------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------|----------------------|-----------------------------------|----------|------------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-----------|------------------------------------------|---------|
|                                                     |                                         | mittelst Diffusion                 | 3 |                                         |                                |                                           |                                                 |                                | Füllmasse*)          | Rohzucker aller Producte u. r. t. | Melasse  |                                                |                                      |                                                                | Füllmasse | Rohzucker (Sp. 12) und Hiervaus (Sp. 12) | Melasse |
| 1                                                   | 2                                       | 3                                  | 4 | 5                                       | 6                              | 7                                         | 8                                               | 9                              | 10                   | 11                                | 12       | 13                                             | 14                                   | 15                                                             | 16        | 17                                       |         |
| Prov. Ostpreussen . . . . .                         | 3                                       | 3                                  | — | —                                       | 53 099                         | 23 072                                    | 755                                             | 294                            | 7 053                | 5 635                             | 1 110    | 13 74                                          | 10 98                                | 2 16                                                           | 79 89     | 15 73                                    | 9 11    |
| " Westpreussen . . . . .                            | 13                                      | 13                                 | — | —                                       | 372 026                        | 37 844                                    | 1 307                                           | 290                            | 7 398                | 5 438                             | 1 320    | 12 34                                          | 10 98                                | 2 22                                                           | 73 51     | 17 36                                    | 11 02   |
| " Brandenburg . . . . .                             | 13                                      | 13                                 | — | —                                       | 220 259                        | 64 134                                    | 18 031                                          | 336                            | 126 643              | 99 970                            | 22 728   | 14 06                                          | 11 10                                | 2 53                                                           | 82 94     | 18 00                                    | 9 01    |
| " Pommern . . . . .                                 | 5                                       | 5                                  | — | —                                       | 101 165                        | 13 608                                    | 560                                             | 243                            | 15 286               | 10 388                            | 2 226    | 15 11                                          | 10 27                                | 2 20                                                           | 67 96     | 14 56                                    | 9 80    |
| " Posen . . . . .                                   | 13                                      | 13                                 | — | —                                       | 436 720                        | 29 252                                    | 1 438                                           | 203                            | 58 991               | 45 608                            | 10 537   | 13 51                                          | 10 44                                | 2 42                                                           | 77 31     | 17 90                                    | 9 58    |
| " Schlesien . . . . .                               | 56                                      | 54                                 | — | —                                       | 1 284 525                      | 159 254                                   | 6 915                                           | 280                            | 167 273              | 127 752                           | 29 911   | 13 02                                          | 9 94                                 | 2 33                                                           | 76 37     | 17 88                                    | 10 05   |
| " Sachsen . . . . .                                 | 133                                     | 132                                | — | —                                       | 3 180 407                      | 1 973 744                                 | 66 478                                          | 297                            | 443 512              | 342 732                           | 74 770   | 13 95                                          | 10 78                                | 2 35                                                           | 77 27     | 16 86                                    | 9 28    |
| Dazu Schwarzburg, Un-<br>terherrschaften . . . . .  | 2                                       | 2                                  | — | —                                       | 51 344                         | 23 072                                    | 755                                             | 294                            | 7 053                | 5 635                             | 1 110    | 13 74                                          | 10 98                                | 2 16                                                           | 79 89     | 15 73                                    | 9 11    |
| Prov. Schleswig-Holstein                            | 3                                       | 3                                  | — | —                                       | 59 950                         | 37 844                                    | 1 307                                           | 290                            | 7 398                | 5 438                             | 1 320    | 12 34                                          | 10 98                                | 2 22                                                           | 73 51     | 17 36                                    | 11 02   |
| " Hannover . . . . .                                | 34                                      | 34                                 | — | —                                       | 900 560                        | 606 199                                   | 18 031                                          | 336                            | 126 643              | 99 970                            | 22 728   | 14 06                                          | 11 10                                | 2 53                                                           | 82 94     | 18 00                                    | 9 01    |
| " Westfalen . . . . .                               | 3                                       | 3                                  | — | —                                       | 81 701                         | 63 960                                    | 1 991                                           | 321                            | 10 304               | 8 516                             | 1 648    | 12 91                                          | 10 42                                | 2 02                                                           | 82 65     | 15 99                                    | 9 59    |
| " Hessen-Nassau . . . . .                           | 2                                       | 2                                  | — | —                                       | 66 299                         | 41 343                                    | 1 338                                           | 304                            | 8 330                | 6 235                             | 2 089    | 12 57                                          | 10 42                                | 3 08                                                           | 75 09     | 24 48                                    | 10 60   |
| " Rheinland . . . . .                               | 10                                      | 9                                  | — | —                                       | 354 881                        | 13 716                                    | 502                                             | 313                            | 47 926               | 37 162                            | 6 340    | 13 50                                          | 10 44                                | 3 42                                                           | 77 54     | 13 55                                    | 9 55    |
| Zus. pr. Directbezirke                              | 292                                     | 286                                | — | —                                       | 7 102 906                      | 3 056 570                                 | 103 758                                         | 297                            | 97 926 888           | 76 601 4                          | 16 839 1 | 18 48                                          | 10 45                                | 2 35                                                           | 77 16     | 17 19                                    | 9 48    |
| Bayern . . . . .                                    | 2                                       | 2                                  | — | —                                       | 41 335                         | 10 250                                    | 440                                             | 233                            | 5 744                | 3 840                             | 1 412    | 13 90                                          | 9 20                                 | 3 42                                                           | 66 85     | 24 58                                    | 10 76   |
| Sachsen . . . . .                                   | 2                                       | 2                                  | — | —                                       | 87 224                         | 26 704                                    | 1 065                                           | 251                            | 4 421                | 3 501                             | 1 951    | 11 88                                          | 9 41                                 | 2 55                                                           | 79 19     | 21 51                                    | 10 63   |
| " Württemberg . . . . .                             | 5                                       | 5                                  | — | —                                       | 109 385                        | 24 743                                    | 913                                             | 271                            | 14 500               | 10 791                            | 3 645    | 13 26                                          | 9 87                                 | 3 33                                                           | 74 42     | 25 14                                    | 10 13   |
| " Baden und Hessen . . . . .                        | 2                                       | 2                                  | — | —                                       | 57 186                         | 22 199                                    | 7 418                                           | 302                            | 7 418                | 5 756                             | 1 619    | 12 96                                          | 10 07                                | 2 38                                                           | 77 65     | 21 84                                    | 9 94    |
| " Mecklenburg . . . . .                             | 4                                       | 4                                  | — | —                                       | 118 809                        | 70 587                                    | 2 330                                           | 303                            | 15 182               | 12 309                            | 2 404    | 12 78                                          | 10 36                                | 2 02                                                           | 81 07     | 15 83                                    | 9 65    |
| " Thüringen mit Alstedt<br>und Oldisleben . . . . . | 6                                       | 6                                  | — | —                                       | 153 278                        | 80 507                                    | 3 143                                           | 256                            | 23 008               | 17 087                            | 2 893    | 15 01                                          | 11 15                                | 1 89                                                           | 74 27     | 12 57                                    | 8 97    |
| " Braunschweig . . . . .                            | 30                                      | 29                                 | — | —                                       | 705 256                        | 555 392                                   | 16 346                                          | 346                            | 94 678               | 74 849                            | 13 751   | 13 42                                          | 10 61                                | 1 39                                                           | 79 00     | 14 52                                    | 9 42    |
| " Anhalt . . . . .                                  | 30                                      | 30                                 | — | —                                       | 519 006                        | 320 931                                   | 11 802                                          | 272                            | 70 289               | 54 627                            | 12 592   | 13 60                                          | 10 32                                | 2 43                                                           | 77 06     | 17 84                                    | 9 50    |
| " Luxemburg . . . . .                               | 2                                       | 2                                  | — | —                                       | 13 780                         | 7 381                                     | 285                                             | 239                            | 1 636                | 1 335                             | 330      | 12 02                                          | 9 69                                 | 2 33                                                           | 80 62     | 19 36                                    | 10 32   |

\*) Einschliesslich der bei der Entrückung der Melasse gewonnenen Füllmasse und Zuckermengen, soweit die Melasseentrückung nicht in Raffinerien vorgenommen ist, welche keine Rüben verarbeiten.  
 †) Der in den Zahlen der Spalte 10 mitenthaltene, aus der Füllmasse (Sp. 9) direct gewonnene Saftmehls ist nach dem Verhältnis von 100 zu 125 auf Rohzucker aller Producte reducirt.

## 2. Einnahme von Zucker im deutschen Zollgebiete in dem Campagnejahr 1883/84.

| Menge der<br>versteuer-<br>ten Rüben | Brutto-<br>ertrag<br>der<br>Rüben-<br>steuer | Bruttoertrag der Eingangszölle    |                                    |              |          | Gesamt-<br>Brutto-<br>ertrag der<br>Steuer<br>und des<br>Zolls<br>(Sp. 2 u. 6) | Rückver-<br>gütungen<br>für aus-<br>geführten<br>Zucker *) | Nettoertrag der<br>Steuer und des<br>Zolls |                 |
|--------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--------------|----------|--------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------|
|                                      |                                              | a. von raffi-<br>nirtem<br>Zucker | b. von Roh-<br>zucker und<br>Farin | c. von Syrup | zusammen |                                                                                |                                                            | überhaupt<br>(Sp. 7<br>minus 8)            | auf den<br>Kopf |
| 1000 kg                              | 1000 M                                       | 1000 M                            | 1000 M                             | 1000 M       | 1000 M   | 1000 M                                                                         | 1000 M                                                     | 1000 M                                     | M               |
| 1                                    | 2                                            | 3                                 | 4                                  | 5            | 6        | 7                                                                              | 8                                                          | 9                                          | 10              |
| 8 918 130                            | 142 690·1                                    | 467·1                             | 450·1                              | 483·3        | 1400·5   | 144 090·6                                                                      | 96 302·3                                                   | 47 788·3                                   | 1·05            |

## 3. Zuckerverbrauch im deutschen Zollgebiete für das Campagnejahr 1883/84.

|                         | Produc-<br>tion von<br>Roh-<br>zucker **) | Einfuhr<br>von<br>Zucker,<br>auf Roh-<br>zucker re-<br>ducirt<br>** u. †) | Zu-<br>sam-<br>men<br>Spalte<br>1 und 2 | Ausfuhr<br>von<br>Zucker<br>auf Roh-<br>zucker re-<br>ducirt<br>** u. †) | Verbrauch von<br>Zucker auf Roh-<br>zucker reducirt |                 |
|-------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------|
|                         |                                           |                                                                           |                                         |                                                                          | überhaupt<br>(Sp. 3<br>minus 4)                     | auf den<br>Kopf |
|                         |                                           |                                                                           |                                         |                                                                          | T o n n e n                                         |                 |
|                         | 1                                         | 2                                                                         | 3                                       | 4                                                                        | 5                                                   | kg<br>6         |
| 1883/84 . . . . .       | 940 109                                   | 5 376                                                                     | 945 485                                 | 595 814                                                                  | 349 671                                             | 7·6             |
| 13jähriger Durchschnitt | 445 018                                   | 16 452                                                                    | 461 470                                 | 170 552                                                                  | 290 918                                             | 6·8             |

## XXIV. Stärke und Stärkezucker.

## A. Stärke.

## I. Rohmaterial.

Zur Veränderung der Kartoffeln beim Lagern in Mieten und Kellern teilt SAARE mit, dass die Verluste bei 10 monatlicher Lagerung etwa 3—5 Proc. der Trockensubstanz betragen, dass in qualitativer Beziehung der

\*) Während in den Spalten 2 bis 7 die Sollerträge, d. h. die den versteuerten Rüben- bezw. den verzollten Zuckermengen entsprechenden Beträge ohne Rücksicht darauf, ob sie baar bezahlt oder creditirt wurden, eingesetzt sind, enthält Spalte 8 die Istbeträge, also die im betreffenden Zeitraum wirklich bezahlten, den ausgeführten Mengen nur ausnahmsweise entsprechenden Ausfuhrvergütungen.

\*\*) Vergl. Anmerkung \*) (Betrieb) Seite 248. Die Production von Melasse ist unberücksichtigt geblieben, da anzunehmen ist, dass dieselbe nur in verhältnismässig geringen Mengen zum Consum als Zuckeräquivalent gelangt; auch die Ausfuhr von Melasse und Syrup ist (in Spalte 4) nicht in Anrechnung gebracht, weil die entsprechenden Mengen mit geringen Ausnahmen inländische Erzeugnisse sind, deren Production bei obiger Berechnung ausser Betracht blieb. Dagegen musste die Einfuhr von Syrup und (verzollter) Rohzuckermelasse (in Spalte 2) berücksichtigt werden, weil diese Producte vorwiegend als Ersatz für Zucker zum unmittelbaren Genusse verwendet werden.

†) Bei Reduction der Zuckerfabrikate auf Rohzucker sind folgende Verhältniszahlen angewandt: 100 kg Rohzucker = 100 kg Rübenzucker = 90 kg Raffinade, Kandis und anderer harter Zucker = 182 kg Syrup.

Stärkegehalt um höchstens  $1\frac{1}{2}$  Proc. schwankte, also Wasserverdunstung und Stärkeverathmung ziemlich gleichmässig verliefen, die Nichtstärke (Zucker und Dextrin) in den verschiedenen Kartoffelsorten verschieden stark vorhanden und verschieden in der Zunahme beim Lagern war, z. B. bei SEED bis zu 2·4 Proc., bei DABER nur 0·8 Proc. Der Gehalt an löslichem Stickstoff scheint sich beim Lagern zu vermehren. An der Stärkeverathmung nehmen grosse und kleine Stärkekörner gleichmässig Theil. (Z. f. Sp. 1885, 249.)

Bei einem Versuch, Kartoffelproben im Zimmer bei 12° R. zu halten, war die relative Zunahme an Stärke in 14 Tagen im höchsten Falle 1 Proc., in 4 Wochen 2·3 Proc. SAARE glaubt daher nicht, dass solche Proben als Controlproben bei Käufen dienen können. (l. c. 454.)

Bestimmung der Stärke s. Spiritus, Rohmaterial.

## 2. Apparate und Methoden der Stärkefabrikation.

Schlammmentleerer für Kartoffel- und Rübenwaschmaschinen von F. W. HERING & Co. in Osterfeld bei Naumburg a. d. Saale. (D. P. 28401.)

Waschmaschine für Rüben und Kartoffeln mit verstellbaren Rührarmen von P. F. D'HENNEZEL in Liez, Aisne, Frankreich. (D. P. 28277.)

Schnell- und Aufthau-Wäsche ohne Mehrverbrauch an Wasser von üblicher Temperatur für Rüben, Kartoffeln etc. J. H. HABRICH in Sudenburg-Magdeburg. (D. P. 20985.)

Ein schwimmender Abflussapparat von JOH. SCHWALB in Neustadt-Magdeburg besteht aus einem mittelst Stopfbüchse durch den Boden eines Absetzbottichs leicht verschiebbar geführten Abflussrohre und einem Schwimmer, welcher die an der Oberfläche befindlichen Flüssigkeitsteile dem ersteren in mehreren Rinnen zuführt, indem er dem sinkenden Niveau der Flüssigkeit selbstthätig folgt. D. P. 29033.

Die Wirkung der Centrifugen erreicht nach SAARE nie den in der Litteratur vermerkten Wassergehalt der Stärke von 35 Proc., im besten Falle 36 Proc., oft aber nur 44 Proc. Die Wirkung der Centrifuge ist, wie auch CURDES bestätigt, nicht abhängig vom System, sondern von der Tourenzahl, der Grösse der Füllung und nach CURDES von dem Durchmesser der Trommel, sowie der Qualität der Stärke, so zwar, dass grobkörnige, schweifige, in der halben Zeit fertig ist, als feinkörnige, schliffige. (Z. f. Sp. 1885, 231, 235.)

Versuche über den Einfluss der verschiedenen Methoden der Stärketrocknung auf die Quantität und Qualität der erzielten Handelswaare teilt SAARE mit. Wesentlich ist Trocknung bei niedriger Temperatur (höchstens 25° R.) bei Zuführung von trockner Luft und Bewegung des Trockengutes. Bei der Hordentrocknung findet keine Bewegung der Stärke, oft höchst mangelhafte Ventilation, meist mangelhafte Vorwärmung der Luft und häufig starke Ueberhitzung statt. Exhaustoren sind practisch, aber oft falsch con-

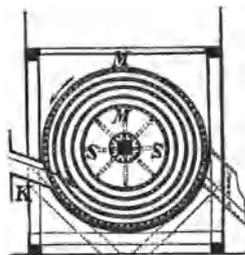
struirt; zu vieles Ventiliren unter Umständen auch schädlich (bei feuchter, kalter Aussenluft); Kosr's Ventilation mit Dampfstrahl billig und wirksam.

Von den mechanischen Apparaten ist das Tuch ohne Ende der schlechteste, da gar keine Luftregulirung vorhanden, die Bewegung der Stärke gering und die Temperaturen meist zu hoch sind. Besser wirkt der Apparat von SCHMIDT (D. P. 10243) weil die Stärke stark bewegt, von warmer Luft begegnet und nicht zu hoch erhitzt wird. Er giebt aber grosse Staubmengen. Der Apparat von FEHRMANN (D. P. 29600) wirkt am besten durch feine Verteilung und fortwährende Bewegung der Stärke durch einen Strom angewärmter Luft. Das Canaltrockenverfahren konnte nicht geprüft werden. Der Apparat von VOGEL & Co. (D. P. 28291) erwies sich vorläufig unbrauchbar.

Bei mikroskopischer Prüfung ergab sich, dass Stärke vom Tuch ohne Ende die meisten, Hordenstärke, je nach der Führung, mittlere Mengen ebenso der SCHMIDT'sche Apparat, der FEHRMANN'sche dagegen die geringsten Mengen verkleisterter Stärkekörner gab.

Wie gross der quantitative Verlust bei Uebertrocknung ist, wies SAARE durch Zahlenbeispiele nach. CURDES teilt dazu noch mit, dass Uebertrocknung auch das Lüstre zerstöre. (Z. f. Sp. 1885, 231.)

Bei dem rotirenden Stärke-Trockenapparaten von C. L. FEHRMANN in Parchim i. M. besteht die Trommel aus mehreren, aus Längsstäben gebildeten durchbrochenen Mantelflächen *M*, um die Stärke während des Trocknens durch das fortwährende Fallen von Mantel zu Mantel gleichzeitig zu zerkleinern. Der Canal *K* zum Einlassen der heissen Trockenluft erstreckt sich ganz über eine Längsseite der Trommel, so dass sich die Luft auf die ganze Trommel verteilt und, bei der Rotation durch die Stäbe des Mantels mit herumgeführt, in innige Berührung mit der fallenden Stärke gelangt. (D. P. 29600.)



Trockenapparat von H. BERTHE, Berlin. (D. P. 28291.)

Um die Stärke milder und frei von strengem Geruch und Geschmack zu erhalten, eine vollständige Körnung herbeizuführen und weniger spröde und grössere „Krystalle“ als seither zu erzielen, empfehlen POLSON und MARSHALL HARLEY in Paisley, die nach dem Entwässern zu Stücken zerschnittenen Stärkekekuchen zunächst mittelst trockner Wärme vorzuwärmen und dann einer durch Dampf oder zerstäubtes Wasser hergestellten feuchten Atmosphäre auszusetzen. (D. P. 27743.)

Nach Versuchen über die Ausbeute einer Stärkefabrik ohne Mahlgang von 5 Wispel-Betrieb gegenüber einer solchen mit Mahlgang, fand SAARE die schon früher festgestellte Wirkung desselben\*) für ver-

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 271.

schiedene Kartoffelsorten bestätigt. Pro 100 kg verarbeiteter Stärke wurden mit Mahlgang 5·6 kg bei Seedkartoffeln; 9·2 kg bei Daber'schen Kartoffeln mehr gewonnen als ohne denselben. (Z. f. Sp. 1884, 762.)

In der **ULMER REISSTÄRKEFABRIK** (**HEINRICH MACK**) (D. P. 30256) geschieht das Weichen des Reises in schwacher Natronlauge auf einem Siebboden unter Bewegung der Flüssigkeit durch Einblasen comprimierter Luft durch zahlreiche Rohre.

### 3. Verwertung der Rückstände.

Die Verluste an Trockensubstanz beim Einmieten von Pülpe betragen nach neueren Versuchen (im Vergleich zu älteren\*) nach **SAARE** nach 3 Monaten 22 Proc., nach 5 Monaten 27 Proc. und nach 7 Monaten 34 Proc. An diesen Verlusten nehmen alle Bestandteile der Pülpe ziemlich gleich stark Teil. (Z. f. Sp. 1885, 240.)

**P. FLIESSBACH** in Curow vermischt die Pülpe der Kartoffelstärkefabrikation mit Haaren, Faserstoffen etc. und verarbeitet sie mittelst erwärmter Flächen zu allerhand Gegenständen. (D. P. 28356.)

Nach dem D. P. 29025 von **FLIESSBACH** wird die Pülpe zur Zerstörung der Cellulose, welche sich bei der Verzuckerung der Pülpe mittelst Säuren derart bläht, dass das ganze Verfahren mit Gewinn nicht ausführbar ist, in Gruben mit durchlässigem Untergrunde bis zu Ende der Betriebsdauer der Gärung überlassen, im teigigen Zustande aus den Gruben gehoben, durchlüftet und nochmals in stets feuchtem Zustande der Gärung überlassen. Die letztere durchläuft dabei alle Stadien bis zur essigsäuren Gärung, ohne die Stärkekörner in der Pülpe erheblich anzugreifen. (? D. Ref.) Nach dieser Gärung wird die Masse durch fortgesetztes Durcharbeiten oder Trocknen von ihrem unangenehmen Geruche befreit und dann wie üblich weiter verarbeitet.

Ein Verfahren zur gemeinsamen Verwertung von Pülpe und Fruchtwasser nach **KETTE-JASSEN** besteht darin, dass das Reibsel (dem Gewicht nach doppelt so schwer als die verriebenen Kartoffeln) auf einem trocknen Schüttelsieb vom Fruchtwasser getrennt und dieses nach dem Absetzen der Stärke abgelassen und zu der abgetropften Pülpe gefügt wird. Das Abtropfen der Pülpe geschieht in Tropfsäcken, die an Drehscheiben beweglich angebracht sind. Das resultirende Futter hat nach **SAARE** denselben Trockensubstanzgehalt wie die unentwässerte Pülpe, der Stickstoffgehalt ist aber vervierfacht und der Wert in Folge dessen von 24 auf 44 Pfennige gestiegen. Gedämpft lässt sich das Gemisch ohne die Gesundheit beeinträchtigende Folgen an Rindvieh, Pferde und Schafe verfüttern. (Z. f. Sp. 1885, 56.)

---

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 271.

## B. Stärkezucker.

### I. Fabrikation.

Maltosesyrup und Maltosezucker werden nach dem **CUISINIER-DUBRUNFAUR'schen Verfahren** \*) jetzt im grossen in einer Fabrik in Lembeq bei Brüssel dargestellt. (Z. f. Sp. 1884, 962.)

Nach einem Verfahren von **WILDSMITH** in London wird das Getreide oder der Reis, welcher zur Fabrikation von Stärke oder Stärkezucker dienen soll, vor der Zerkleinerung mit Kalkwasser und neutralem schwefligsaurem Natron und darauf mit verdünnter Schwefelsäure getränkt. Durch die dabei freiwerdende schweflige Säure wird die Masse nicht allein gebleicht, sondern auch gewissermaassen zersprengt und gelockert. Der Apparat zum Kochen des Getreides mit Säuren behufs Herstellung von Stärkezucker ist am Boden mit einem durchlöcherten in Stopfbüchsen rotirenden Dampfschlangenrohre versehen, durch welches eine gleichmässige Verteilung des Dampfes in der Getreidemasse herbeigeführt wird. (D. P. 30890.)

Gewinnung von Zellstoff und Glycose aus Holz und anderen Pflanzenteilen. **ADOLF BEHR** in Köthen. Die Holzspäne werden in einem durch Dampf geheizten Behälter mit Fuselöl extrahirt. Dann wird das Holz zur Gewinnung von Glycose mit Schwefelsäure behandelt. Der Behälter, in dem dies geschieht, ist mit Rührwerk ausgestattet, durch welches die Faser von der vorhandenen incrustirenden Substanz befreit wird. (D. P. 28219.)

### 2. Untersuchungsmethoden.

Das Verhalten und den Nachweis des Gallisins in käuflichem Traubenzucker und Analysen von 11 Traubenzuckerproben nach dieser Methode besprechen **SCHMITT & COBENZL** im Verfolg ihrer früheren Angaben über das Gallisin.\*\*) (Ber. 1884, 2456 u. 2467.)

Trübung in Stärkesyrup, die durch mehrfaches Behandeln mit Filterpressen sich nicht beseitigen liess, rührte nach **P. ALTMANN** von Bleisulfat her, dass durch die Schwefelsäure eingeführt war. (Z. f. Sp. 1884, 74.)

O. SAARE.

### Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt die

| Waarengattung                                   | Einfuhr                               |                                      | Ausfuhr                                    |                                      |
|-------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------|
|                                                 | vom 1. Januar bis Ende December 1884. | vom 1. Juli 1884 bis Ende Juni 1885. | vom 1. Januar 1884 bis Ende December 1884. | vom 1. Juli 1884 bis Ende Juni 1885. |
| an Zucker . . . . .                             | 33 822                                | 34 051                               | 6 386 292                                  | 6 762 960                            |
| „ Stärke . . . . .                              | 10 307                                | —                                    | 101 948                                    | —                                    |
| „ Stärke, Kraftmehl, Puder, Arrowroot . . . . . | —                                     | 7 489†)                              | —                                          | 133 286†)                            |

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 273.

\*\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 275.

†) Diese Zahl bezieht sich auf den Zeitraum vom 1. Januar bis Ende Juni 1885.

Übersicht über die Production von Stärkezucker im Deutschen Zollgebiet für das Campaignjahr 1883/84.

| Verwaltungsbezirke,<br>in denen sich<br>Stärkezuckerfabriken<br>befinden. | Zahl der<br>Stärkezucker-<br>fabriken. | Menge der zu Stärkezucker verarbeiteten<br>Stärke |                    |                     |                    |                                                  |                                            | Menge des gewonnenen<br>Stärkezuckers |                                             |                                  |               | Durchschnittlicher Ver-<br>kaufspreis für 100 Kg |  |  |
|---------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------|---------------|--------------------------------------------------|--|--|
|                                                                           |                                        | Selbstfabricirte<br>Stärke                        |                    | Angekauft<br>Stärke |                    | Stärke-<br>zucker in<br>fester<br>Form<br>100 kg | Stärke-<br>zucker<br>in<br>syrup<br>100 kg | Anser-<br>dem<br>Coulleur<br>100 kg   | Stärke-<br>zucker<br>in fester<br>Form<br>M | Stärke-<br>zucker-<br>syrup<br>M | Coulleur<br>M |                                                  |  |  |
|                                                                           |                                        | nasse<br>100 kg                                   | trockene<br>100 kg | nasse<br>100 kg     | trockene<br>100 kg |                                                  |                                            |                                       |                                             |                                  |               |                                                  |  |  |
| 1                                                                         | 2                                      | 3                                                 | 4                  | 5                   | 6                  | 7                                                | 8                                          | 9                                     | 10                                          | 11                               | 12            |                                                  |  |  |
| 1. Preussen.<br>Prov. Brandenburg .                                       | 20                                     | 137 552                                           | 18 854             | 273 479             | 7 355              | 101 111                                          | 148 250                                    | 6 617                                 | 26.6                                        | 24.6                             | 34.0          |                                                  |  |  |
| darunter 5 inakt.                                                         | 3                                      | 376                                               | —                  | —                   | —                  | —                                                | 228                                        | —                                     | —                                           | 36.0                             | —             |                                                  |  |  |
| „ Pommern . . .                                                           | 2                                      | 984                                               | —                  | 34 550              | 500                | 1 085                                            | 20 140                                     | 2 875                                 | 26.6                                        | 22.5                             | 30.0          |                                                  |  |  |
| „ Posen . . . . .                                                         | 4                                      | 2 561                                             | 15 115             | 3 850               | —                  | 1 200                                            | 18 125                                     | —                                     | 23.5                                        | 22.4                             | —             |                                                  |  |  |
| „ Schlesien . . .                                                         | 4                                      | 16 302                                            | 1 250              | 7 052               | 4 316              | 74                                               | 14 153                                     | 4 230                                 | 30.5                                        | 24.3                             | 34.5          |                                                  |  |  |
| „ Sachsen . . . .                                                         | 2                                      | 11 875                                            | —                  | —                   | —                  | 9 400                                            | —                                          | —                                     | 28.0                                        | —                                | —             |                                                  |  |  |
| „ Rheinland . .                                                           | 2                                      | —                                                 | —                  | —                   | —                  | —                                                | —                                          | —                                     | —                                           | —                                | —             |                                                  |  |  |
| Summa                                                                     | 35                                     | 169 650                                           | 35 219             | 318 931             | 12 171             | 112 870                                          | 200 896                                    | 13 722                                | 26.7                                        | 24.2                             | 33.3          |                                                  |  |  |
| darunter 7 inakt.                                                         | 1*)                                    | —                                                 | —                  | —                   | —                  | —                                                | —                                          | —                                     | —                                           | —                                | —             |                                                  |  |  |
| 2. Baden . . . . .                                                        | 1                                      | 3 600                                             | —                  | 3 000               | 1 000              | 5 200                                            | —                                          | —                                     | 24.0                                        | —                                | —             |                                                  |  |  |
| 3. Hessen . . . . .                                                       | 1                                      | 4 200                                             | 550                | 2 500               | —                  | —                                                | 4 200                                      | —                                     | —                                           | 23.0                             | —             |                                                  |  |  |
| 4. Mecklenburg . . . .                                                    | 1                                      | 3 500                                             | —                  | —                   | —                  | —                                                | 2 250                                      | —                                     | —                                           | 18.0                             | —             |                                                  |  |  |
| 5. Braunschweig . . . .                                                   | 3                                      | 7 419                                             | 13                 | 177                 | 4 670              | 1 794                                            | 7 363                                      | —                                     | 26.0                                        | 32.8                             | —             |                                                  |  |  |
| 6. Elsass-Lothringen . .                                                  | 42                                     | 188 369                                           | 35 782             | 324 608             | 17 841             | 119 864                                          | 214 709                                    | 13 722                                | 26.6                                        | 24.4                             | 33.3          |                                                  |  |  |
| Zus. im Zollgebiet                                                        | darunter 7 inakt.                      | —                                                 | —                  | —                   | —                  | —                                                | —                                          | —                                     | —                                           | —                                | —             |                                                  |  |  |

\*) Nach Angabe der Directivbehörde hat die Fabrik Stärkezucker nur in geringer Menge productirt.

(Kalender f. d. landw. Gewerbe 1885/86, II. 86.)

## Anhang: Stärke und Stärkezucker in den Vereinigten Staaten.

CH. W. TREMAIN (Ver. St. P. 300165 vom 10. Juni 1884) construirt zum Sieben des Mahlgutes ein Cylindersieb, welchem ausser der Drehung um die Achse noch eine Stossbewegung parallel der Achse erteilt wird. Die Vorteile dieses Siebes über die allgemein gebräuchlichen Schüttelsiebe sind nicht ersichtlich.

Im Ver. St. P. 301971 vom 15. Juli 1884 teilt W. DURYEA mit, dass „die Flüssigkeit, welche nach dem Absetzen der Stärke fortläuft, feines Gluten und andere Stoffe in Lösung oder Suspension enthält, welche man bisher schwer vom Wasser trennen konnte.“ D. will die Zellreste der Abflusswässer vom Wasser trennen und construirt dafür einen grossen Siebapparat, auf dem das Wasser allmählig abtropfen soll, anstatt einfach eine gute Filterpressen für solchen Zweck zu nehmen.

HIRAM DURYEA (Ver. St. P. 300700 vom 17. Juni 1884; 301436 vom 1. Juli 1884) lässt seine Stärkemilch absitzen, rührt den Niederschlag auf, verdünnt auf 11° B., macht die Flüssigkeit alkalisch mit Natron, rührt längere Zeit um und lässt dann von Neuem absitzen. Unten soll sich reine Stärke absetzen, dann eine Schicht Zellenmasse mit Stärke gemischt und darüber klares Wasser. Er trennt alle drei so gut wie möglich und verarbeitet die untere Schicht sogleich auf gute Stärke. Die mittlere Zellenmasse soll man nach der gewöhnlichen Methode über die Stärketische fließen lassen.

Bei den allgemein gebräuchlichen Schüttelsieben zur Trennung der Stärkemilch vom grob gemahleneu bedient man sich zum Ueberziehen eines einzigen Stückes Seidengaze, welches an mehreren Stellen des Rahmens durch Querhölzer getragen wird. W. DURYEA beschreibt im Ver. St. P. 303195 vom 15. Juli 1884 ein Sieb, welches aus einzelnen kleinen Rahmen besteht. Diese überzieht man einzeln und setzt sie fest in einen grossen Rahmen ein. Er will so dem vorzeitigen Abnutzen eines einzigen grossen Stückes Gaze am unteren Ende des Siebes vorbeugen.

P. H. GRIMM (Ver. St. P. 303930 vom 19. August 1884) vermischt seinen nach Patent 296000\*) erhaltenen gepressten groben Abfall mit dem abgesetzten feinen Abfall der Maisstärke.

H. WILLIAMS & S. L. ALBERGER (Ver. St. P. 308937 vom 9. December 1884) convertiren gemahleneu Getreide mit oder ohne Druck, bis die Stärke-reaction verschwunden, filtriren, neutralisiren mit Marmor und Aetzkalk, um den bitteren Geschmack fortzunehmen und convertiren dann die Flüssigkeit zu Glucose oder Traubenzucker. Ihre Ausbeute beträgt 45 Pfd. zum Bushel.

WRIGHT DURYEA (Ver. St. P. 312 341 vom 17. Februar 1885) liess einen Trockenapparat patentiren, bestehend aus einem Trockenzimmer mit oder ohne Dampfheizung, erwärmt durch heisse Luft von unten. Die zu

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 269.

trocknende Stärke oder sonstigen Materialien werden auf endlosen Tüchern von oben nach unten entgegen der heissen Luft befördert. Ein Elevator dient dazu den Prozess beliebig oft zu wiederholen.

In einem zweiten Patent 312 342 arrangirt W. DURYEA die endlosen Tücher anstatt übereinander geneigt nebeneinander. Das nasse Material gelangt so von unten schräg in die Höhe und wird am oberen Ende des endlosen Tuches abgeworfen auf ein Brechwerk, zerkleinert und gelangt dann wieder auf ein endloses Tuch.

FRED. W. WIESEBROCK (Ver. St. P. 312593 vom 17. Februar 1885) verfolgt den gleichen Zweck des Trocknens von Abfällen der Stärkefabriken und Brauereien. Zunächst versetzt er das Material mit genügend Salz, um die Gärung und Fäulnis zu unterbrechen und trocknet dann bei hoher Temperatur unter Druck, um alle Keime zu tödten und auch um zu verhindern, dass fremde Luft in den Trockenapparat eindringe.

JOHN C. SCHUMAN (Ver. St. P. 318307 vom 19. Mai 1885) weicht Mais bei 150° F. ein, bis genügend gelockert, kühlt ab mit kaltem Wasser, bricht im Disintegrator und tennt ohne weiteren Wasserzusatz mittelst Sieb in Schale und Keim und innere Stärke-Zellenmasse. Diese letztere wird fein gemahlen und auf Stärke oder Alkohol verarbeitet.

In zwei anderen Patenten 318308, 318309 specificirt der gleiche Erfinder noch genauer die Stärke und Stärkezuckerbereitung, indem er das feingemahlene Gut siebt, um die Zellreste und Fasern zu trennen und dann die Flüssigkeit mit Soda behandelt.

P. RADENHAUSEN (Ver. St. P. 319315 vom 2. Juni 1885) führt an, dass in der Stärkefabrikation die Gärung nicht so üble Folgen hervorrufe wie die ammoniakalische Fäulnis. Bei dem Sodaverfahren müsse stets ein grosser Ueberschuss von Soda angewendet werden um diese zu tödten. Er hat nun gefunden, dass verdünnte Schwefelsäure das billigste und wirksamste Antisepticum für die Getreidestärkefabrikation ist. Für Stärkezuckerfabrikation hindert die kleine Menge Schwefelsäure, welche nach dem Waschen in der Stärke bleibt, nicht und für sonstige Zwecke kann sie leicht neutralisirt werden.

JOHN C. SCHUMAN (Ver. St. P. 320400, 401, 402, 403 vom 16. Juni 1885) scheint es für nötig zu halten, seine früheren Patente 318307 u. f. noch bedeutend zu vereinfachen. Er weicht ein, mahlt ohne Wasserzusatz, wie oben angegeben, siebt das Feingemahlene ab — und betrachtet dieses als Stärke.

WILLIAM J. JEBB (Ver. St. P. 320361 vom 16. Juni 1885) fabricirt die gleiche Stärke wie SCHUMAN und braucht sie dann in der Bierbrauerei.

W. DURYEA (Ver. St. P. 320430, 431 vom 16. Juni 1885) ersetzt die 100 Fuss und mehr langen Stärketische durch mehrere kurze, um so ein gleichmässiges Fliessen der dünnen Stärkemilch zu erzielen.

Die drei folgenden Patente gehören nicht völlig in das Gebiet der Stärkefabrikation, aber der Referent ist der Ueberzeugung, dass sie ein Feld berühren,

welches von besonderer Bedeutung für die Stärkefabrikation ist. Das Ideal aller Getreidestärke- und Glucosefabriken sollte sein, Entfernung der Schale und des Keimes vor dem Vermahlen der Stärkezellenmasse. Nur so können rationell prima Waaren gemacht werden. In der jetzigen Fabrikation der Hominy vom Mais bricht man denselben und entfernt so gut wie möglich Schale und Keim. Diese Methode ist jedoch mit bedeutenden Verlusten verknüpft infolge des zähen Zusammenhaltens von Keim, Schale und dem inneren harten Kern. Jos. Fr. GERT (Ver. St. P. 302198, 199 vom 15. Juli 1884) sucht diese Schwierigkeit zu überwinden, indem er das Getreide dämpft und so die Schale und den Keim zäher macht. Es wird dann sogleich zwischen geriefelten Walzen gebrochen und gesiebt. Den groben Teil (patentirt am 19. November 1883 112085 und 17. November 1883 112082) behandelt man mit einer Maschine, welche den Keim automatisch herauspickt. Im Patent 302200 vom 15. Juli 1884 beschreibt der gleiche Erfinder eine weitere Vorrichtung, welche dazu dienen soll, die Keime auszulesen. Der grobe Mahlrückstand gelangt auf einem endlosen Tuch an eine mit Leder überzogene Holzwalze, welche mit feinen  $\frac{1}{32}$ — $\frac{1}{16}$  Zoll langen Stahlspitzen armirt ist. Diese picken die Keime und weichen Teile auf, während die harten Griesen nur in das Tuch eingedrückt werden.

Davenport, Iowa.

P. RADENHAUSEN.

## XXV. Wein.

### I. Die Rebe.

In den Blättern der Rebe wies KAYSER neben Invertzucker Rohrzucker nach. In den Traubenbeeren fand er ihn dagegen nie. (Rep. anal. Chem. 1884, 40.)

**Neue Reben.** Anbauversuche mit den chinesischen Rebsorten *Vitis Davidi*, *V. Romaneti* und *V. Pagnucci* stellte die SOCIÉTÉ D'ACCLIMATISATION an. (Allg. Weinz. 1884, 171.)

Die knollentragende Rebe *Ampelocissus Rocheana Planch.* beschreibt nach Züchtungsversuchen in Marseille CARRIÈRE. (Weinlaube 1884, 451.)

Ueber die *Vitis Rotondi* (Tonking) macht ROMANET DU CAILLAUD Mitteilungen (Weinl. 1884, 140.)

Aus Kandahar (Afghanistan) wird die *Vitis persica* eingeführt. (l. c. 81.)

Auf der Insel Jesso fand DEGRON eine neue Rebsorte (*Ishikari*). (Allg. Weinz. 1884, 44.)

Eine Reihe wilder australischer Reben beschreibt F. v. MÜLLER. (Weinl. 1884, 555.)

Die japanische Rebe „Yeddo“, richtiger *Koshiou*-Rebe, hält v. THÜMEN für anbauwürdig. (Weinl. 1885, 16.)

Biedermann, Jahrb. VII.

**Bodenbearbeitung.** Weinbergspflüge mit zweckmässiger Einrichtung zum Wenden stellt die Firma SACK in Leipzig-Plagwitz her. (Allg. Weinz. 1884, 19.) Einen anderen Weinbergspflug beschreibt CHARPENTIER. (Journ. de l'agric. 1884. IV., 499.)

**Düngung.** Lössboden düngt NESSLER mit Kali-Ammoniak-Superphosphat. (Wochenbl. d. land. Ver. Baden 1884.)

Als insectentödtenden Dünger empfiehlt GUILLAUMONT eine Mischung von 10 Tln. Eisenvitriol, 10 Tln. Holzasche und 2 Tln. Steinkohlenteer (Allg. Weinz. 1884, 271.)

Als Dünger für Setzreben empfiehlt NESSLER pro Hektar 4 metr Kainit und ebensoviel Superphosphat, beide gut mit dem Compost vermischt. (Wochenbl. d. landw. Ver. Baden 1885, No. 3.) P. WAGNER empfiehlt 2·8 met, hochprocentiges Superphosphat, 1·4 metr Chlorkalium und 1·1 metr Chilisalpeter. (l. c. No. 6.)

**Erziehung.** Die „*culture des vignes en chaintres*“, die Erziehung der sogenannten kriechenden Reben, die ohne Pfähle am Boden hinlaufend gezogen werden, ist jetzt auch in Deutschland (Lothringen) eingeführt. Ihre Ausführung beschreibt des Näheren H. HEMMER. (Allgem. Weinz. 1884, 34.)

Eine Methode zur Erziehung von Reben am Spalier nach der Angabe von THOMERY teilt ILSMANN mit. (l. c. 90.)

Eingehende Mitteilungen über Rebcultursysteme, speciell für amerikanische Reben macht CENCELLI. (Riv. di vit. ed enol. ital. 1884, 292.)

Nach HARTIG ist für Rebpfähle in feuchtem Boden das Lärchenholz und der Wachholder am haltbarsten. (Giornale vinicolo ital. 1884, X, 45.)

Grössere Veredelungsversuche (auf Blindholz, auf Wurzelreben oder Sämlinge in der Hand, auf ältere im Weinberg stehende Stöcke) wurden in der GEISENHEIMER OBST- UND WEINBAU-ANSTALT ausgeführt und ein Bericht über die Resultate herausgegeben. (Weinbau und Weinhandel 1884, 401.) Andere Versuche teilt v. BABO mit. (Weinl. 1884, 24.)

Ueber die Ausführung der Veredlungsmethode Barborier macht R. GOETHE (Weinlaube 1884, 249) über eine neue Veredlungsmethode CAZALET Mitteilungen. (Allg. Weinz. 1884, 277.)

Die in Californien übliche Veredlungsmethode beschreibt HUSMANN-NAPA (Weinl. 1884, 397.)

Als Verbandmaterial beim Veredeln wird Baumwachs, Kautschukpapier (l. c. 248) sowie mit Kupfervitriol getränkter Bindfaden oder Raffiabast (Allgem. Weinz. 1884, 82) empfohlen. VERDAL wendet zu gleichem Zwecke Stahlreifen an. (l. c. 296.)

Ueber Aufzucht von Reben aus Samen in Deutschland und in Californien berichten NOBBE und KRÜH. (Allg. Weinz. 1884, 187 u. Weinl. 1884, 116.)

**Feinde der Rebe.** Reblaus. Welche Anstrengungen zur Bekämpfung der Reblaus gemacht werden, geht daraus hervor, dass Frankreich im Jahre 1883 1 236 634 Frs., Oesterreich 30 000 fl. zu diesem Zwecke aus Staatsmitteln spendete. (Weinl. 1884, 187 u. 389.) Auch die anderen Länder

Europas und anderer Weltteile suchen sich vor der Gefahr der Einschleppung und Verbreitung durch Sperrgesetze und andere gesetzliche Maassnahmen immer aufs Neue zu schützen.

Trotzdem schreitet die Reblaus, wenn auch nicht mit der Schnelligkeit wie früher, so doch stetig fort und zeigt sich an immer neuen Stellen. In Deutschland fanden sich neue Herde an der Ahr (neben älteren) und bei Dresden. (Weinbau u. Weinhandel 1884, 323 u. Weidl. 1884, 24 u. 307.) In Oesterreich in Niederösterreich (Wien. landw. Ztg. 1884, 397, 404, 477, 660, 740), in Steiermark (Weidl. 1884, 67), in Krain (l. c. 25), in Istrien (Wien. landw. Ztg. 1884, 477), in Ungarn in 167 neuen Gemeinden (Weidl. 1884, 364), ferner in Croatien (Allg. Weinz. 1884, 266). In Rumänien und Serbien fanden sich auch neue Herde. (Weidl. 1884, 25, 342, 439 u. 127). Eine Tabelle über die Ausbreitung der Reblaus in Frankreich giebt Allg. Weinz. 1884, 278 u. 357. In Italien fanden sich neue Infectionsstellen in Sicilien und Sardinien. (Weidl. 1884, 450 u. 380.) Auch in der Schweiz machte das Insect Fortschritte im Kanton Neuenburg und Genf (Schweiz. landw. Z. 1884, 478), desgleichen in Portugal (Weidl. 1884, 139).

Von den chemischen und anderen Mitteln zur Bekämpfung der Reblaus tritt der Schwefelkohlenstoff stark in den Hintergrund, während seine Stelle mehr und mehr von den leichter verwendbaren Sulfoarbonaten eingenommen wird. (Weidl. 1884, 523.)

Von älteren Mitteln ergaben Petroleum-Emulsion nach RILEY (Weidl. 1884, 522), Einsanden der Rebwurzeln, Bespritzen der Reben mit heissem Wasser (l. c. 380) günstige Resultate.

Neu empfohlen wurden: Eine wässrige Lösung von Schwefelkohlenstoff (Ann. industr. 188, 546), eine Mischung von Steinöl, Seifenlösung und Schwefelkohlenstoff (C. r. 99, 697), eine solche von Teer, Rohnaphtalin, ungelöschtem Kalk und Wasser (Journ. de l'agric. 1884, 809), Hochofenschlacke (Dingl. 1884, 253, 204), mit Petroleum getränkte Holzkohle (Weidl. 1884, 522) und das Vergruben (Allg. Weinz. 1884, 73) neben anderen vollständig unsinnigen Mitteln und Geheimmitteln.

Patentirt wurden: Die Verwendung von Chinolin- und Anilinbasen (D. P. 25223), einer Flüssigkeit aus Urin, mit gelöschtem Kalk gemischtem Urin, Tabaksbrühe, Soda, Colophonium und Teer (D. P. 27557) und einer Flüssigkeit aus Pentaschwefelkalium, Seesalz und Wasser (D. P. 29701.)

Als natürliche Feinde der Reblaus wurden von LICHTENSTEIN folgende angesehen: Ein *Thrips*, *Coccinella*, *Anthocoris nemorum*, ein *Hemero-bius*, *Trombidium sericeum* und *Scimnus binerrucatus*. (C. r. 1884.)

Widerstandsfähige Reben. TERREL-DES-CHÊNES erklärt die in der Isère heimische Rebart *Petite Etraire* für widerstandsfähig. (Allg. Weinz. 1884, 327.) Als gute widerstandsfähige und direct, sowie auch als Pfropfunterlage brauchbare Rebe wird York-Madeira empfohlen. (Weidl. 1884, 118.)

Eine neue widerstandsfähige Sorte ist *Vitis palmata* oder *rubra Michaux* (Journ. d'agr. prat. 1884, I. 336.)

In Bezug auf andere tierische Rebschädlinge berichtet PORTELE über die Schäden, welche der Sauerwurm dadurch veranlasst, dass er vollständig ausgewachsene Beeren angreift, welche dann durch Schimmelpilze, Hefe- und Kahl-Pilze weiter zersetzt, der „Sauerfäule“ verfallen. (Weinl. 1884, 404.)

Gegen die Blutlaus wird Bestreichen der befallenen Stellen mit Leinöl und Waschen mit einer Soda-Alaunlösung (?) empfohlen. (Deutsch. landw. Presse 1884, 11 und Gartenflora 313.)

Es finden sich ferner Mitteilungen über den Rebestecher (*Rhynchites betuleti*) und *Otiochynchus corruptor* (Rüsselkäfer) in der Allg. Weinzeitung 1884, 204 und 306. Letzterer liess sich durch Räuchern mit Schwefel entfernen.

Eine Raupe, *Agrostis obelisca*, bekämpfte OBERLIN mit Erfolg durch Naphtalin. (Landw. Zeitschr. f. Els.-Lothr. 1884, 180.)

Ein neuer Rebschädling fand sich in der Wanzenart *Calocoris* in Frankreich. (Journ. d'agr. prat. 1884, II. 17.)

Pflanzliche Parasiten. Nach NEGRI degenerirt die *Perenospora viticola* (Mehlthau) in Gegenden, wo neue Sporen nicht zugeführt werden, in 3 Jahren zu einer nicht fructificirenden Form. (Weinl. 1884, 537.) Gegen diesen Pilz bringt FOËX eine Seifenlösung, die 1 Proc. Carbonsäure enthält, mit Erfolg mittelst eines Verstäubers in Anwendung (Progrès viticole du Midi); ferner wurde gegen den Pilz eine 2 procentige Lösung von Sulfocarbonat in Vorschlag gebracht (Riv. di vit. ed enol. ital. 1884, 416) sowie Bestäuben der Blätter mit pulverisirtem frischgebranntem Kalk (Weinl. 1885, 268.)

Den Traubenpilz (*Oidium Tuckeri*) bekämpfte BOUCHÉ mit Erfolg durch Bespritzen mit Holzaschenlauge. (Botan. Centralbl. 1884, 343.) JECKER schneidet die befallenen Reben schon im Herbst in derselben Weise, wie sonst im Frühjahr. (Landw. Z. f. Els.-Lothr. 1884, 115.)

Schutzmaassregeln gegen den Wurzelschimmel werden von v. THÜMEN und NESSLER mitgeteilt. (Allg. Weinz. 1884, 26 und Weinbau 1884, 14.) Gegen dieselbe Krankheit wendete FREY mit Erfolg Naphtalin an. (l. c. 96.) Wurzelschimmel wurde nach F. v. THÜMEN einmal durch *Agaricus melleus* (MILLARDET), einmal durch *Dematophora necatrix* (HARTIG) veranlasst. (Weinl. 1885, 73.)

Genauere Beschreibungen von *Gleosporium ampelophagum* Sacc., *Pestalozzia uvicola* Spegaz., *P. Thumeniana* Spegaz., *Phoma diplodiella* Spegaz., *Ph. baccae* Cast. und *Gleosporium crassipes* Spegaz. giebt F. v. THÜMEN. (Allg. Weinz. 1884, 300.) Zwei neue Rebschädlinge sind *Phoma succedanea* und eine Species von *Sphaerella*, welche nach der Perenospora auftreten. (Weinl. 1884, 206.) Auf Amerikanerreben fand NEGRI *Rhytisma monogramme*. (Riv. di vit. ed enol. ital. 1884, 540.)

Ein als „Oenophile“ verbreitetes Mittel gegen Rebpilze erkannten WEIGELT und LOOSS als Schwefelalkali von höchstens  $\frac{1}{10}$  Wert des Verkaufspreises. (Landw. Z. f. Els.-Lothr. 1884, 275.)

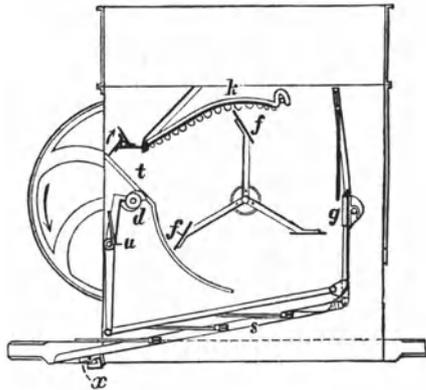
Eine als „Kraussucht“ auch an Blättern anderer Pflanzen beobachtete Ausbauchung und Anschwellung beschreibt v. THÜMEN als auch an den Reblättern auftretend. (Weinl. 1885, 289.)

## 2. Most.

Bei der Untersuchung von Vor- und Nachlauf erhielt J. MORITZ bei Geisenheimer Trauben nur geringe Unterschiede zwischen beiden, welche von dem Reifezustand der Trauben abhängig waren. (Weinl. 1884, 584.)

Neuerungen an Trauben-abbeermaschinen von L. BRÜGEMANN, Heilbronn.\*) An Stelle des im Hauptpatent beschriebenen halbrunden Gitters *g* ist ein festes Riffelblech *k* getreten, an welchem die Trauben von den Flügeln *f* der Schleudervorrichtung verrieben und gegen die von dem Riffelblech *k* ganz unabhängigen Gitter *g* und *s* geschleudert werden, wobei die Käme zurückgehalten werden. Die Gitter erhalten, damit keine Maische an ihnen hängen bleibt, durch den Zweischlag *t* mit den Federn *u* und den Curvenscheiben *d* sowie durch den Anschlag *x* eine sehr rasche schüttelnde Bewegung. (D. P. 27951.)

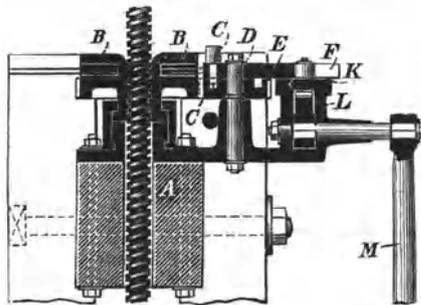
Fig. 151.



Bewegungsvorrichtung für Weinpressen von J. G. BORSCH in Rappenaу. (D. P. 27575.)

Fig. 152.

Kelterpresse von JOSEPH BINZ in Senheim. Das auf einem festen Lager drehbare Mutterrad *B*, durch welches die Spindel *A* der Kelterpresse gesenkt oder gehoben wird, greift in ein Zahnrad *C* auf Achse *D* ein. Dieses hat auf seinem Rande eine Anzahl Vertiefungen, in welche die an dem Hebel *E* federnd befestigte,



\*) Techn.-chem. Jahrb. 5, S. 291.

einseitig abgeschrägte Mitnehmerpuppe *G* stossweise hin- und hergehend ein- greift und so das Rad selbst dreht. Das gabelförmige Ende *F* des Hebels *E* umfasst einen Zapfen *J* an einem in Schienen laufenden Zahnstangenstück *K*, welches mittelst des am Handhebel *M* befestigten Zahnradsegmentes *L* in hin- und hergehende Bewegung gesetzt wird. (D. P. 30907.)

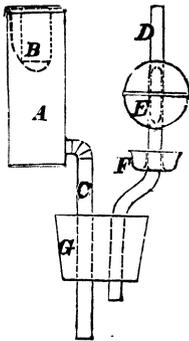
Bewegungsmechanismus für den Pressstempel der MABILLE'schen Presse von D. LILLE in Troncens. (D. P. 27123.)

Bei Versuchen über die Entsäuerung des Mostes fanden P. WAGNER und F. BECKER als bestes Entsäuerungsmittel den chemisch reinen gefällten kohlensauren Kalk. (Z. d. l. Ver. Hessen 1884, 241.)

### 3. Wein.

a) **Weinbereitung und Behandlung.** Eine neue Gährkufe mit etagenförmig angeordneten Senkböden zur Verhinderung des Aufsteigens der Treber und der Essigbildung hat PERRET construiert. (Dingl. 1884, 254, 486.)

Fig. 153.



Apparat zum Einschweifeln von J. NESSLER in Karlsruhe. In dem im Cylinder *A* hängenden Löffel *B* wird Schwefel verbrannt. Die entstandene schwefelige Säure senkt sich durch das Rohr *C* in das Fass. Eine zweite Röhre *D* mit einer Schale *F*, auf welcher man etwas Spiritus verbrennen lässt, und die durch die Flamme erhitzte Kugel *E* erzeugt den notwendigen Zug. (D. P. 29590.)

Ueber abnormen Verlauf der Mostgärung unter verschiedenen ungünstigen Bedingungen und den Einfluss der letzteren auf die Zusammensetzung des sich ergebenden Weines stellte M. BARTH eine Reihe von Versuchen an, bei denen dem nährstoffarmen Most durch Filtration und durch Kochen sowol Hefekeime als auch Nährstoffe der Hefe entzogen wurden, und durch Zusatz von Essigsäure und schwefligsaurem Kalk (entsprechend auftretendem Essigstich und Ablassen in stark geschwefelte Fässer) die Thätigkeit der Hefe möglichst gestört wurde. Alle diese Manipulationen veranlassten eine starke Hemmung im Verlauf der Gärung, welche sich im Zurückbleiben grösserer Zuckermengen im Wein bemerklich machte. Am einschneidendsten war die Gegenwart von Essigsäure, da bei 0,3 Proc. sogar eine fremde (Mannitgärung) Platz griff und sich stets eine bedeutend höhere Essigsäuremenge im Wein zeigte als zugesetzt war. (Weinl. 1885, 61.) Dies Resultat veranlasste BARTH, die Versuche mit Essigsäure zu wiederholen und er fand seinen früheren Befund bestätigt. Ausserdem zeigte sich aber, dass der Glyceringehalt, in Beziehung zum Alkoholgehalt gesetzt, mit steigender Essigsäuremenge sinkt und zwar tief unter das normale Verhältnis 7 bis 10:100. Verfasser prüfte infolgedessen ferner, ob vielleicht andere Ursachen wie niedrige Temperatur während der Gärung oder die Menge der nichtflüchtigen Säuren von Einfluss auf die Glycerinbildung sei

und fand, dass bei Wärmeentziehung keine grossen Unterschiede in der Glycerinmenge sich zeigen, wenn nicht gleichzeitig Essigsäure mitwirkt, deren Wirkung dann erhöht wird, dass dagegen bei Gegenwart viel fixer Säuren auch eine grössere Glycerinmenge entsteht, die jedoch innerhalb der normalen Grenze 7 bis 10:100 (9·5) bleibt. (I. c. 97.)

Der Apparat zum Erhitzen von Wein unter Luftabschluss von A. FROMM und J. VÖRÖS in Budapest besteht aus einem mantelförmigen Kessel *A* und einer Innenfeuerung *B*.

Von dem unteren Rohrstutzen des Kessels führt ein Rohr bis nahezu auf den Boden des Fasses *W*. Ebenso ist eine Verbindung zwischen dem Rohrstutzen *y* des Kessels durch das Rohr *g* und das Spundrohr *o* des Fasses hergestellt. In Folge der Erhitzung tritt eine Circulation des Weines ein, welche so lange andauert, bis ein völliger Ausgleich der Temperatur im Fasse und im Kessel stattgefunden hat. (D. P. 28847.)

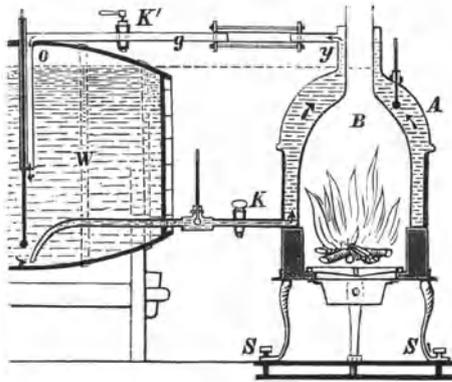


Fig. 154.

Einen anderen einfachen Apparat, um grosse Mengen Wein rasch und billig pasteurisiren zu können, hat CARPENÉ construiert (Riv. di vit. ed enol. ital. 1884, 120), ferner BALLÓ (Weinl. 1885, 297). KUGLER und BALLO haben einen Apparat zum Erhitzen von Wein in den Gebinden patentirt. (D. P. 31549.)

Als bestes Klärmittel fand MACH bei einer Reihe von Versuchen Gelatine nach voraufgegangener Filtration. (Allg. Wein-Revue 1884, 172.)

Eine neue Methode der Weinbehandlung von CARPENÉ besteht im Concentriren der Weine im Vacuum. Von je 100 l werden 40 l Vorlauf des Destillates, die den Alkohol enthalten, aufgefangen, dann, nachdem die folgenden 50 l Destillat fortgegossen sind, zu dem Rest gefügt und so ein doppelt concentrirter Wein geschaffen. Ein Apparat dazu für 60 hl kostet 40 000 *M.* (Riv. di vit. ed enol. ital. 1884, 449.) MACH und PORTELE, die dies Verfahren prüften, halten es für sehr viel versprechend bei essigstichtigen Weinen zur Entfernung der Essigsäure. Die Temperatur bei der Destillation darf 70° C. nicht überschreiten. (Weinl. 1884, 458.)

Das Glas der Flaschen wird nach EGGER von den Säuren des Weines angegriffen und die Weine werden dadurch beschädigt, wenn dasselbe zu arm an Kieselsäure ist (Arch. f. Hyg.).

Flaschenpasteurisirungsapparat von H. GRAUEL, Berlin. (D. P. 28821.)

Apparat zur Hefeabsonderung bei der Schaumweinfabri-

kation von SCHEINERT & NICOLAI, Berlin, D. P. 28988, besteht aus einem Aufsatz auf den Hals der Flasche, der eine besondere Kammer hat, in die die Hefe vor der Entfernung gebracht und durch die der Liqueur dann zugesetzt wird.

b) **Krankheiten und ihre Heilung.** Als Klärmittel empfiehlt RÜDINGER gewöhnlichen Knochenleim, den er mit Wasser unter vier- bis sechsmaligem Wechsel desselben quellen lässt und dann trocknet. (Allg. Weintg. 1884. 83.)

Eine Methode zur Beurteilung des Wertes von Hausenblase giebt F. PROLLIUS (Z. anal. Chem. 1884. 96).

Beim Klären durch Zusatz von frischen Trebern zu einjährigem Wein (NESSLER) erhielt die Geisenheimer Weinbauschule schlechte Resultate. (Weinbau- u. -handel. 1884. 401.)

Dasselbe Institut constatirte, dass der Teer-Geschmack der Weine aus Trauben, die an mit Teeröl imprägnirten Pfählen gezogen waren, mit den Jahren sich verliert, aber bisweilen noch nach 6 Jahren sich bemerklich macht. (l. c. 401.)

Von *Peronospora* befallene Trauben gaben einen Wein von geringem Alkoholgehalt, dessen Farbstoff sich schnell zersetzte. Zusatz von Alkohol, Tannin und Weipensäure war ohne Erfolg, dagegen zeigte sich das Pasteurisiren als wirksam gegen die Verderbnis. (C. r. 1884. Dec.)

Das Rahn- oder Braunwerden der Weine rührt nach J. MORITZ nicht von dem Vorhandensein fauler Beeren, wie gewöhnlich angenommen wird, her, sondern von einer dem Fruchtfleische grüner (unreifer) Beeren anhaftenden Substanz. (Allg. Weintg. 1884. 10.)

Antiseptische Wachskugeln, imprägnirt mit schwefligsauren Salzen, Salicylsäure etc. will A. VOLLMAR als Schutz gegen Kahl etc. verwenden. Dieselben sind wesentlich nur eine Modification der NESSLER'schen Kahmhölzchen. (Weinl. 1885. 237.)

c) **Bestandteile des Weines.** Vollständige Analysen finden sich von Mosten aus dem Rheingau (Weinbau und Weinhandel 1884. 382; 373; 390; 421; 434) aus Klosterneuburg (Oesterreich) (Weinl. 1884. 524); von Ofalu (Ungarn) (l. c. 510) aus Pellérd bei Fünfkirchen (Ungarn) (l. c. 605); von in Montpellier cultivirten Amerikanertrauben (l. c. 609); von in Italien cultivirten Amerikanerreben (Giorn. vinicol. ital. 1884. 603, 613); von Tiroler Obstmosten (Tirol. landw. Blätter 1884. 13); von württembergischen Mosten verschiedener Traubensorten (Rep. anal. Chem. 1885. 169).

Vollständige Weinanalysen von reinen Weinen verschiedener Herkunft veröffentlichten FRESENIUS und BORGMANN (Z. f. anal. Chem. 1884. 44—48); von Saarweinen KLINKENBERG (l. c. 514); von 1883er Elsässer Weinen AMTHOR (Rep. anal. Chem. 1884. 296); von Württembergischen Weinen KLINGER (l. c. 266); von Böhmisches Weinen J. HANNAMANN und DEYL (Allg. Weintg. 1884. 234 und Böhmisches Wein-

bauer 1884. 41); von italienischen Weinen A. VIGNA (Rivist. di vit. ed enol. ital. 1884. 40); von griechischen Weinen (Allg. Weintg. 1884. 277); von algerischen Weinen PORTES (l. c. 243) von Weinen amerikanischer Reben (l. c. 265 u. Weintg. 1884. 212); von Cochinchina Reben (Journ. de Pharm. et de Chim. 1884. 199); von afrikanischen Reben (Journ. d'agr. pnat. 1884. II. 99), von Hefeweinen J. HERZ (Rep. anal. Chem. 1885. 209).

Eine neue Weinwaage construirte KAPPELLER-Wien nach Angaben von REITLECHNER (Weinbau 1884. 172).

Zur Extractbestimmung in Weinen nach der Methode des Eintrocknens teilt WREIGELT mit, dass, wenn man Weine mit Extractgehalten bis zu 2·5 Proc. hat, man von diesen direct 50 cbcm eintrocknen kann, dass man aber bei solchen, welche einen höheren Extractgehalt zeigen, vorher auf etwa 2·5 Proc. verdünnen und erst dann eintrocknen muss. (Zeitsch. anal. Chem. 1884. 26.)

Die Säurebestimmung soll nach OTT so ausgeführt werden, dass man erst auf blaues und dann auf rotes Lackmuspapier autitriert, damit nicht durch die oft mehrere Zehntel beanspruchende amphotere Reaction Irrtümer entstehen (Zeitschr. f. d. ges. Bauw. 1884. 321).

Bei der Bestimmung der Weinsäure im Wein ist nach KAYSER stets der Kalkgehalt des Weines in Betracht zu ziehen, da neben Weinstein auch weinsaures Kalk ausfällt. (Z. anal. Chem. 1884. 28.)

Eine approximative Gerbstoffbestimmung führen NESSLER u. BARTH in der Weise aus, dass sie erst die Pektinkörper mit Alkohol fällen, das Filtrat auf ein bestimmtes Volum (ca. 5 fach) eindampfen und mit 1 cbcm conc. Lösung von essigsäurem Natron und 2 Tropfen Eisenchloridlösung versetzen. Aus der nach 24 Stunden gemessenen Höhe des Niederschlages schätzen sie die Procente Gerbstoff. (l. c. 318.)

Mitteilungen über die Zusammensetzung der Weinaschen, worin namentlich der Kali-, Mangan- und Chlorgehalt berücksichtigt ist, macht L. MEDICUS (Rep. d. anal. Chem. 1885. 60).

Eine Glycerinbestimmung gründet MINNECI auf die Löslichkeit von Kupferoxydhydrat in Glycerin. 50 cbcm Wein werden mit ammoniakalischem Bleiacetat bis zur Entfernung des Ammoniaks gekocht, filtrirt, die Lösung mit Kohlensäure von Blei befreit, erhitzt, filtrirt und das Filtrat mit 1—2 Proc. Aetzkali versetzt. Diese Lösung wird mit Kupferlösung bis zur Bildung eines Niederschlages von Kupferoxydhydrat titriert, die Flüssigkeit abdekantirt und in einem gemessenen Teile das Kupfer mit Cyankalilösung zurücktitriert. (Rivista di vit. ed enol. ital. 1884. 318.)

Nach MAUMENÉ schwanken die Manganhalte der Weine so stark, dass sie einen Schluss auf die Reinheit der Weine nicht gestatten (Rep. anal. Chem. 1886. 201).

LESPIAN und ROBINET haben Borsäure als natürlichen Bestandteil vieler Weine und Rebhölzer erkannt (Journal vinicole 1884).

Fremde Farbstoffe. L. M. KROHN-Bergen weist die Echtheit des Farbstoffes eines Rotweines dadurch nach, dass er durch den zu untersuchenden Wein 12—20 Stunden einen schwachen elektrischen Strom (2 Bunsen) streichen lässt. Der sich dabei bildende Bodensatz zeigt bei echten Rotweinen unter dem Microscop einen gewebeartigen Habitus, während gefärbte Weine einen Bodensatz überhaupt nicht geben. (Journal pharm. chim. 1884. 298.)

Eine Methode in Weinen sowol die aus Rosanilinsalzen bestehenden, als auch die von Rosanilinsulfosäuren herstammenden roten Farbstoffe nachzuweisen teilt KAYSER mit (Rep. anal. Chem. 1884. 296.)

Die quantitative Bestimmung von Fuchsin führen NESSLER u. BARTH annähernd so aus, dass sie den ammoniakalischen Wein mit Aether ausschütteln, von der ätherischen Lösung eine bestimmte Menge abheben und im Schälchen über einem Wollfaden verdunsten. Aus der Stärke der Färbung gegenüber der bei bekannten Fuchsinmengen wird die Menge geschätzt. (Zeitschr. anal. Chem. 1884: 318.)

Campecheholzfarbstoff weist BOIN nach, indem er den Wein mit Kalkmilch fällt, filtrirt, mit Schwefelsäure bis zur Rotfärbung versetzt, Alkohol hinzufügt und wieder filtrirt, bei dann erfolgendem Zusatz von Ammoniummolybdat wird die Flüssigkeit bei Gegenwart von Campecheholz purpurrot. (Allg. Weinz. 1884. 60.)

Gelbfärbung mit Caramel weist AMTHOR wie folgt nach. 10 cbcm Wein werden in einem engen Cylinder mit 30—50 cbcm Paraldehyd und absolutem Alkohol bis zur Mischung beider Flüssigkeiten versetzt (15 bis 20 cbcm). Bei Gegenwart von Caramel scheidet sich nach 24 Stunden ein bräunlichgelber bis dunkelbrauner Niederschlag ab, den man durch Dekantiren und Nachwaschen mit Alkohol gewinnen, in Wasser lösen und auf 1 cbcm eindampfen kann, um dann aus der Farbenintensität auf die ungefähre Menge des Zusatzes zu schliessen. (Z. anal. Chem. 1885. 30.)

Oxyazofarbstoffe (Ponceau R und RR, Bordeaux B und R, Croceïn Scharlach etc.) weist STROHMER nach, indem er den Wein von Alkohol befreit und dann Schafwollfäden färbt, die den Farbstoff begierig aufnehmen. Mit conc. Schwefelsäure entstehen dann lebhaftere Färbungen (l. c. 1885. 271).

Nach EGGER muss man bei dem Nachweis von Kartoffelzucker in Weinen genau nach den Vorschriften von NESSLER u. BARTH verfahren und nicht weiter als bis zum dünnen Syrup eindampfen, da sonst die unvergärbaren Bestandteile des Zuckers ihre Löslichkeit in Alkohol einbüßen sollen. (Rep. anal. Chem. 1884. 347.)

Derselbe Verfasser will Wasserzusatz zu Wein nachweisen durch den Nachweis von Salpetersäure, die in reinem Wein nie vorkommen soll. Der Nachweis geschieht in der vorher vorbereiteten Probe mit Diphenylamin. (Arch. f. Hyg. 1884.)

J. ERDÉLY fand beim Gypsen von Maische aus angefaulten Trauben (1 kg Gyps pro hl) und Analyse der resultirenden Weine weder grössere

Farbenintensität, noch grössere Haltbarkeit in dem gegypsten gegenüber dem ungegypsten Wein. (Weinl. 1884. 439.)

Dagegen fand **MAGNIER**, dass durch Gypszusatz der Farbstoff verändert und nicht nur Weinstein, sondern auch neutrale organische Kaliumverbindungen umgesetzt werden, trotzdem das Gewicht an Kalksalzen sich nicht wesentlich vermehrt. (Weinbau und Weinhandel. 1884. 297.)

Als „Extrait sec“ wird in Frankreich ein aus Stärkezucker, Glycerin, Gerbsäure und Borsäure bestehendes Fälschungsmittel in den Handel gebracht. (Weinl. 1884. 561.)

**J. MORITZ** fand, dass dem Weine zugesetzter Rohrzucker früher oder später invertirt wird, und dass diese Inversion durch Temperaturerhöhung (40—50°) beschleunigt wird. Verf. führt darauf die Verbesserung des Geschmacks der Schaumweine nach längerem Lagern zurück. (Landw. Jahrb. 1884. 929.)

#### 4. Rückstände und ihre Verwertung.

Aus den Traubenkernen gewinnt man in Italien 18 Proc. eines zu Beleuchtungszwecken verwendeten Oeles. Der Hauptort dieser Fabrikation ist Modena. (Weinbau 1884. 392.)

Den technischen Wert weinsäuren Kalkes bestimmt **WEIGERT**, indem er ihn mit kohlenurem Kali kocht und zum Filtrat soviel Essigsäure setzt, dass Weinstein ausfällt, derselbe wird völlig mit Alkohol gefällt und titirt. (Z. anal. Chem. 1884. 357.)

Eine ähnliche Vorschrift teilt **KÄMMER** mit. (Chem. Ztg. 1885. 247.)

Durch Pressen des Weingelägers in Filterpressen erhält **J. STOLLAR** einmal reichliche Mengen Trübwein und ferner gute Presshefe. Die Pressen liefert **WEGELIN & HÜBNER**, Halle a. S. (Allgem. Weinz. 1884. 362, 379.)

Der Apparat zur Cognacbereitung von **J. STOLLAR-Kaschau** wird als vorzüglich bezeichnet (l. c. 75.)

Einen Apparat zur Gewinnung von Oenanthather beschreibt **RÜDINGER** (l. c. 356).

#### Statistik.

Der mittlere Ertrag aller Weinländer wird auf ca. 110 Millionen Hektoliter geschätzt, die sich wie folgt verteilen:

|                              |      |                                  |     |
|------------------------------|------|----------------------------------|-----|
| Frankreich . . . . .         | 32   | Europäische Türkei . . . . .     | 1   |
| Italien . . . . .            | 28·4 | Griechenland . . . . .           | 1·5 |
| Spanien . . . . .            | 18   | Rumänien . . . . .               | 0·7 |
| Portugal . . . . .           | 4    | Serbien . . . . .                | 0·5 |
| Oesterreich-Ungarn . . . . . | 16   | Cap der guten Hoffnung . . . . . | 0·6 |
| Deutschland . . . . .        | 3    | Nord-Amerika . . . . .           | 1   |
| Russland . . . . .           | 2    | Australien . . . . .             | 0·7 |
| Schweiz . . . . .            | 1    | (Weinl. 1884. 88.)               |     |

Deutschlands Weinernte im Jahre 1883 belief sich auf 2 809 481 hl auf 120 037 Hektaren; im Durchschnitt 1878/82 auf 1 768 260 hl. (Weinl. 1885. 92.)

Deutschlands Weinhandel 1883 belief sich auf

|       | Wein in Fässern |         | Wein in Flaschen |        | Schaumwein |        |
|-------|-----------------|---------|------------------|--------|------------|--------|
|       | Import          | Export  | Import           | Export | Import     | Export |
| 1882: | 509 513         | 104 571 | 8538             | 48 406 | 30 401     | 18 762 |
| 1883: | 522 362         | 124 395 | 8585             | 48 779 | 30 886     | 14 112 |

(Allg. Weintzg. 1884. 140).

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt die

| Waarengattung                | Einfuhr                               |                                      | Ausfuhr                               |                                      |
|------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
|                              | vom 1. Januar bis Ende December 1884. | vom 1. Juli 1884 bis Ende Juni 1885. | vom 1. Januar bis Ende December 1884. | vom 1. Juli 1884 bis Ende Juni 1885. |
| an Wein und Most in Fässern  | 537 401                               | 553 912                              | 106 781                               | 103 932                              |
| „ Schaumwein in Flaschen . . | 38 443                                | 31 982                               | 13 813                                | 13 759                               |
| „ anderem Wein in Flaschen   | 8 461                                 | 7 870                                | 50 281                                | 46 341                               |

Weinernte im Rheingau:

|             | ha Weinland | Rotwein hl | Weisswein hl |
|-------------|-------------|------------|--------------|
| 1883: . . . | 2344*20     | 877*20     | 54 487*80    |

(l. c. 109).

Das Elsass herbstete 1883 = 640 000 hl Wein (Els. Lothr. Zeitung 1884. 4/3).

Württembergs Weinernte 1883 betrug auf 18 458 ha = 333 549 hl (Allg. Weintzg. 1884. 116).

Die Weinernte Frankreichs betrug:

|                         | Weinland ha | Ertrag hl  | Einfuhr hl | Ausfuhr hl |
|-------------------------|-------------|------------|------------|------------|
| Im Durchschnitt 1873/83 | 2 354 226   | 45 053 000 | 3 014 000  | 3 089 000  |
| Im Jahre 1883 . . . .   | 2 095 927   | 36 029 000 | 8 825 654  | 2 588 768  |

(Weinl. 1884. 190).

Spanien:

|       | Export hl   |             |             | Import     |
|-------|-------------|-------------|-------------|------------|
|       | Wein ordin. | Wein, Xeres | Wein feiner | Wein hl    |
| 1883: | 7 150 759   | 272 824     | 140 804     | 17 639 832 |

(Weinl. 1884. 405.)

Portugal erntete 1883 = 2 660 000 hl (Allg. Weinz. 1884. 373).

Italien:

|       | Import          |                     | Export          |                                  |                 |
|-------|-----------------|---------------------|-----------------|----------------------------------|-----------------|
|       | Wein im Fass hl | in Flaschen 100 St. | Trauben 100 St. | Wein im Fass in Flaschen 100 St. | Trauben 100 St. |
| 1881: | 44 109          | 3915                | —               | 1 741 710                        | 17 801          |
| 1882: | 57 610          | 3135                | —               | 1 312 388                        | 19 461          |
| 1883: | 43 360          | 3321                | —               | 2 611 355                        | 17 705          |

(Weinl. 1884. 202).

Schweiz. Der Weinhandel ergab:

|       | Import Ctr. | Export Ctr. |                     |
|-------|-------------|-------------|---------------------|
| 1883: | 785 083     | 26 795      | (Weinl. 1884. 322). |
| 1884: | 790 776     | —           | (l. c. 1885. 140).  |

Oesterreich-Ungarn:

|       | Einfuhr Ctr. |                          |         | Ausfuhr Ctr. |             |
|-------|--------------|--------------------------|---------|--------------|-------------|
|       | Trauben      | Wein im Fass in Flaschen | Trauben | Wein im Fass | in Flaschen |
| 1883: | 34           | 18 552                   | 8120    | 14 193       | 401 756     |
|       |              |                          |         |              | 308         |

(Weinl. 1884. 298).

Russland. Die Einfuhr 1883 betrug an

|                            |                   |
|----------------------------|-------------------|
| Wein in Fässern . . . . .  | 828 002 Pud,      |
| Wein in Flaschen . . . . . | 288 437 Flaschen, |
| Schaumweine . . . . .      | 611 714 Flaschen. |

(Weinbau 1884. 315.)

England. Die Einfuhr 1883 betrug 14 382 983 Gallonen. (Wine and Spirit Review 1884. 350.)

Nord-Amerika erntete 1883 24 453 857 Gallonen Wein. (Annual Report of Comm. of agric.)

Eingeführt wurden 1883:

|                              |               |
|------------------------------|---------------|
| Sherrywein . . . . .         | 47 824'03 hl. |
| Portwein . . . . .           | 4 451'14 „    |
| Ungarwein . . . . .          | 2 162'24 „    |
| Rheinwein . . . . .          | 38 003'60 „   |
| Spanischer Rotwein . . . . . | 13 378'64 „   |
| Bordeauxwein . . . . .       | 52 455'20 „   |
| Cetterwein . . . . .         | 15 348'07 „   |
| Champagner . . . . .         | 13 639'59 hl. |

(Allg. Weinz. 1884. 272.)

SAARE.

## XXVI. Bier.

### I. Rohmaterialien.

Weizn fand bei der Analyse Münchener Bräuwässer im Hektoliter:

|                            |             |                                                                                                                                                              |
|----------------------------|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Trockenrückstand . . . . . | 29'4—64'4 g | Organische Substanz . . . . . 1'5—2'5 g<br>Gesamthärte . . . . . 10'06—14'06°<br>bleibende Härte . . . . . 5'85—12'23°<br>Spuren Salpetersäure und Ammoniak. |
| Glührückstand . . . . .    | 26'0—52'6 „ |                                                                                                                                                              |
| Chlor . . . . .            | 0'7—2'5 „   |                                                                                                                                                              |
| Kalk . . . . .             | 10'1—14'1 „ |                                                                                                                                                              |

(Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 1884, No. 108.)

Die Veränderungen der Gerste durch Beregnen und Auswachsen bestehen nach FARSKY in Zunahme der Amide auf Kosten von Eiweiss und ni Verlusten an Fett und Dextrin. (Böhm. Bierbr. 1884, 459.)

Die Einwirkung von Superphosphat und Chilisalpeter auf Hopfenpflanzen ist bei guten Witterungsverhältnissen nach Versuchen

von **KRAUS** bei Spalter und Saazer Sorte sehr günstig. (Biederm. Centr.-Bl. 1885, 362.)

**BUNGENER** wies nach, dass der Hopfen ca. 1 Proc. Asparagin, also etwa 30 Proc. des löslichen Stickstoffs als Asparagin-Stickstoff, enthält. (Z. f. d. ges. Brauw. 1885, 267.)

**WILLIAMSON** und **SPRINGMÜHL** isolirten durch Auskochen des Hopfens mit Zuckerlösung und weitere Behandlung der Auszüge mit Alkohol ein Alkaloid, Hopein, welchem sie die narkotische Wirkung des Hopfens zuschreiben. (Pharm. Ztg. 1885, No. 23, 44.)

**BUNGENER** ermittelte, dass der active Bitterstoff des Hopfens das Oxydationsproduct der im Hopfen selbst enthaltenen Hopfenbittersäure ist. Eben diesen Körpern ist die antiseptische Wirkung des Hopfens eigen. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 1885.)

Die Wirkung des Hopfens auf Mikroorganismen studirte **HAYDUCK**. Von den Hopfenbestandteilen ist es nur das in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche bittere Harz, welches die Milchsäure-, Buttersäure- und Fäulnis-Bakterien in der Entwicklung hemmt. Essigsäure-Bakterien wurden durch das Harz resp. den Hopfen nicht unterdrückt. Es geht hieraus hervor, dass der Hopfen nicht für alle in der Brauerei vorkommenden Bakterien ein Gift ist. Von den Harzen isolirte **HAYDUCK** ein festes und ein weiches Harz. Der Gerbstoff des Hopfens keine antiseptische Wirkung, ebensowenig das ätherische Oel. Alter Hopfen wirkte wenig antiseptisch, ebenso mangelhaft ist auch die antiseptische Wirkung der käuflichen Hopfenextracte. (Wochenschr. f. Br. 1885, 271.)

**JOSEF PRIESTER**. Hopfenbüchse. (D. P. 30909.)

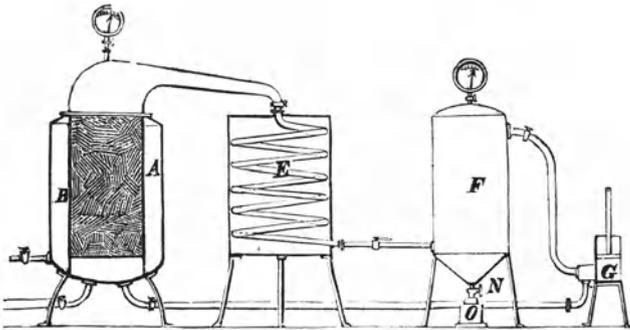
**HÜNERKOPF & SOHN** und **RÜTSCHMANN** in Nürnberg. Hopfen-Trockenapparat. (D. P. 29586.) In eine Darre ist ein in einem Trichter auslaufender aus gelochtem Blech bestehender Kasten eingehängt, welcher den Hopfen aufnimmt. In der Spitze des Trichters befindet sich ein rotirender Rechen, welcher den Hopfen, nachdem er durch langsames Trocknen bei etwa 30° teilweise auseinander gefallen ist, beim Verlassen des Trichters vollständig zerkleinert.

**BREITHÄUPT** in Strassburg extrahirt die ätherischen Oele des Hopfens folgendermaassen. Der grüne oder frisch getrocknete Hopfen wird in einem von aussen durch Dampfmantel **B** geheizten Gefässe **A** erwärmt, wodurch die das ätherische Oel umhüllenden Häutchen zersprengt werden. Alsdann tritt comprimirte Luft in das Gefäss, welche sich mit den entwickelten Dämpfen sättigt. In der Kühlschlange **E** werden die Dämpfe condensirt, die Luft tritt dann in ein evacuirtes Scheidegefäss **F**, an dessen Boden sich das condensirte Oel ansammelt, um von da in ein hermetisch verschliessbares Sammelgefäss **O** abgezogen zu werden. Um Verluste durch das in der Luft gelöst bleibende Oel zu vermeiden, wird dieselbe Luft, welche im Scheidegefässe verbleibt, noch mehrere Male zur Verdrängung des ätherischen Oeles benutzt, indem die Luftpumpe **G**, welche sie absaugt,

gleichzeitig zur Compression der Luft im Extractionsgefäße dient. Das Scheidegefäß kann auch als Kühlgefäß verwendet werden, indem man in dasselbe einen centralen, mit Eis gefüllten Cylinder einsetzt, in welchem eine Kühl-

Fig. 155.

schlange liegt, welche die mit ätherischen Dämpfen beladene Luft zur Beschleunigung der Condensation der ersteren passirt, ehe sie



in das eigentliche Scheidegefäß eintritt. Wenn man mit dem Scheidegefäße continuirlich arbeiten will, wendet man zwei Extractoren an, welche abwechselnd mit Hopfen beschickt und entleert werden. (D. P. 29591.)

## II. Mälzerei.

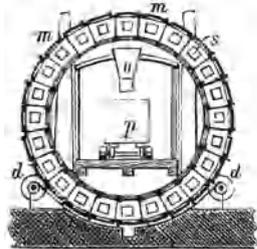
P. RIEBE in Reibersdorf, Sachsen. Gerstenquellstock mit Rührwerk. (D. P. 29401.) Das Rührwerk ist ein mit acht Rechen besetztes Rad, dessen Welle auf der einen Seite in einem um einen Stift schwingenden Lager ruht, so dass es sich beim Entleeren des Quellstocks emporheben lässt. Der Quellstock schliesst sich der Form des Rades an und läuft unten spitz zu.

H. MÜLLER in Militsch hat ein Patent auf eine Mälzereianlage erhalten (D. P. 26823), bei welcher ein Keimapparat, eine Malzdarre, ein Heizapparat und ein Luftreinigungsapparat Eigentümlichkeiten zeigen.

In der pneumatischen Mälzerei von A. SCHNELL und F. VOEGELI in Lochbach-Burgdorf, Schweiz (D. P. 30625) erfolgt das Weichen und Keimen

Fig. 156.

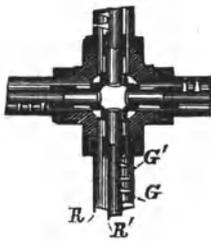
der Gerste in sehr langsam rotirenden Kastenrädern aus perforirtem Blech, welche mit ihrem unteren Teile in ein Wasserbassin eintauchen. Die Räder lagern auf sich drehenden Tragrollen *d* und bestehen aus einem von zahlreichen Zellen *m* gebildeten Radkranze oder Ringe, ohne Achse und Speichen. Die Zellen sind mit Schauthüren *s* und an der Aussen- und Innenseite mit Klappthüren zur Füllung und Entleerung versehen; unter der obersten Zelle befindet sich zu letzterem Zwecke ferner ein Trichter *o* mit Klappe, aus welchem das fertige Grünmalz in kleine Wagen *p* fällt, die auf Schienen im Innenraume der Kastenräder laufen.



Die Gerste füllt man oben in die Zelle ein, lässt diese mehrmals in das Wasserbassin eintauchen, entleert darauf letzteres und lässt die Gerste keimen, wobei sie in Folge der Rotation ohne weitere Arbeit fortwährend gewendet und durchlüftet wird. Sollen die Kastenräder auch zum Darren des fertigen Grünmalzes dienen, so werden sie in einem geschlossenen Raume aufgestellt, der einerseits mit einer Heizkammer, welche heisse Luft liefert, und andererseits mit einem Ventilator zum Absaugen der feuchten Luft verbunden ist. Weiteres hierüber siehe Wochenschr. f. Br. 1885, 6 u. 11.

O. BOTHNER in Leipzig hat einen Nebelapparat für Malztennen construiert. (D. P. 29293.) Den Hauptteil des Apparates bilden zwei in

Fig. 157.



einander geschobene Rohre  $R R'$  (Fig. 157), von welchen das innere  $R'$  mit vielen kleinen konischen Röhrrchen  $G$  besetzt ist, deren Spitzen vor Oeffnungen  $G'$  des äusseren Rohres  $R$  münden. Das eine der Rohre führt gepresste Luft, das andere Wasser; die aus den Röhrrchen austretenden Stralen von ersterer treffen mit dem letzteren an den Oeffnungen derartig zusammen, dass sie es zerstäuben. Mehrere solche Rohre lässt man auf einem Schienenwagen fahren oder ordnet sie als SEGNER'sches Wasserrad an.

Ueber Beobachtungen in dem Betrieb dieses Apparates siehe Wochenschr. f. Br. 1885, 103.

BALCKE fand, dass das Abdarren bei teilweise geschlossenen Zügen diastase- und extractreichere Malze liefert als bei nur gering geöffneten oder ganz geschlossenen Zügen. (Wochenschr. f. Br. 1885, 16.)

LEYSER betont, dass ein geringer Unterschied in der Abdarrtemperatur bei englischen Darren, welche viel stralende Wärme erzeugen und nicht mit Luftüberschuss arbeiten, einen wesentlichen Einfluss auf die physikalische und chemische Beschaffenheit des Malzes ausübt. Malze mit stark gebranntem Mehlkörper erheischen einen sehr vorsichtig geleiteten Maischprocess. (Schwäb. Bierbr. 1884, November.)

Bei der Malzdarrenheizung von A. TOMKINS, F. COURAGE und F. CRACKNALL in London durchstreichen die Verbrennungsproducte des Feuerherdes mehrere neben demselben liegende gemauerte Canäle, während die zum Trocknen dienende Luft die aus zwei gewölbten Metallplatten gebildete hohle Decke der Canäle in einer den Verbrennungsgasen entgegengesetzten Richtung durchzieht und sich so allmählig immer stärker erhitzt. (D. P. 29292.)

Die PELZER'sche Ventilation mehretagiger Malzdarren\*) wird so bewirkt, dass der den Zug erzeugende Kamin oder Dunstschlot in dem Raume unter der obersten Horde einmündet und die Canäle, welche dem Grünmalze vorgewärmte Luft zum Abschwelken zuführen, oberhalb derselben, so dass die Luft das Malz auf der obersten Horde in absteigender Richtung durchströmt. (D. P. 29652.)

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 297.

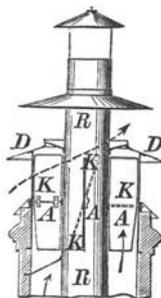
Eine Einrichtung zur Erhitzung der Darrluft von J. HEISSMANN in Hersbruck besteht aus einem verticalen weiten cylindrischen Luftheizrohre mit Rippen auf der Innenseite und vier gemauerten Fülllofen-Feuerungen, welche das Rohr unmittelbar umgeben. Die unten in das Rohr eintretende Luft erhitzt sich an den Rippenflächen, steigt mit starkem Zuge empor und wird durch eine Haube gleichmässig unter der Horde verteilt. (D. P. 30905.)

L. KLATSCHER in Prag füllt den oberen Teil des dachartigen Schirmes in Malzdarren mit einem schlechten Wärmeleiter, z. B. Asche, um zu verhüten, dass die über demselben liegende Mitte der unteren Horde zu stark erhitzt wird. (D. P. 30721.)

Bei der Darre von F. SCHEIB in Smichow bei Prag sind die beiden Horden durch zwei gemauerte Wände vollständig getrennt; die untere Horde wird durch ein Rauchrohr, die obere dagegen durch Heissluftcanäle in der Umfassungsmauer geheizt. (D. P. 30716.)

Bei der Vorrichtung von A. STEINECKER in Freising wird die frische Luft direct unter der Grünmalzhorde mittelst dreieckiger Rohre in der Weise eingeführt, dass sie in kreisende Bewegung kommt und dadurch gehindert wird, auf die untere Horde herabzusinken. Der Kaminaufsatz besteht aus vier um mittlere horizontale Achsen *A* drehbaren Blechklappen *K*, welche mittelst zweier zweitheiliger Ringe auf dem Dunstkamine, das Rauchrohr *R* umgebend, montirt sind. Der Wind drückt die obere Hälfte derselben schräg nieder und entweicht durch die Oeffnung des dicht über ihm liegenden unteren Daches *D*, während er gleichzeitig aus dem unterhalb der Klappen freibleibenden Raume den Rauch ansaugt. (D. P. 27955.)

Fig. 158.



Nach dem D. P. 28827 werden die Rauchgase, um den Zug in der Darre zu verstärken, in dem feuchten Luftraume unterhalb des Darrgewölbes erst noch in einem oder mehreren Umgängen hindurchgeführt und dann erst in das verticale Mittelrohr des Dunstkamines geleitet. Unter der Grünmalzhorde liegen gleichfalls Rauchrohre, um die durch Seitenrohre dicht unter derselben eingeführte Luft vorzuwärmen.

Die Colonnen-Darre von SCHROETER in Guben besteht aus mehreren übereinander liegenden Kästen, in welchen sich je ein Paar Rollen mit Geweben ohne Ende befindet, welche das Malz aufnehmen und bei Drehung der Rollen auf die nächstfolgenden Gewebe entleeren. Die Kästen sind derartig eingemauert, dass jeder für sich durch eine vermittelst Ziegel verschlossene Maueröffnung herausgezogen werden kann. Um die Darrluft zu zwingen, das auf den Geweben liegende Malz zu durchdringen, sind die Oeffnungen zwischen den Horden, durch welche das Malz beim Wenden herabfällt, während des Darrens durch hängende Klappen geschlossen, welche vermittelst zweier gemeinsamer Zugstangen mit lösbarer Stiftverbindung ge-

statten, verschiedene Parteien der Klappen unabhängig von einander zu reguliren. (D. P. 31542.)

Nach **AUBRY** nimmt mit dem Lageralter des Malzes oft die Extractausbeute und zugleich auch die verzuckernde Kraft ab. (Z. f. d. ges. Brauw. 1885, No. 13.)

Bestimmung des Wassers im Malze ist am richtigsten nach **OTT** (Z. f. d. ges. Brauw. 1884, 253 u. 330), wenn das in ganzen Körnern abgewogene Malz fein geschrotet, ohne Verlust in eine Trockenröhre gebracht und diese im getrockneten Luftstrom anfangs auf 80—90°, dann auf 102° C. erhitzt wird. Die erste Wägung hat nach 3—6 Stunden zu erfolgen.

Malzpepton und Würzepepton stimmt nach **SZYMAŃSKI** in allen wesentlichen Eigenschaften mit dem Fibrinpepton überein, namentlich in der Biurereaction; es ist wie dieses optisch activ und wird durch Natriumsulfat und Essigsäure nicht niedergeschlagen. In neutraler wässriger Lösung wird Malzpepton nicht durch Kupferoxydhydrat gefällt, letzteres wird vielmehr durch Malzpepton gelöst. (Ber. 1885, 492.)

### III. Brauen und Köhlen.

Den Feinheitsgrad des Malzschrotes bestimmt **AUBRY** durch ein Sortir-Trommelsieb, aus vier Abteilungen bestehend. Die Siebe sind so gewählt, dass No. I. 30, No. II. 56, No. III. 144, No. IV. 196 Oeffnungen auf dem qcm enthält.

Als Maassstab für eine gute Schrotung ist anzusehen, dass mindestens 50 Proc. des Schrotes durch ein Sieb mit 1 mm weiten Oeffnungen durchtreten. Ein gutes Malz muss gröblich gemahlen noch gute Auflösung und gute Extractausbeute geben. (Z. f. d. ges. Brauw. 1885, No. 7.)

Den Einfluss des Wassers von verschiedenem Gehalte an Rückstand mit vorwiegendem Kalkgehalt auf die Quantität der Würzeasche beim Maischen und Kochen erklärten **LINTNER & ERHARD** dahin, dass die Aschen- und Phosphorsäure-Gehalte der Würzen mit wachsendem Aschengehalte des Wassers abnehmen, nach dem Kochen aber nur unmerklich geringer sind als vorher. Die Saccharometeranzeige der Würze wird nicht beeinflusst. Der Stickstoffgehalt der Würze verringert sich sowol mit steigendem Aschengehalte des Wassers als durch das Kochen. Die Decoction giebt einen höheren Phosphorsäuregehalt der Würze als die Infusion. (Z. f. d. ges. Brauw. 1884, 247.)

**E. KOKOSINSKI** und **E. BERENT** in Paris. Anfeucht- und Mahl-Apparat für geschrotetes Malz. (D. P. 26826.)

**B. GERVAIS** in Montmorillon hat eine transportable Brauerei für Kleinbetrieb eingerichtet. Dieselbe enthält eine Malzquetsche, ein Kaltwasserreservoir, einen Siedekessel, einen Herd, einen Maischbottich, einen Würzebehälter, eine Siedepfanne, ein Kühlschiff und mehrere Gärungs- und Klärbottiche in einem cylindrischen, mit einem leichten Dache überdeckten und von einer Wendeltreppe umgebenen Gestelle in der angegebenen Reihen-

folge über einander aufgestellt, so dass die Materialien (Malz, Wasser, Würze u. s. w.) von jedem Apparat zum nächstfolgenden nur infolge der Schwere niedersinken, der Arbeitende zum Betriebe also nur die Ablasshähne nach einander zu öffnen hat. (D. P. 30037.) Nach dem D. P. 31269 haben die Klärbottiche und Gärbottiche des Apparates einen auf der Flüssigkeit schwimmenden nachsinkenden Deckel mit konischem in der Mitte geöffnetem Boden, welcher die Hefe während der Gärung aufnimmt. Ausserdem ist die Apparatecombination dadurch vereinfacht, dass das Wasserreservoir und der Würzebehälter in Fortfall gebracht sind.

J. SCHOLZ in Laubegast stellt Chocoladen-Bier her. Die Bierwürze wird beim Kochen mit einem Cacao-Extract versetzt, mit diesem bei 6° der Gärung unterworfen, welche 7—8 Tage dauert, und 3—4 Wochen auf den Klärfässern der Ruhe überlassen. Das Cacao-Extract wird durch Digeriren von 5 Theilen Cacao, 1 Theil Zucker mit etwa 10 Theilen destillirten Wassers bei etwa 50—60° R., starkes Einkochen und Filtriren erhalten. (D. P. 28819.)

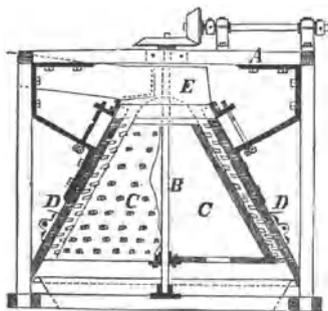
Das Waschen des Hopfens mit kaltem Wasser kurz vor dem Gebrauche befürwortet JAMES WALKER. (The Brew. Journ. 1885, 397.)

GFALL in Innsbruck vermengt den Hopfen mit condensirter Bierwürze (eingedicktem Malzauszug); dann wird der Hopfen mittelst einer Schneide- oder Hackmaschine fein zerschnitten. (D. P. 29335.)

F. SLAMA in Tachau und F. FELIX in Taus. Maschine zum Zerkleinern von Hopfen. (D. P. 28425.)

F. RÖDER in Reudnitz. Maschine zum Zerkleinern des Hopfens. In einem hölzernen Gestell *A* steht der um die Welle *B* rotirende hölzerne Konus *C*, welcher an seinem äusseren Umfange mit vierkantigen Stiften aus hartem Holz besetzt ist. Dieser Konus *C* ist umgeben von einem aus zwei Theilen bestehenden hölzernen Mantel *D*, welcher an seiner inneren Seite ebenfalls vierkantige Stifte aus hartem Holz trägt, die in diejenigen des Konus *C* eingreifen. Der Hopfen wird dem Aufsatz *E* zugeführt, fällt von hier in den Raum zwischen dem Konus und dem Mantel, wird von den Holzstiften erfasst und zerkleinert. (D. P. 28612.)

Fig. 159.

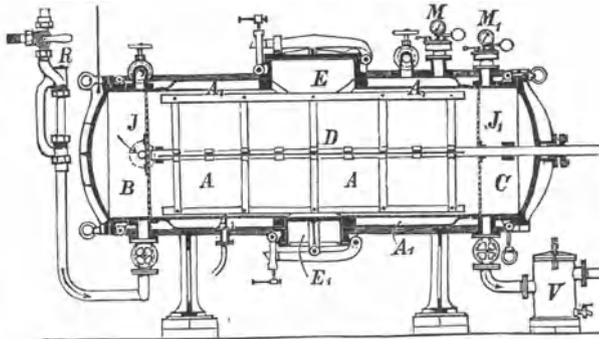


Kugelventil von solcher Schwere, dass durch die Steigerung des Dampfdruckes die Temperatur im Kessel bis auf 120° steigt. Erst bei dieser können die Dämpfe in den Condensationskühler entweichen. Ein kleiner, geneigt liegender cyllindrischer Kessel, welcher zwischen zwei verticalen Sieben eine kleinere Menge

Hopfen aufnimmt, wird von dem unter  $120^\circ$  ausströmendem Dampfe durchströmt und so lediglich des flüchtigen Hopfenöls beraubt, welches sich gleichfalls im Condensationskühler verdichtet. Das Extract aus dem Kessel wird mit der Bierwürze gekocht, das Destillat aus dem Kühler dagegen wegen der Flüchtigkeit des Hopfenöls der Würze erst kurze Zeit vor Beendigung des Siedens zugesetzt. (D. P. 26888.)

DEINHARDT's Hopfensudmethode\*) bespricht PRIOR. Verbrauchter Hopfen des alten Verfahrens enthielt 24—28 Proc., solcher nach DEINHARDT's Methode verarbeitet nur 5.57 Proc. Extract. (Wochenschr. f. Br. 1884, 554.)

Der Hopfen-Extractionsapparat von KEMPE in Moskau bildet einen länglichen geschlossenen Kessel mit Dampfmantel  $A_1$  und ist im Innern durch



Siebe  $J J_1$  in eine mittlere sehr grosse Abteilung für den Hopfen und zwei seitliche kleinere Abteilungen  $B C$  für den Ein- und Austritt der Extractionsflüssigkeit (Bierwürze oder Wasser)

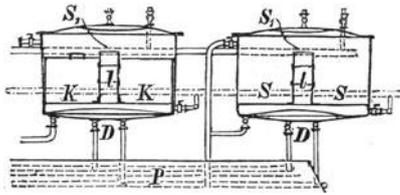
abgeteilt. Letztere Abteilungen stehen durch Rohrleitungen mit einem über dem Kessel liegenden Schlangenkühler in Verbindung. Die Extractionsflüssigkeit wird durch eine Pumpe in continuirliche Circulation durch den Kühlapparat und wieder zurückversetzt, um durch die beständige Bewegung leichter eine vollständige Sättigung mit den löslichen Bestandteilen des Hopfens herbeizuführen. Der Kühler dient auch dazu, das Extract bei der Entleerung zu kühlen, um dasselbe vor Verlust an Hopfenöl durch Verdampfung zu schützen. Ein Rührwerk  $D$  wird während des Sudes öfter in Bewegung gesetzt, um das Verstopfen der Siebe zu verhindern und den Hopfen gleichmässig anzunetzen. In dem Gefässe  $V$  setzen sich mitgerissene Hopfenteile ab.  $M$  und  $M_1$  sind Manometer und Sicherheitsventile zur Ausgleichung etwa zu stark werdenden Ueber- oder Unterdrucks in dem Kessel oder Dampfmantel,  $E$  und  $E_1$  die Mannlöcher zum Einfüllen und Entleeren des Hopfens,  $R$  ein Dreivegehahn. (D. P. 28080.)

Ueber die analytischen Berichte und Gärungserscheinungen der unter Anwendung obigen Verfahrens gebrauten Biere siehe Wochenschr. f. Br. 1884, 621—624, 1885, 251—254.

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 295.

Nach A. STEINECKER in Freising wird der Hopfen mit Niederdruckdampf behandelt, mit heissem Wasser überbrüht und mehrmals mit neuen Mengen Wassers und schliesslich in der Würze selbst ausgekocht. Will man ihm bei systematischer Benutzung des Verfahrens von einem Sude zum andern aufheben, so überdeckt man ihn, um die Fäulnis der auf ihn niedergeschlagenen Eiweissstoffe der Würze zu verhindern, mit kaltem Wasser. Die Hopfenkochgefässe enthalten einen Korb *K* aus gelochtem Blech oder auch nur einen Siebboden *S*, in beiden Fällen mit einem mit mehreren Aufsätzen versehenen centralen Siebrohre *l*, ferner einen linsenförmigen Doppelboden *D* zum Heizen mit Dampf und am Deckel ein Sieb *S*<sub>1</sub> zur Verteilung des heissen Wassers. Der beim Kochen der Würze aufsteigende mit Hopfen beladene Dampf entweicht durch ein Rohr *fg* unter dem Spiegel der Würze in die unter dem Hopfenkessel stehende Pfanne *P*, so dass kein Hopfenöl verloren geht. (D. P. 27695.)

Fig. 161.



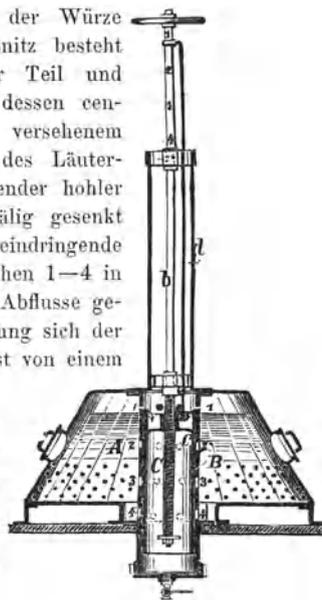
Die Ueberführung des Stärkemehls in den Nachwürzen in Zucker geschieht am besten durch Verwendung der Nachwürze zum Einmaischwasser oder durch längere Einwirkung der Vorderwürze auf die Nachwürze im Würzekessel. (Wochenschr. f. Br. 1885, 339.)

Fig. 162.

Die Vorrichtung zum Abziehen der Würze von den Trebern von MALLAT in Prossnitz besteht aus einem Gefäss *A*, dessen unterer Teil und Boden siebartig gelocht sind, und in dessen centrem mit vier Reihen Ablauflöchern versehenem Rohr *B*, welches durch den Boden des Läuterbottichs hindurchgeht, ein dicht schliessender hohler Kolben *C* mittelst einer Spindel *b* allmählig gesenkt wird, so dass die in das Gefäss *A* eindringende Würze nach einander durch die Lochreihen 1—4 in den hohlen Kolben und von da ab zum Abflusse gelangt. Eine Scala zeigt, in welcher Stellung sich der Kolben im Rohre befindet. Die Spindel ist von einem Rohr *d* umgeben. (D. P. 29605.)

Die Aciditätszunahme bei der Würzeerzeugung bewies durch Untersuchung BELOHOUBEK. (Wochenschr. f. Br. 1885, 527.)

Ueber Würzeanalysen der Carlsberg's Brauerei berichtet HANNOVER. Aus den Resultaten ergibt sich:



- I. dass das Malz aus dänischer Gerste immer eine an Maltose reichere Würze giebt als das deutscher Gerste,
- II. dass das Malz aus Chili-Gerstesich dem aus deutscher Gerste gleich verhält,
- III. dass die gesamteten Stickstoffmengen in Würzen verschiedener Malzsorten beinahe constant ist.

Bei der Vergärung der Dextrin- und Maltosemengen verhalten sich verschiedene Hefen verschieden. Im Allgemeinen wird aus Würzen dänischer Malze viel weniger Dextrin vergohren als aus solchen von deutschem oder gar Chili-Malze. (Wochenschr. f. Br. 1884, 790—793.)

F. HÜBNER in Walkmühle bei Lübeck. Berieselungs-Kühlapparat. Der untere Teil der Berieselungswellbleche geht direct in Auffangtröge über, so dass das Spritzen der Flüssigkeit vermieden wird. (D. P. 29341.)

Der Cylinderkühler von W. SCHMIDT in Flehingen ist in der Weise abgeändert, dass die zu kühlende Würze nicht allein an der Aussenwand, sondern auch an der ebenfalls wellenförmig gebogenen Innenwand des Cylinders hinabläuft. Der Cylinder wird durch parallel oder schlangenförmig laufende Kühlröhren von ovalem Querschnitt gebildet. (D. P. 27457.)

Der Bierkühlapparat von C. PLATZ in Saulgau, Württemberg, besteht aus einem mit Wasser und Eis gefüllten Kasten, einem einfachen durch eine Kurbel bewegten Rührwerke und drei Kühlplatten, welche das Bier nach einander durchfließt. Der Raum zwischen den Kühlplatten ist durch eingelegte parallele Kautschukstreifen derartig abgeteilt, dass das Bier einen schlangenförmig hin- und hergehenden Weg zurücklegen muss. Der Apparat kann auch als Gegenstromapparat angeordnet werden. Die Kühlplatten *e*

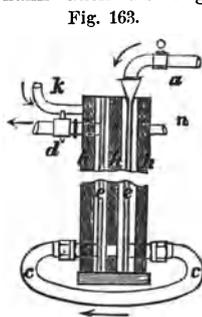


Fig. 163.

sind dann auf beiden Seiten mit Holzwänden *h* umgeben und zwar so, dass links und rechts von jeder noch ein Zwischenraum bleibt. Dieser ist in derselben Weise wie die Kühlplatten durch Kautschukstreifen abgeteilt. Das warme Bier fließt durch den Hahn *a* in die erste Kühlplatte *e*, durchfließt dieselbe im Zickzack von oben nach unten, tritt durch den Schlauch *c* in die zweite Kühlplatte *e* und fließt durch den Hahn *d* ab. Das Kühlwasser fließt, dem Biere entgegenströmend, durch Hahn *k* zu und durch Hahn *n* ab. (D. P. 27801.)

#### IV. Hefe und Gärung.

Die Anwendung der rein gezüchteten Hefe nach HANSEN und JACOBSEN\*) hat sich in Brauereien meist bewährt. Als Ausgangspunkt dient eine Zelle gesunder, normaler Beschaffenheit, die in Gelatinewürze unter Beobachtung der peinlichsten Sterilisation cultivirt wird bei gleichzeitiger mikroskopischer

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 304.

Controle der in kleiner Kammer befindlichen Hefencolonie. Nach einiger Zeit wird die Colonie oder ein Teil derselben in Pasteur'sche Kolben übertragen, die mit sterilisirter Bierwürze zum Teil beschickt sind. Durch weitere Verteilung der Reinculturen auf eine Anzahl Pasteur'scher Kolben wird bald eine grössere Menge reiner Hefe gewonnen, welche nun in die Praxis übertragen wird. Die Bierhefe, *Saccharomyces cerevisiae*, tritt in verschiedenen Varietäten auf, deren jede ihre eigentümliche Eigenschaften oft lange fortdauernd bewahrt. Man muss daher in der Wahl der reinen Culturhefe für die specielle Brauerei wol bedacht sein. Die Carlsberger Hefenrace unterscheidet sich in der Gärung, im Bruch und in der Vergärung wesentlich von den deutschen Racen; die erzeugten Biere sind viel länger bei 15° R. haltbar und treten durch einen charakteristischen Geschmack hervor. (Wochenschr. f. Br. 1884/85.)

Beim Wässern der Hefe constatirte M. SCHWARZ ein Schwächen des Zeuges, da die mit besserer Gärkraft ausgestatteten Zellen an die Oberfläche treten, während die beim Decantiren zurückbleibenden unteren Hefenschichten nicht so gärkräftig sind. (Amer. Bierbr. 1884, 233.)

Die Regenerirung der Bierhefe nach HAYDUCK\*) durch Führen der Hefe in gehopfter Zuckerlösung wird durch Erfolge in der Praxis bewiesen und verdient daher die gebührende Beachtung in dem Braugewerbe. (Wochenschr. f. Br. 1884, 699, 709; 1885, 201.)

A. G. SALOMON und W. DE VERE MATHEW fanden (The Brew. Journ. 1885, XXI., 237 u. 260), dass Kaliumphosphat als Hefenährmittel durch kein anderes Phosphat ersetzt werden kann. Im Allgemeinen ist ein störender Phosphorsäuremangel bei Gärungen der Würze nie constatirt worden.

Das Vorkommen von Glycogen in der Bierhefe constatirt L. ERRERA. Dasselbe giebt mit Jod braunrote Färbungen. (C. r. 1885, 101, 253.)

Die Zeugziehmaschine von G. PFISTER in Frankfurt a. M.\*\*\*) enthält ein horizontales Rührwerk, dessen Rührarme eine schaufelförmige Rückwand und zwei zu beiden Seiten derselben angeordnete Platten bilden, so dass beim Drehen der Welle die Würze zwischen beiden hindurchgepresst wird. (D. P. 29288.)

G. HONERLA in Kohlstädt, Lippe. Luftkühlapparat. Durch einen sehr hohen Bottich, welcher in seinem unteren Teile mit einer Reihe übereinander liegender Siebböden und einem Ablasshahne versehen und in seinem oberen Teile mit Eis gefüllt ist, wird Luft mittelst eines Gebläses hindurchgesaugt. Die abgekühlte Luft wird durch das Gebläse nach einem SEGNER'schen Windrade über dem Kühltische getrieben, um hier die Bierwürze abzukühlen. (D. P. 29045.)

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 303.

\*\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 301.

## V. Kellerwesen.

Unvergorene Biere nach E. PERRINS in Warwick sind gehopfte und mit Zucker und Salicylsäure versetzte Würzen, die nach der Klärung mit Kohlensäure imprägnirt werden. (Chem. Ztg. 1884, 1730.)

W. TELTSCHER in Breslau. Champagnerbier. Untergäriges, lagerreifes und Kräusenbier wird gemischt und auf Flaschen gebracht, mit dem Kork nach unten, unter zeitweiligem Schütteln etwa 14 Tage der Gärung überlassen und nach dieser Zeit nach Art der Champagnerfabrikation von der Hefe befreit.

Der Einfluss der Kohlensäure auf die Klärung und den Geschmack des Bieres ist nach Versuchen von LINTNER mit flüssiger Kohlensäure beim Spunden, Abfassen vom Mutterfass und beim Einwirken auf trübes Bier äusserst günstig. (Z. f. d. ges. Brauw. 1884.)

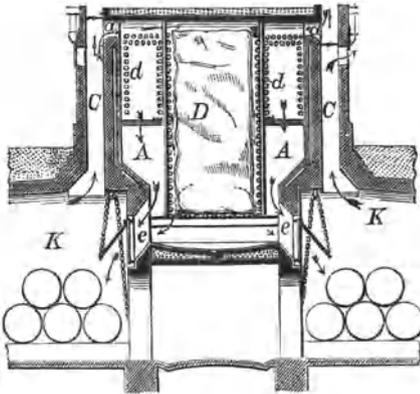
Der selbstthätige Fassfüllapparat von WUTH & DIEDERICH in Halle a. S. besteht aus einem Knierohre, dessen einer Schenkel in das Spundloch des Fasses gesteckt wird, während man den anderen Schenkel mit der Zuführungsleitung verbindet. Sobald die Flüssigkeit im Fasse ein bestimmtes Niveau erreicht hat, wird ein im verticalen Schenkel des Knierohres angebrachtes Ventil geschlossen, wodurch ein weiterer Zufluss abgeschnitten ist. Von aussen wird der Ventilschluss, d. h. die Anzeige, dass das Fass gefüllt ist, durch das Ausrücken eines Zeigers sichtbar. (Chem. Ztg. 1885, 144.)

Als Conservierungsmittel für Lagergehölz und Kellergebälk in Brauereien empfiehlt BUSSE Phenolzinklösung. (Sächs. landw. Z. 1885, 194.)

Die Anwendung der Emailfarben zum Gebrauch für Malztemnen und Gärkeller befürwortet REINKE. (Wochenschr. f. Br. 1885, 534.)

P. BENDER in Mannheim. Kellerkühlung mit Ventilation. Die durch eine Kälteerzeugungsmaschine gespeisten Kühlrohre *d* befinden sich nicht wie

Fig. 164.

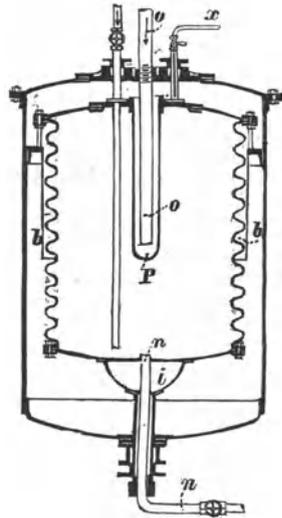


üblich unter der Decke der Kellergewölbe, sondern in einem besonderen seitlich oberhalb der Keller *K* liegenden Raume *A*, in welchem sich gleichzeitig ein Eisvorrat in einem aus Wellblech hergestellten Behälter *D* befindet. Der obere und untere Teil des Raumes ist mit den Kellern durch Canäle *Cae* verbunden, welche durch Klappen ganz oder teilweise geschlossen werden können. Die in den Kellern warm gewordene Luft steigt in den oberen Canälen *Ca* empor, kühlt sich an den Kühlrohren *d* ab und sinkt durch die unteren Oeffnungen *e* wieder in die Keller zurück. (D. P. 31161.)

P. SCHAAR in Pössneck. Oberirdischer Lagerkeller. (D. P. 30719.)

Ein Apparat zum Erwärmen von Flüssigkeiten von C. BURCHARDT in Berlin ist nach Art eines Röhren-Berieselungskühlers eingerichtet. Die Röhre enthalten statt des Kühlwassers heisses Wasser, welches durch Einleiten von Dampf mittelst feiner Röhre fortwährend heiss erhalten wird. Der durch das Condensationswasser des Dampfes sich ergebende Ueberschuss an Wasser fließt durch ein Ueberlaufrohr am oberen Ende des Apparates ab. (D. P. 29334.)

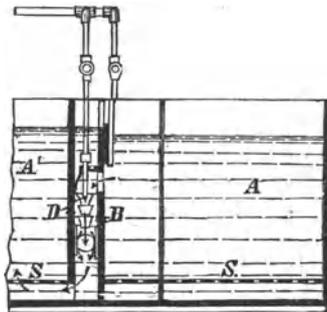
Fig. 165.



BOLDT & VOGEL in Hamburg haben den Pasteurisir-Apparat von LANGER<sup>\*)</sup> verbessert. Der das Bier aufnehmende innere Cylinder des Apparates ist aus gewelltem Blech hergestellt und besitzt statt der durchgehenden inneren Durchbrechung des Patentes 24936 eine nur teilweise in den Cylinder eintretende centrale unten geschlossene Röhre *P*, in welche durch ein Rohr *o* das Heiz- oder Kühlwasser geleitet wird, das sich von da über den Cylinder ergießt; ein Mantel *b* zwingt dasselbe, an den Wellen hinabzufließen. Im Boden ist eine Vertiefung *i* angebracht, über welche das Abzapfrohr *n* etwas hervorragt, um beim Abzapfen etwaige Unreinigkeiten des Bieres zurückzuhalten. (D. P. 28836.)

Bei dem Pasteurisir-Apparat von H. GRAUEL in Berlin werden die heissen mit pasteurisirtem Bier gefüllten Flaschen in einem ununterbrochenen Kreislaufe allmählig durch immer kälter werdendes Wasser abgekühlt, und das hierdurch erhitze Wasser wird zum allmählichen Vorwärmen der frisch eingesetzten noch kalten Flaschen benutzt. Der Apparat wird aus einer Anzahl (z. B. 6) neben einander liegender, unter einander communicirender mit Wasser gefüllter Behälter *A*<sub>1</sub>—*A*<sub>6</sub> mit Siebböden *S* und doppelten Scheidewänden *B* gebildet. In jeder Scheidewand liegt ein Dampfstrahlapparat *D* (event. auch eine Pumpe), welcher das Wasser in Circulation versetzt. Man steigert nun die Temperatur in einem der Gefässe mittelst des Dampfstrahlapparates bis zum gewünschten höchsten Grade und stellt alsdann den nächstfolgenden Strahlapparat an u. s. f. (D. P. 28821.)

Fig. 166.



<sup>\*)</sup> Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 305.

O. WOLTER in Bonn. Fassputzmaschine. (D. P. 29877.)

Der beim Schmelzen des Peches und beim Pichen selbst sich bildende Rauch wird nach SCHMAHL in Mainz mittelst eines Exhaustors oder Stralapparates durch eine weite Rohrleitung abgesaugt und in einem eisernen Korb mit glühendem Coks verbrannt oder von einem Wasserberieselungsapparat oder einem mit Lohe gefüllten Absorptionsapparat aufgenommen. (D. P. 29133.)

H. MATTHIAS in Alzey, Rheinhessen. Verschiebbares Lager für Fassrollmaschinen. (D. P. 28813.)

## VI. Untersuchung des Bieres.

Die Anwendung des Refractometers in der Bieranalyse empfiehlt SKALWEIT, da bei einem Gehalte von 1—20 Proc. Alkohol die Brechungsexponenten genau mit dem Gehalt an Alkohol gleichmässig wachsen. (Repert. anal. Chem. 1884, No. 21.)

Das Verhältnis von Alkohol zu Glycerin im Biere prüfte EGGER (Arch. für Hygiene II, 254). In 4 Monaten stieg der Vergärungsgrad von 21·7 auf 53·5 und die Glycerinmenge fiel bei dem Vergärungsgrade von 47·4 an von 0·173 Proc. auf 0·160 Proc., während gleichzeitig der Alkoholgehalt von 3·71 Proc. auf 4·12 stieg. Im Anfange der Gärung bis zum Vergärungsgrade von 47·4 stiegen natürlich sowol Alkohol- wie Glyceringehalt.

Die Stickstoffbestimmung im Biere und in den Würzen führt REINKE nach KJELDAHL's Methode aus, doch empfiehlt derselbe, den Zuckergehalt der Würzen durch Aussaat einiger Hefezellen zu vergären, um dadurch ein schnelleres Arbeiten und Vermeidung von Verlusten zu erzielen. (Wochenschr. f. Br. 1885, 191.)

Werden Biere nur mit geschwefeltem Hopfen hergestellt, so werden nach HERZ höchstens 0·00783 g schweflige Säure im l gefunden. Findet man jedoch über 0·01385 g schweflige Säure im l Bier, ist ein solches Bier der Verwendung von Sulfiten verdächtig zu erklären. Solche Biere halten sich sehr lange klar, ohne Schimmeldecke und säuern selbst nach mehreren Wochen bei losem Verschlusse nur sehr wenig nach. (Repert. anal. Chem. 1885, 58.)

VOGEL constatirte durch Versuche, dass selbst bei Anwendung ausnehmend grosser Quantitäten Salicylsäure für das Weichen und Nachweichen der Gerste das Malz nach Beendigung des Keimprocesses keine Salicylsäure mehr enthält. Unmittelbar nach dem Besprengen und Umwerfen der Haufen war Salicylsäure noch deutlich nachweisbar. Nach VOGEL lassen sich in einem Tropfen Bier noch deutlich 0·0 000 006 g Salicylsäure nachweisen. (Chem. Ztg. 1885, 819.)

Resolutionen der 4. Vers. d. fr. Vereinig. bayer. Vertr. d. ang. Chem. am 7.—8. August 1885 in Nürnberg:

1. Zum Reinigen der Gerätschaften in Brauereien ist schwefligsaurer Kalk zu verwerten. Hierauf hat stets ein Waschen mit Wasser zu folgen.

2. Nach dem vorletzten Weichwasser darf der Kalkzusatz ebenso wenig gemacht werden als zur keimenden Gerste auf der Tenne.

3. Das Destillat von 200 cm Bier darf nicht mehr als 10 mg Baryumsulfat geben.

4. Salicylsäure ist im Brauereibetriebe nicht zu verwenden.

5. Die Anwendung von Rohrzucker als Auffrischungsmittel für Weissbier ist erlaubt.

6. Gegen den Gebrauch von aus reinem Zucker hergestellter Biercouleur ist nichts einzuwenden.

7. Zum Klären des Bieres dürfen nur Filtrirapparate, gut ausgekochte Hasel- und Buchenholzspäne, Hausenblase und Gelatine in Anwendung kommen. (Chem. Ztg. 1885, 1156.)

Farbbiere enthalten nach HILGER, MAYRHOFER und RÖSE

|               |                 |                                       |
|---------------|-----------------|---------------------------------------|
| Alkohol . . . | 2·39—2·92 Proc. | Stickstoff im Extract 0·84—1·02 Proc. |
| Extract . . . | 10·63—8·07 „    | Gesamtacidität in cm Normallauge      |
| Asche . . .   | 0·313—0·27 „    | 10·8—3·0°.                            |
| Zucker . . .  | 1·7—2·0 „       |                                       |

(Corresp. d. bayr. Vertr. d. ang. Chem. 1884, 9.)

## VII. Allgemeines und Statistik.

Nach AMMANN in München und PH. TAFEL in Augsburg werden Biertreber auf einem Schrotwalzenstuhl mit schräg geriffelten Walzen von verschiedener Rotationsgeschwindigkeit geschrotet oder gespalten und dann in einer rasch rotirenden cylindrischen Centrifugalsichtmaschine mit sehr genau verstellbaren Flügeln gesichtet. Die zurückbleibende Faser wird als Streu oder als Material für die Cellulosefabrikation, das durch's Sieb gegangene Mehl als Viehfutter verwandt. (D. P. 31253.)

In Grossbritannien hat der Anbau von Gerste abgenommen, dagegen der von Hopfen zugenommen, letzterer namentlich in den östlichen Districten der Grafschaft Kent. (The Brewers guardian.)

Der Import von Hopfen in Indien betrug 1883/84 2 802 Cwts. — Der Import von Bier in Indien betrug 1883/84 1 261 441 Gallonen. — Die einheimische Bierproduction in Indien betrug 1883 2 597 298 Gallonen nach the Brewers Journ. (Wochenschr. f. Br. 1885, 240.)

Die Hopfenproduction in den australischen Colonien im Jahre 1884 belief sich nach The Brewers guard. vom 27. Januar 1885 auf 27944 Cwt. (à 50·802 kg); der Import betrug 8000 Cwt., der Export 9000 Cwt.

Der Handel mit Hopfen zwischen Deutschland und Oesterreich-Ungarn. 1884 wurden exportirt nach Deutschland 11 251 Doppel-Centner, importirt nach Oesterreich 12 120 Doppel-Centner. (Wochenschr. f. Br. 1885, 317.)

Danziger Jopenbier, ein obergähriges, sehr dunkles Braunbier, zu dessen Bereitung auf 70—90 l 100 kg Malzschrot verwendet werden, wird wieder in grösserer Menge fabricirt und namentlich nach England und Holland ausgeführt. Die Ausfuhr betrug 1884 4521 Doppel-Centner. (Wochenschr. f. Br. 1885, 509.)

Die Bierbrauerei in Afrika. SCHULZ berichtet, dass die Malzbereitung in Afrika ein starkes Anfeuchten der Haufen verlangt; die Extractausbeuten betragen 61—67 Proc.; abgedarrt wird mit 55° R.; Dampfkochung ist vorherrschend, unter Benutzung des Infusionsverfahrens; die Abmaischtemperatur darf nicht über 52° R. betragen; das Hopfenkochen währt 5—12 Stunden.

Die Haltbarkeit der Biere wird durch den hohen Extractgehalt der Stammwürzen, 18—20 Proc. BALLIG, bedingt. Die Vergärung ist 61—63 Proc. (Fabr. d. allgem. Z. f. Bierbr. u. Malzfabr. 1885, 235—36.)

Bierbrauerei in Italien. Die Production betrug 1884 130 270 hl, der Import 67 455 hl, der Export 213 hl. (Allg. Br. u. Hopf. Ztg. 1885, No. 45.)

Grossbritanniens Bierexport betrug vom 1. October 1883 bis 1. October 1884 441 510 Barrels im Werte (declarirt) von 1 652 104 £. (Allgem. Br. u. Hopf. Ztg. 1885, No. 20.)

Verbrauch an steuerpflichtigen Materialien zur Biergewinnung im Reichssteuergebiet.

| Kalender- bezw. Etatsjahr | Verbrauch an steuerpflichtigen Braustoffen |                                       |                    |                |                            |                          | Gesamt- Bier- gewin- nung<br>hl | Unter 100 hl der erzeugten Biermenge waren |                          | Zu 1 hl Bier aller Sorten wurden durchschnittlich nebeneinander verwendet |                       |
|---------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|----------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
|                           | Getreide                                   |                                       |                    | Malzsurrrogate |                            |                          |                                 | obergähriges Bier<br>hl                    | untergähriges Bier<br>hl | Getreide, Malz und Reis<br>kg                                             | Malz- surrogate<br>kg |
|                           | im Ganzen<br>100 kg                        | hierunter geschrotetes Malz<br>100 kg | im Ganzen<br>100kg | Hierunter      |                            |                          |                                 |                                            |                          |                                                                           |                       |
|                           |                                            |                                       |                    | Reis<br>100kg  | Zucker aller Art<br>100 kg | Syrup aller Art<br>100kg |                                 |                                            |                          |                                                                           |                       |
| 1883/84                   | 4 725 731                                  | 4 578 015                             | 24 659             | 4924           | 14 136                     | 1584                     | 23 391 919                      | 35                                         | 65                       | 20·2                                                                      | 0·08                  |

(Wochenschr. f. Br. 1885 No. 13.)

Vergleichende Zusammenstellung der Biergewinnung und der Bruttoerträge an Brausteuer im Zollgebiete des Deutschen Reiches.

| Kalender- bezw. Etatsjahr            | Mengen des producirten Bieres in Hektolitern:<br>Verwaltungsbezirke |              |                     |             |                            |                | auf 1 hl Bier<br>M | auf den Kopf der Bevölkerung<br>M |
|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|--------------|---------------------|-------------|----------------------------|----------------|--------------------|-----------------------------------|
|                                      | Reichs- steuer- gebiet<br>hl                                        | Bayern<br>hl | Württem- berg<br>hl | Baden<br>hl | Elsass- Lothrin- gen<br>hl | Zusammen<br>hl |                    |                                   |
| 1883/84                              | 23 391 919                                                          | 12 265 412   | 3 083 823           | 1 220 728   | 823 336                    | 40 785 208     |                    |                                   |
| Bruttoerträge an Brausteuer in Mark: |                                                                     |              |                     |             |                            |                |                    |                                   |
| 1883/84                              | 19 150 993                                                          | 31 922 425   | 7 323 768           | 3 906 331   | 1 823 328                  | 64 126 845     | 1·57               | 1·42                              |

(Wochenschr. f. Br. 1885 No. 13.)

Bierverbrauch im Zollgebiete des Deutschen Reiches (einschl. Luxemburg.)

| Etatsjahr | Bier-<br>gewinnung | Einfuhr | Ausfuhr   | Muthmaasslicher Verbrauch |                                               |
|-----------|--------------------|---------|-----------|---------------------------|-----------------------------------------------|
|           |                    |         |           | überhaupt                 | auf den Kopf<br>der jeweiligen<br>Bevölkerung |
| 1883/84   | 40 873 112         | 108 002 | 1 079 965 | 39 901 149                | 878                                           |

(Wochenschr. f. Br. 1885 No. 13.)

Bierproductionsländer des Continents und der Vereinigten Staaten Nord-Amerikas pro 1884.

| S t a a t             | Zahl<br>der<br>Brauereien | Bierproduction      |                   | Hopfen     |            |
|-----------------------|---------------------------|---------------------|-------------------|------------|------------|
|                       |                           | Menge<br>Hektoliter | Liter<br>pr. Kopf | Production | Consumtion |
|                       |                           |                     |                   | Centner    |            |
| Belgien . . . . .     | 1 250                     | 9 282 000           | 154               | 130 000    | 77 000     |
| Dänemark . . . . .    | 251                       | 1 148 000           | 62                | —          | 9 000      |
| Deutsches Reich . .   | 25 989                    | 41 211 691          | 90                | 350 000    | 310 000    |
| Frankreich . . . . .  | 3 005                     | 8 320 000           | 25                | 45 000     | 54 000     |
| Grossbritannien . .   | 27 050                    | 44 060 000          | 125               | 530 000    | 600 000    |
| Italien . . . . .     | 152                       | 175 000             | 6                 | —          | 1 040      |
| Niederlande . . . . . | 500                       | 1 456 000           | 40                | 20 000     | 9 000      |
| Nord-Amerika . . . .  | 2 240                     | 20 953 285          | 40                | 285 000    | 200 000    |
| Norwegen . . . . .    | 400                       | 616 000             | 28                | —          | 5 000      |
| Oesterreich-Ungarn .  | 2 053                     | 13 037 501          | 35                | 100 000    | 91 200     |
| Russland . . . . .    | 436                       | 7 500 000           | 8                 | 16 000     | 25 000     |
| Schweden . . . . .    | 322                       | 936 000             | 21                | 600        | 7 400      |
| Schweiz . . . . .     | 424                       | 1 108 000           | 36                | 1 000      | 5 300      |
| Summa . . . . .       | 64 072                    | 149 803 477         |                   | 1 477 600  | 1 414 940  |

(Nach „Gambrinus“ und Amerk. Bierbr. 1885, 312.)

OTTO REINKE.

## XXVII. Spiritus.

### I. Rohmaterial.

a) **Anbau und Ernte der Kartoffeln.** Ueber Kartoffelanbauversuche und Erträge neuer Sorten berichten W. PAULSEN (Z. f. Sp. 1884, 1057), G. ANDRÄ in Limbach bei Wilsdruff (l. c. 1885, 134), F. HEINE in Emersleben (l. c. 194).

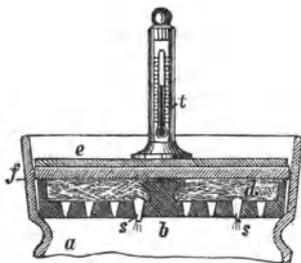
Ueber das Anwelken der Saatkartoffeln und Anwelkkapparate ANDRÄ in Limbach (l. c. 250 u. 498).

Gegen die Kartoffelkrankheit erzielte KORRE in Pirna günstige Resultate, indem er die Dämme statt im Frühjahr schon im Herbst vorher zieht, so dass sie den Winter über dem Frost ausgesetzt sind, dann im Frühjahr Dünger einlegt und 14 Tage später die Kartoffel legt. (Z. f. Sp. 1884, 1027.)

b) **Untersuchung des Rohmaterials.** Die Stärkebestimmung in Körnerfrüchten hat MÄRCKER dahin abgeändert, dass er 3 g feingemahlene Substanz aufkocht, auf 65° kühlt, mit 5 ccm Malzauszug 20 Minuten digerirt, mit Weinsäure schwach ansäuert,  $\frac{1}{2}$  Stunde bei 2 Atmosphären dämpft, wieder bei 65° mit 5 ccm Malzextract  $\frac{1}{2}$  Stunde digerirt, filtrirt und mit 15 ccm Salzsäure 2 Stunden invertirt. Die Zahlen fallen gegen die frühere Methode höher aus. SOXHLET lässt dagegen auf die aufgeschlossene Masse nur Diastase einwirken, bestimmt die Maltose und berechnet daraus den Stärkegehalt. Nach seiner Ansicht sind auf 10 Tle. Zucker 9,4 Tle. Stärke zu rechnen. DELBRÜCK hält dagegen für praktischen Zwecken dienende Analysen die alte Methode MÄRCKER's für die beste, weil sie den praktischen Erfolgen am nächsten liegende Werte liefert. (Z. f. Sp. 1885, 224.)

Analysen von Maischmaterialien (Weizen, Mais, Wicken, Hirse, Gerste, Tapioca, Johannisbrotrückstände) sowie von Rückständen der Spiritusfabrikation teilt REINKE mit (Z. f. Sp. 1884, 903), wie sie im Laboratorium des Vereines der Spiritusfabrikanten in Berlin ausgeführt wurden. Analysen von zur Spiritusfabrikation gebrauchten Bataten bringt derselbe. (l. c. 1885, 375.)

Fig. 167.



Bei Gersten verschiedener Herkunft fand MARX im Stickstoffgehalt, nicht aber im Phosphorsäuregehalt, Uebereinstimmung. (Chem. Ztg. 1884, 1078.)

Der Schnellkeim-Apparat von COLDEWE & SCHÖNJAHN in Braunschweig besteht aus dem mit Wasser gefüllten Glasbehälter *a*, der mit durchgehenden konischen Rillen versehenen Siebplatte *b* und den Abdeckungen *d* und *f* aus Filz oder anderen geeigneten Material bezw. der Metallplatte *e* mit Thermometer *t*. (D. P. 29009.)

H. ENTEL in Zittau i. S. stellt die mit Vertiefungen zur Aufnahme der Sämereien versehenen Keimplatten aus einem mit Wasser angerührten Gemisch von 24 Tln. gebranntem Gyps und 1 Tl. Holzkohlenpulver her. Diese Masse besitzt eine schwach erweichende für die Wurzelkeime günstige Oberfläche und in Folge der Beimengung der Holzkohle grosse Porosität. (D. P. 31273.)

Die Untersuchung des Getreides für Mälzereizwecke auf Keimkraft und möglichste Reinheit von Schimmel- und Spaltpilzen führt R. REMPEL in Klausenburg aus, indem er die Körner auf feuchtem Sande keimen lässt und in sterilisirten Reagensgläsern angefeuchtete Körner 20 bis 30 Stunden lang einer Temperatur von 30 bis 40° C. aussetzt und dann mikroskopisch untersucht. (Z. f. Sp. 1885, 627.)

## II. Dämpfen.

Ueber die Veränderungen der Proteinsubstanzen beim Dämpfen von Körnerfrüchten und Kartoffeln unter Hochdruck stellte P. BEHREND in Hohenheim eine Reihe von Versuchen an, bei denen 6 Stunden bei 140° C. und Versuchen in der Brennerei, bei denen die übliche Zeit von ca. 1½ Stunden, also bei 140° C. etwa 30 bis 40 Minuten gedämpft wurde. Aus den Versuchen ging hervor, dass durch zu langes Dämpfen eine, je nach dem Material verschiedene Menge nicht eiweissartiger (also auch an Nährwert in der Schlempe minderwertigen) Stoffe gebildet würden, dass dieser Eiweisszersetzung eine Eiweisslösung vorangeht, welche letztere bei der in der Praxis angewendeten Dämpfzeit fast allein eintritt, sodass bei ihr eher eine Vermehrung als Verminderung des Futterwertes der Schlempe stattfindet. (Z. f. Sp. 1884, 1034 u. 1054.)

Zum Dämpfen von Mais wird derselbe in Wasser durch Dampfeinstromung in wirbelnder Bewegung erhalten, gekocht und in Kessel überführt, welche unter Druck stehen. Durch die plötzliche Temperaturerhöhung entweicht das aufgesogene Wasser gasförmig und lockert das Korn, dann wird mit kaltem Wasser auf die Maischtemperatur gebracht. L. S. KUHN in Cincinnati. (Ver. St. P. 313431.)

Der automatische Zerkleinerungsapparat am Ausblaserrohr des HENZE-Dämpfers von GAUL & HOFFMANN in Frankfurt a. d. Oder besteht aus dem Reactionsrad *g*, welches durch die unter atmosphärischem Ueberdruck aus dem HENZE getriebene Masse in schnelle Rotation versetzt wird, der mit ihm fest verbundenen, bei *e* und *f* geführten Welle *d*, an welcher mit Raspelhieb versehene Stahlspitzen *s* befestigt sind und den feststehenden, in das Rohr hineinragenden Spitzen, welche im Verein mit den rotirenden Spitzen die Maische zerkleinern. Der Apparat wird durch Klemmschrauben *h* mit dem Ausblaserrohr verbunden. (D. P. 27351.)

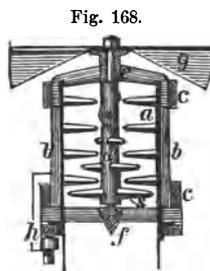


Fig. 168.

Um den bekannten Doppelrost an Ausblasevorrichtungen, falls er sich durch Steine oder größere Teile der Maische verstopft, ohne wesentliche Störung des Betriebes reinigen zu können,

ist nach BENJAMIN HALL in Reval das Gehäuse durch ein Kegelventil *C* mit der durch beide Rostplatten *D E* hindurchgehenden Spindel *J* vom Dämpfer *A* absperrbar und die obere mit der Seitenwand *H* des Gehäuses verbundene Rostplatte *E* nach Lösung der Verschraubung *S* bequem seitlich herausnehmbar. Damit die Spindel *J* das Herausnehmen nicht hindere, ist die Rostplatte mit einem Schlitz *e* versehen. (D. P. 27807.)

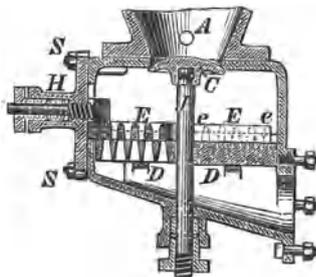
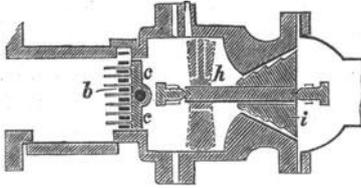


Fig. 169.

Zerkleinerungsapparate. Am Ausblaserohre des HENZE-Dämpfapparates ist von Jos. WOESLER in Wiegschütz b. Cosel ein Konus *i* mit

Fig. 170.



gewundenen Rippen in einer Vertiefung von gleicher Oberfläche angebracht: Derselbe wird mittelst eines an seiner Achse befestigten sechsflügeligen Reactionsrades *h* in Folge des starken Druckes der ausgeblasenen Maische selbstthätig in Bewegung gesetzt. Zur

Beseitigung von Verstopfungen, in dem als Steinfang dienenden Roste *b* oberhalb der Zerkleinerungsvorrichtung dient ein Rechen *c*, dessen Zähne durch die Stäbe des Rostes hindurchgreifen. (D. P. 28278.)

Um das Zurückschlagen der Maische in die Dampfeströmungsröhre im Henze zu verhindern, werden diese nach TRAPP 2 Zoll vom Ende verengt und wird eine Messingkugel vor die Verengung gebracht, welche an dem Austreten in den Henze durch einen ganz am Ende des Rohres angebrachten Stift verhindert wird. Tritt der Dampf aus, so wird die Kugel gegen den Stift, ist der Druck im Henze grösser als der des zuströmenden Dampfes gegen die Rohrverjüngung, diese schliessend, gedrückt (Z. f. Sp. 1884, 616.)

### III. Maischen.

a) **Theorie der Fermentwirkung.** Die Gegenwart von Diastase (Amylase) wies L. BRASSE in den Blättern von Kartoffeln, Topinambur, Zuckerrüben, Mais, Tabak etc. nach. (C. r. 99, 878.)

Die Entstehung von Diastase geht nach JORISSON durch die Thätigkeit von Bacterien vor sich, da Blausäure ihre Bildung verhinderte. (Ber. chem. Ges. 1885, 79.)

Dass bei normaler Einwirkung von Diastase auf Stärke nur Maltose und ein nicht reducirendes Dextrin gebildet werden, bestätigen H. P. BROWN und G. H. MORRIS, und zwar tritt bei 50—60° ein Gleichgewichtszustand von 80·9 Proc. Maltose und 19·1 Proc. Dextrin ein. Bei begrenzter Wirkung der Diastase bildet sich neben diesen beiden Maltodextrin. (Chem. Soc. Journ.)

Aus einer Arbeit von P. BEHREND und H. STÜRCKE über die Veränderung der stickstoffhaltigen Substanzen der Gerste bei der Keimung, bei welcher der unlösliche, lösliche Eiweissstickstoff und der Nicht-eiweissstickstoff in Betracht gezogen wurden, geht hervor, dass die Menge der löslichen Stickstoffverbindungen mit der Dauer des Wachstums zunimmt, aber bei verschiedenen Gerstensorten die Zunahme an löslichem Eiweissstickstoff (welche nach LINTNER JUN. auf eine solche an Diastase schliessen lässt) verschieden verläuft, während bei Saalgerste, welche nach Ansicht der Praxis schon „überwachsen“ war die Eiweisslösung noch

immer die Eiweisszersetzung (Amidbildung) überwog, also wol auch immer noch Diastase sich bildete, war bei ungarischer Gerste in gleicher Zeit (134—137 Stunden) bereits ein Wiederabnehmen der löslichen Eiweissstoffe zu constatiren. (Z. f. Sp. 1885, 2.)

Ein von der Diastase verschiedenes lösliches Ferment, das die unverkleisterte Stärke direct in Zucker überführt, wies L. BRASSE in Blättern etc. nach und schreibt ihm auch die Auflösung der Stärke in keimendem Samen zu. (C. r. 1885, 16. Febr.)

b) **Malzbereitung.** Ueber die extrahirende Wirkung des Quellwassers auf die Gerste stellten P. BEHREND und H. STÜRCKE Versuche an. Dabei fand sich erstens, dass in den ersten 14 Stunden pro Liter etwa dreimal soviel Trockensubstanz ausgezogen wird, als in den folgenden 24 Stunden und etwa fünf- bis siebenmal soviel als in den letzten 24 Stunden. Im ersten und zweiten Quellwasser sind zusammen mehr Mineralbestandteile als organische Substanzen enthalten. Ferner ergab sich, dass gleiche Mengen Quellwasser aus Gerstensorten von verschiedener Korngrösse verschiedene Mengen organischer und anorganischer Substanz zu extrahiren im Stande sind, und zwar wird der kleinsten Gerste am meisten entnommen. Bei feinkörniger Gerste ist also das Quellen besonders vorsichtig zu handhaben. (Z. f. Sp. 1884, 1074.)

Ein Quellstock mit Rührwerk zu gleichzeitigem Quellen und Waschen von Gerste ist PAUL RIEBE in Reibersdorf in Sachsen durch D. P. 29401 patentirt.

Die Grünmalz-Sortirmaschine von C. F. L. FROHBERG in Rosswein, welche zum Absondern von nicht keimfähigen, verkümmerten, halben oder schimmlichen Körnern aus dem Grünmalze dient, enthält aus schräg gestellten Stäben gebildete Sortirgitter *d* innerhalb eines rotirenden Gewebekonus *a* derart angeordnet, dass die Vorderseite eines jeden Gitters an der Innenfläche des Konus anliegt, dagegen die Hinterseite von derselben abgerückt ist, so dass das Grünmalz von einem Gitter auf das andere fällt, während zufällig mit durch die Gitter hindurchgefallene gekeimte Körner von dem Konus wieder auf die Gitter zurückfallen. (D. P. 27818)

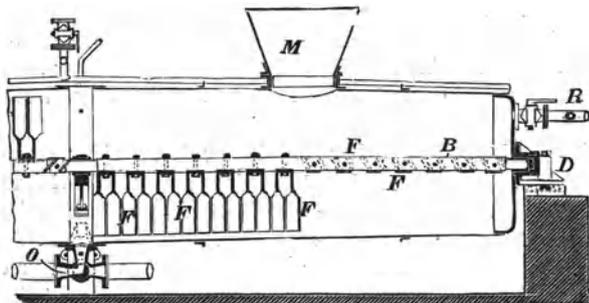
c) **Maischen und Kühlen.** Der PAULMANN'sche Vormaischbottich braucht bei Dickmaischen in Folge unvollkommener Maischwirkung nach Versuchen von STENGLEIN mehr Wasser pro Liter Maische und mehr Zeit zur Kühlung als andere Apparate und steht deshalb diesen nach. (Z. f. Sp. 1884, 650.)

Der Maisch- und Kühlapparat von A. RETTER in Grossgraben, Oels-Gnesener Bahn, besteht aus einem liegenden, hermetisch verschliessbaren, Vacuum- und Hochdruck aushaltenden, durch Wasserberieselung von aussen gekühltem Kessel von kleinem Quer- und grossem Längenschnitt im Ver-



hältnis von mindestens 1 zu 5, welcher zwecks schneller und vollkommener Entleerung des Inhalts nach der Mitte zu konisch erweitert ist und einem in

Fig. 172.



ihm rotirenden mit messerartigen, durchbrochenen Schaukeln *F* besetzten Rührwerk, dessen eines Achsenlager *D*, um eine freie Ausdehnung des Kessels bei starker Erwärmung zu gestatten, auf Rollen ruht.

Die dem Dämpfer unter starkem Drucke entströmende Kartoffelmaische wird durch ein enges Rohr *R* im oberen Teile einer Stirnwand unter Zerstäubung durch die ganze Länge des Kessels gespritzt. Sie saugt dabei wie ein Dampfstrahl-Exhaustor durch ein in der Nähe des Einströmungs-Endes befindliches oberes Mannloch *M* kalte Luft an und bläst sie durch ein Mannloch am anderen Teile des Kessels wieder aus, indem sie sich dabei vorkühlt. Die Maische wird dann durch das sehr schnell rotirende Rührwerk in dünner Schicht an die gekühlten Wandungen des Apparates geschleudert, und, da die Rührschaufeln *F* am äusseren Ende schräg gestellt sind, gleichzeitig am Umfange des Kessels entlang getrieben, während sie durch seine Mitte zurückkehrt. (D. P. 29615.)

Günstige Resultate mit diesem Apparat fanden DELBRÜCK und REINKE (Z. f. Sp. 1885, 271) und SAARE constatirte in einer grösseren Versuchsreihe, dass derselbe allen Anforderungen gerecht werde, indem er 24—25-procentige Maischen von 46 auf 12° R. mit rund 2½ Liter Kühlwasser pro Liter Maischraum von 8—8½° R. in 1 Stunde und 30 bis 40 Minuten herunterkühlt. (l. c. 646.)

Maisch- und Kühlapparat mit Mischrud und Ventilator. JOHANN HAMPEL in Dresden.

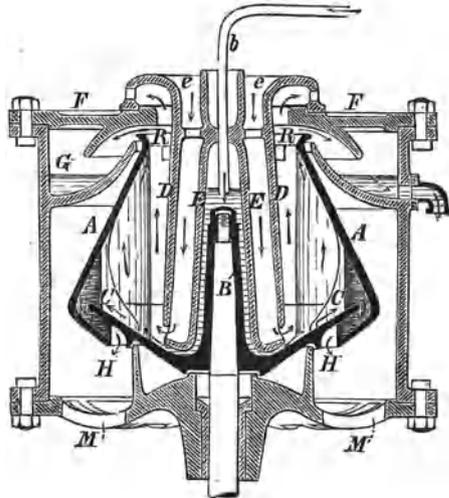
Die Maischmühle von RICH. KLINKHARDT trägt oben zwei Saugflügel, welche die in dem Maischbottich circulirende Maische zwischen die Mahlf lächen saugen und zwei seitliche Druckflügel, welche die die Mahlf läche verlassende Maische durch Centrifugalkraft wieder nach Aussen treiben. (D. P. 26419.)

CONRAD ZIMMER in Frankfurt a. M. hat folgenden Apparat abzugeben. Die Trommel *A* der Centrifuge, welche zur Klärung der Brennereimaische vor der Vergärung nach Analogie der Absetz-Centrifugen für Stärke dienen soll, ist oben und unten offen und mit dem unteren inneren auf der Abtriebswelle sitzenden Teile *B* durch vier Rippen *C* verbunden. In die Trommel

hängt vom Deckel *F* herab die unbewegliche s. g. Glocke *D*, welche aus zwei einander umgebenden weiten Rohren *DE* besteht. Durch das Innere tritt die durch Rohr *b* zugeführte heisse Maische ein,

Fig. 173.

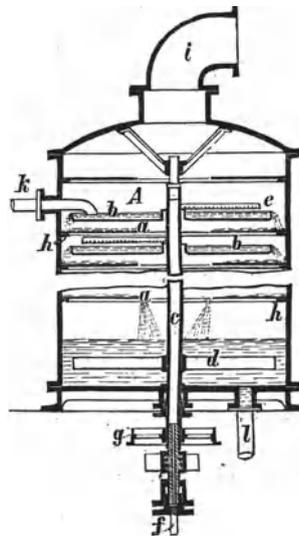
nimmt ihren Weg zwischen der Rohrwandung und dem Achsenkonus und tritt in die rotierende Trommel. Hier wird sie sofort an die Wandung geworfen und in ihre Bestandteile getrennt; die klare Würze wird über den Lippenrand der Trommel und durch die Gestalt des Deckels geleitet, in die Abflurinne *G* geschleudert, während die in der Flüssigkeit suspendirten Bestandteile: Hülsen, Blatt- und Wurzelkeime u. s. w., der Centrifugalkraft folgend, sich im äussersten



Teil der Centrifuge ablagern und, anfangs mit Flüssigkeit gemischt durch den Spalt *H* austreten, bis eine feste Schicht den Durchgang von Flüssigkeit hindert. Die nahezu klare Maische passirt, ehe sie zum Rande der Trommel gelangt, nochmals einen mit feinstem Gewebe bespannten Reif *R*. Durch den Canal *e* zwischen beiden Rohren der Glocke wird atmosphärische oder auch vorgekühlte Luft eingesaugt, um die heisse Maische durch Vorbeistreichen theils an dem dieselbe zuführenden Rohre *B*, theils an der Oberfläche derselben in der Trommel der Centrifuge selbst abzukühlen. Die ausgeschleuderten Rückstände, welche durch Oeffnungen *M* im Boden der Centrifuge fallen, werden nochmals centrifugirt, und dann zu Futerkuchen gepresst, abgetrocknet. (D.P. 28273.)

Fig. 174.

Vacuum-Kühlapparat. A. Kux in Berlin. (Fig. 174.) In dem Körper *A* sind Traufplatten *a*, sowie eine entsprechende Zahl Schalen *b* angebracht, welche letztere in der Mitte eine Oeffnung besitzen, wodurch es ermöglicht wird, in den Apparat eine hohle rotierende Welle *c* zu legen, die einmal zur Befestigung des Rührwerkes *d* und dann zur Aufnahme von seitlich angebrachten Röhren *e* dient. Diese besitzen Durchboh-



rungen, so dass bei Einleitung von Wasser durch Rohr *f* in die hohle Welle *c* und somit die Röhren *a* ein Ausspülen des ganzen Apparates ermöglicht wird. Die abzukühlende Flüssigkeit wird dem Apparat durch Rohr *k* zugeführt, fliesst über den Rand der Schalen *b*, die Traufplatten *a* bespülend, abwärts und sammelt sich am Boden des Apparates, woselbst sie durch das Rührwerk *d* in steter Bewegung verbleibt und von Zeit zu Zeit durch Rohr *l* abgelassen oder continuirlich vermittelst Pumpe oder Abfallrohr entfernt werden kann. Durch den Rohrstützen *i* wird der Apparat mit der Luftpumpe in Verbindung gesetzt. (D. P. 27453.)

Cylinder-Kühlapparat von CHR. LINSE in Reichenberg i. B. Die cylindrische zweiseitige Berieselungskühlfläche des Apparates wird aus kreisförmigen Rohrstücken gebildet, welche in Verbindungsstücke von U-förmigem Querschnitt eingesetzt und durch eine Scheidewand getrennt sind. Durch horizontale Scheidewände in den Verbindungsstücken wird das aufsteigende Kühlwasser im Zickzack aus einem Rohre ins andere geleitet. (D. P. 30901.)

Der Kühl- und Abdampfapparat von REESE in Dortmund besteht aus einem System von übereinander gelagerten Wellblechen, zwischen welchen hindurch gleichzeitig und in continuirlicher Bewegung einerseits eine Flüssigkeit aus einem hochliegenden Reservoir fliesst, andererseits kalte Luft oder Feuegase, erstere durch einen Aspirator getrieben, ihr entgegenströmen, um sie entweder abzukühlen oder zu verdampfen. (D. P. 28211.)

#### IV. Gärung.

a) **Theorie der Gärung.** Hefegärung. In Bezug auf die systematische Stellung der Hefepilze wendet sich REESE gegen BREFFELD's Behauptungen, dass die verschiedenen Hefepilze keine typischen Pilzformen seien,\*) indem er darauf hinweist, dass BREFFELD für seine „hefeartigen Sprossungen“ die für *Saccharomyces* charakteristische Ascosporenbildung noch nicht nachgewiesen habe. Er hält die *Saccharomyces*arten für rückgebildete Verwandte des *Exoascus*, wie auch DE BARY und C. FRISCH. (Biolog. Centralbl. 1884, 4, Nr. 16.)

Aus Versuchen, welche L. KNY über die Beziehungen des Lichtes zur Zellteilung bei *Saccharomyces cerevisiae* anstellte, ergab sich, dass dieselbe bei mässigem Licht mit gleicher Lebhaftigkeit stattfinden wie im Dunkeln. (Ber. botan. Ges. 1884, 2, 129.)

Den von anderen Forschern chemisch festgestellten „Pilzschleim“ der Hefe fand HANSEN mikroskopisch bei *Saccharomyces cerevisiae*, *Pastorianus* und *ellipsoideus* als gelatinöses Netzwerk, in das die Hefe eingelagert war, in dem an den Wänden von Kulturgefässen haftenden Hefenringe, und wenn dünne Hefenmasse sehr langsam eingetrocknet wurde. Diese Degeneration fand sich bei allen Hefenarten der Praxis. (Botan. Centralbl. 21, Nr. 6.)

Die von DUBRUNFAUT vertretene Theorie der auswählenden Gärung

\*) Techn. ehem. Jahrb. 6, S. 316.

(Bevorzugung bestimmter Zuckerarten durch die Hefe) existirt nach **BOURQUELOT** nicht. (C. r. 1885, 1404 u. 1466.)

Zur Hefenzüchtung berichtet **DELBRÜCK** über Versuche, die er im Verein mit **REINKE** und **KIPP** anstellte, um die Hefe stickstoffreicher zu machen, die angeblich dann gärkräftiger ist. Um den Stickstoffreichtum der Hefe zu erhöhen, musste die Vermehrung beschränkt werden, ohne dass ihre Fähigkeit Nährstoffe aufzunehmen vermindert wurde. Alkoholzusatz hemmt sowol die Vermehrung als auch die Nährstoffaufnahme, musste also verworfen werden, dagegen zeigte sich Raumbeschränkung durch Vermehrung der Aussaat wirksam, wobei innerhalb 2 Stunden der Stickstoffgehalt um 2 Proc. gesteigert werden konnte. Lässt man ferner die Aussaatmengen so schwanken, dass die grösste Aussaat nicht so gross wird, dass sie die Vermehrung hemmt, so liefert immer die grössere Aussaat die grössere Ernte und stickstoffreichere Hefe. (Z. f. Sp. 1885, 265.)

Einen neuen Alkoholgärungsreger fand **HANSEN** in der hefeartigen Form des Schimmelpilzes *Monilia candida*, welcher sich auf Kuhmist und in den Rissen saftreicher Früchte findet. Die hefeartige Form bildet sich beim Aussäen in Bierwürze etc. und bildet in der Zeit (16 Tagen), in welcher Bierhefe 6 Vol. Proc. Alkohol bildet nur 1.1 Vol. Proc., die jedoch sich bei 6-monatlicher Gärzeit auf 5 Vol. Proc. steigert. Die Alkoholgärung ist also bei diesem Pilz, wie es auch **HANSEN** für Mucorhefe nachwies, nur sehr langsam. Die Moniliahefe enthält kein Invertin, kann aber Rohrzuckerlösungen direct vergären. Der Rohrzucker ist also unter gewissen Umständen direct vergärbar. (Ber. d. deutsch. botan. Gesellsch. 1884, H. 11.)

Die Lebensdauer von Pilzkeimen ist nach Untersuchungen von **E. DUCLAUX** eine sehr lange (20—29 Jahre) und wird durch alkalische Reaction des Substrates gefördert. (C. r. 1885, C. 184.) Das Sonnenlicht wirkt nach demselben Verfasser störend auf die Lebensfähigkeit der Pilzsporen ein. (l. c. 119.)

Spaltpilzgärung. Dass Peptongärung auf Grund der Thätigkeit von Pilzen durch Pflanzensäfte bewirkt werden kann, wies **V. MARCANO** an dem Saft der Agave nach, der in geringer Menge grössere Quantitäten Fleisch peptonisirte. Daneben findet eine geringe Alkoholbildung statt. (C. r. 99, 811.)

Ueber die chemische Zusammensetzung von Spaltpilzen, nämlich von Fäulnisbakterien, Milzbrandpilz und Essigmutter berichtet **M. NENCKI**. (Ber. chem. Ges. 1884, 2609.)

Ein sehr wirksames Antisepticum ist nach **CRIANDI-BEV** ein Lösung von 2 mg Schwefelkohlenstoff im Liter Wasser. (C. r. 99, 509.)

b) **Hefen- und Gärungsführung.** Verwendung von Bitterstoffen zur Bereitung der Kunsthefe empfiehlt **DELBRÜCK**. Besonders der Hopfen erscheint hierzu geeignet, da er, obwol Bacteriengift, doch nicht wie andere gleichwirkende Stoffe auch die Hefe benachteiligt. Da aber der Hopfen z. Z. sehr teuer ist, so empfiehlt derselbe, Versuche mit wildem Hopfen anzu-

stellen. (Z. f. Sp. 1884, 846.) In Süddeutschland wird halb Hopfen, halb Enzian beigemischt. (l. c. 783.) STENGLER erhielt günstige Resultate mit Hopfenzusatz und zwar 120 g auf 100 l Maischraum, dann ist die Temperatur von 40° beim Säuren des Hefengutes nicht so ängstlich festzuhalten. Auch Zusatz von Hopfen beim Dämpfen erwies sich nützlich, wenn nicht zu viel vom Fruchtwasser fortgelassen wurde. (l. c. 1885, 267.)

Ueber günstige Resultate und Ersparnisse mit der PARTENHEIMER'schen Hefe\*) berichtet CONRAD-Zabitz (Z. f. Sp. 1885, 266.) Andere Urteile finden sich (l. c. 475, 515, 553.)

Für Einführung der Gärbottichkühlung tritt WITTELSHÖFER ein, durch welche einmal eine langsamere Erwärmung der Maische, damit die Hefe sich gärkräftiger entwickelt, und zweitens eine geringere Kühlzeit der süßen Maische gewonnen wird, indem man bei Gärbottichkühlung höher (mit 14—16° R.) anstellen kann. (Z. f. Sp. 1884, 669 u. 871.)

Einen einfachen Apparat für Bottichkühlung beschreibt HECKSTEDEN, Mildstedthof (Z. f. Sp. 1884, 765.)

Für eine Gärdauer von 48 Stunden, welche viele österreichische Fabrikanten nach Einführung der Productsteuer als vorteilhaft einführten, fand KRUIS nach Versuchen im Kleinen als günstigste Bedingungen zur Erzielung möglichst hoher Alkoholausbeuten: Concentration 18—20° Ball., Anstelltemperatur ca. 13° R. Eintritt der Hauptgärung (18° R.) in ca. 18 Stunden, Ende der Hauptgärung (24° R.) in ca. 29 Stunden. (Oesterr.-ung. Brenn.-Ztg. 1884, No. 14 u. 15.)

Die Regulirung der Gärung und Unterdrückung von Säurefermenten wollen G. POMMER und P. EBELL in Hannover durch Zusatz von Wasserstoff-superoxyd (in 3 Proc.-Lösung) oder von Superoxyden der alkalischen Erden zu gärenden Flüssigkeiten erreichen. (D. P. 28071.)

G. PORION in St. André-lez-Lille, Nord, Frankreich, kocht Getreide in Wasser und zieht letzteres zu weiterer Benutzung ab oder dämpft Kartoffeln mit Dampf von Atmosphärenspannung, kühlt die gedämpften möglichst unverletzt erhaltenen Rohstoffe durch Ausbreiten auf einer mit Windflügel gut ventilirten gepflasterten Tenne und Bearbeiten mit Rührwerken auf gewöhnliche Temperatur ab, verwandelt sie in Brei und stellt sie ohne vorherige Verzuckerung unter Zusatz von Wasser gleichzeitig mit Malz und Hefe zur Gärung an, so dass die Verzuckerung der Stärke durch die Diastase des Malzes und die Vergärung des Zuckers durch die Hefe gleichzeitig neben einander stattfinden. (D. P. 30913.) Mittheilungen über dies Verfahren macht WITTELSHÖFER (Z. f. Sp. 1885, 573.)

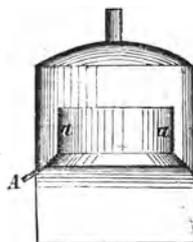
## V. Destillation und Rectification.

L. WULFF in Gadebusch bringt eine Doppelwandung  $\alpha$ , einen ringförmigen oben offenen Raum, im Innern der Destillirblase an. Dies dient

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 318.

dazu, auch denjenigen Teil der siedenden Flüssigkeit, welcher sich bereits an der kalten oberen Wandung der Blase condensirt und sonst noch einmal zwecklos zur Flüssigkeit hinabfliessen würde, aufzufangen und durch ein Rohr *A* zum Destillate abzuleiten. (D. P. 28280.)

Fig. 175.

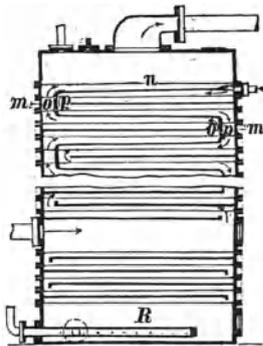


Vorrichtung zur Concentrirung der Schlempe an Maisch-Destillir-Apparaten. E. HECKSTEDEN in Mildstedhof bei Husum. Von dem Lutterbehälter am Vorwärmer des Pistorius'schen Apparates leitet ein Rohr das Lutterwasser in einen cylindrischen, mit Scala versehenen s. g. Entwässerungskessel. Durch ein auf den Boden desselben hinabreichendes Rohr, welches auch den Retourdampf der Dampfmaschine in sich aufnimmt, wird Kesseldampf durch denselben hindurchgeleitet, welcher das Lutterwasser entgeistet und dann durch ein oberes Rohr weiter in den Brennapparat geht. (D. P. 28275.)

Eine zahlenmässige Vergleichung zwischen der Leistung des CHRISTOPH'schen und seines eigenen Brennapparates giebt R. ILGES. (Z. f. Sp. 1885, 455.)

In dem Maischdestillirapparat von JOH. HAMPEL in Dresden bildet die Maische wie bei dem ILGES'schen Apparate eine zusammenhängende Flüssigkeitssäule. Derselbe besteht aus einer grossen Anzahl durch gemeinsame Schrauben aufeinander gedichteter länglich rechteckiger Kästen. Jeder derselben besitzt in abwechselnder Stellung durchlochte, am freiliegenden Ende nach unten umgebogene Zwischenwände, welche in ihrer Gesamtheit einen hin- und hergehenden Canal bilden, in dem die Maische allmählig hinabsinkt, um unten vollständig entgeistet abzufliessen. Die neben dem Maischdestillirapparate aufgestellte Dephlegmationscolonne (der „Alkoholreiniger“) besteht ebenfalls aus zahlreichen über einander liegenden länglichen Kästen. In ihrem oberen Teile werden durch Zwischenwände *nm* zwei im Zickzack neben einander herlaufende Canäle *o* und *p* gebildet, in deren einem *o* die Alkoholdämpfe sich nach oben bewegen, während in *p* Kühlwasser von oben nach unten den Alkoholdämpfen entgegenströmt. Der sich an den Zwischenwänden niederschlagende Alkohol wird durch Rippen gezwungen, an den Seitenwänden abzuziessen. Im unteren Teile der Colonne liegt ein mit feinen Oeffnungen versehenes Rohr *R* zum Einleiten von Dampf zur vollständigen Entgeistung des Lutters, welcher ebenfalls wie die Maische eine zusammenhängende Flüssigkeitsschicht bildet. (D. P. 27208.)

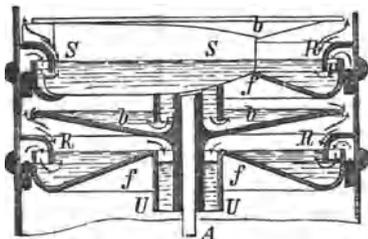
Fig. 176.



In der Destillircolonne von A. MALLET und A. PAGNIEZ in Paris liegen abwechselnd über einander feste und bewegliche Schalen *f* und *b*. Die festen Schalen *f* sind konisch nach dem Rande zu vertieft, in der Mitte

von einem Ueberlaufrohre  $U$  durchbrochen und durch mehrere Vorsprünge an der Wandung der Colonne befestigt, die beweglichen Schalen  $b$  dagegen

Fig. 177.



sind konisch nach der Mitte zu vertieft und sämtlich an einer durch die Ueberlaufrohre hindurchführenden rotirenden Achse  $A$  befestigt. In die Randvertiefung der festen Schalen taucht ein Abschlussring  $R$  ein. Die zu destillirende Maische ergießt sich in continurlichem Strome über sämtliche Schalen des Apparates, indem sie nach einander ein Ueberfallrohr, eine bewegliche Schale, einen Abschlussring, eine feste Schale, ein Ueberfallrohr passirt u. s. f., während der Alkoholdampf die Maische an den Abschlussringen und beim Herabfließen von den beweglichen Schalen durchkocht. Um zu verhüten, dass sich hierbei feste in der Maische suspendirte Theilchen an den Schalen ansetzen, sind sowol die beweglichen als die festen Schalen auf der Unterseite mit vertical abstehenden spiralförmigen Schabeblechen  $S$  versehen. (D. P. 31003.)

CH. SALZMANN in Leipzig hat folgende Neuerung an seinem Maischdestillirapparat\*) angebracht. Die wechselständig angeordneten hohlen,

Fig. 178.

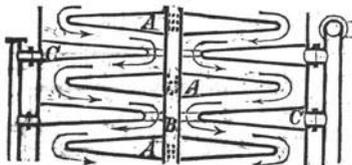
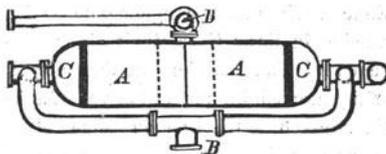
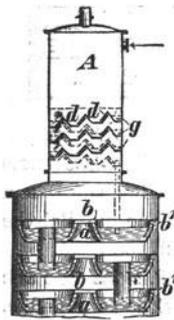


Fig. 179.



mit Dampf geheizten Blechböden der Colonne des Hauptpatentes werden durch ein System von centralen auf einem oder zwei Dampfrohren  $B$  befestigten Böden  $A$  und mit denselben abwechselnden, an der Wand befestigten, in der Mitte durchbrochenen Böden  $C$  ersetzt.

Fig. 180.



Dieselben können sowol rechteckig (Fig. 179, Querschnitt) als auch scheibenförmig gestaltet sein; im letzteren Falle sind die an der Wand befestigten ringförmig. (D.P. 28828.)

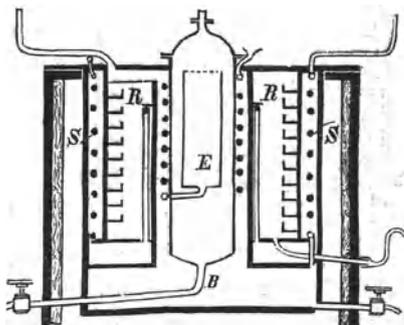
Nach dem D. P. 29057 von CHR. SALZMANN in Leipzig besitzen die Böden der cylindrischen Maischdestillircolonne ausser den üblichen Stützen  $a$  mit Prellkapseln  $b$  einen peripheralen Abschlussring  $b^1$  von derselben Wirkung wie der Rand der Prellkapsel. Die Rectificationscolonne  $A$  ist von länglich viereckigem Querschnitt und durch eine verticale Längsscheidewand in zwei Hälften geteilt. In jeder derselben liegen schwach geneigt, treppenförmig abfallend

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 319.

Rinnen  $g$ , welche mit einem ihrer beiden Ränder  $d$  in die nächstfolgende Rinne eintauchen. Die Rinnen haben in beiden Abteilungen entgegengesetzte Neigung und communiciren derart, dass der cascadenartig sich über sie ergießende Lutter abwechselnd die eine oder die andere Abteilung passirt. Die überstehenden Ränder der Rinnen wirken auch hier wie die der Prellkapseln.

Die Blase des Destillirapparates von F. BLAUFUS-WEISS in Montpellier-Herault ist in ein Wasserbad  $B$  eingesetzt und mit verschiedenartigen Ein-

Fig. 181.



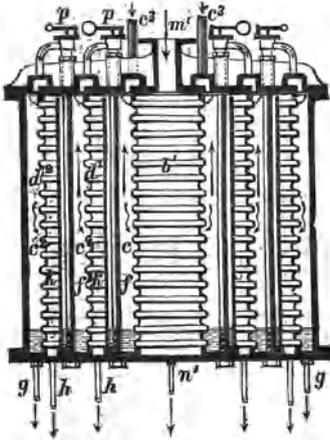
satzgefässen  $E$  versehen, in welche die zur Herstellung von Getränken zu extrahirenden Stoffe gebracht werden. Die Blase ist ferner an der Innenwandung mit einer in flachen Schraubenlinien verlaufenden Rinne  $R$  versehen, in welcher die zu destillirende Flüssigkeit unter Darbietung einer grossen Verdampfungsfläche herabrieselt. Während der Destillation wird zur Beschleunigung der Verdampfung mittelst eines grossen Ventilations-Blase-

balges durch die Destillirblase Luft hindurchgesaugt, welche in einem in einer Doppelwandung derselben liegenden Schlangenrohre  $S$  vorgewärmt wird. Der Rectificator besteht aus drei mit Wasser von verschiedener Temperatur gefüllten Behältern, welche der Spiritusdampf nacheinander durchzieht. Die Hähne zur Zu- und Ableitung des Kühlwassers und zur Zuführung von Maische zum Kühlfasse befinden sich an einer gemeinschaftlichen Welle und werden mittelst eines Hebels mit Gegengewicht gleichzeitig regulirt, so dass man nach Belieben die Maische oder Wasser zur Kühlung benutzt. (D. P. 29720.)

W. und G. LAWRENCE in London construiren Destillirapparate und Condensationskühler aus Wellblech, Fig. 182. Von den concentrisch in einander steckenden Wellblechcylindern des Destillirapparates wird der mittelste  $b^1$  durch  $m^1$  mit Dampf unter Druck gespeist, während bei  $n^1$  das Condensat in den Kessel zurückströmen kann. Durch  $c^3$  fiesst die zu destillirende Flüssigkeit zu, die über die Wellbleche  $c$  des Cylinders  $b^1$  verteilt herabrieselt und sich in Dampf verwandelt. Die überschüssige Flüssigkeit, die sich am Boden des Raumes  $c$  sammelt, wird durch den Dampfdruck mittelst Rohres  $f^1$  nach dem Raum  $c^1$  übergedrückt, wo sie über den Wellblechcylinder  $d^1$  herabrieselt, um hier der Einwirkung des im Raum  $c$  erzeugten Dampfes zu unterliegen; der nämliche Vorgang findet hier statt, so dass wieder vom Boden in  $c^1$  Wasser durch Rohr  $f^1$  nach  $c^2$  gedrückt wird, um hier auf dem Wellblechcylinder  $d^2$  der Einwirkung des Dampfes im Raum  $c^1$  ausgesetzt zu werden. Der letzte Rest überschüssiger Flüssigkeit wird durch

*g* aus dem Raum *c*<sup>2</sup> abgelassen. Die Röhren *f*<sup>1</sup> sind mit Regulirventilen *p* versehen, um in jedem Raume den erwünschten Druck herstellen zu können.

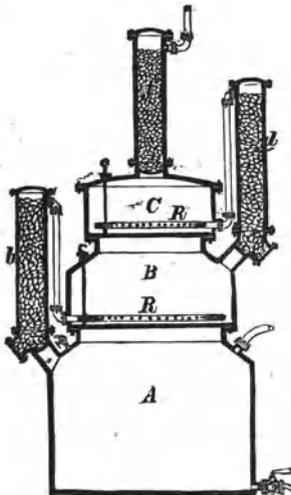
Fig. 182.



In den Wellblechcylindern *d*<sup>1</sup> *d*<sup>2</sup> sind die Cylinder *k* angebracht; diese sind in ihrer oberen Hälfte perforirt, so dass der in den Räumen *c* und *c*<sup>1</sup> entwickelte Dampf unter Zurücklassung aller tropfbaren Flüssigkeit hindurchtreten kann, um auf die Innenflächen der Wellblechcylinder *d*<sup>1</sup> und *d*<sup>2</sup> zu wirken. Am Boden sind die Cylinder *k* nicht perforirt, so dass das sich aus dem Dampf bildende Condensationsproduct, welches an den Innenflächen der Wellblechcylinder herabrieselt, hier aufgesammelt und durch die mit Regulirhähnen versehenen Röhren *h* ablaufen kann. (D. P. 27135.)

Zum Reinigen von continuirlichen Brennapparaten, wenn sich in denselben Krusten gebildet haben (bestehend aus Maischresten, Fett, Sand, Hefezellen, Wasser) ohne den Apparat auseinander nehmen zu müssen, füllt man eine kupferne Schale halb mit Petroleum, halb mit Spiritus und brennt ihren Inhalt ab, indem die Schale auf der Kapsel im Apparat steht. Die Hitze wird so gross, dass sich die Kruste leicht ablöst. In 4 Stunden kann man so mit 2 l Petroleum und 2 l Spiritus den ganzen Apparat reinigen. (Branntw.-Brenner 4, 6.)

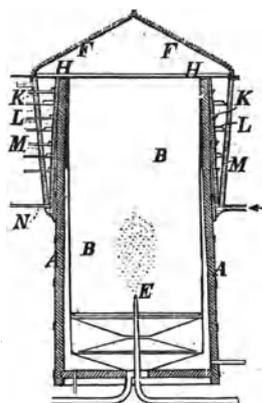
Fig. 183.



Der für die fractionirte Destillation bestimmte Apparat von FRANZ KÖNIG in Asti besteht aus zwei oder mehreren Blasen *A B C* in Verbindung mit zwei oder mehreren Recipienten *b d f*, welche mit zerteilten, indifferenten Substanzen, z. B. Stein- oder Metallstücken, Glas- oder Porcellanscherben, Metalldraht, zerschnittenen Glasröhren, Coks- oder Bimsteinstücken gefüllt sind. Die Recipienten sind an seitlichen Statzen der Blasen angebracht; ihr oberer Teil steht durch ein abführendes Rohr mit dem unteren Teil der nächst höheren Blase in Verbindung und mündet hier in ein Siebrrohr *R*. In den Recipienten findet gleichzeitig eine Rectification und Dephlegmation der hindurchstreichenden Dämpfe statt; letztere kann durch einen Kühlmantel oder eine eingelegte Kühlschlange verstärkt werden. (D. P. 30977.)

Der Destillirapparat von J. E. MINGUET und P. JOLIBOIS in Paris besteht aus einer einzigen, durch einen besonders construirten Zerstäuber *E* mit der zu destillirenden Flüssigkeit gespeisten Destillationskammer *B*, welche unten mit einem Heizmantel umgeben ist und oben durch weite Oeffnungen mit einem methodisch wirkenden Condensator *K* verbunden ist, in welchen die Dämpfe direct und ohne Gegendruck eintreten. Derselbe ist in einen mit Kühlwasser gefüllten Mantel *M* eingesetzt und die Condensationsproducte sammeln sich in ihm je nach ihrer Dichte auf den etagenförmig über einander angeordneten Abläufen *L L L*. (D. P. 27431.)

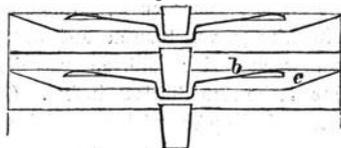
Fig. 184.



Läuterungsapparat für alkoholische Flüssigkeiten. RAUCQ FRÈRES in Brüssel. (D. P. 27815.)

W. WAGENER in Dahme schaltet zwischen die Sieb- oder Kapselböden der gebräuchlichen Rectificationscolonnen zur Verstärkung der Rectification Schalen *b* und kegelförmige Böden *c* ein, über welche sich die Flüssigkeit beim Herabfließen von einem Boden zum andern ergießt, um fein zerteilt von den aufsteigenden Dämpfen durchströmt zu werden. (D. P. 28283.)

Fig. 185.



Entfuselung von Rohspiritus. A. RUFFIN in Paris verdünnt den Rohspiritus auf 50 Proc. und schüttelt ihn wiederholt mit reinem, durch concentrirte oder rauchende Schwefelsäure gereinigten Petroleumäther aus, welcher hierbei die Fuselöle und den Aldehyd aufnimmt und von denselben durch Waschen mit Schwefelsäure wieder getrennt werden kann. Der im Grossen zu verwendende Apparat besteht aus dem Spiritusbehälter mit einem Glasballon-Aufsätze oder Schaugläsern und einem Siebrohre am Boden und aus vier Reinigungsgefässen für den zum Ausschütteln benutzten Petroleumäther, hohen Cylindern, welche sämtlich durch Rohre vom oberen Teile eines Cylinders zum unteren Teile des nächstfolgenden verbunden sind, und von denen drei, ähnlich einer Colonne, gelochte Schalen zur Aufnahme der Reinigungsmittel enthalten. Der erste Cylinder enthält Wasser zum Zurückhalten von etwa mitgeführtem Spiritus, der zweite Chlorcalcium oder eine gesättigte Lösung desselben zur Absorption des Wassers, der dritte Schwefelsäure zur Entfernung der Fuselöle und des Aldehyds, der vierte Kalk oder Marmor zur Beseitigung der etwa mitgerissenen Schwefelsäure. Der Petroleumäther wird continuirlich mittelst einer Circulationspumpe und des erwähnten Siebrohres in feiner Verteilung durch den Rohspiritusbehälter getrieben und fließt, mit Verunreinigungen beladen, aus dem oberen Teile desselben nacheinander durch sämtliche Reinigungs-

gefäße, um dann in gereinigtem Zustande zur Circulationspumpe zurückzu-  
kehren. (D. P. 30902.)

DEININGER in Berlin behandelt den Spiritus in Dampfform mit einer Glycerin enthaltenden Lösung von Bleioxyd oder Bleisuperoxyd in Alkali. Hierbei sollen die den Aethylalkohol begleitenden homologen Alkohole: Amyl-, Butyl-Alkohol u. dergl. in Folge von Oxydation durch das Bleisuperoxyd oder Bleioxyd in die Salze der zugehörigen Fettsäuren: Valeriansäure, Buttersäure u. s. w. umgewandelt werden und als solche zurückbleiben. Die Kalilauge hält andere vom Spiritusdampf mitgerissene Gärungsproducte, Fett u. s. w. zurück. Die letzten Spuren der letzteren, sowie ein bitterer Geschmack werden den Spiritusdämpfen durch Aetzkalk oder Magnesia und Kohle entzogen. (D. P. 30843.)

Uebelriechender Spiritus, welcher seinen Geruch von Schwefelwasserstoff und organischen Schwefelverbindungen führt, die durch Zersetzung senföartiger Verbindungen und von Eiweissstoffen im Brennapparate entstehen sollen, reinigt REMPEL-KLAUSENBURG durch Zusatz von wenig Kupfervitriol. (Popul. Z. f. Spirit. 1885, Nr. 4.) G. HEINZELMANN wies nach, dass der üble Geruch — von Kohlenwasserstoffen und Schwefelwasserstoff herrührend — nur in gusseisernen Apparaten (HAMPEL) auftrat, und zwar in Folge von Einwirkung von Säuren auf das nie chemisch reine Eisen, dass aber in kupfernen und emaillirten gusseisernen Apparaten dieselbe Maische keinen übelriechenden Spiritus liefert. (Z. f. Sp. 1885, 394.) Endlich wird Behandlung mit Kupfervitriol und Bleiessig vorgeschlagen. (l. c. 480.)

Vorrichtung, das Füllen von Spiritus- und Sprit-Apparaten nicht vor Schliessung des Ablass-Ventils bezw. -Hahnes zuzulassen von A. STELZNER in Breslau. (D. P. 29948.)

Beschreibung und Zeichnung eines Spirituslagerhauses, wie es H. PAUCKSCH in Landsberg a./W. baut, bringt GOSLICH. (Z. f. Sp. 1884, 1029.)

In einem technischen Gutachten an den Schweizer Bundesrat, betreffend die Reinigung des Alkohols auf technischem Wege sprechen sich G. LUNGE, VICTOR MEYER und E. SCHULZE in Zürich dahin aus, dass die fractionirte Destillation technisch sehr vollkommen und kaum noch wesentlich verbesserungsfähig ist, dass die Destillation in luftverdünntem Raum (R. PICTET, Genf) zu umständlich und kostspielig, das Verfahren von MATTHYS-HAUSER in Aussersihl bei Zürich zu teuer ist, dass das Verfahren der Filtration des Verdünnten Sprits durch Holzkohle und nachherige Rectification das reinste technische Product liefert, dass die Versuche mit Oxydationsmitteln (chromsaures Kali, Kaliumpermanganat, Ozon) ohne wesentlichen Erfolg und das Verfahren von NAUDIN und SCHNEIDER (galvanische Einwirkung) nur zur Verbesserung sonst als Genussmittel unbrauchbarer Sprits (Mais- und Rübensprit) dient. (Z. f. Sp. 1884, 922.)

Den theoretischen Wärmebedarf der continuirlichen Destillation hat E. DÖNITZ berechnet und in Tabellen zusammengestellt, um als Grundlage für

die Wertschätzung der continuirlichen Destillationsapparate vom Standpunkte der Wärmeökonomie zu dienen. (Z. f. Sp. 1884, 778 u. 798.)

Zur Theorie der Rectification macht R. LÖES einige die obigen Angaben erläuternde und erweiternde Mittheilungen. (Z. f. Sp. 1885, 114.)

## VI. Untersuchung von Spiritus.

Das wahre specifische Gewicht des absoluten Alkohols ist nach erneuerten sorgfältigen Untersuchungen von SQUIBB 0·7935. (Z. f. Sp. 1884, 889 nach Pharm. Journ. and transact.)

Ueber analytische Untersuchung des Spiritus auf Fuselöl berichtet REINKE nach einer Schrift von V. MEYER, G. LUNGE und E. SCHULZE in Zürich und eigenen Erfahrungen. Diese halten als brauchbar: (das MARQUARD'sche Verfahren, \*) das von OTTO (Ausschütteln mit Aether und freiwillige Verdunstung) und von SAVALLE (Erhitzen gleicher Volumina von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure), sofern es in den Destillaten vorgenommen wird, und das Verfahren von RÖSE-ZÜRICH (Ausschütteln von 100 cbcm des auf genau 50 Proc. verdünnten Sprits mit 20 cbcm Chloroform und Messen der Chloroformschicht. Dieselbe beträgt bei reinem Alkohol 37·10 cm bei 1 Proc. Amylalkohol 39·11 cm.)

REINKE fractionirt, wägt die Destillate und macht in ihnen die VITALISCHE Reaction \*\*) (Z. f. Sp. 1884, 922), die RÖSE'sche Reaction ist nach seiner Ansicht ungenau. (l. c. 1885, 215.)

## VII. Rückstände von der Spiritusbereitung.

Der Apparat zum Trocknen von nassem Korn, Trebern, Schlempe etc. von R. PLÖNNIES in Büdelsdorf bei Rendsburg besteht aus einem an vier Seiten von den Feuergasen in zickzackförmigen Zügen umspülten Kasten, in welchem drei rotirende, schwach geneigte mit Bürsten ausgerüstete Trockentrommeln sich befinden, durch welche ein Luftstrom streicht. (D. P. 28249.)

Nach G. HEINZELMANN kann die Verfütterung von noch in voller Gärung sich befindlicher Maische der Presshefefabrikation nach Abnahme der Hefe verdünnt mit dem ersten Waschwasser ohne Nachteil an Mastochsen, dagegen nicht an Milchkühe stattfinden. (Z. f. Sp. 1884, 616.)

Aus den Resultaten einer Enquête über die Schlempemauke teilt WITTELSHÖFER mit, dass Arbeitstiere von derselben in erster Linie verschont bleiben, also Bewegung der Tiere von Wichtigkeit ist, das stärkereiche und gewisse Sorten von Kartoffeln das Auftreten der Krankheit begünstigen. (Z. f. Sp. 1885, 268.)

Nach HEINZELMANN wurde die Mauke vertrieben durch Heissverfütterung der Schlempe und häufiges Desinfectiren der Schlempebehälter, bei deren Unsäuberkeit durch Pilzvegetationen die Krankheit verursacht werden soll. (l. c. 519.)

\*) Techn.-chem. Jahrb. 5, S. 353.

\*\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 323.

Als Ursache der Erkrankung von Vieh nach dem Genuss von Kartoffel-schlempe fand G. KASSNER Solanidin. (Arch. Pharm 1885, 241.)

### VIII. Presshefefabrikation.

Zum Malzverbrauch in der Presshefefabrikation teilt FRANCKE mit, dass im allgemeinen durch grössere Malzanwendung (15—33 Proc.) der Hefenertrag nicht wächst, wol aber die Gärkraft der gebildeten Hefe. Er empfiehlt daher mit Malz möglichst zu sparen und dafür der Maische Schlempe zuzusetzen, bei deren Verwendung, wie er durch eine Versuchsreihe nachwies, trotz verschieden grosser Malzzusätze (20—25 Proc.) gleiche Mengen Hefe von gleicher Gärkraft erzielt wurden. In einer anderen Versuchsreihe ergab sich, dass die mit steigendem Malzzusatz gärkräftiger werdende Hefe auch steigenden Stickstoffgehalt besass. (Z. f. Sp. 1884, 1038 u. 1885, 216.)

Schwer verzuckerndes Darmmalz soll nach DELBRÜCK 2 Stunden oder länger vor der Benutzung (wie dies auch in der Brauerei geschieht) kalt eingeteigt werden, damit die Diastase besser ausgenutzt werde. (Z. f. Sp. 1884, 705.)

Presshefe aus Kartoffelmaische hergestellt fand SAARE vollständig ebenso haltbar und trieb- und gärkräftig, wie solche aus Getreide- maische. (Z. f. Sp. 1885, 533.)

Auf einem mechanischen, transportablen Abschäumapparat zum Abziehen der Schaumdecke aus den Gärgefässen unter gleichzeitiger Entleerung des Bottichs erhielt G. OLSEN in Gothenburg (Schweden) das D. P. 26631.

Der Einfluss des Waschens auf Zusammensetzung und Eigenschaften der Presshefe ist nach HAYDUCK der folgende: Die Gärkraft wird nicht beeinträchtigt. Der Protein- und Aschengehalt nimmt in geringem Maasse zu — trotzdem geringe Mengen Protein und Asche in das Waschwasser übergehen — indem stickstofffreie Bestandteile der Hefe in grösserer Menge ausgewaschen werden. (Z. f. Sp. 1885, 219.)

Einrichtung zum Waschen und Sortiren von Hefe. C. POHL in Plauen bei Dresden. Durch eine Stopfbüchse im Boden des Absetzbottichs führt ein senkrechtes Ueberlaufrohr, welches durch eine über Rollen laufende mit einem Gewicht belastete Schnur gehalten wird. Beim Sortiren und Waschen wird es allmählig gesenkt, um das Waschwasser abfliessen zu lassen. (D. P. 28207.)

Der Apparat zum Sortiren und Reinigen der Hefe von L. OPLÄNDER in Dortmund besteht aus einem durch Gegengewicht gehaltenen Schwimmheber, welcher die Flüssigkeit nur von der oberen Schicht absaugt. (D. P. 30662.)

Zu gleichem Zwecke schlägt MORAWSKI-Bielitz den beim STINGL-BÉRENGER-schen Wasserreinigungsverfahren üblichen Schwimmheber vor. (Z. f. Sp. 1885, 438.)

Erhitzt man die Schlempe in geschlossenen Gefäßen unter hohem Druck, so werden nach LOUIS MÉBUS und B. HEINZELMANN in Wynegkem die suspendirten und teilweise auch die gelösten Kleberstoffe, welche wegen ihrer zähen und schleimigen Beschaffenheit beim Filtriren der Schlempe die Filter verstopfen, coagulirt, und man kann nun die Filtration ohne Schwierigkeit ausführen. Das Erhitzen unter Druck lässt sich durch ein Kochen, auch wenn dasselbe lange Zeit dauert, nicht ersetzen. (D. P. 25194.)

Zur Unterscheidung von Presshefe und Bierhefe, welche nach dem Entbittern der ersteren zugesetzt wird und deren Qualität verringert, hatte WIESNER vorgeschlagen, den Umstand zu benutzen, dass Bierhefe unter geeigneten Culturbedingungen in wenigen Tagen, Presshefe nie, Ascosporen bilde. HANSEN und JÖRGENSEN wiesen dagegen beide nach, dass diese Annahme WIESNER's falsch ist, letzterer sogar, dass Presshefe schneller Sporen bildet als Bierhefe. (Dingl. 1884, 419.)

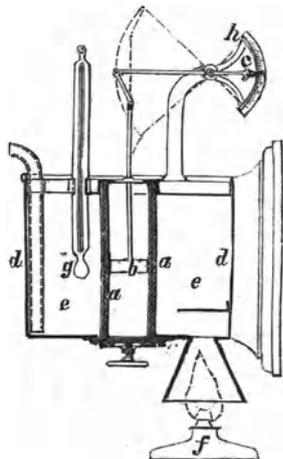
Bei einer Betrachtung über die Wertbestimmung von Presshefen kommt W. GINTL zu dem Schluss, dass weder die HAYDUCK'sche indirecte Methode (nach dem Wassergehalt), noch E. GEISSLER's Bestimmung der Hefensubstanz zuverlässige Zahlen geben, sondern nur eine directe Bestimmung der Stärke nach der Methode von MEDICUS und SCHWAB. (Ber. 12, 1285.) Er weist ferner nach, dass Stärkezusatz die Gärkraft einschränkt, indem die Stärke der Hefe Wasser entzieht und dass stärkehaltige Hefe mehr Hefensubstanz enthält als stärkefreie, also an eine Erhöhung der Ausbeute durch Stärkezusatz nicht zu denken ist. (Ber. d. österr. Ges. z. Förderung d. chem. Ind. VII, Nr. 1.)

Dagegen führt H. HERZFELD auf, dass GINTL offenbar die Stärke der gepressten Hefe, statt wie in der Praxis der ungespressten, zugesetzt hat und deshalb seine Zahlen falsch sind. (Z. f. Sp. 1885, 594.)

Zur Prüfung der Hefe auf Trieb- und Gärkraft teilt SAARE mit, dass die Zahlen, welche man für eine gute Hefe verlangen muss, bei Anwendung von destillirtem Wasser, statt von Brunnenwasser zur Lösung der zu vergärenden Zuckermenge herabgesetzt werden müssen und also eine gute Hefe 200—250 cbcm Kohlensäure Triebkraft (nach HAYDUCK) und 6—7 proc. Kohlensäureverlust in 24 Stunden bei 5 proc. Hefe als Gärkraft geben soll. (Z. f. Sp. 1885, 533.)

Der Gärkraftprober von EMIL KOELTLY in Elmshorn besteht aus dem von einem Mantel *d* umgebenen, durch die Lampe *f* erwärmten Cylinder *a* mit dem Kolben *b*, dem mit letzterem verbundenen über der Scala *h* spielenden Zeiger *c* und dem Thermometer *g*. Er wird für die Bäckerei in der Weise benutzt, dass

Fig. 186.



ein Gemisch von Hefe, Mehl und Wasser von der Consistenz von Brotteig oder direct ein bestimmtes Volumen von einem in Bearbeitung befindlichen Teig durch den unteren Verschlussdeckel des Cylinders unter den Kolben gebracht und einer bestimmten Temperatur überlassen wird. Durch die Volumenvermehrung des Teiges in Folge der eintretenden Gärung wird der Kolben emporgetrieben und der Grad der Volumenvermehrung durch den Zeiger angezeigt. (D. P. 29289.)

### IX. Statistik.

Einnahme vom Branntwein im Deutschen Reich für die Etatsjahre 1880/81 bis 1883/84.

| Etatsjahre | Bruttoertrag der Branntweinsteuer im Reichssteuergebiet<br>1000 M | Uebergangsabgaben<br>1000 M | Ausgleichungsabgabe<br>1000 M | Eingangszölle von ausländischen Branntwein<br>1000 M | Gesamtbruttoertrag der Steuer und des Zolls (Sp. 2-5)<br>1000 M | Steuerrückvergütungen für ausgeführten und für technischen Zwecken zu technischen Zwecken verwendeten Branntwein.<br>1000 M | Nettoertrag der Steuer und des Zolls im Reichssteuergebiet |                   |
|------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------|
|            |                                                                   |                             |                               |                                                      |                                                                 |                                                                                                                             | im Ganzen (Sp. 6 minus 7)<br>1000 M                        | auf den Kopf<br>M |
| 1          | 2                                                                 | 3                           | 4                             | 5                                                    | 6                                                               | 7                                                                                                                           | 8                                                          | 9                 |
| 1880/81    | 57 271·8                                                          | 121·0                       | 2·3                           | 1 781·5                                              | 59 176·6                                                        | 12 077·8                                                                                                                    | 47 098·8                                                   | 1·32              |
| 1881/82    | 64 002·7                                                          | 120·5                       | 2·6                           | 1 917·9                                              | 66 043·7                                                        | 17 533·6                                                                                                                    | 48 510·1                                                   | 1·35              |
| 1882/83    | 58 824·9                                                          | 119·5                       | 2·5                           | 1 974·7                                              | 60 921·6                                                        | 14 955·2                                                                                                                    | 45 966·4                                                   | 1·27              |
| 1883/84    | 61 176·8                                                          | 114·6                       | 2·5                           | 2 101·5                                              | 63 395·4                                                        | 14 484·0                                                                                                                    | 48 911·4                                                   | 1·35              |

Zahl, Gattung und Betriebsumfang der innerhalb des Reichssteuergebiets im Betriebe gewesenenen Brennereien für das Etatsjahr 1883/84.

| Zoll- und Steuer-Directivbezirke         | Anzahl der im Betriebe gewesenenen Brennereien | Darunter in Verbindung mit Hefenfabrikation | Von den in Sp. 2 nachgewiesenen Brennereien verarbeiteten hauptsächlich |              |           |                              | Von den Brennereien, welche mehligte Stoffe oder Melasse verarbeiten, hatten an Branntweinsteuer zu entrichten |                      |                       |              |
|------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|--------------|-----------|------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-----------------------|--------------|
|                                          |                                                |                                             | mehligte Stoffe                                                         |              | Melasse   | andere nicht-mehligte Stoffe | bis 1500 M                                                                                                     | über 1500 bis 6000 M | über 6000 bis 15000 M | über 15000 M |
|                                          |                                                |                                             | Kartoffeln                                                              | Getreide     |           |                              |                                                                                                                |                      |                       |              |
| 1                                        | 2                                              | 3                                           | 4                                                                       | 5            | 6         | 7                            | 8                                                                                                              | 9                    | 10                    | 11           |
| Prov. Ost- und Westpreussen . . . . .    | 628                                            | 8                                           | 618                                                                     | 9            | —         | 1                            | 43                                                                                                             | 205                  | 237                   | 142          |
| Prov. Brandenburg u. Pommern . . . . .   | 978                                            | 60                                          | 900                                                                     | 76           | —         | 2                            | 48                                                                                                             | 122                  | 337                   | 469          |
| Prov. Posen . . . . .                    | 433                                            | 1                                           | 431                                                                     | 1            | —         | 1                            | 3                                                                                                              | 25                   | 117                   | 287          |
| „ Schlesien . . . . .                    | 963                                            | 41                                          | 599                                                                     | 358          | 3         | 3                            | 292                                                                                                            | 173                  | 283                   | 212          |
| „ Sachsen . . . . .                      | 357                                            | 19                                          | 248                                                                     | 99           | 9         | 1                            | 57                                                                                                             | 101                  | 99                    | 99           |
| Uebrige pr. Dir.-Bez. . . . .            | 4 124                                          | 1 139                                       | 3 777                                                                   | 2 265        | 2         | 1 480                        | 1 521                                                                                                          | 871                  | 179                   | 73           |
| <b>Zus. pr. Dir.-Bez. . . . .</b>        | <b>7 483</b>                                   | <b>1 268</b>                                | <b>3 173</b>                                                            | <b>2 808</b> | <b>14</b> | <b>1 488</b>                 | <b>1 964</b>                                                                                                   | <b>1 497</b>         | <b>1 252</b>          | <b>1 282</b> |
| Königreich Sachsen . . . . .             | 647                                            | 7                                           | 609                                                                     | 52           | —         | 6                            | 67                                                                                                             | 369                  | 176                   | 29           |
| Hessen . . . . .                         | 435                                            | —                                           | 259                                                                     | —            | —         | 176                          | 192                                                                                                            | 52                   | 11                    | 4            |
| Thüringen und Anhalt                     | 113                                            | —                                           | 107                                                                     | 3            | 3         | —                            | 19                                                                                                             | 46                   | 22                    | 26           |
| Mecklenbg., Oldenbg., Braunschw., Lübeck | 126                                            | 51                                          | 48                                                                      | 76           | 2         | —                            | 17                                                                                                             | 38                   | 44                    | 27           |
| Elsass-Lothringen . . . . .              | 23 714                                         | 1                                           | 110                                                                     | 16           | —         | 23 588                       | 119                                                                                                            | 5                    | 2                     | —            |

Zahl und Betriebseinrichtung der im Reichssteuergebiet vorhandenen Brennereien nach dem Stande am Schlusse des Etatsjahres 1883/84.

| Zoll-<br>und<br>Steuer-<br>Directivbezirke       | Zahl der vorhandenen Brennereien | Darunter (Sp. 2) Brennereien, welche nach Maassgabe ihrer Einrichtung |                |              |                             |                            |           |                                                                 |                             |              |                                                   |
|--------------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|----------------|--------------|-----------------------------|----------------------------|-----------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------|--------------|---------------------------------------------------|
|                                                  |                                  | a) mittelst einer Destillation Branntwein bereiten:                   |                |              |                             |                            |           | b) die Branntweinbereitung nicht in einer Destillation beenden: |                             |              |                                                   |
|                                                  |                                  | zu 80 Proc. nach Tralles und mehr                                     | unter 80 Proc. | Zusammen     | Hierunter (Sp. 5)           |                            |           | mit Maisch- oder Vorwärmer                                      | ohne Maisch- oder Vorwärmer | Zusammen     | Hierunter (Sp. 11) mit besonderer Rectificirblase |
|                                                  |                                  |                                                                       |                |              | mit continüirlichem Apparat | mit Blase und Dampfapparat | ohne      |                                                                 |                             |              |                                                   |
| 1                                                | 2                                | 3                                                                     | 4              | 5            | 6                           | 7                          | 8         | 9                                                               | 10                          | 11           | 12                                                |
| Prov. Ost- u. Westpreussen . . . . .             | 665                              | 627                                                                   | 37             | 664          | 177                         | 485                        | 2         | 1                                                               | —                           | 1            | 1                                                 |
| Prov. Brandenburg u. Pommern . . . . .           | 1 012                            | 940                                                                   | 9              | 949          | 474                         | 468                        | 7         | 20                                                              | 43                          | 63           | 28                                                |
| Prov. Posen . . . . .                            | 441                              | 438                                                                   | —              | 438          | 204                         | 234                        | —         | 1                                                               | 2                           | 3            | 1                                                 |
| "  Schlesien . . . . .                           | 1 073                            | 665                                                                   | 24             | 689          | 148                         | 530                        | 11        | 78                                                              | 306                         | 384          | 25                                                |
| "  Sachsen . . . . .                             | 379                              | 269                                                                   | 17             | 286          | 76                          | 205                        | 5         | 75                                                              | 18                          | 93           | 45                                                |
| Uebrige pr. Dir.-Bez.                            | 4 979                            | 49                                                                    | 324            | 378          | 91                          | 237                        | 45        | 1 319                                                           | 3 287                       | 4 606        | 948                                               |
| <b>Zus. pr. Dir.-Bez.</b>                        | <b>8 549</b>                     | <b>2 988</b>                                                          | <b>411</b>     | <b>3 399</b> | <b>1 170</b>                | <b>2 159</b>               | <b>70</b> | <b>1 494</b>                                                    | <b>3 656</b>                | <b>5 150</b> | <b>1 048</b>                                      |
| Königreich Sachsen . . . . .                     | 688                              | 645                                                                   | 16             | 661          | 15                          | 642                        | 4         | 9                                                               | 13                          | 22           | 2                                                 |
| Hessen . . . . .                                 | 703                              | 5                                                                     | 280            | 285          | 25                          | 215                        | 45        | 194                                                             | 224                         | 418          | 30                                                |
| Thüringen u. Anhalt . . . . .                    | 130                              | 102                                                                   | 13             | 115          | 16                          | 97                         | 2         | 10                                                              | 5                           | 15           | 1                                                 |
| Mecklenb., Oldenb., Brannschw., Lübeck . . . . . | 138                              | 73                                                                    | 13             | 86           | 30                          | 55                         | 1         | 40                                                              | 12                          | 52           | 20                                                |
| Elsass-Lothringen . . . . .                      | 30 008                           | 8                                                                     | 42             | 50           | 22                          | 24                         | 4         | 59                                                              | 29 899                      | 29 958       | 100                                               |

Materialverbrauch der Brennereien innerhalb des Reichssteuergbietes in dem Jahre 1883/84.\*)

| Verarbeitete Materialien                                              | 1883/84             |
|-----------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Kartoffeln . . . . .                                                  | hl 2 567 531        |
|                                                                       | { 100 kg 23 104 302 |
| Getreide, Mehl, Stärke . . . . .                                      | hl 383 253          |
|                                                                       | { 100 kg 3 777 266  |
| Melasse . . . . .                                                     | hl 70               |
|                                                                       | { 100 kg 575 814    |
| Rüben . . . . .                                                       | hl 60               |
|                                                                       | { 100 kg 4 244      |
| Brauereiabfälle, Bier, Glattwasser, Hefenbrühe, Kühlschleim . . . . . | hl 92 648           |
|                                                                       | { 100 kg 227        |
| Kernobst und Kernobsttreber . . . . .                                 | hl 158 266          |
| Steinobst . . . . .                                                   | hl 196 392          |
| Weine, Weinhefe, Weintreber . . . . .                                 | hl 438 401          |
| Sonstige Materialien . . . . .                                        | hl 3 035            |
|                                                                       | { 100 kg 90         |

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 327.

Deutschland. Es kommen auf Bayern (Kalenderjahr 1883) 5742, auf Württemberg (1. April 1883 bis 31. März 1884) 2193 Brennereien, auf Baden (1. December 1883 bis 30. November 1884) 27 731 Brenngefäße mit 14 800 hl Inhalt.

Oesterreich-Ungarn im Jahre 1883/84.

|                         | Brennereien | Versteuerte hl<br>absoluten Alkohols |
|-------------------------|-------------|--------------------------------------|
| Oesterreich . . . . .   | 33 772      | 753 699                              |
| Ungarn . . . . .        | 80 639      | 756 405                              |
| Militärgrenze . . . . . | 12 018      | 7 733                                |
| Bosnien . . . . .       | 5 050       | 8 545                                |

(Z. f. Sp. 1885, 665.)

Die Production Grossbritanniens ergab:

|                   | England<br>Gallonen | Schottland<br>Gallonen | Irland<br>Gallonen | Vereinigtes Königreich<br>Gallonen |
|-------------------|---------------------|------------------------|--------------------|------------------------------------|
| 1883 . . . . .    | 13 587 389          | 8 729 169              | 7 454 163          | 29 770 721                         |
| 1884 . . . . .    | 13 589 538          | 8 788 884              | 7 432 245          | 29 810 668                         |
| Zunahme . . . . . | 2 150               | 59 715                 | —                  | 39 947                             |
| Abnahme . . . . . | —                   | —                      | 21 918             | —                                  |

(l. c. 925.)

|                                               |               |
|-----------------------------------------------|---------------|
| Frankreich producirte im Jahre 1883 . . . . . | 2 011 016 hl. |
| „ „ 1884 . . . . .                            | 1 934 464 „   |
| Im Mittel 1873/82 . . . . .                   | 1 589 426 „   |
| Hiervon aus mehligem Stoffen 1884 . . . . .   | 485 001 „     |
| „ „ Runkelrüben . . 1884 . . . . .            | 569 257 „     |
| „ „ Melasse . . . . 1884 . . . . .            | 778 734 „     |

(Journ. officiel vom 18. Jan. 1885.)

Belgien. Der im Jahre 1884 declarirte Maischraum betrug 3 410 369·68 hl.  
(Z. f. Sp. 1885, 341.)

Ueber Branntweinsteuer, Brennerei und Spiritushandel der Niederlande  
(Z. f. Sp. 1885, 649.)

Italien. Es wurden verarbeitet:

|                   |                                         |
|-------------------|-----------------------------------------|
| 1883 . . . . .    | 613 725 Metercentner Getreide, Melasse, |
| 1884 . . . . .    | 549 588 „ „ „                           |
| zu 1883 . . . . . | 201 982 Hektoliter absolutem Alkohol,   |
| 1884 . . . . .    | 174 389 „ „ „                           |

(Z. f. Sp. 1885, 494.)

|                                    |                     |
|------------------------------------|---------------------|
| Spanien führte ein: 1883 . . . . . | 613 685 hl Alkohol, |
| 1884 . . . . .                     | 614 568 „ „         |

(Z. f. Sp. 1885, 499.)

In Amerika waren im Fiscaljahre 1883/84 in Betrieb 1078 Brennereien (registriert 1291); dieselben verarbeiteten 18 927 982 Bushels zu 73 724 581 Gallonen Spirituosen. (l. c. 1080.)

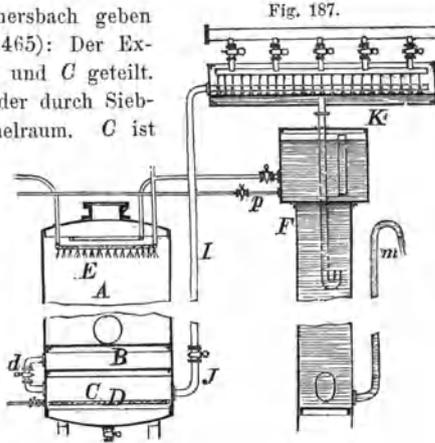
O. SAARE.

## XXVIII. Fette, Harze und Seifen.

### I. Fette Oele und Fette.

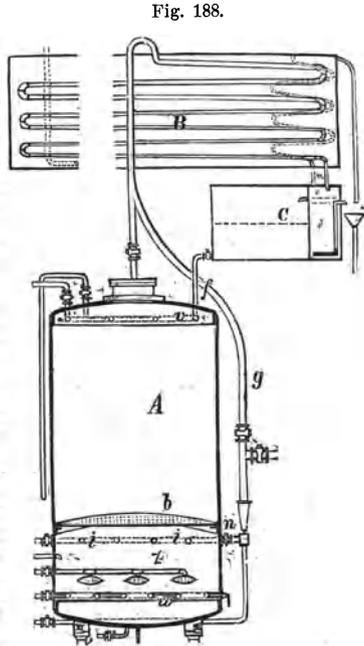
Die Entfettung von Knochen und anderen fetthaltigen Substanzen mittelst Benzin u. dgl. beschäftigt die Industriellen lebhaft.

L. & C. STEINMÜLLER in Gummersbach geben folgenden Apparat an (D. P. 31465): Der Extractor ist in drei Räume *A*, *B* und *C* geteilt. *A* ist der Entfettungsraum, *B* der durch Siebwand von *A* getrennte Sammelraum, *C* ist der Fettscheidungsraum; er communicirt mit *B* durch Rohr *d*. Das Benzin wird oben dampfförmig durch Brause *E* eingeleitet. Es passiert die Räume *A*, *B* und *C* nach einander. Von *C* gehen die Benzindämpfe durch *J* in den Einspritzcondensator *K* und werden hier condensirt. Das Gemisch von Benzin und Wasser



fließt in den Behälter *F*, in welchem sich das Benzin oben ansammelt, während das Wasser durch Rohr *m* abfließt. Je nach Bedarf lässt man durch Rohr *p* das Benzin wieder in das Verdampfgefäß zurücklaufen. Durch Einleiten von Wasserdampf in Schlange *D* wird dieser Process continuirlich gemacht, bis die Knochen entfettet sind. Dann leitet man in Brause *E* Dampf und treibt damit das Lösungsmittel aus *A*, *B* und *C* ab.

W. BÜTTNER in Gummersbach giebt folgendes Verfahren an (D. P. 31657). Vor der Entfettung werden die Knochen gedämpft, indem man in *v* (Fig. 188) Dampf einlässt und die Dämpfe mittelst des Luftsaugers *x* absaugt. Dann wird der Dampf von *v* abgestellt und *x* saugt die Gase aus *A* und trocknet die Knochen. Hierauf werden die Knochen entfettet. Der zweiteilige Benzinscheider *C* führt durch Rohr *f* und Schlange *v* den Knochen in *A* Benzin



von oben in Regenform zu. Das Benzin wird an den heissen Knochen erwärmt und teilweise in Dampf verwandelt. Die Fettlösung fliesst in den durch Siebboden *b* abgetrennten unteren Teil von *A*. Die Dämpfe werden mittelst des Luftsaugers *x* durch die durchlochte Schlange *i* abgesaugt; sie gelangen durch Rohr *g* in den Kühler *B* und condensirt in den Benzinscheider. Dann lässt man wieder Dampf in *v* und saugt mittelst des Apparates, *x* das Gemisch von Benzin- und Wasserdämpfen ab. Das Einleiten von flüssigem Benzin und Absaugen der Dämpfe wird mehrere Male wiederholt. Durch Einlassen von Dampf in Schlange *w* und in die Brausen *z* wird schliesslich das Fett in *A* geläutert und der Rest des Benzins aus *A* ausgetrieben.

H. WELLSTEIN in Bamberg (D. P. 31681) wendet mehrere über einander liegende, in einander verschiebbare Siebflächen an und ermöglicht dadurch eine schichtenweise Trennung und Lagerung des Entfettungsmaterials und eine bequemere Füllung und Entleerung dieser Siebetagen. Die etagenförmig angeordneten Siebe sind in Sektoren geteilt, und es sitzt abwechselnd je ein Siebsector fest am Mantel des Apparates und je einer fest an der Welle. Durch Drehung der Welle werden dann Oeffnungen geschaffen, durch welche die Füllung und Entleerung stattfindet.

GEORGE FRY in London (D. P. 28326) will Gelatine und Fett aus animalischen Substanzen durch Kochen mit neutralen oder sauren Sulfiten von Magnesia, Kalk, Natron oder Kali gewinnen. Vorzugsweise wird eine verdünnte Lösung von saurer schwefliger Magnesia verwendet. Man kocht die Knochen mit der Lösung bei  $\frac{1}{3}$  atmosphären Ueberdruck, wodurch man brauchbare Gelatine und einen Teil des Fettes erhält. Um den Rest des Fettes zu gewinnen, wird die Masse nochmals mit einer Lösung von saurer schwefliger Magnesia bei ca. 6 Atmosphären behandelt.

Baron HÜBL hat ein allgemein anwendbares Verfahren zur Untersuchung der Fette gegeben, welche man als Jodadditionsmethode bezeichnen kann. (Dingl. 253, 281.) Fast alle Fette enthalten Glieder aus drei verschiedenen Gruppen von Fettsäuren: Säuren von der Form „Essigsäure“ (Stearinsäure, Palmitinsäure), von der Form „Acrylsäure“ (Oel-, Erucasäure) und von der Form Tetrolsäure (Leinölsäure). Es ist wahrscheinlich, dass die relative Menge jeder dieser Säuren in einem Fette eine innerhalb gewisser Grenzen bestimmte, in verschiedenen Fetten eine verschiedene ist, und dass durch das gegenseitige Verhältnis derselben ein grosser Teil jener charakteristischen Eigenschaften bestimmt wird, welche die Brauchbarkeit der Fette bei den verschiedenen Verwendungen bedingt. Diese drei Gruppen zeigen einen sehr charakteristischen Unterschied in ihrem Verhalten gegen Haloide. Während die erste Gruppe sich unter gewöhnlichen Verhältnissen gegen diese Körperklasse indifferent verhält, addirt die zweite Gruppe leicht zwei Atome, die dritte Gruppe vier Atome eines Haloïds. Da ferner die Moleculargrösse der ungesättigten fetten Säuren eine verschiedene ist, so muss auch aus diesem Grunde die Menge des addirten Haloïds bei

verschiedenen Fetten ungleich gross fallen. Theoretisch sollen die in den Fetten vorkommenden ungesättigten Säuren folgende Mengen Jod addiren:

| Namen der fetten Säuren  | Formel            | Zahl der doppelten Bindungen | 100 g der Säuren addiren Jod |
|--------------------------|-------------------|------------------------------|------------------------------|
| Hypogaeasäure . . . . .  | $C^{16}H^{30}O^2$ | 1                            | 100·00 g                     |
| Oelsäure . . . . .       | $C^{18}H^{34}O^2$ | 1                            | 90·07 „                      |
| Erucasäure . . . . .     | $C^{22}H^{42}O^2$ | 1                            | 75·15 g                      |
| Ricinusölsäure . . . . . | $C^{18}H^{34}O^3$ | 1                            | 85·24 „                      |
| Leinölsäure . . . . .    | $C^{16}H^{28}O^2$ | 2                            | 201·59 „                     |

Jod wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr träge auf Fette ein, bei hoher Temperatur aber ist es in seinen Wirkungen höchst ungleichmässig. Eine zufriedenstellende Wirkung zeigt aber eine alkoholische Jodlösung bei Gegenwart von Quecksilberchlorid. Dieses Gemisch reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die ungesättigten Fettsäuren unter Bildung von Chlor-Jodadditionsproducten und lässt gleichzeitig anwesende gesättigte Säuren vollständig unverändert. Das Gemisch wirkt in gleicher Weise auf die freien Fettsäuren wie auf die Glyceride, ein Umstand, welcher im Verein mit der leichten maassanalytischen Jodbestimmung diese Untersuchungsmethode zu einer äusserst einfachen gestaltet. Man hat daher zur Bestimmung der Jodmenge, welche ein Fett zu addiren vermag, eine abgewogene Probe mit einer gemessenen überschüssigen Menge einer alkoholischen Jodquecksilberchloridlösung von bekanntem Gehalte zu behandeln, nach Ablauf der Reaction mit Wasser zu verdünnen und unter Zusatz von Jodkalium das im Ueberschuss vorhandene Jod maassanalytisch zu bestimmen. Es ist vom praktischen Standpunkt ganz gleich, ob nur Jod, oder ob Jod und Chlor und in welchem Verhältnis beide in die Verbindung eingetreten sind, da bei der maassanalytischen Bestimmung unter obigen Umständen beide Elemente gleichwertig sind.

Das durch Schwefelkohlenstoff ausgezogene Product, welches bei der Reaction der Jod-Quecksilberchloridlösung auf reine Oelsäure gebildet wurde, stellt eine farblose Verbindung von schmalzartiger Zähigkeit dar, welche sich bald unter Jodabscheidung bräunt. Die Bestimmung der Chlor- und Jodmenge, sowie das Sättigungsverhältnis bezüglich Aetzkali liessen die Verbindung als Chlorjodstearinsäure erkennen, welcher die Formel  $C^{18}H^{34}O^2JCl$  zukommt. Versuche haben ergeben, dass, um die Wirkung des gesamten Jods auf je 2 Atome desselben mindestens 1 Mol. Quecksilberchlorid nötig ist. Da die meisten Fette in Alkohol schwer löslich sind, so giebt man, um die Reaction zu erleichtern, zweckmässig einen Zusatz von Chloroform, welcher sich gegen die Jodlösung vollkommen indifferent verhält.

Zur Durchführung der Versuche sind erforderlich: 1. Jod-Quecksilberchloridlösung. Es werden einerseits etwa 25 g Jod in 500 cbcm, andererseits Quecksilberchlorid in der gleichen Menge 95procentigen Alkohols gelöst, und sodann beide Flüssigkeiten vereint. Wegen der Anfangs stattfindenden raschen Aenderung des Titors, welche wahrscheinlich durch fremde Stoffe

im Alkohol bedingt wird, kann die Flüssigkeit erst nach 6 bis 12stündigem Stehen in Gebrauch genommen werden. 2. Eine Lösung von etwa 24 g Natriumthiosulfat in 1 l Wasser. 3. Reines Chloroform. 4. Wässrige Jodkaliumlösung, 1 : 10. 5. Stärkelösung, d. h. ein frischer 1 procentiger Kleister.

Man bringt das abgewogene Fett nach dem Schmelzen, wenn nötig, in eine 200 ccm fassende, mit Glasstopfen versehene Flasche. Man wählt von trocknenden Oelen 0·2—0·3, von nicht trocknenden 0·3—0·4, von festen Fetten 0·8—1 g. Das Fett wird sodann in etwa 10 ccm Chloroform gelöst, worauf man 20 ccm Jodlösung zufließen lässt. Sollte die Flüssigkeit nach dem Umschwenken nicht vollkommen klar sein, so wird noch etwas Chloroform zugesetzt. Tritt binnen kurzer Zeit eine fast vollkommene Entfärbung der Flüssigkeit ein, so wäre dies ein Zeichen, dass keine genügende Menge Jod vorhanden ist. Man hat in diesem Falle noch mittelst einer Pipette 5 oder 10 ccm Jodlösung zufließen zu lassen. Die Jodmenge muss so gross sein, dass die Flüssigkeit noch nach 1½ bis 2 Stunden stark braun gefärbt erscheint. Nach der angegebenen Zeit ist die Reaction beendet, und es wird nun die Menge des noch freien Jodes bestimmt. Man versetzt das Reactionsproduct mit 10—15 ccm Jodkaliumlösung und verdünnt mit etwa 150 ccm Wasser. Ein Teil des Jodes ist in der wässrigen Flüssigkeit, ein anderer im Chloroform, welches sich beim Verdünnen abgeschieden und das jodirte Oel gelöst hat, enthalten. Man lässt jetzt aus einer in 0·1 ccm getheilten Bürette unter oftmaligem Umschwenken so lange Natronlösung zufließen, bis die wässrige Flüssigkeit, sowie die Chloroformschicht nur mehr schwach gefärbt erscheinen. Nun wird etwas Stärkekleister zugesetzt und die Operation durch vorsichtigen Natronzusatz und öfteres Schütteln bei geschlossener Flasche vollendet. Unmittelbar vor oder nach der Operation werden 10 oder 20 ccm der Jodlösung unter Zusatz von Jodkalium und Stärkekleister titirt. Die Unterschiede dieser beiden Bestimmungen geben bei Berücksichtigung des Titors der Natronlösung die vom Fett gebundene Jodmenge. Man giebt die gefundene Jodmenge zweckmässig in Procenten des Fettes an, und es soll diese Zahl der Einfachheit halber als „Jodzahl“ bezeichnet werden.

Um eine Verfälschung von Olivenöl mit Baumwollsaatöl nachzuweisen, soll man nach den Corps gras industr. (10, 367) das Oel mit Bleisuperoxyd mischen, tüchtig durchschütteln und dann 24 Stunden stehen lassen; enthält das Oel Baumwollsaatöl, so nimmt es eine rote Färbung an.

Zur Prüfung des Leberthrans schreibt H. MEYER in Christiania (Pharm. Rundsch. 1884, 173): „Der echte Thran entstammt der Leber von *Gadus Morrhua* (Dorsch). Diese Sorte ist in den meisten Pharmacopoeen officinell, andere Sorten entstammen dem *Gadus Aeglefinus* (Schellfisch), dem *Gadus Carbonarius* (Norweg. Sei) und dem *Squalus glacialis* (Haackjarring). Um zu entscheiden, ob ein Thran echter Dorschleberthran ist, mischt man 10 Teile der Probe mit 1 Teil einer Mischung gleicher Teile concentrirter

Schwefel- und Salpetersäure in einem Glasstöpselglase unter heftigem Schütteln. Bei echtem Dorschleberthran, von *Gadus Morrhua* stammend, färbt sich die Mischung feurig rosa, um rasch in Citronengelb überzugehen, bei *Gadus Aeglefinus* und *Carbonarius* ist die Anfangsfärbung zwar auch eine gleiche, doch sie geht nicht so rein ins Gelbliche über. Die Mischung des Thrans von *Squalus glacialis* ist anfangs ebenfalls feurig rosa, um sofort ins Bräunlich-violette überzugehen.“

KARL LABLER in Leitmeritz hat beobachtet, dass ägyptisches Wachs, entgegen den für reines Bienenwachs geltenden Angaben, mit Chloroform und Alkohol Lösungen giebt, welche sich beim Erkalten trüben, ohne dass ein Harzzusatz nachgewiesen werden konnte. (Pharm. Rundschau 1884, 289.)

Das aus dem Schafwollschweisse extrahirte Fett ist nach den Untersuchungen von HARTMANN und von SCHULZE ein Gemisch von Fettäthern des Cholesterins und des Isocholestrins; A. BUISINE (Bull. Soc. Chim. 42, 201; Chem. Ztg. 1884, 1621) weist nach, dass dasselbe auch Cerotinsäureceryläther enthält.

P. JESERICH hat Versuche über Talgdenaturirung angestellt (Seifenfabrikant 1884, 373, 433 u. 445.) Er kommt zu dem Resultat, dass das Denaturiren mit Paraffinöl von 200° Siedepunkt\*) nicht so vollständig und nicht so stark wirkt wie mit Petroleum und dass von letzterem 1 Proc. (gewöhnliches Testpetroleum) vollständig zum Denaturiren ausreicht.

Bei der Reinigung des rohen Baumwollensamenöls durch teilweises Verseifen erhält man einen schleimigen Niederschlag, welcher nach einem Verfahren von JAMES LONGMORE in Liverpool (D. P. 27311) auf gereinigte Seife und Farbstoff verarbeitet wird. Derselbe wird mit einem Ueberschuss concentrirter Alkalilauge so lange gekocht, bis die Seife sich von der Lauge trennt. Die Seife wird dann nochmals aufgelöst, mit Alkali gekocht und durch einen Ueberschuss desselben abgeschieden; sie kann dann bei nochmaligem Sieden mit Kochsalz ausgesalzen und geschliffen werden. Die zuerst gewonnenen Alkalilaugen enthalten den Farbstoff. Soll derselbe als Druckfarbe verwendet werden, so wird er durch Alaun, Schwefelsäure oder essigsäure Thonerde, Chlorcalcium etc. aus der Lauge gefällt. Soll der Farbstoff zum Färben von Wolle dienen, so kann er durch Säuren ausgefällt werden. Hierzu dienen Schwefelsäure, Essigsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Kohlensäure unter Druck. Der Farbstoff wird in Alkohol gelöst zum Färben verwendet. Es kann auch die alkalische Lauge mit Kohlensäure gesättigt, eingedampft, von den Salzen möglichst befreit und dann direct zum Färben von Wolle benutzt werden. Baumwoll- oder Leinenfaser werden vor dem Färben mit Alaun, Sumach etc. gebeizt. Der Farbstoff selbst wirkt auch als Beize für viele Anilinfarben. Die aus rohem Baumwollensamenöl hergestellte Seife kann in analoger Weise auf gereinigte Seife und Farbstoff verarbeitet werden.

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 366.

## II. Schmiermittel.

CARL ROTH in Berlin hat sich ein Verfahren zur Herstellung reiner unverharzbarer Maschinenschmier- und Einfettungsöle aus Erdölen oder deren hochsiedenden Bestandteilen patentiren lassen. (D. P. 30786.) Das Mineralöl wird über übermangansaurem Kali mehrmals destillirt. Die verharzungsfähigen Bestandteile des Oeles werden oxydirt und an Kali gebunden, so dass sie zurückbleiben, während gereinigtes Mineralöl abdestillirt. — Nach dem D. P. 30787 werden die Kohlenwasserstoffe mit concentrirter Essigsäure durchgeschüttelt. Die harzartigen Bestandteile lösen sich in der Essigsäure, das zurückbleibende Oel wird mit Wasser und Alkalilösung gewaschen.

## III. Harze und Firnisse.

CONRAD ZIMMER (D. P. 30000) hat beobachtet, dass man den natürlichen Harzen und Balsamen der Coniferen und den Producten derselben, sowie den im Handel vorkommenden Harzen der Dipterocarpeen und Caesalpineen einen höheren Erweichungspunkt geben kann, wenn man die in jenen Harzen enthaltenen Säuren ganz oder teilweise durch Kalk oder andere alkalische Erden in Kalksalze bzw. Salze der betreffenden alkalischen Erden überführt. Dieser grössere Härtegrad steht in directem Verhältnisse zu der Menge der in jene Harze u. s. w. eingeführten bzw. darin gebildeten alkalischen Erdsalze. Die Ueberführung der Harzsäuren in jene Salze erfolgt in der Weise, dass man die Harze in erweichtem, geschmolzenem oder gelöstem Zustande mit Aetzkalk, Kalkhydrat oder kohlensaurem Kalk oder mit einer anderen alkalischen Erde oder deren Carbonat versetzt. Auch Fette, Oele, Wachs- und Teersorten, Peche, natürliche oder künstliche bituminöse Producte können durch Vermischung mit den in vorstehender Weise erzeugten Hartharzen zu höheren Erweichungspunkten gebracht werden.

MAX MÜTTEL und CARL LÜTKE in Berlin stellen Oelfirnisse mittelst der Einwirkung der Electricität ausgesetzter sauerstoffabgebender Gasgemische her. (D. P. 29961.) Durch Einwirkung der Electricität sollen hoch oxydirte Metalloidverbindungen gebildet werden, die bei mässiger Temperaturerhöhung einen Teil ihrer Sauerstoffe abgeben. Dieser wirkt dann oxydirend auf die zur Firnissfabrikation benutzten Oele. Für diesen Zweck wurden u. a. vorgeschlagen: Gemische äquivalenter Mengen von Chlor und Wasserdampf, von Schwefligsäureanhydrid und Luft oder Sauerstoff oder Untersalpetersäure, von Stickstoff mit Sauerstoff und Wasserdampf, von Stickoxydul mit Luft oder Sauerstoff. Ein solches Gasgemisch wird in sog. Condensatorapparaten längere Zeit hindurch einer kräftigen dunklen Entladung ausgesetzt, die mittelst einer Dynamomaschine und eines Inductionsapparates hervorgebracht wird. Aus  $\text{Cl}^2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  sollen 2 HCl und O entstehen, aus  $\text{SO}^2$  und Luft  $\text{S}^2\text{O}^7$ , welche Verbindung leicht in 2  $\text{SO}^3$  und O zerfällt u. s. w. Das zu oxydirende Leinöl wird in einem Behälter auf 60 bis 80° erwärmt, und dann

wird daselbst ein tiefes Vacuum erzeugt. Hierauf wird derselbe mit den Oxydationsapparaten, durch welche das Gasgemisch strömt, in Verbindung gesetzt. Das oxydirte Gas wird in feinen Strömen durch das Leinöl gesaugt, welches ausserdem durch ein Rührwerk stark agitirt wird. Die Zersetzung der Glyceride geht dann ungemein rasch vor sich. Die durch die Luftpumpe fortgeführten Zersetzungsproducte werden regenerirt oder in die Feuerung geleitet. Das helle dünnflüssige Product wird noch mit ammoniakalischem Wasser gewaschen.

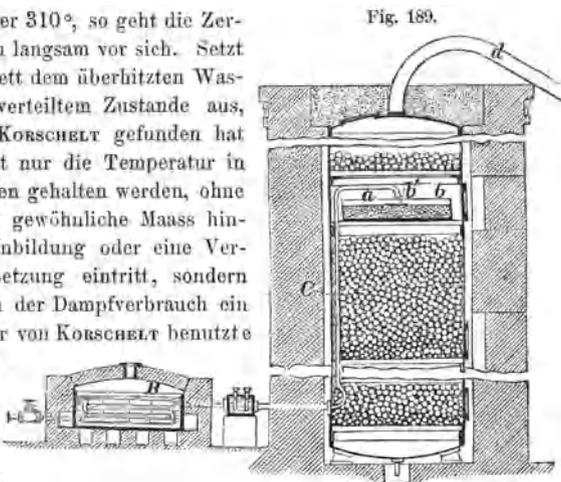
M. MEYER in Berlin verwendet zur Beseitigung alter Lackanstriche eine Masse, die aus 5 Thn. Wasserglas von  $36^{\circ}$  B., 1 Thl. Natronlage von  $40^{\circ}$  B. und 1 Thl. Salmiakgeist besteht. (D. P. 30366.)

HUTH in London stellt kautschukartige Compositionen her. Mischungen von Kaurigummi, Harz, Bernstein, Copallack, Sandarak und ähnlichen Körpern mit Erdwachs, Paraffin und ähnlichen Stoffen, deren Schmelztemperatur der Vulcanisirtemperatur der zu erzeugenden Producte entspricht, werden, nachdem sie vorher zur Austreibung von flüchtigen Oelen, Säuren etc. einige Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt worden sind, in verschiedenen Mischungsverhältnissen dem Kautschuk oder der Guttapercha zugesetzt. (D. P. 29032.)

#### IV. Seife und Glycerin.

Die Verseifung der Fette mit Wasserdampf ohne Druck ist bereits früher von WILSON und PAYNE versucht worden; das Verfahren ist daran gescheitert, dass es zu schwierig war, das zu verseifende Fett genau auf der erforderlichen Temperatur von  $310$  bis  $315^{\circ}$  zu erhalten. Steigt bei diesem Verfahren die Temperatur über  $315^{\circ}$ , so wird zuviel Glycerin in Acrolein zersetzt, das sich schwer condensirt und die Arbeiter stark belästigt; fällt die Temperatur unter  $310^{\circ}$ , so geht die Zersetzung der Fette zu langsam vor sich. Setzt man dagegen das Fett dem überhitzten Wasserdampf in fein vertheiltem Zustande aus, so kann, wie O. KORSCHOLT gefunden hat (D. P. 27321), nicht nur die Temperatur in viel weiteren Grenzen gehalten werden, ohne dass eine über das gewöhnliche Maass hinausgehende Acroleinbildung oder eine Verzögerung der Zersetzung eintritt, sondern es wird dabei auch der Dampfverbrauch ein viel geringerer. Der von KORSCHOLT benutzte Apparat ist in Fig. 189 abgebildet.

Das geschmolzene Fett oder das Oel wird durch eine

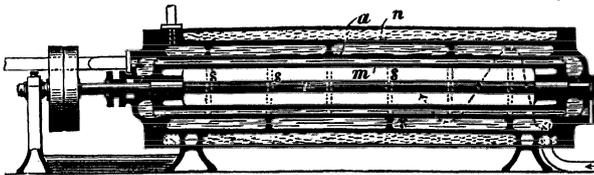


in einem Metallbade *B* liegende Schlange getrieben, hierbei auf etwa 300° C. erhitzt und dann in den Turm *C* gedrückt. Der Turm *C* ist aus Blechen oder gusseisernen Platten gebildet, unter Belassung einer isolirender Luftschicht mit Mauerwerk umgeben und mit scharf gebranntem, eventuell glasirtem Thon in Form von Kugeln, Töpfen, Ziegelbrocken gefüllt. Das Fett oder Oel tritt bei *a* aus, trifft zunächst den Verteiler *b* und fließt dann an dem Turminhalt herunter, hierbei überall mit auf 250 bis 400° C. überhitztem Wasserdampf in Berührung kommend, der unten in den Turm eingeführt wird. Die Zersetzungsproducte werden durch Rohr *d* in Condensatoren geleitet. Diese können mit Pumpen verbunden sein, die in dem ganzen System einen verminderten Druck unterhalten, wodurch die Zersetzung der Fette etc. beschleunigt wird.

**JAMES LONGMORE** in Liverpool will hellfarbige Seife oder hellfarbige Fettsäuren aus rohem Baumwollsaamenöl oder dessen Reinigungsrückständen in folgender Weise gewinnen (D. P. 29447). Das Oel wird durch Absetzenlassen oder Filtriren von mechanischen Unreinigkeiten befreit. Die Oelreinigungsrückstände werden mit wenig Wasser schwach erwärmt und nach dem Abkühlen von der wässerigen Schicht abgezogen. Dann werden die Reinigungsrückstände mit so viel starker Natronlauge behandelt, dass sich die Seife in Flocken abscheidet, die von der stark gefärbten Unterlage getrennt werden. Die Seife wird in möglichst wenig Wasser gelöst und durch Zusatz von Chlorwasser entfärbt. Statt Chlorwasser werden auch Chlorkalk, Mangansuperoxyd, chloresaures Kalium oder saures chromsaures Kalium und nachher Säuren hinzugesetzt. Bei Hinzufügung eines Ueberschusses dieser Säuren werden gereinigte Fettsäuren abgeschieden.

**ADOLF KIND** in Mira bei Venedig hat einen Gegenstrom-Kühler zum Abkühlen von Olein construirt (D. P. 30898). Das Olein wird zwischen Cylinder *m* und *a* hindurchgepresst. Cylinder *a* ist fest, während Cylinder

Fig. 190.



*m* rotirt und dabei mit Längsrippen die Innenfläche von *a* streift. Das

Kühlwasser

wird zwischen

Cylinder *a* und *n* dem Olein entgegen geleitet. Scheidewände *s* zwingen das Wasser auf- und abzustiegen, wie es der punktirte Pfeil andeutet. Cylinder *n* ist mit schlechten Wärmeleitern umgeben.

**E. O. BAUJARD** in Aubervillier will Glycerin aus Fetten in folgender Weise gewinnen (Engl. P. 2798). Zu dem mit Wasser in einem Digestor befindlichen Fett werden 2—3 Tausendstel seines Gewichts an Zinkpulver gemischt. Beim Erhitzen wird ein Teil Wasser zersetzt, und diese Zersetzung soll die Ursache einer sehr raschen und vollständigen Scheidung der Fette in Fettsäuren und Glycerin sein.

Gehaltsbestimmungen reiner wässriger Glycerinlösungen lassen sich, wie F. STROHMER der Wien. Akad. der Wiss. mitgeteilt hat, mittelst der Brechungsexponenten ausführen, da das Brechungsvermögen einer solchen Lösung mit der zunehmenden Menge des vorhandenen Glycerins wächst. Die Versuche wurden an Lösungen aus krystallisiertem Glycerin angestellt, indem deren spezifisches Gewicht bei 17·5°, sowie mit Hilfe des **ABBÉ**'schen Refractometers ihr Brechungsexponent bestimmt wurde. Aus den Versuchen berechnet der Verfasser nach der Methode der kleinsten Quadrate für den Brechungsexponenten die Gleichung

$$n_D = 0\cdot75875 + 0\cdot56569 d,$$

worin  $d$  das spec. Gew. ist. Will man den Brechungsexponenten durch die Concentration ausdrücken, so hat man

$$n_D = 0\cdot75875 + 0\cdot56569 \frac{(100 + k) D}{(100 - C) D + C}$$

wobei  $C$  den Procentgehalt der Lösung,  $D$  das spec. Gew. des wasserfreien Glycerins ( $D\ 17\cdot5^\circ = 1\cdot262$ ) und  $k$  die Concentration bedeutet. (Chem. Ztg. 1884, 600.) Eine darauf bezügliche Tabelle ist im Chemiker-Kalender 1885, S. 64 mitgeteilt.

**JAFFÉ** u. **DARMSTÄDTER** wollen den bei der Destillation von Glycerin verbleibenden Rückstand zur Herstellung eines Mittels gegen Kesselstein verwenden (D. P. 31695). Die dicke, klebrige Masse, welche nur wenig Glycerin enthält, wird zunächst, am besten unter Druck, in Lösung gebracht. Ungelöst bleibender kohlgiger Rückstand wird durch Filtration von der Lösung getrennt, die nun durch Zusatz von kohlensaurem Ammoniak oder Soda von Kalk befreit und schliesslich über Knochenkohle filtrirt wird. Es resultirt eine klare Flüssigkeit von gelbbrauner Farbe. Ein geringer Zusatz derselben zum Kesselwasser genügt, um bei kalkhaltigem Wasser die Ansetzung von festem Kesselstein an die Kesselwände vollständig zu vermeiden. Der kohlen-saure Kalk scheidet sich in Form eines leicht zu entfernenden Schlammes ab.

Die Verseifung des Cocosöls bespricht eingehend der Seifenfabrikant 1884, 421, das Verhalten des Leinöls bei der Verseifung 1885, 253.

Nach dem D. P. 29290 der **FABRIK CHEMISCHER PRODUCTE** in Berlin wird die durch Kochsalz abgeschiedene Seife, bevor durch eine vollständige Abkühlung der Flüssigkeit der Kern von der Lauge sich getrennt hat, kurze Zeit centrifugirt. Der Kern scheidet sich hierbei vollständiger von der Lauge, als nach dem gewöhnlichen Verfahren, so dass er weniger Laugen und Kochsalzlösung mechanisch eingeschlossen hält und darum härter und schwerer ist. Nach dem Abscheiden wird der Kern nötigen Falls noch abgekühlt. Es gelingt nach diesem Verfahren das Abscheiden des Kernes auch bei dem Verseifen von reinem Cocosöl.

Seife zum Waschen mit Seewasser oder kalkhaltigem Wasser (Seifenfabrikant 1885, 147). — Transparente Harzleimseife (Seifenfabrikant 1884, 338).

**E. ROTONDI** hat die Einwirkung von Wasser auf Seife untersucht

und ist zu folgenden Resultaten gekommen: 1. Die neutralen Alkaliseifen  $C^nH^{2n-1}MO_2$  werden durch Wasser in basische  $C^nH^{2n-1}MO_2$ , MOH zerlegt, welche in kaltem und heissem Wasser löslich sind, und in saure unlösliche  $C^nH^{2n-1}MO_2$ ,  $C^nH^{2n}O_2$ . 2. Die Vollständigkeit der Zerlegung hängt von der Temperatur, der Concentration und der Zeitdauer ab. 3. Die basischen Seifen dialysiren leicht, die sauren gar nicht. 4. Die basischen Seifen sind kein Gemisch von neutraler Seife mit freiem Alkali, da sie durch Kochsalz vollständig gefällt werden. 5. Die wässrige Lösung der basischen Seifen löst Fettsäuren zu einer klaren Flüssigkeit, welche sich in Berührung mit der Luft allmähig trübt, indem chemische Verbindung und alsdann Ausscheidung saurer Seife eintritt. 6. Die Lösungen basischer Seifen lösen in der Wärme saure Seifen auf, scheiden sie aber beim Erkalten wieder ab. 7. Die neutralen Fettkörper werden von den basischen Seifen nur emulgiert, nicht chemisch gebunden, denn man kann das Gemisch durch 90grädigen Alkohol wieder in seine Bestandteile zerlegen. 8. Kohlensäure macht die basischen Seifen unlöslich, ohne sie zu zersetzen, indem sie dieselben in Seifen von der Zusammensetzung  $C^nH^{2n-1}MO_2$ ,  $MCO_3$  überführt. 9. Den sauren Seifen gehen alle diese Eigenschaften ab. (Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino vol. 19. Dec. 1883; Chem. Ind. 1884, 360.)

C. DERRÉ.

**Statistik.**

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt die

| Waarengattung.                                                                    | Einfuhr                                           |                                               | Ausfuhr                                           |                                               |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
|                                                                                   | vom<br>1. Januar<br>bis Ende<br>December<br>1884. | vom 1. Juli<br>1884<br>bis Ende<br>Juni 1885. | vom<br>1. Januar<br>bis Ende<br>December<br>1884. | vom 1. Juli<br>1884<br>bis Ende<br>Juni 1885. |
| an Fichtenharz, Terpentinharz,<br>Kolophonium, Glaspech, Ter-<br>pentin . . . . . | 644 522                                           | 494 919                                       | 46 610                                            | 46 061                                        |
| „ anderen Harzen . . . . .                                                        | 17 226                                            | fehlt pr. 1885                                | 2 360                                             | fehlt pr. 1885                                |
| „ Terpentinöl und anderem<br>Harzöl . . . . .                                     | 91 783                                            | 106 123                                       | 12 950                                            | 13 210                                        |
| „ Kautschuk und Guttapercha,<br>roh oder gereinigt . . . . .                      | 26 695                                            | 26 455                                        | 2 178                                             | 2 217                                         |
| „ Kautschukwaaren . . . . .                                                       | 1 791                                             | 1 840                                         | 21 615                                            | 23 187                                        |
| „ Geweben mit Kautschuk<br>überzogen u. dergl. aus Kaut-<br>schukfäden . . . . .  | 863                                               | fehlt pr. 1885                                | 3 154                                             | fehlt pr. 1885                                |
| „ Olivenöl (Baumöl) in Fässern                                                    | 89 645                                            | 105 244                                       | 4 610                                             | 3 549                                         |
| „ Leinöl in Fässern . . . . .                                                     | 382 771                                           | 383 283                                       | 1 306                                             | 1 339                                         |
| „ Rüböl, Rapsöl in Fässern .                                                      | 6 651                                             | 8 751                                         | 58 669                                            | 63 950                                        |
| „ Cocosnussöl, Palmnuss- und<br>Palmöl,*) festem . . . . .                        | 94 567                                            | 106 080                                       | 63 474                                            | 71 981                                        |

\*) Die Einfuhr dürfte hauptsächlich aus Cocosnussöl und Palmöl, die Ausfuhr aus Palmnussöl bestehen.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt die

| Waarengattung                                                  | Einfuhr                                           |                                               | Ausfuhr                                           |                                               |
|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
|                                                                | vom<br>1. Januar<br>bis Ende<br>December<br>1884. | vom 1. Juli<br>1884<br>bis Ende<br>Juni 1885. | vom<br>1. Januar<br>bis Ende<br>December<br>1884. | vom 1. Juli<br>1884<br>bis Ende<br>Juni 1885. |
| „ Schmalz von Schweinen und<br>Gänsen . . . . .                | 238 313                                           | 300 033                                       | 193                                               | 224                                           |
| „ Stearin, Palmitin, Margarin,<br>Oleomargarin, Walrat . . . . | 37 995                                            | 33 128                                        | 26 168                                            | 13 836                                        |
| „ Fische speck, Fischthran, Wal-<br>fett . . . . .             | 108 665                                           | 110 292                                       | 6 448                                             | 5 695                                         |
| „ Talg . . . . .                                               | 63 371                                            | 57 096                                        | 4 829                                             | 5 580                                         |

## XXIX. Wasser.

### I. Tellurische Wässer.

BISHOP (J. Pharm. Chim. (5) **11**, 224; Arch. Pharm. (3) **23**, 451) bestimmte die Schwankungen im Salzgehalt des Meerwassers.

| Meerwasser:                                              | aus dem Canal<br>zwischen Havre und der<br>Insel White (Mittags) | vom Strande von<br>Trouville (zur<br>Fluthzeit geschöpft) | vom Strande von<br>Honfleur (zur<br>Fluthzeit geschöpft) |
|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Dichte . . . . .                                         | 1,031                                                            | 1,028                                                     | 1,014                                                    |
| Rückstand bei 100° . . . . .                             | 43·80                                                            | 38·44                                                     | 18·52 pro l                                              |
| desgl. bei Rotglut . . . . .                             | 34·08                                                            | 29·84                                                     | 15·32 „ „                                                |
| Chlor . . . . .                                          | 19·09                                                            | 17·28                                                     | 8·38 „ „                                                 |
| SO <sup>3</sup> . . . . .                                | 2·28                                                             | 2·03                                                      | 1·04 „ „                                                 |
| Chlornatrium . . . . .                                   | 31·74                                                            | 28·47                                                     | 13·81 „ „                                                |
| Sulfate (als MgSO <sup>4</sup> be-<br>rechnet) . . . . . | 3·42                                                             | 3·04                                                      | 1·56 „ „                                                 |

KINGZERT (Analyst **10**, No. 107, 26) giebt eine Analyse des Wassers vom Southborne-See. — KARL SCHMIDT (Pharm. Ztschr. Russl. **24**, 577) liefert Analysen des Beisk-Salzsees (Gouv. Jennisseisk in Russland). Das Abdampfsalz dieses Sees besteht aus 0·0017 Proc. K<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>, 95·863 Proc. Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>, 2·303 Proc. NaCl, 0,982 Proc. MgCl<sup>2</sup> und 0·0054 Proc. MgBr<sup>2</sup>. Der „Würfelsalz-Absatz“ des Wassers aus dem See enthält 99·52 Proc. Kochsalz. — Derselbe hat auch das Abdampfsalz des Kisi-Kul-Bilju- „grossen abführenden Sees“ (am Abhange des Ala-Tau-Kammes) analysirt. 100 Tle. des Salzes bestehen aus 0·0076 K<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>, 95·69 Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>, 0·339 MgSO<sup>4</sup>, 1·10 MgCl<sup>2</sup>, 0·0007 MgBr<sup>2</sup> und 0·535 MgCO<sup>3</sup>. Das Abdampfsalz des Dschabalak Kul-Salzsees ergab 0·1033 Proc. K<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>, 33·828 Proc. Na<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>, 3·479 Proc. CaSO<sup>4</sup>, 31·114 Proc. NaCl, 10·149 Proc. MgCl<sup>2</sup>, 0·008 Proc. MgBr<sup>2</sup>, 2·524 Proc. MgCO<sup>3</sup>.

Das Wasser der Marienquelle am Napoleonssteine bei Leipzig besitzt nach FR. STRASSMANN (Arch. Hyg. **2**, 60) eine Temperatur von 9·5° C.

und liefert 520 mg feste (bei 100° getrocknete) Teile pro l, während reines Grundwasser, wie es in den reichlich wasserführenden Schichten des Leipziger Diluviums vorkommt, 230 mg Rückstand liefert.

Die Zeitschr. f. Mineralwasser-Fabrikation enthält in den Nrn. 2, 3, 8, 10 des Jahrganges 1885 die Analysen folgender Heilquellen: Sternberg (in Böhmen), Tschokraka (Russland), Parpan (Schweiz), Freiersbach (Baden)\*), Stolypin (Russland), Tambow (Russland), Passugg (Schweiz), Dissentis (Schweiz), Farnbühl (Schweiz), Muri (Schweiz), Niederriekenbach (Schweiz), Rietbad (Schweiz), Silvaplana oder Surley (Schweiz), Tiefencastels (Tiefenkasten, Schweiz), Neuhaus bei Cilli (Schweiz), Andeer-Pignieu (Schweiz), Teniger-Bad (Schweiz), Bergun (Schweiz), Court St. Etienne (Belgien), Luhi (Ungarn), Meylieu-Montrond (Frankreich), Vals (Frankreich), Liel (Baden), Kirnhalden (Baden), Lenkoran (Russland), Oberlahnstein (Hessen-Nassau), Griesbach (Baden), Gerolstein (Rheinprovinz) und andere mehr.

Hydrochemische Untersuchungen der Mineralwässer von Psekoup veröffentlicht A. STACKMANN (Ph. Zeitschr. f. Russl. **24**, 129, 145, 161, 209, 225, 273, 289, 321 u. 337). Diese Wässer werden eingeteilt in die Salz-Jod-Brom-Schwefelquelle mit 0.064 JNa, 0.0579 BrNa, 9.5 ClNa im Liter und in die heißen alkalischen Schwefelquellen mit einer Temperatur von 52.1° C. und einem Gehalte von 0.1080 Gesamtschwefel pro Liter, wovon 0.0454 als freier Schwefelwasserstoff vorhanden ist.

Ueber die Mineralwässer der Saline von Salies-du-Salat hat PAUL SABATIER (Bull. Par. **42**, 98) berichtet.

Der Oberbrunnen zu Salzbrunn ist von FRESENIUS wieder untersucht worden (3. Aufl. Wiesbaden); die Temperatur des Wassers betrug 8.5°, das spec. Gew. 1.00367. 1000 g Wasser enthielten:

|                           |          |                         |          |
|---------------------------|----------|-------------------------|----------|
| Natriumbicarbonat . . . . | 2.410 g  | Chlornatrium . . . . .  | 0.176 g  |
| Lithiumbicarbonat . . . . | 0.015 „  | Bromnatrium . . . . .   | 0.0007 „ |
| Ammoniumbicarbonat . . .  | 0.0007 „ | Jodnatrium . . . . .    | 0.005 mg |
| Natriumsulfat . . . . .   | 0.459 „  | freie Kohlensäure . . . | 1.876 g  |

oder 985.11 cbcm CO<sup>2</sup> im Liter Wasser, und freie und halbgebundene CO<sup>2</sup> = 1476.32 cbcm im Liter. — Nach LOHMANN (Z. f. Mineralw. Fabr. **2**, 5) enthält der Grauhöfer Harzer-Sauerbrunnen 0.0336 g Chlornatrium und 0.1925 g Natriumbicarbonat. — Das Wasser des Römerbrunnens bei Eckzell in der Wetterau ergab nach C. PISTOR im Liter 2.7910 g freie Kohlensäure, Ferricarbonat 0.0205, Magnesiumcarbonat 0.5611, Natriumchlorid 1.6275, Kaliumchlorid 0.0642, Magnesiumchlorid 0.1780. — M. KUBLI (Pharm. Zeitschr. f. Russl. **24**, 305) hat das Wasser einer Mineralquelle bei Kreslawka untersucht, welches im Liter 0.0191 Natriumbicarbonat, 0.206 Calciumbicarbonat und 0.0135 Ferrobicarbonat ergab. — Das Wasser der Mineralquellen von Aquarossa bei Biasca ist von G. BERTONI (Annali di Chim. **78**, 257) analysirt worden.

\*) Techn.-chem Jahrb. **6**, S. 345.

Die Analyse des Wassers der Heilquelle von Salvarola bei Sassuolo in Modena ergab, wie PAVESI (Arch. Pharm. (3) **22**, 745) berichtet, im Liter 14.956 g NaCl, 0.044 g NaJ, 0.076 g NaBr, 2.270 g NaHCO<sup>3</sup>. — Eine Analyse derselben Quelle liegt auch von SCHIVARDI (Arch. Pharm. (3) **22**, 745) vor.

Nach A. SCHIFFMANN wurde in dem Wasser der Schwefelquellen zu Schimberg gefunden 0.6830 g NaHCO<sup>3</sup>, 0.0294 g Na<sup>2</sup>S, 0.0011 Na<sup>2</sup>S<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, 0.680 cbcm H<sup>2</sup>S, 0.294 cbcm N und 0.298 cbcm O in 1000 g.

PLUMERT \*) (Allgem. Wien. med. Ztg. 1884, 18. März) berichtet über die Schwefelquellen von Brussa. In 1000 g Wasser fanden sich:

|                                | Grosses Schwefelbad | Jeni-Kaplidza |
|--------------------------------|---------------------|---------------|
| Natriumsulfat . . . . .        | 0.0453              | 0.2395        |
| Magnesiumsulfat . . . . .      | 0.2350              | 0.1494        |
| Natriumchlorid . . . . .       | —                   | 0.9945        |
| freie Kohlensäure . . . . .    | 0.1520              | 0.1521        |
| Hydrothionsäure . . . . .      | 0.3321              | 0.0552        |
| specifisches Gewicht . . . . . | 1.0111              | 1.0121        |
| Temperatur . . . . .           | 65—67 °             | 66 ° R.       |

## II. Wasserversorgung.

Ein Aufsatz, betitelt „Die Trinkwassertheorie und die Choleraimmunität des Forts Williams in Calcutta“ von MAX VON PETTENKOFER befindet sich im Arch. Hyg. **3**, 147. — Ueber die Wirkung des reinen und verunreinigten Trinkwassers haben H. SCHUSCHNY und JOH. FODOR (Arch. Hyg. **3**, 118) Untersuchungen angestellt. Es wurde festgestellt, dass chemisch verunreinigte Wasser in der Mehrzahl der Fälle eine, wenn auch schwache Infektionskraft besitzen. Die nachteilige Wirkung ist derart aufzufassen, dass das unreine Wasser eine schwach putride Infection verursacht und dieselbe immer wieder von neuem hervorruft, hierdurch die Gesundheit untergräbt und den Menschen für die Infektionskrankheiten disponirt.

H. FLECK über Flussverunreinigungen, deren Ursachen, Nachweis, Beurteilung und Verhinderung. (12. u. 13. Jahresber. der Kgl. Chem. Centralstelle f. Gesundheitspfl. zu Dresden 1884, 3—55.)

CASPARI, Ueber den Einfluss der industriellen Thätigkeit auf die Beschaffenheit des Flusswassers. (Chem. Ztg. 1884, 1396.) — C. WEIGELT, O. SAARE und L. SCHWAB: Die Schädigung von Fischerei und Fischzucht durch Industrie- und Hausabwässer. Eine experimentelle Studie (Arch. Hyg. **3**, 39.)

Ueber das Eindringen von Verunreinigungen in Boden- und Grundwasser hat FRANZ HOFMANN (Arch. Hyg. **2**, 145) Untersuchungen angestellt.

Nach einer Zusammenstellung im „The Engineer“ (1884, 12. Dec.) beträgt der Consum an Wasser in London pro Kopf und Tag etwas über

\*) Techn.-chem.-Jahrb. **6**, S. 347.

135 l, in Paris geringer und in Berlin nur 90 l pro Kopf. MICH. DETROIT weist dagegen einen 5 Mal so grossen Consum wie Berlin auf und in Chicago und Washington ist derselbe sogar 535 l bezw. 607 l pro Kopf.

Der „Gesundheits-Ingenieur“ (1884, No. 20. 651) liefert einen Bericht über die Wasserversorgung verschiedener Städte und Beschreibung der angewandten Filteranlagen.

Ueber die Beschaffenheit des Berliner Leitungswassers sind im Kaiserl. Gesundheits-Amte in der Zeit vom Juli 1884 bis April 1885 eingehende Untersuchungen ausgeführt worden, über welche G. WOLFFHÜGEL (Arbeiten aus d. Kais. Gesundh.-Amt I, 1) Bericht erstattet hat. — HOLWA liefert Beiträge zur Schwemmcanalisation und Wasserversorgung der Stadt Breslau. (Ergänzungsh. z. Centralbl. f. allgem. Gesundheitspfl. 1, 2.) Mehrere Aufsätze in der Deutsch. Med. Ztg. (5, 391, 439, 445) beschäftigen sich mit der Beschaffenheit des Trinkwassers von Paris. — CAMERON (Gesundh. Ingenieur 1884, 609) beschreibt die Verunreinigungen der unteren Themse durch Canalisationswasser. — POEHL (Petersb. med. Wochenschr. 1884, No. 31—33) kritisiert die Wasserversorgung Petersburgs. — CANNIZARA (Bull. della Com. Spec. d'Igiene publ. di Roma 5, 257) teilt Analysen des Trinkwassers in Rom mit.

S. STEINER (Arch. Hyg. 3, 118) fand in dem Wasser der Hausleitung des Budapester Hygienischen Instituts Blei. Im Rohr 24 Stunden lang gestandenes Wasser enthielt 1·224 mg, nach 48stündigem Stehen 1·7 mg, nach 7 Tagen 3·25 mg und nach einem Monate 4·7 mg Blei im Liter. — W. THÖRNER (Repert. anal. Chem. 5, 220) bespricht die Anwendung geteeter gusseiserner Röhren. — F. MAREK (Pharm. Centralh. 26, 79) fand, dass ein ziemlich hartes, von Ammoniak und salpetriger Säure freies Wasser nach längerer Aufbewahrung in einem Zinkbehälter 8·2 mg Zink im Liter enthielt.

### III. Reinigung des Wassers für häusliche und gewerbliche Zwecke.

Zur Entscheidung der Frage, ob die Selbstreinigung natürlicher Gewässer auf Oxydation durch die Luft oder auf einem durch Organismen bedingten biologischen Process beruht, hat FRIEDRICH EMICH (Monatsh. f. Chem. 6, 77) einige an organischen Substanzen reiche Wässer auf ihre Oxydirbarkeit mittelst Chamaeleon sowie auf ihren Ammoniakgehalt, salpetrige und Salpetersäure geprüft: 1. nach dem Stehen an der Luft, 2. beim Schütteln mit Luft. Die Versuche wurden nach dem Sterilisiren der Wässer (durch Kochen) wiederholt, während er den Zutritt von Sporen aus der Luft verhinderte. Es ergab sich a) dass die nicht sterilisirten geschüttelten Wässer sich kaum so stark als die der freien Luft ausgesetzten in Bezug auf ihre Oxydirbarkeit verändern, mithin findet keine directe Oxydation statt; b) dass in den sterilisirten, vor Keimen geschützten Wässern, keine Selbstreinigung eintritt: also ist sie von der Entwicklung von

Organismen abhängig. In der That erleidet sterilisiertes Wasser, wenn man es mit dem Schlamm inficirt, der sich aus den der Luft ausgesetzten Wässern abgeschieden hat, dieselben Veränderungen, wie die letzteren, d. h. es nimmt die Oxydirbarkeit und der Ammoniakgehalt ab, salpetrige Säure (die später wieder verschwindet) und Salpetersäure werden gebildet. Beim Schütteln mit Ozon verschwindet die Oxydirbarkeit der Wässer kaum schneller, als wenn man sie an der Luft stehen lässt. Auch ALEX. MÜLLER hat die Selbstreinigung der Wässer als einen vitalen Process aufgefasst. — ALBERT R. LEEDS (Engineering Jan. 1885; Chem. C. Bl. **16**, 448) hat gefunden, dass die reinigende Wirkung der Luft auf Wasser bedeutend vermehrt wird, wenn die Mischung von Luft und Wasser unter Druck stattfindet. Versuche mit diesem Wasserreinigungs-Verfahren zeugten von der praktischen Verwendbarkeit dieser Methode, die organischen Bestandteile aus Verbrauchswässern zu entfernen.

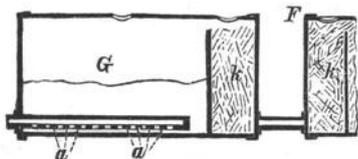
M. NEUENBURG (Chem. Centralbl. **16**, 251) hat verschiedene im Haushalte gebräuchliche Filtrirapparate geprüft. — W. HESSE (Chem. Centralbl. **16**, 169) fand, dass comprimirtes Watte, comprimirtes Cellulose, Sand- und Patent-Filter alsbald Massen von Keimen der Mikroben aus dem Wasser durchtreten lassen. Tierkohle und comprimirtes Asbest hielten in der Regel anfangs alle Keime zurück. Erst nach Stunden und Tagen u. z. nach Ablauf von  $\frac{1}{4}$ —3 l Wasser traten Bacterien durch das Filter, und wesentlich solche, welche die Nährgelatine in Fäulnis versetzten. Am besten bewährte sich Asbest, welcher stark zusammengedrückt worden war.

CH. CHAMBERLAND (C. r. **99**, 217) hat im Laboratorium von PASTEUR eine Vorrichtung construirt, bei welcher das Wasser unter einem Druck von 2 Atmosphären, wie ihn die meisten Wasserleitungen besitzen, durch unglasirtes Porcellan gepresst und dadurch von Mikroben und Keimen gänzlich befreit wird. Das Filter besteht aus einem 20 cm langen und 2·5 cm weiten Biscuit-Porcellanrohr, welches unten geschlossen und mit seinem oberen Ende fest an den Wasserleitungshahn angeschraubt wird. Das filtrirte Wasser fließt in ein Sammelrohr. Ein solches Filter kann täglich 20 l keimfreies Wasser liefern. — Das Wasserfilter von R. WAGNER (Dingl. **3**, 256) ist aus verzinnem Eisenblech hergestellt und besteht aus einem Kegelstumpf, in welchem ein Siebboden befestigt ist. Auf diesen Siebboden wird ein mit irgend welchem chemischen Wasserreinigungsmittel getränktes poröses Material gelegt und über dieses ein Filtertuch gebreitet, dessen Rand über dem Kegelstumpf hervorsteht. Ueber letzteren ist eine Haube gestülpt, welche das Filtertuch fest einklemmt; an der Haube befindet sich ein Stutzen, welcher mittels Gummischlauch mit der Wasserleitung in Verbindung steht. Auch über die andere Seite des Siebbodens wird ein Filtertuch gebreitet und dieses ebenfalls durch einen Deckel fest geklemmt. Das Wasser gelangt nur durch die Filtertücher und durch die poröse Schicht zum Ausfluss. — C. PIEPER (D. P. 28086) und LICHT (D. P. 27364) haben sich Filtrirapparate patentiren lassen. Bei einer Vorrichtung von BOHLIG in Eisenach und HEYNE in Leipzig

(D. P. 30199)\*) saugt ein Düsenapparat (Dampfstralgebläse) gleichzeitig Rohwasser aus einem Reservoir und Kesselwasser aus dem Wasserraum des Dampfessels und drückt es durch die Reinigungsbatterie (basisches Magnesiumcarbonat und Sägespäne) nach dem Dampfessel zurück; die Durchgangsöffnungen des Düsenapparates (Gebläses) sind so gewählt, dass das durch die Batterie gepresste und zu reinigende Gemisch aus 1 Th. Kesselwasser und 4 bis 5 Thn. Rohwasser besteht.

GORDON HALL NOTT in Chicago (D. P. 30678) reinigt Dampfessel-Speisewasser folgendermaassen: Die Kohlensäure und das Calciumbicarbonat

Fig. 191.

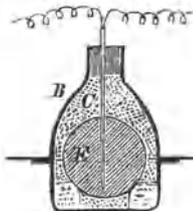


sollen aus dem Wasser dadurch ausgeschieden werden, dass man das Wasser unter Druck continuirlich durch einen mit Kalk beschickten Behälter fließen lässt und dann filtrirt. Der hierzu dienende Kalkbehälter *G* enthält unten ein Einströmungsrohr mit an der Unterseite angebrachten Oeffnungen *a* und steht oben mit einer oder mehreren Filterkammern *k* in Verbindung.

Zur Verhütung des Kesselsteines mittelst Kalkhydrat und Soda hat J. SCHENKEL (Chem. Ind. 7, 12) ein Verfahren angegeben. — JAFFÉ und DARMSTÄTTER (D. P. 31695) stellen ein Mittel zur Verhütung der Bildung des Kesselsteines aus Glycerin-Destillationsrückständen her. Vgl. S. 315.

HANNAY in Glasgow benutzt Zink zur Verhinderung der Kesselsteinbildung. (D. P. 28875.) Der Zinkblock *E* wird in einem mit Salz gefüllten Behälter *B* aus Metall oder anderem nicht porösen Material untergebracht. Ein Kupferkern *C*, auf welchem der Zinkblock als Gusskörper hergestellt ist, geht durch den Hals des Behälters verschliessenden Pfropfen aus Asbest oder dergl. und wird mit einem oder mehreren Leitungsdrähten verlöthet, welche nach bestimmten Kesselteilen führen und dort ebenfalls verlöthet sind.

Fig. 192.



Die Heizversuchstation München (Polyt. Ztg. 1884, 486) hat folgende Kesselsteingegenmittel untersucht und für unbrauchbar erklärt:

1. Paralith, von der Chemischen Gesellschaft in Solothurn, besteht aus 6·41 Proc. Chlormagnesium und 23·40 g Dextrin.
2. Das Antikesselsteinmittel von PELEBIN, KESSLER & Co. in Brüssel enthält etwas Nitrobenzol, feuchtes Torfpulver, Kaffeesatz oder etwas ähnliches. Das Nitrobenzol soll wahrscheinlich den Ursprung des Mittels verdecken. Das Mittel für den Namen: „Végéto correctif.“
3. Kesselsteinpulver von Frau RÜDEL (auch ZÖPFKE) in Berlin besteht aus 15·46 Proc. Glaubersalz; 14·88 Proc. Kochsalz, 28·32 Proc. Kalk,

\*) Techn.-chem. Jahrb. 4, S. 270; 6, S. 351.

12·62 Proc. Natron, 8·51 Proc. Kohlensäure, 5·89 Proc. Leim, 14·32 Proc. Wasser.

4. Kesselsteinlösung von R. HOFFMANN in Reichenbach bei Plochingen ist Natronlauge.

5. Mittel zur Verhütung des Kesselsteins von TH. WULFF in Bromberg: 81·84 Proc. Soda, 1·86 Proc. Verunreinigungen der Soda, 1·36 Proc. färbende Teile, 15·32 Proc. Wasser.

6. Kesselsteinpulver von S. WEBER in Chemnitz: 18·25 Proc. Chlorbarium, 34·02 Proc. Soda, 7·45 Proc. Wasser, 7·05 Proc. Pflanzenteile, 22·15 Proc. in Salzsäure Unlösliches. (Thon, Salz etc.)

7. ANTON WEISS'sche patentirte Masse zur Verhütung des Kesselsteines von ERNST MEHNE in Crimmitschau: 15·98 Proc. Soda, 16·39 Proc. Kochsalz, 5·87 Proc. Glaubersalz, 8·18 Proc. Kreide, 14·06 Proc. Sand, 10·46 Proc. Wasser, 29·60 Proc. Sägespäne.

8. Kesselsteinlösung von TH. KORN in Bockenheim: 74·0 Proc. Chlorbarium, ferner Wasser und Catechu. — Die übrigen 24 von der Heizversuchsstation München veröffentlichten Kesselsteingegenmittel sind bereits im Techn.-chem. Jahrb. **5**, 382 und **6**, 352 aufgeführt.

EDW. MAXWELL DIXON in Glasgow (D. P. 31088) reinigt Wasser auf folgende Weise: Das Wasser wird zunächst in einem Gefäß mit gelöschtem Kalk unter gleichzeitiger Injection von Luft mittelst Dampfstrahlgebläses innig gemischt. Nach erfolgtem Absitzen des Niederschlages wird das von demselben durch Filtration getrennte Wasser in einem zweiten Gefäß mit Kohlensäure, welche ebenfalls mittelst Dampfstrahlgebläses eingetrieben wird, behandelt. Vorher kann man die durch die Behandlung mit Kalk entstandenen Aetzalkalien durch Säuren neutralisieren.

#### IV. Untersuchungsmethoden.

Der VI. internationale pharmaceutische Congress in Brüssel (1885) fasste in Bezug auf die Eigenschaften eines guten Trinkwassers folgende Beschlüsse: 1. Das Wasser muss klar, durchsichtig, farblos, geruchlos und frei von suspendirten Bestandteilen sein. — 2. Es muss frisch sein und von angenehmen Geschmack; die Temperatur darf nicht zu sehr schwanken und nicht höher als 15° C. sein. — 3. Es muss Luft und eine gewisse Quantität Kohlensäure besitzen. Die darin enthaltene Luft muss 30—33 Proc. Sauerstoff enthalten. — Die §§ 4—7 bestimmen folgende Grenzwerte. Im Liter Wasser dürfen vorhanden sein:

nicht mehr als 20 mg organische Substanz, als Oxalsäure berechnet,

„ „ „ 0·1 „ Eiweissstickstoff, durch Oxydation der organischen N-haltigen Stoffe mit Chamäleon (alkalische  $\text{KMnO}_4$ -Lösung? d. Ref.) bestimmt,

nicht mehr als 0·5 mg Ammoniak,

„ „ 500 „ Mineralsalze,

nicht mehr als 60 mg Schwefelsäure-Anhydrid,

|                            |                                     |
|----------------------------|-------------------------------------|
| nicht mehr als 8 mg Chlor, | nicht mehr als 200 mg Oxyde der al- |
| „ „ „ 2 „ Salpetersäure-   | kalisch. Erden,                     |
| Anhydrid,                  | „ „ „ 30 „ Kieselsäure,             |
|                            | „ „ „ 3 „ Eisen.                    |

4. Das Trinkwasser darf weder Nitrite, noch Schwefelwasserstoff, noch Sulfide, noch durch Schwefelwasserstoff oder Ammoniumsulfid fällbare Metallsalze enthalten ausser Spuren von Eisen, Aluminium und Mangan. — 5. Es darf aufbewahrt keinen unangenehmen Geruch annehmen. — 6. Es darf nicht enthalten: Saprophyten, Leptotrix, Leptomiten, Hyphetrix und andere weisse Algen, zahlreiche Infusorien sowie Bacterien. — 7. Nach Zusatz von weissem Zucker darf keine Pilzentwicklung auftreten. — Auf Gelatine cultivirt, darf das Wasser innerhalb 8 Tagen keine die Gelatine verflüssigende Bacterienmengen produciren. (Pharm. Post. **18**, 1011.)

H. **BRESLAUER** (D. Med. Ztg. **5**, 535) liefert eine Zusammenstellung einfacher Methoden zur Trinkwasseruntersuchung für hygienische Zwecke.

Um die Brauchbarkeit eines Trinkwassers, soweit es sich um organisirte Wesen in demselben handelt, schnell zu ermitteln, setzt **ROQUES** (Rép. de Pharm. **12**, 549; Arch. Pharm. (3) **23**, 316) dem Wasser etwas Zucker zu. Ist das Wasser in bedenklicher Weise mit Mikroorganismen verunreinigt, so wird es nach einigen Tagen trübe und oft auch tritt ein Geruch nach Schwefelwasserstoff auf.

**W. LENZ** (Ztschr. anal. Chem. **24**, 34) hat gefunden, dass Permanganatlösung zur Bestimmung organischer, in Wasser gelöster Substanzen, in saurer Lösung wenigstens, weder für Zucker noch für Glycerin brauchbar ist. Die Abweichungen von der Theorie waren so gross, dass sich die Methode nicht einmal zur relativen Bestimmung der organischen Substanz eignet. — **O. KASPAR** (Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. **23**, 10<sup>11</sup>) empfiehlt bei der Bestimmung organischer Substanzen das Wasser mit 10 cbcm Schwefelsäure (30 cbcm conc. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> auf 100 cbcm Wasser) und 10 cbcm  $\frac{1}{10}$  norm. Chamäleon zu versetzen, die Mischung auf 50° C. zu erwärmen und nach Zusatz von Oxalsäure mit Chamäleon zurückzutitriren. Dem von **LEEDS**\*) empfohlenen blinden Versuche mit destillirtem Wasser behufs Correctur der Resultate, kann Verf. keine Bedeutung zumessen. — **W. BACHMEYER** (Ztschr. analyt. Chem. **23**, 353) will die Dauer des Kochens bei der Bestimmung organischer Substanzen im Trinkwasser nach **KUBEL-TIEMANN** auf 30 Minuten festsetzen, zu 100 cbcm Wasser 10 cbcm Schwefelsäure (2 : 8) nehmen und vom Resultate diejenige Verbrauchszahl von Kaliumpermanganat in Abzug bringen, die sich bei einem Versuche von reinstem destillirtem Wasser in den zweiten 30 Minuten Kochens ergibt. Durch die Wahl passender Gefässe (Kolben mit langem Halse) ist das zu rasche Verdunsten des Wassers zu vermeiden. — **PETIT** (Journ. Pharm. Chim. (5) **11**, 305; Arch. Pharm. (3) **23**, 452) macht in Bezug auf die Titrirung der organischen Substanz den Vorschlag,

\*) Techn.-chem. Jahrb. **6**, S. 353.

das zu untersuchende Wasser in allen Fällen mit Schwefelsäure (10 g auf 1 l) anzusäuern und 10 Minuten lang zu kochen. Die Chamäleonlösung soll im Liter 0.633 g  $\text{KMnO}_4$  enthalten. Uebrigens biete der Procentgehalt an organischer Materie für sich allein durchaus nicht genügende Anhaltspunkte für die Beurteilung eines Trinkwassers, da die Brauchbarkeit desselben bekanntlich auch durch einen zu hohen Gehalt an Ammon und Salpetersäure alterirt würde. Es sei daher angezeigt, den Gesamtgehalt an Stickstoff zu ermitteln, in Eiweisssubstanz umzurechnen und nach diesen Zahlen eine Classification der Trinkwässer vorzunehmen.

A. A. BRENEMAN (Journ. Amer. Chem. Soc. **6**, 121) benutzt zum Vergleich bei der Nesslerprobe eine Anzahl wassergefüllter, einseitig geschlossener Glasröhren, welche zu  $\frac{1}{5}$  ihrer Länge aus bernsteingelbem Glas bestehen; die verschiedenen Schattirungen des Gelb sind durch verschiedene Wandstärken des gelben Theiles hervorgebracht, welcher bei allen Röhren aus derselben Glassorte besteht. — Ueber das Vorkommen und die Bestimmung des Ammoniaks im Trinkwasser liefert GORE (Ch. News **50**, 186) eine Notiz.

Nach H. HAGER (Pharm. Centralh. **26**, 277, 353) sind Diphenylamin und krystallisirtes Phenol sehr scharfe Reagentien auf Nitrate und Nitrite. Auch mit Naphtol unter Beihilfe von concentrirter Schwefelsäure lassen sich diese Verbindungen sicher nachweisen.

Nach WARRINGTON (Journ. Amer. Chem. Soc. **6**, 61) ist die Empfindlichkeit der verschiedenen Reactionen auf salpetrige und Salpetersäure folgende:

Salpetrige Säure: Naphtylaminreaction (GRIESS) 1 Tl. Stickstoff als Nitrit in 1000 Millionen Theilen Wasser; die Jodreaction erreicht ihre Grenze bei 1 : 200 Millionen; Paramidobenzazodimethylanilinreaction (MELDOLA) 1 : 100 Millionen. Von den Reactionen auf salpetrige und Salpetersäure oder auf beide ohne Unterschied zeigt die Ferrosulfatreaction 1 Tl. Stickstoff (in Form von Stickstoffsäure) in 300 000 Theilen an. Die Indigoreaction gilt auch für andere oxydirende Substanzen und wird durch Zucker, Harnstoff und andere organische Stoffe, welche vor dem Indigo beim Erhitzen oxydirt werden, modificirt oder ganz aufgehoben. Die Brucinreaction (Niedrighalten der Temperatur und allmähliges Zufügen der conc. Schwefelsäure) giebt Stickstoff als Nitrat in der Verdünnung von 1 : 20 Millionen, als Nitrit 1 : 10 Millionen, die Diphenylaminreaction 1 Tl. Stickstoff (als Nitrat oder Nitrit) in 10 Millionen an. — AL. GRANDVAL und H. LAJOUX (C. r. **101**, 62) bestimmen die Salpetersäure in der Weise, dass sie das Wasser eindampfen und mit Phenol und Schwefelsäurehydrat versetzen, den Rückstand mit destillirtem Wasser aufnehmen und Ammoniak zufügen. Die Färbung der entstandenen Ammoniumpikratlösung wird in einem Colorimeter mit einer Pikratlösung bekannten Gehaltes verglichen. Zur Prüfung eines Wassers genügen schon 10 cbcm. — Nach A. LONGI (Ztschr. analyt. Chem. **24**, 23) lässt sich mittelst Diphenylamin freie oder gebundene Salpetersäure noch in einer über 1 500 000fachen Verdünnung nachweisen. Zinnsalze bringen die durch Diphenylamin und Salpetersäure hervorgebrachte

blaue Färbung zum Verschwinden. 40 g schwefelsaures Zinnoxidul-Kali werden zu 800 cbcm salpetersäurefreier, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure gesetzt und eine völlige Lösung des Salzes durch Zusatz möglichst geringer Mengen concentrirter Salzsäure bewirkt. Die erhaltene Lösung wird nach FRESSENIUS titirt und darauf soviel verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, bis die Lösung 0·0118 g Zinn als Oxydul in 1 cbcm enthält. 4 Mol. des Salzes entsprechen 1 Mol. Salpetersäure. Es empfiehlt sich auf 1 Vol. der salpetersäurehaltigen Lösung 3·5 Vol. Schwefelsäure zuzusetzen.

MAYRHÖFER (Corresp.-Bl. d. freien Vereinig. bayr. Vertreter d. angew. Chem. 1884, No. 1) hat die Methode der Salpetersäurebestimmung mittelst Indigo modificirt. Verf. bereitet sich eine Indigoschwefelsäure-Lösung aus reinem Indigotin, von welcher 5 cbcm im Stande sind, 5 cbcm einer Kaliumnitrat-Lösung (0·0962 g  $\text{KNO}_3$  pro Liter), welche mit 5 cbcm chemisch reiner conc. Schwefelsäure versetzt ist, dauernd blaugrün zu färben. 5 cbcm der Indigolösung entsprechen 60 mg  $\text{HNO}_3$  im Liter. Die Titration selbst wird unter ganz bestimmten Cautelen ausgeführt. — ARNAUD (C. r. **99**, 190) bestimmt die Salpetersäure durch Fällen mit Cinchonaminnitrat.

B. LEPSIUS (Ber. Chem. Ges. **18**, 2487) hat eine Abnahme des gelösten Sauerstoffs im Grundwasser nachgewiesen und beschreibt einen Apparat zur Entnahme von Tiefproben aus Bohrlöchern behufs Bestimmung des gelösten Sauerstoffs. — W. THÖRNER (Repert. anal. Chem. **5**, 14) hat einen Apparat zum Auffangen und zur directen Analyse im Wasser gelöster Gase construirt. Die Gase werden durch Kochen ausgetrieben und in einem Messcylinder aufgefangen.

Bei der titrimetrischen Untersuchung von Wasser, sei es auf Härte mit Seifenlösung, sei es auf organische Stoffe mittelst Permanganat, empfiehlt LIMOUSIN (Rép. de Pharm. **12**, 510; Arch. Pharm. (3) **23**, 204) die volumetrischen Flüssigkeiten nicht aus einer Bürette, sondern aus einer mit Gummihülse versehenen Tropfröhre zuzusetzen, deren Ausflussspitze einen äusseren Durchmesser von genau 3 mm besitzt, wobei dann die abfallenden Tropfen genau 5 cg schwer sind. Die Tropfen werden bis zur Vollendung der Reaction gezählt.

## V. Künstliche Mineralwässer.

Beim Mineralwasserapparat von E. LUHMANN (Ztschr. f. Mineralw.-Fabrik. **1**, 192) ist das Wesentlichste ein sogenannter Messapparat für flüssige Kohlensäure, der dazu dient, dieselbe in genau abgemessenen Mengen leicht und gefahrlos den zu imprägnirenden Flüssigkeiten zuzuführen. Eine Kritik dieses Apparates giebt W. RAYDT (ebenda 201).

F. HEUSER & Co. in Hannover (Ztschr. f. Mineralw.-Fabrik. **2**, 49) haben einen Apparat zur Herstellung von Mineralwasser mittelst flüssiger Kohlensäure construirt.

Zum Ersatz der Citronen- und Weinsäure in künstlichen Mineral-

wässern und Limonaden kommt neuerdings ein Präparat, genannt „Phosphocitracid“ in den Handel, welches nach NAPIER (Analyst 9, 172) die folgende Zusammensetzung hat: 34·34 Proc. freie Phosphorsäure, 1·86 Proc. Magnesiumphosphat, 1·93 Proc. Magnesiumsulfat, 0·55 Proc. Calciumsulfat, 6·5 Proc. Citronensäure, 54·82 Proc. Wasser und Spuren von Eisen und Thonerde.

W. KNOLL (Ztschr. f. Mineralw.-Fabrik. 2, 64) kritisiert die gebräuchlichen Methoden der Untersuchung des Selterswassers auf seine Reinheit. So z. B. gäbe das KUBEL'sche Verfahren zur Bestimmung organischer Substanzen bei Mineralwässern, Salzsoolen etc. falsche Resultate. Auch die Reaction auf Nitrite mittelst Jodzinkstärkelösung sei in diesem Falle nicht zuverlässig. Die Ammoniakreaction kann auch bei einem aus destillirtem Wasser bereiteten Selterswasser eintreten, wenn zur Bereitung das erste Destillat genommen wird, da im Anfange des Destillirens immer Ammoniak mit übergeht. — J. STEINER (Arch. Hyg. 2, 432) fand in 51 unter 61 untersuchten Sodawasserproben einen Bleigehalt. Die aus einem Flascheninhalte erzielte Gesamtmenge Blei betrug im Minimum 1·7 mg, im Maximum 6·14 mg. Das Blei war nicht bei der Fabrikation, sondern erst beim Austritte durch den Syphon vom Wasser aufgenommen worden. Der Syphon einer Flasche bestand aus 43·6 Proc. Zinn und 56·4 Proc. Blei.

## VI. Abflusswässer.

Ueber die Veränderungen und Wirkungen des Rieselwassers bei der Berieselung hat J. KOZIC (Landwirtsch. Post 1885, 73) Versuche angestellt.

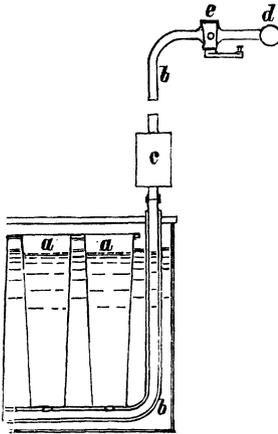
KAYSSER (Gesundheits-Ing. 1884, No. 18) bespricht die Vorteile und Vorzüge des ROECKNER-ROTHE'schen Verfahrens zur Reinigung der Abfallwässer von Städten und gewerblichen Anlagen.

Das Verfahren zur Reinigung von Abwässern von TH. KORNDORFF in Leopoldshall (D. P. 32696) besteht darin, dass mit Chlor behandeltes Kohlepulver mit dem vorgewärmten Wasser mittels eines KÖRTING'schen Gebläses vermischt wird. — Nach NAHNSEN (D. P. 31864) werden die in den Abwässern gelöst enthaltenen stickstoffhaltigen organischen oder anorganischen Verbindungen durch gleichzeitigen Zusatz von Aluminiumsalzen, Kieselsäurehydrat und Kalk theils chemisch, theils mechanisch niedergeschlagen. Ein zweites Patent von NAHNSEN (D. P. 32638) lautet auf das Verfahren zur Darstellung eines löslichen Kieselsäurehydrate enthaltenden, trockenen Pulvers zur Klärung von Abwässern. Dasselbe beruht im Wesentlichen auf Vermischen von feuchtem Kieselsäurehydrat (gewonnen durch Kochen von Silicaten unter Druck von 2—5 Atmosphären) mit kochender concentrirter Thonerdesulfatlösung von 1·5—1·7 spec. Gew. und Erkaltenlassen.

Nach BOCK in Puschkau, Schlesien (D. P. 24428) wird der in den gereinigten Abwässern vorhandene überschüssige Kalk durch Einleiten von schwefeliger Säure oder Einführung saurer schwefeliger Salze als schwefeliger Kalk gefällt. Diese Salze sollen die Niederschläge vor Fäulnis schützen.

## VII. Eisbereitung und Kälteerzeugung.

Der Klareisapparat von OSCAR KROPPF in Nordhausen (D. P. 28230) hat folgende Construction: Das Wasser wird aus den Gefrierzellen *a* in regelmässigen Zwischenräumen entfernt und wieder in dieselben eingelassen. Hierzu ist an die Zellen *a* das Rohr *b* angeschlossen, welches sich bei *c* erweitert, bei *e* einen Hahn enthält und bei *d* mit der Luftpumpe verbunden ist. Die Luftpumpe saugt das Wasser von *a* nach *c*. Der Hahn *e* setzt bei einer Drehung den Raum *c* mit der äusseren Luft in Verbindung, so dass das Wasser aus *c* wieder nach *a* zurückfällt. Diese Drehung des Hahnes *e* erfolgt in regelmässigen Zwischenräumen. Das Wasser wird so in beständiger Bewegung gehalten, sodass diese Einrichtung die sonst in *a* verwendeten Rührwerke ersetzt.



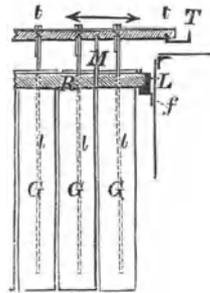
Um das zur Krystalleisfabrikation bestimmte Wasser von Gasen und Kalksalzen zu befreien, verfährt A. SCHWIRKUS in Berlin folgendermassen: Die Kalksalze des Wassers werden durch Zusatz von Kalkwasser entfernt. Die absorbirten Gase werden mittelst der Luftpumpe in einem mit Rührwerk versehenen Gefässe dem Wasser entzogen. Das so behandelte Wasser liefert ein von milchiger Trübung völlig freies Eis. (D. P. 30031.)

ARNOLD (Ztschr. f. Mineralw.-Fabrik. 2, 56) empfiehlt als Eismaschine für den Kleinbetrieb diejenige von der ATLAS ENGINE COMPANY in Birmingham. Das System beruht auf Verdunstung des Wassers im Vacuum in Verbindung mit Schwefelsäure. Die Maschine selbst besteht aus einer Luftpumpe, der Säurekammer und den betreffenden Eisbassins. Die Kosten einer kleinen Maschine zum Handbetrieb belaufen sich auf etwa 320 M; dieselbe kann auch zum Dampf und Wasserbetrieb eingerichtet werden. Die kleinste Sorte Maschinen liefert in ca. 15 Minuten 4—5 Pfd. Eis; mit einer einmaligen Füllung von ca. 3 l Schwefelsäure lassen sich etwa 40—50 Füllungen von ca. 4—5 Pfd. anfertigen.

Die „Gesellschaft für LINDE's Eismaschinen“ in Wiesbaden hat Rührwerke für Gefrierzellen von Klareisapparaten angegeben. (D. P. 26981.) In dem Eisgeneratorkasten (Fig. 194) sind die Gefrierzellen *G* reihenweise (in der Querrichtung des Kastens) durch je einen Rahmen *R* zusammengehalten, welcher auf beiden Seiten mit Laufrollen *L* versehen ist. Mittelst derselben stützen sich die Rahmen auf Laufschiene *ff*, welche in der Längsrichtung an den Kastenwänden befestigt sind. Die mit Wasser gefüllten Zellenreihen werden stets an dem einen Kastenende eingesetzt und die fertig ausgefrorenen an dem anderen ausgehoben und dann sämtliche übrigen um eine weiter ge-

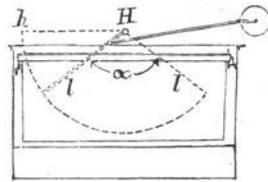
schoben. Die Lamellen  $l$ , welche die zur Bildung von Klareis in den Gefrierzellen erforderliche Bewegung des Wassers hervorbringen, sind auf Traversen  $t$  aufgesteckt, welche auf zwei eisernen Trägern  $T$  ruhen. Diese sind an einem Endpunkt drehbar und am anderen durch eine Kuppelstange verbunden; durch eine Kurbel werden sie in hin- und hergehende Bewegung ( $t-t$ ) versetzt. Die Schwingungsweite der Lamellen nimmt also mit fortschreitendem Gefrierprocesse stetig ab. Die Traversen werden beim Vorrücken der Gefrierzellen durch Mitnehmer  $M$  mitgenommen, welche ihre oscillirende Bewegung nicht hindern.

Fig. 194.



Bei einer anderen Construction der Rührwerke (Fig. 195) haben die Lamellen zwar in allen Zellen dieselbe Schwingungsweite, nehmen aber mit fortschreitendem Gefrierprocess stetig an Grösse ab. Die oben beschriebenen Zellenreihen sind hierbei je durch eine einzige breite Zelle ersetzt. Die Lamellen  $l$  oscilliren innerhalb eines bestimmten Drehungswinkels  $\alpha$  um eine horizontale Achse  $H$ , welche in der Längsrichtung mitten über dem Eisgenerator liegt. Während des kurzen Zeitraumes, welcher nötig ist, um die Zellen je um eine Teilung vorwärts zu schieben, werden die Lamellen in waagerechter Stellung  $Hh$  festgehalten, so dass die Zellen sich frei unter ihnen hin bewegen können.

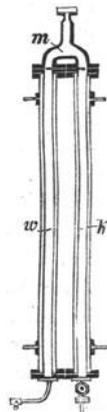
Fig. 195.



CARL LINDE in Wiesbaden (D. P. 29005) hat an seiner Kälteerzeugungsmaschine folgende Neuerungen angebracht. Bei den Kolbendichtungen der Ammoniakcompressionspumpen wird in die Stopfbüchsenbrille zum Ersatz des vom Compressor in Folge von Absorption angesaugten Glycerins, oder in die Sperrkammer zur Absorption des bei undichter innerer Packung in dieselbe eindringenden Ammoniakgases fortwährend Glycerin (oder eine andere Sperrflüssigkeit) zugeführt, beides vermittelt einer das Glycerin aus einem Reservoir ansaugenden Pumpe und unter Abführung des überschüssigen Glycerins durch Ueberlaufrohre.

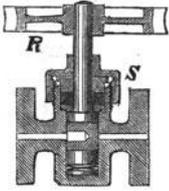
Fig. 196.

An den Apparaten zur Entfernung und Rectification (Destillation) der hierbei in die Maschine gelangenden überschüssigen Mengen von Sperrflüssigkeit sind folgende Neuerungen angebracht. Das Sammelgefäß ist mit dem Destillationsapparat verbunden, um denselben gleichzeitig zur Wiedergewinnung des Ammoniaks aus dem Glycerin benutzen zu können. Ein mit dem Sammelgefäß in Verbindung stehender continuirlicher Destillationsapparat (Fig. 196) besteht aus einem mit Dampfmantel umgebenen Rohr  $w$ , in welchem das Ammoniak ausgetrieben



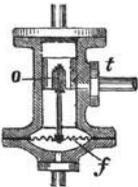
wird, dem mit einem Kühlwassermantel umgebenen Rohr  $k$  zur Abkühlung des vom Ammoniak befreiten Glycerins und dem sogenannten Sammelstück  $m$ ,

Fig. 197.



aus welchem das Ammoniakgas in die Saugleitung zurückkehrt. Ein von der Maschine getriebener rotirender Schieber (Fig. 197), bestehend aus einem durch Stopfbüchsen  $S$  gedichteten Hahne und einem Schnurrade  $R$ , lässt aus dem Sammelgefässe regelmässig bestimmte, der Tourenzahl des Compressors proportionale Mengen der Sperrflüssigkeit (Glycerin) in den Destillationsapparat gelangen. Der Austritt der Sperrflüssigkeit wird selbstthätig regulirt durch den mit einer federnden Stahlplatte  $f'$  (Fig. 198) verbundenen Schieber  $o$ , welcher bei Hebung oder Senkung der Stahlplatte die Zuführungsöffnung  $t$  öffnet oder schliesst. Zur Verhütung von Ueberhitzungen bei der Compression wird in die Druckleitung ein mit der flüchtigen Flüssigkeit (reinem flüssigen Ammoniak) gefülltes, kleines cylindrisches Gefäss eingeschaltet und mit einem Regulirventil verbunden, dessen Stellung, ähnlich wie bei Fig. 198, mittelst einer federnden Platte von der im Gefäss herrschenden Dampfspannung, mittelbar also von der in der Druckleitung bestehenden Temperatur, abhängig gemacht ist.

Fig. 198.



In der Sohle der Eishäuser werden zweckmässig nach E. Mosæ in Kiel (D. P. 29866) ein oder mehrere Bassins angelegt, in welchen das Schmelzwasser sich sammelt. In denselben liegen mehrfach gewundene Kühlrohre, durch welche das einer Wasserleitung entnommene Kühlwasser vor seiner Verwendung in den üblichen Kühlapparaten hindurchgeleitet wird, um eine tiefere Temperatur anzunehmen.

Ueber ein neues Princip der Kälteerzeugung berichtet Raoult Pictet (C. r. 100, 329). Wenn man die Flüssigkeit von der Formel  $SCO^4$  (d. i. bei niedriger Temperatur vereinigte schweflige Säure und Kohlensäure) in eine Kältemaschine bringt, dann wird die Spannung in dem Kühler viel höher sein, wie die der reinen schwefligen Säure, während die Spannung bei der Compression im Condensator, wo die Dämpfe wieder in Flüssigkeiten sich verwandeln, bedeutend geringer sein wird, als die der Dämpfe der schwefligen Säure. Der Stempel wird daher einen stärkeren Stoss beim Saugen, einen weniger starken bei der Compression erhalten, woraus sich ein grosser Vorteil für die Functionirung der Pumpe nothwendige Arbeit ergibt. Die Bildung dieser neuen flüchtigen Flüssigkeit, ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften eröffnen einen neuen Weg für die Apparate, die bestimmt sind, niedrige Temperaturen zu erzeugen und sie industriell zu benutzen. — S. von Wroblewsky (Monatsh. f. Chem. 6, 204) teilt seine Erfahrungen über den Gebrauch des siedenden Sauerstoffes, Stickstoffes, Kohlenoxydes, sowie der atmosphärischen Luft als Kältemittel mit.

Die Maschine zur Abkühlung von Flüssigkeiten von Friedrich Reese in Dortmund (D. P. 29286) besteht aus einem Refrigerator  $A$ , einer Luftpumpe

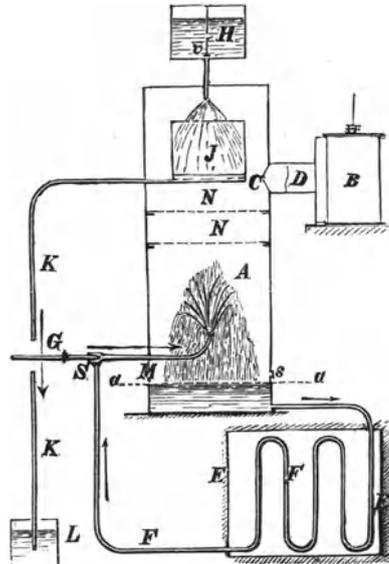
**B**, einer Kühlrohrleitung **F**, und einem Wasserstralinjector **S**. In dem oberen Teile des Refrigerators befindet sich ein Gefäß **J**, in welchem eine stark wasseranziehende Flüssigkeit, z. B.

Schwefelsäure, welche unter Luftabschluss aus einem Reservoir **H** kommt, zerstäubt wird. Die Kühlrohrleitung zieht in Windungen durch den zu kühlenden Raum, vereinigt sich vor dem Refrigerator mit dem Wasserstralinjector und mündet in dem Refrigerator in einer Zerstäubungsvorrichtung. Das Druckwasser der Leitung **G** saugt mit Hilfe der Stralpumpe die Salzlösung der Kühlrohrleitung an und treibt sie, sich innig mit ihr vermischend, fein zerstäubt in den Refrigerator. Bei der Zerstäubung findet infolge des durch die Luftpumpe erzeugten Vacuums eine lebhafte Verdunstung und dadurch Abkühlung der Flüssigkeit statt, während die eingespritzte Schwefelsäure den gebildeten Wasserdampf begierig absorbiert und dadurch die Wirkung der Luftpumpe unterstützt. Die abgekühlte Flüssigkeit sammelt sich an dem Boden des Refrigerators, durchfließt vermöge der durch den Wasserstralapparat herbeigeführten Circulation die Kühlrohrleitung, mischt sich nach Ausnutzung ihrer Kälte mittelst des Stralapparates mit neuem Wasser und kehrt in den Refrigerator zurück. Die Schwefelsäure, welche sich bei der Absorption des Wassers verdünnt und erhitzt hat, sammelt sich am Boden des Gefäßes **J**, und fließt von da sofort durch das Barometerrohr **K** zum Gefässe **L** ab. Der Dampf der zerstäubten Flüssigkeit wird von mitgerissenen Wassertropfen durch Passiren von Sieben **N** befreit.

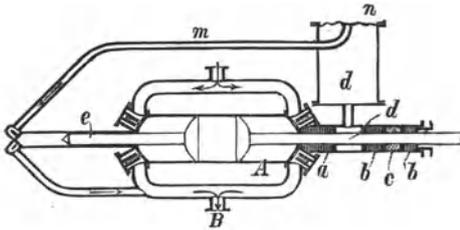
Nach dem D. P. 29711 werden zur Verteilung der Salzlösung und der Schwefelsäure in dem Refrigerator diese Flüssigkeiten nicht zerstäubt, sondern rieseln über aufgehäuftes Füllmaterial, z. B. Coks, Scherben, oder über terrassenförmig über einander aufgestellte Schalen oder an spiralförmig gewundenen oder einander umgebenden Flächen aus Metall oder Zeug herab oder sickern durch die Wände poröser Thongefässe hindurch.

NEUBECKER in Offenbach a. M. und NEHRlich in Berlin haben eine Vorrichtung zur Vermeidung von Gasverlusten bei Compressionspumpen für Kaldampfmaschinen angegeben. (D P. 28235.) Vor der gewöhnlichen Stopfbüchse **a** ist eine zweite Stopfbüchse **b** und zwischen beiden eine Vorkammer **d** angeordnet. Das in diese Vorkammer **d** in Folge der Mangelhaftigkeit der

Fig. 199.



ersten Stopfbüchse *a* eindringende Gas wird mittelst einer Hilfspumpe, die von der Verlängerung *e* der Kolbenstange gebildet wird, stetig in den Condensator *B* gepumpt. Um einen Verlust aus dieser Vorkammer nach aussen zu verhindern und auch keine Luft in die Vorkammer eindringen zu lassen, wird der Druck in der Vorkammer auf Atmosphärendruck gehalten, was durch ein Ausgleichventil *n*.



hier eine elastische Membran, die die Oeffnung des Saugerohres *m* abschliesst, bewirkt wird. Wenn hierdurch die durch Druckdifferenz bewirkte Tendenz zur Gasausströmung aufgehoben ist, so wird doch wegen des Unterschiedes der specifischen Gewichte des Dampfes und der Luft noch ersterer durch Undichtigkeiten der Stopfbüchse *b* nach aussen zu diffundiren streben. Dies wird durch einen Oelring *c* verhindert. Das Oel steht beiderseitig unter Atmosphärendruck; es hat daher nicht das Streben, durch die Stopfbüchsen *b b* hervorzudringen, bleibt vielmehr zwischen denselben, soweit es nicht zur Schmierung verbraucht wird.

Ueber Eiskeller-Anlagen aus Beton berichtet die D. Bau-Ztg. (d. Ztschr. Mineralw. Fabr. **1**, 164). — HARNIER (Pharm. Centralh. **26**, 396) beschreibt eine neue Construction von Eishäusern.

B. PROSKAUER.

## XXX. Düngemittel, Abfälle, Desinfection.

### I. Düngemittel aus mineralischen und tierischen Stoffen.

**Guano, Rohphosphate.** Guano von BOU ZIGZA enthält nach TINGRY (Ann. des Min. 1884, 141) 2·30 bezw. 12·10 Calcium- und Magnesiumphosphat, 2·85 bezw. 7·30 Ammoniak.

Guano von Sydney-Insel hatte nach GILBERT 34·41 Proc. Phosphorsäure und nur 0·28 Proc. Stickstoff, Chem. Ztg. 1884, S. 1636. (Sydney ist eine Insel der Phönixgruppe im grossen Ocean, zu welcher Gruppe auch die Guanoinseln Baker, Hull, Enderbury-Insel etc. gerechnet werden). Im Kleinen mit Schwefelsäure von 52° B. aufgeschlossen, resultirte ein Superphosphat mit 18·8 Proc. wasserlöslicher Phosphorsäure. (C.-Bl. Agric. Chem. 1884, 785.)

HAGER teilt (Pharm. Centralh. 25 S. 213) einige Belege dafür mit, dass Guano giftig ist. Wasser, in welchem Guanosäcke ausgewaschen waren, tödtete fünf Kühe, die davon getrunken hatten. Guanostaub erzeugte bei Arbeitern heftigen Durchfall.

Die Aufarbeitung der Lahnphosphorite, von HORSTIG. (Z. Ver. d. Ing. 1884 S. 501.)

Phosphorsäuregehalt der Gypse. REICHARDT (Chem. Ztg. 1884 S. 935) findet, dass Proben der Mergel führenden Gypse um Jena bis gegen 3 Proc. Phosphorsäure in dem verschiedensten Grade der Löslichkeit enthalten.

Seeschlick enthält ca.  $\frac{2}{3}$  Wasser und in der Trockensubstanz auf 1000 Tle. ungefähr 7 Kali, 65 Kalk, 17 Magnesia, 52 Kohlensäure, 1.9 Phosphorsäure, 655 Thon, Sand, 2.9 Stickstoff. Derselbe war bei leichtem Boden sehr wirksam; man soll nicht zu viel Schlick aufbringen und die Ueber-schlickung nach vier Jahren erneuern. Eine Düngung ist dabei nicht ent-behrlich. (C.-Bl. Agric. Chem. 1885, 233.)

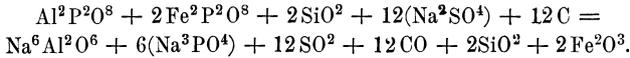
**Superphosphat, Präcipitirtes Phosphat.** Nach W. KNOP (Landw. Ver-suchsst. 30 S. 287) ist das Zurückgehen der Superphosphate teilweis darauf zurückzuführen, dass das Monocalciumphosphat  $\text{CaH}^4(\text{PO}^4)^2$  in wasser-ärmeren Massen in schwerlösliches Dicalciumphosphat  $\text{Ca}^2\text{H}^2(\text{PO}^4)^2$ ,  $\text{H}^2\text{O}$  und ein an Phosphorsäure sehr reiches Salz zerfällt.

YARDLEY hat Versuche über den Einfluss von Eisenoxyd und Thon-erde auf das Zurückgehen der Phosphorsäure gemacht. Nach Verf. macht das Eisenoxyd die Phosphorsäure unlöslich, während die Thonerde, entgegen der vielfach herrschenden Ansicht, als unschädlich zu betrachten ist, falls genügend freie Säure vorhanden ist. (Journ. Soc. Chem. ind. 3 S. 430.)

Als Ursache des Zurückgehens der löslichen Phosphorsäure in kali-haltigen Superphosphaten, welchem calcinirtes Düngersalz zugesetzt ist, bezeichnen SCHUCHT, LOGES und EMMERLING (Chem. Ztg. 9 S. 283) die Wirkung des im Düngersalz durch Calciniren entstandenen Magnesiumoxy-chlorids. Man sollte statt des calcinirten Salzes völlig neutrale, vorsichtig getrocknete Kalisalze hinzusetzen.

DREYFUS in Paris (D. P. 29560) will das Zurückgehen der Phosphorsäure in den mit Schwefelsäure aufgeschlossenen, eisenhaltigen natürlichen Phos-phaten verhindern, indem er denselben vor oder nach der Behandlung mit Schwefelsäure ihrem Eisengehalt entsprechende Mengen Chlornatrium zusetzt.

WILLIAMS beschreibt ein Verfahren zur Aufarbeitung von „Redonda“-Phosphat. (Journ. soc. chem. ind. 4 S. 148.) Das Material enthält Alu-minium- und Eisenphosphat neben Sand. Das Rohmaterial wurde, um es zerreiblicher zu machen, mit etwa 10 Proc. Coks in einem Coksofen gebrannt und dann zusammen mit Natriumsulfat und Kohle oder Coks gemahlen. Das Gemenge wurde dann in einem Soda-Ofen geschmolzen, wobei jede Charge etwa zwei Stunden Zeit erfordert. Man muss zu Ende der Schmelze stärker erhitzen und mehr Luft zulassen, um allen Schwefel zu oxydiren und als schweflige Säure auszutreiben. Die Masse giebt beim Auslaugen Trinatriumphosphat und Trinatriumaluminat in Lösung, während Sand und Eisen-oxyd unlöslich zurückbleiben:



Aus dieser Lösung krystallisiren bei allmählichem Einengen 98 Proc. des Trinatriumphosphates aus.

Die Mutterlauge enthält Natriumaluminat, mit welchem man Türme beerieselt, welche von der bei der Schmelze frei werdenden schwefligen Säure durchstrichen werden. Es bildet sich Thonerde und eine Lösung von Natriumsulfit; erstere wird filtrirt, gewaschen und bei 116° C. getrocknet. Das Natriumsulfit wurde zur Trocknis eingedampft und von neuem zur Schmelze verwendet.

Um das Trinatriumphosphat in eine marktfähigere Waare überzuführen, wobei insbesondere die Umwandlung in Calciumphosphat beabsichtigt war, wurden verschiedene Wege eingeschlagen. Besonders ergiebig erschien folgender. Es wurden alte Sodarückstände oxydirt und zwar stärker als für gewöhnlich, sodass sie beim Auslaugen nicht Disulfid und Thiosulfat, sondern lediglich Thiosulfat geben. Die ausgelaugte Flüssigkeit ist dann nicht gelb, sondern farblos; enthält sie noch Disulfid, so wird  $\text{SO}^2$  eingeleitet, bis alles Disulfid,  $\text{CaS}^2$ , in Thiosulfat,  $\text{CaS}^2\text{O}^3$ , umgewandelt ist:  $\text{CaS}^2 + \text{SO}^2 + \text{H}^2\text{O} = \text{CaS}^2\text{O}^3 + \text{H}^2\text{S}$ . Die Lösung von Thiosulfat setzt sich vollständig mit dem Trinatriumphosphat um und giebt ein Tricalciumphosphat von 96 Proc. Gehalt und Natriumthiosulfat, das nach dem Eindampfen wieder verschmolzen werden kann.

Um Dicalciumphosphat zu erhalten, wurde in die Lösung von Trinatriumphosphat  $\text{SO}^2$  eingeleitet; es bildete sich Dinatriumphosphat und schwefligsaures Natron, welches durch Einblasen von Luft in schwefelsaures Salz übergeführt wurde. Auf Zusatz von Calciumthiosulfatlösung fiel dann Dicalciumphosphat aus, das sich abfiltriren liess, während in Lösung Natriumsulfat und Thiosulfat blieb, die nach dem Eindampfen wieder benutzt wurden.

Das Verfahren litt jedoch an dem Uebelstande, dass sich alte Sodarückstände in Massen schlecht oxydiren lassen; Verf. will daher die frischen Sodarückstände direct in den Auslaugekästen oxydiren.

Nach einem andern Verfahren wurde Redondaphosphat mit Coks und Kochsalz gut gemischt, angefeuchtet, in Kuchen geformt und mit Coks in einem Ofen geschmolzen, wobei ein Strom von Dampf und Luft eingeleitet wurde.

Es entweichen bei dem Schmelzen Salzsäure und Kohlenoxydgas; der Rückstand giebt an Wasser Trinatriumphosphat und Natriumaluminat ab, während Eisenoxyd und Sand ungelöst bleiben.

Aus der Lösung wurde wie vorher das Natriumphosphat herauskrystallisirt und dann mit Chlorcalcium zersetzt.

Die Salzsäure wurde wie oben die schweflige Säure dazu benutzt, um das Natriumaluminat zu zersetzen und event. das Trinatriumphosphat in Dinatriumphosphat überzuführen. Man gewinnt so alles Kochsalz wieder und ein Dicalciumphosphat vom 95 Proc. Gehalt.

Das „Redonda“ ist übrigens nach dem Glühen löslich in Citrat und ist dann gemahlen ein guter Dünger.

Das Verfahren der Zersetzung mit Kochsalz wird vom Verf. auch für die Verarbeitung von Ferriphosphat vorgeschlagen, welches nach der Methode von GILCHRIST THOMAS und TWYNAM aus Entphosphorungsschlacken\*) hergestellt ist.

DREYFUSS (Dingl. Polyt. Journ. **255**, 35) erhält Phosphorsäure durch Behandeln mineralischer Phosphate in Bleigefäßen mit Schwefelsäure. Der gebildete Gyps wird durch Filterpresse entfernt; die Phosphorsäure-Lösung wird durch überstreichende Feuergase concentrirt und zwar in einer auf offenem Feuer stehenden Bleipfanne, welche auf einem Sandbett ruht und mit einem Kranz von Steinen umgeben ist. In einem 5 oder 6 m langen und 1·5 m breiten Ofen können 8000 kg Phosphorsäure concentrirt werden.

Weniger vorteilhaft kann die Phosphorsäure-Lösung in mit Blei ausgekleideten Holzgefäßen mit überhitztem Dampf von 3 bis 4 Atm. Spannung concentrirt werden. Der Niederschlag besteht aus Gyps, unzersetztem Eisenoxyd und Thonerde und 2 bis 3 Proc. damit verbundener Phosphorsäure. Es wird unter dem Namen „Phosphat-Gyps“ als Dünger benutzt. — Die Phosphorsäure kann mit gepulvertem Phosphat gemischt werden, um ein Superphosphat zu gewinnen, welches 43 bis 44 Proc. lösliche Phosphorsäure enthält, oder sie kann zur Gewinnung von präcipitirtem Kalkphosphat benutzt werden.

MICH. CAHEN in Brüssel (Engl. P. 11336, 1884) will natürliche Kalkphosphate von beigemengtem Kalkcarbonat befreien, indem er sie glüht und dann mit Wasser behandelt. Dadurch ist das Kalkcarbonat in Calciumhydroxyd verwandelt, welches durch Kochen mit Chlorcalciumlösung herausgelöst wird. Während fast reines Calciumphosphat zurückbleibt, soll die Lösung, welche auf 2 Tle. Chlorcalcium 3 Tle. Kalk enthalten soll, in vielen Industrien als alkalische Flüssigkeit an Stelle von Soda gebraucht werden können.

In Bezug auf den Wirkungswert verschiedener Verbindungsformen der Phosphorsäure unterscheidet FITTBOGEN (C.-Bl. Agric. Chem. 1885, S. 313) drei Gruppen. 1. Phosphate von schnellster Wirkung: Monocalcium- und Dicalciumphosphat, Präcipitat, gute Superphosphate (wie sie aus Guano, Knochenkohle, Knochenasche und reineren Apatiten bezw. Phosphoriten hergestellt werden). — 2. Phosphate von mittlerer Wirkung: Tricalciumphosphat (z. B. in gedämpftem Knochenmehl und Superphosphat aus Lahnphosphoriten und ähnlichen minderwertigen Materialien). — 3. Phosphate von langsamer Wirkung: Eisen-, Aluminium- und Klادنphosphat. — Zur Erreichung desselben Effectes ist von einem langsamer wirkenden Düngemittel entsprechend mehr aufzuwenden als von einem schneller wirkenden. — Humussäure (bezw. humussaures Calcium) erwiesen

---

\*) Techn.-chem. Jahrb. **6**, S. 396.

sich als ein wesentliches Mittel zur Unterstützung der Phosphorsäure-Aufnahme aus schwer assimilirbaren Verbindungen. — Kohlensäurehaltiges Wasser erwies sich hierbei als unwirksam, wahrscheinlich, weil die Kohlensäure beim Eindringen des Wassers in den Boden entwich.

Nach LÖBBECKE (C.-Bl. Agric. Chem. 1884, 735) wirkte präcipitirter phosphorsaurer Kalk, neben Chilisalpeter angewendet, auch bei schwerem Thon- und Lehmboden ausgezeichnet, während Superphosphat unter gleichen Umständen keinen oder nur geringen Einfluss ausübte.

P. WAGNER (Landw. Presse 1. Dec. 1883) findet, dass die Wirkung des Superphosphates in kalkreichem Boden am grössten ist, wenn es um so feiner zerteilt ist, je mehr Kalk der Boden enthält, während in kalkarmem Boden ein gröberes Korn vor dem feineren den Vorzug verdient.

DEHÉRAIN (C. r. 98, 1286) kommt zu dem Resultat, dass die Superphosphate in manchen Fällen ganz unwirksam sind. Es findet dies dann statt, wenn der Boden selbst 0.5 Proc. assimilirbare Phosphorsäure enthält. Als letztere ist die an Kalk, Magnesia und event. Alkalien gebundene Phosphorsäure zu betrachten, welche durch Kohlensäure gelöst wird. Zur Bestimmung der assimilirbaren Phosphorsäure benutzt LECHARTIER die Löslichkeit derselben in Essigsäure oder neuerdings Ammoniumoxalat. (C. r. 98, 1058.) An Eisen und Thonerde gebundene Phosphorsäure ist nicht assimilirbar.

Nach KLIEN und KÖNIG (C.-Bl. Agric. Chem. 1884, 519) wirken rhodanhaltige Superphosphate zunächst schädlich für die Vegetation, sie sind deshalb jedenfalls möglichst lange vor der Saat auszustreuen.\*)

Mischungen aus Knochenkohlesuperphosphat und Chilisalpeter scheinen unter Umständen sich entzünden zu können. Die Herstellung der Mischungen erwies sich für die damit betrauten Arbeiter als sehr gesundheitsschädlich und teils tödlich. (C.-Bl. Agric. Chem. 1884, 502.)

**Verarbeitung von Entphosphorungsschlacken.** FRANK berichtet (Chem. Ind. 1884, 247) über sein Verfahren zur Reinigung und Aufschliessung von schwefel- und phosphorhaltigen Schlacken und sonstigen Phosphaten.\*\*\*) Die grossen Mengen von Salzsäure, welche für Lösung des in den Schlacken und anderen Phosphaten enthaltenen freien oder kohlen-sauren Kalkes notwendig sind, sollen durch Anwendung von  $MgCl^2$  erspart werden. Die Umsetzung des Kalkes durch Chlormagnesium bedingt nur ein Kaustificiren des kohlen-sauren Kalkes durch Brennen. Es ist vorteilhaft, Eisen und Mangan möglichst in schwerlösliche, geglühte Oxyde zu verwandeln. Hierzu bietet das Chlormagnesium ein besonders geeignetes und in anderen metallurgischen Operationen erprobtes Material für chlorirendes Rösten. Nach dem Rösten etc. wird das phosphorhaltige Material auf 1 Aeq. dreibasisch phosphorsaurer Kalk mit 1 Aeq. Salzsäure, 2 Aeq. Chlormagne-

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 394.

\*\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 396.

sium und 1 Aeq. Chlorammonium behandelt. Es bilden sich Chlorcalcium und phosphorsaure Ammoniakmagnesia in der Lösung.

Die phosphorsaure Ammoniakmagnesia wird nach Beendigung der Umsetzung durch Abstumpfung der freien Säure mit kohlenurem Kalk oder Magnesia und schliesslichem Zusatz von Aetzalkalien oder ätzalkalischen Erden ausgefällt. An Stelle von Salzsäure kann hier auch Schwefelsäure benutzt werden. Dann bildet sich in der Lösung Salzsäure, die durch Eindampfen zu gewinnen ist. Ein Teil des Chlormagnesiums kann durch schwefelsaure Magnesia und das Chlorammonium durch Ammoniumsulfat ersetzt werden. In den letzten Fällen entsteht in der salzsauren Lösung von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia ein Niederschlag von Gyps.

. ADAIR u. THOMLINSON in Seaton Carew, Durham, haben in D. P. 28739 ein Verfahren zur Aufschliessung von phosphorsäurehaltigen Schlacken und Mineralien mit Aetz- und kohlenurem Alkali behufs Gewinnung von Calciumphosphat angegeben. Die Materialien werden, wenn sie viel Kohlensäure enthalten, geröstet; darauf pulverisirt und mit starker Aetznatronlösung gemischt, so dass 3 Aeq. Natron auf 1 Aeq. Phosphorsäure kommen. Das Gemisch wird in eisernen Pfannen rasch erhitzt und dann mit Wasser ausgelaugt. Der Rückstand wird zur Eisenerzeugung verwendet. Aus der Lösung werden, wenn viel Kieselsäure, Thonerde, Eisen oder Mangan vorhanden ist, zunächst diese Stoffe durch Einleiten von Luft und Kohlensäure entfernt, dann wird die Phosphorsäure mit Kalkmilch gefällt.

Wenn man mit Entphosphorungsschlacken oder Eisenerzen, in denen die Phosphorsäure an Kalk gebunden ist, zu thun hat, so wendet man statt der Aetzalkalien deren Carbonate an. Das Verfahren bleibt im ganzen dasselbe wie vorhin. Enthalten die Materialien viel Kieselsäure, so mischt man derselben vor dem Zusammenbringen mit den alkalischen Laugen noch Aetzkalk bei.

Nach GILCHRIST THOMAS in London (Engl. P. 1341 u 1342, 1884) sollen Phosphate aus Roheisen von hohem Phosphorgehalt gewonnen werden, indem man das geschmolzene Eisen mit Aetzalkali oder Alkalicarbonat auf dem basischen oder neutralen Herde eines SIEMENS-Gasofen oder in einem Converter unter Luftzutritt in hoher Temperatur bearbeitet. Es bildet sich eine wesentlich aus Alkaliphosphat bestehende Schlacke. — Wird statt des Alkalis Kochsalz genommen und zugleich mit der Gebläseluft überhitzter Wasserdampf eingeführt, so bildet sich Chlor und Salzsäure neben Natriumphosphat.

Nach H. SCHÜCHTERMANN in Dortmund werden die zerkleinerten, von metallischem Eisen ganz oder doch nahezu ganz befreiten THOMAS-Schlacken mit 1 bis 20 Proc. Chlorcalcium in Lösung innig gemischt, darauf in geeigneten Vorrichtungen zu einer krümeligen Masse getrocknet und dann in geeigneten Oefen bei steter Anwesenheit von überhitztem Wasserdampf geblüht. (D. P. 30891.) Es sollen hierdurch die in den Schlacken enthaltenen

Säuren an Kalk gebunden und die durch Kalk ersetzten Metalloxyde in Freiheit gesetzt werden.

**Stickstoffhaltiger Phosphatdünger, Knochenmehl.** SCHEELE und KÜHN in Emmerich a. Rh. (D. P. 29565) stellen stickstoff- und phosphorsäurehaltigen Dünger her durch eine möglichst innige Vermischung der phosphorsäure- und stickstoffhaltigen Substanzen auf nassem Wege, so, dass die Bestandteile, wasserhaltiger zweibasischer phosphorsaurer Kalk, oder befeuchtete natürliche Phosphate und stickstoffhaltige Substanzen, wie Ammoniaksalze, Nitrate, blut-, leim- oder eiweisshaltige Stoffe, vermischt und unter Umrühren bis zum Eintritt eines dünnflüssigen Zustandes erhitzt werden. Hierauf wird die Masse durch weiteres Erhitzen zur Trockene gebracht. Um ein Zurückgeben der Phosphorsäure zu verhindern, wird dem Gemisch vor oder während des Trocknens so viel Säure zugesetzt, dass keine alkalische Reaction eintritt.

HARRIS in Baltimore (D. P. 30748) stellt stickstoffhaltigen Phosphatdünger her, indem tierische Abfälle, Hufe, Hörner, Haare u. s. w. in einem luftdicht geschlossenen Gefäss mit Wasser bei 120° und darüber behandelt werden. Mit der erhaltenen stickstoffhaltigen Flüssigkeit werden Phosphate, Guano, Austern und andere Seemuscheln in einem ebensolchen Gefäss bei 120° oder darüber gekocht, wodurch dieselben leicht bröcklich werden und getrocknet und zerkleinert einen stickstoffhaltigen Phosphatdünger geben.

Ueber den Nachweis einer Verfälschung des Knochenmehles durch Mehl von Steinnussabfällen, REISSMANN, Pharm. Centralh. 25, 256 und TÖLLNER das. 292, HANAUSEK das. 329.

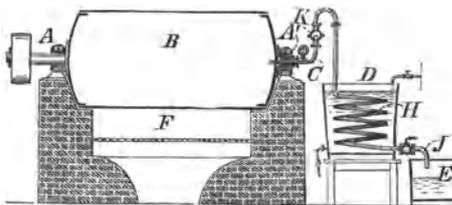
Ein Verfahren von STUTZER zum Nachweis von haut- und hornartigen Stoffen im Knochenmehl (Rep. f. analyt. Chem 5, 78) stützt sich auf das bekannte Verhalten der in Frage kommenden Stoffe gegen Chloroform. Dieses ist specifisch leichter als Knochenmehl, aber specifisch schwerer als Haut- und Hornsubstanz, Blutmehl und ähnliche stickstoffhaltigen Substanzen.

**Stickstoffdünger.** Das Aufschliessen von Wollstaub kann nach MÄRCKER (C.-Bl. Agric. Chem. 1884, 785) entweder mit Kalk oder mit Schwefelsäure geschehen. Man mischt den Wollstaub mit pulverigem Kalkhydrat und etwas Erde, macht eine 1/2 Fuss hohe Schicht, feuchtet an, macht eine neue Schicht, feuchtet wieder an u. s. w. Der Haufen wird mit Erde bedeckt und 2—3 Monate stehen gelassen. — Oder man trägt Wollstaub so lange in fünfziggrädige Schwefelsäure ein, bis die Masse eine dicke, zähe, nicht mehr bearbeitbare Form angenommen hat. Letzteres Verfahren ist etwas teurer, geht aber schnell und ohne Ammoniakverlust vor sich.

FROHNKNECHT und WASEM in Frankfurt a. M. (D. P. 27670) wollen zur Düngergewinnung Abfälle bezw. Rückstände organischen Ursprungs wie Cadaver, altes Schuhwerk, Lederabfälle und Abfälle aus Leim- und Seifensiedereien unter Anwendung eines bestimmten Druckes verkohlen; hierzu

dient der folgende Apparat. In den Lagern  $AA^1$  ist die Retorte  $B$  drehbar gelagert. Der in dem Lager  $A^1$  liegende Achsenzapfen ist inwendig hohl, und durch denselben reicht das durch eine Stopfbüchse abgedichtete Rohr  $C$  in das Innere der Retorte  $B$  hinein. Das Rohr  $C$  ist fest und wird nicht von der Rotation der Retorte  $B$  beeinflusst; der hohle Achsenzapfen dreht sich mit letzterer um dasselbe. Die Heizung der Retorte geschieht von der Feuerung  $F$  aus. Das Rohr  $C$  setzt sich in die Kühlschlange  $H$  fort, welche in dem Bottich  $D$  durch Wasser abgekühlt wird. Die Destillationsproducte fliessen durch das absperrbare Rohr  $J$  in den Behälter  $E$  ab. In das Rohr  $C$  ist das Kugelventil  $K$  eingeschaltet, welches sich, sobald der gewünschte Druck in der Retorte vorhanden, automatisch öffnet und bei Nachlass des Druckes ebenso schliesst.

Fig. 201.



Der Stickstoffverlust, welchen stickstoffhaltige Düngemittel bei der Fäulnis erleiden, tritt nach A. MORGEN (Chem. Ztg. 1884, 386) bei allen ausser beim Ledermehl ein, er wird durch Gyps in den meisten Fällen vermindert, durch Zusatz von Ackererde jedoch vervierfacht, mit Ausnahme des Knochenmehls, bei dem er sich durch Zusatz von Ackererde verminderte. Ammoniak entwickelte sich im Verhältnis zum Stickstoffverlust. 10 Proc. Kainit hoben den Stickstoffverlust auf. Die gefaulte Masse zeigte eine alkalische oder neutrale Reaction, wenn grössere Stickstoffverluste eingetreten waren, und eine schwach saure, wenn ein Verlust nicht stattgefunden hatte.

KÖNIG kommt zu abweichenden Resultaten (C.-Bl. Agric. Chem. 1885, 9). Nach ihm wird das bei der Fäulnis eiweisshaltiger Stoffe od. dergl. auftretende Ammoniak vollständig gebunden, wenn absorbirende Mittel, wie Gyps, schwefelsaure Kalimagnesia, Boden oder viel Wasser zugegen sind. Andernfalls wird das Ammoniak zu Wasser und Stickstoff oxydirt.

Stalldünger verliert nach JOULIE (C. r. 98, 1444) durch Fäulnis an 20 Proc. seines Stickstoffgehaltes, welcher durch Verflüchtigung oder Zersetzung des darin enthaltenen Ammoniaks erfolgt. Dieses Ammoniak ist aber der wirksamste und am besten assimilirbare Teil des Stickstoffs im Dünger. Es bleiben 24.82 bis 44.54 Proc. des ammoniakalischen Stickstoffs im Dünger gebunden. Die Menge des gebundenen ammoniakalischen Stickstoffs wird durch Kalkphosphat nicht beeinflusst, durch kohlensauren und schwefelsauren Kalk verringert. (Vgl. die Arbeiten von MORGEN und KÖNIG, die in Betreff des schwefelsauren Kalks das Gegenteil gefunden haben. Vgl. auch DIETZEL, landwirtschaftliche Versuchsst. 30, 200 und BRAME, C. r. 99, 390.)

**Kalisalze.** Durch Düngung von Kartoffeln mit Kalisalzen (schwefelsaurem Kali und Kainit) neben Ammoniaksuperphosphat wird nach

WILDT (Ind.-Bl. 1884, 78) der Ertrag an Stärke vermehrt. Es war für den Bruttoertrag ziemlich gleichgültig, ob die Kalidüngung früh oder spät erfolgte, dagegen war der Stärkegehalt der Kartoffeln im ersteren Falle bedeutend grösser und nahe dem ohne Anwendung von Kalisalzen, während der Stärkegehalt bei später Düngung von 20·25 bis auf 17·4 herabging.

Um das äusserst lästige Zusammenballen des gemahlene Kainits bei längerem Lagern zu verhindern, empfiehlt FLEISCHER einen Zusatz von Torfmüll (dem staubförmigen Abfall der Torfstreifefabrikation). (C.-Bl. Agric. Chem. 1884, 713.)

**Eisenvitriol.** GRIFFITHS hat gefunden, dass bei Düngung mit Eisen vitriol der Ertrag an Bohnen vermehrt wird und diese mehr Eisen und Phosphorsäure enthalten. Beim Weizen wurden die Halme in Folge der Eisensulfatdüngung kräftiger und schöner. (Chem. news 1883, 276.) Zu grosse Mengen des Salzes wirken jedoch schädlich. Die Pflanzen entwickelten sich gut in einer Lösung von 0·15 g Eisensulfat in 100 g Wasser. (Das. 1885, 167.)

## II. Städtische und gewerbliche Abfallstoffe.

**Aufarbeitung städtischer Abfallstoffe; Poudrette.** EMICH, Selbstreinigung natürlicher Wässer Monatschr. f. Chem. 1885, S. 77.

Nach LADUREAU (C. r. 99, 877) bewirkt ein Ferment die Umwandlung des Harnstoffes in Ammoniumcarbonat. Es findet sich in beträchtlicher Menge im Boden, in der Atmosphäre, in oberirdischen und unterirdischen Wässern, sowie in atmosphärischen Niederschlägen. Seine Wirkung wird durch Chloroform verlangsamt und nur durch grosse Dosen Antiseptica verhindert.

PESCHKE wendet sich in einer Brochüre (Berlin 1884, A. Seydel) gegen die PETRI'sche Methode der Filtration von Abwässern durch Torfgrus.

Die Verwendung mit Phenol desinficirter Excremente als Dünger ist nach KELLNER (Dingl. polyt. Journ. 252, 223) schädlich, wenn der Dünger unmittelbar mit den Samen und Pflanzen in Berührung kommt, da anderenfalls das schädlich wirkende Phenol durch den Regen bis zur vollständigen Unschädlichkeit verteilt wird.

BOCK in Puschkau (D. P. 27428) will aus mit Kalkmilch behandelten Abwässern den gelösten Kalk durch schweflige Säure oder saure schweflige Salze als schweflige sauren Kalk fällen und dadurch den Gesamtniederschlag vor Fäulnis schützen.

KARSCH in Berlin (D. P. 29564) stellt ein Fällungspulver für Kunstdüngerbereitung her, indem frisch gebrannter ungepulverter Kalk mit Pflanzenfaserbrei gelöscht wird, wodurch eine innige Vermischung der Pflanzenfaser (Torf, Mist, Papierabfälle) mit dem Kalkhydrat erzielt werden soll. Das so erhaltene Pulver dient zur Fällung von Abwässern, Spüljauchen u. s. w. und können zu demselben noch besondere Zusätze wie Eisenoxyd, Superphosphat u. s. w. gemacht werden.

Behandlung von Kanalisationsabfallwässern u. dergl. Von J. M. GUÉNANTIN in Paris. (Engl. P. 2568, 1884.) Durch Lösen von 4 Tln. Bauxit in 50 Tln. Salzsäure unter Dampfzutritt und Zusatz von 30 Tln. Calciumphosphat wird ein Fällungsmittel bereitet, welches mit den festen oder dicken Teilen der Abwässer in geschlossenen Behältern gemischt wird. Die Mischung wird filtrirt, der Rückstand getrocknet und gemahlen und bildet dann einen Dünger mit 3—4 Proc. Stickstoff und 8—12 Proc. assimilirbarer Phosphorsäure. Aus dem flüssigen Teil der Abwässer wird nach Mischung mit Kalk das Ammoniak abdestillirt, wozu ein besonderer Apparat angegeben ist. Die ammoniakfreie Flüssigkeit dient zum Vorwärmen der zu destillirenden Flüssigkeit.

Nach dem Verfahren von ROECKNER (D. P. 20882) werden die Abwässer gefällt, dann wird das noch mit dem Niederschlag gemischte Wasser mittelst einer Luftpumpe in einem 7 m hohen verticalen Kessel langsam gehoben, wobei die festen Stoffe unten abgelagert bleiben, während das gereinigte Wasser oben abfließt. Der Schlamm wird unten continuirlich abgezogen und für landwirtschaftliche Zwecke verwendet. Eine Neuerung an dem Apparat ist im D. P. 26266 beschrieben. Die Patente sind an LUTTEROTH & Co. in Hamburg übertragen.

Einrichtung zur Reinigung von Abwässern vermittelt Decantirung. (D. P. 29952 u. 30779.) ROTTEN in Berlin.

MUNRO bespricht die Zusammensetzung und den Düngewert des mit Filterpressen abgepressten Schlammes der Ablaufwässer. (Journ. soc. chem. ind. 4, 12.) Die Anwendung der Filterpressen ist nach Verf. ein wichtiger Fortschritt. Die Entfernung der suspendirten Teile aus dem Wasser durch Fällung mittelst Chemikalien und darauf folgende Anwendung der Filterpressen ist selbst für das Berieselungsverfahren von Nutzen; die nitrificirende Wirkung eines porösen Bodens auf klares Wasser ist sehr gross, sodass ein mässiges Areal von Sand- oder Grasboden fast continuirlich berieselt werden kann, während mit gewöhnlichem Ablaufwasser berieselter Boden bald verschlammmt. Der abgepresste Schlamm enthält ungefähr 50 Proc. Wasser, 0.6 bis 0.9 Proc. Stickstoff und über 1 Proc. Phosphorsäure. Man soll die Schlammkuchen an der Luft trocknen, bis sie etwas unter 20 Proc. Wasser enthalten, und dann möglichst zerkleinern. Es werden noch vergleichende Düngungsversuche mitgeteilt, bei denen freilich die Phosphorsäure nur den fünften Teil der theoretischen Wirkung ausübt, was aber Verf. auf die nicht genügende Zerkleinerung des von ihm verwendeten Materials zurückführt.

SCHNEIDER in Freiburg (D. P. 27671) behandelt zur Gewinnung hochprocentiger Kalkphosphate und von Ammoniak Fäcalien so, dass sie in Klärbassins der Hauptsache nach in Niederschlag und Flüssigkeit geschieden werden; aus letzterer wird das freie Ammoniak ausgetrieben, die Phosphorsäure mit Chlorcalcium ausgefällt und aus der vom praecipitirten Kalkphosphat getrennten Flüssigkeit das gebundene Ammoniak durch Destillation mit

Kalk ausgetrieben. Aus dem breiartigen Absatzniederschlage wird zunächst das freie Ammoniak durch Destillation abgetrieben, dann die Phosphorsäure als Kalkphosphat gefällt, wodurch gleichzeitig eine Vernichtung der in den Fäcalien enthaltenen Krankheitskeime bewirkt, sowie auch das nachfolgende Filtriren behufs Gewinnung einer trockenen Kalkphosphatpoudrette erleichtert wird.

DUNCAN in Benmore hat einen Apparat zur Gewinnung von Ammoniak aus Sielwässern u. dergl. angegeben (D. P. 27148), bei welchem das Ammoniak durch Behandeln der Flüssigkeit im Vacuum mit Wasserdampf ausgetrieben wird. Die Flüssigkeit soll in mehreren vereinigten Gefässen dem Wasserdampf entgegen strömen. Der Druck soll so stark vermindert werden, dass die Flüssigkeit (wesentlich Wasser) bei 16—32° C. siedet; auf diese Temperatur wird sie durch den Wasserdampf gebracht.

Die Apparate zur Gewinnung von Ammoniak aus Sielwässern und Abwässern der Zuckerfabriken von YOUNG in Kelly (D. P. 27034) beruhen auf dem Princip, dass die Flüssigkeit über Zwischenböden oder Coks, Ziegelstücke etc. herabfließt, während ihr ein Dampfstrom entgegengeführt wird, welcher das Ammoniak entbindet und mit sich führt.

**Gewerbliche Abfallstoffe.** Die bei der Entzuckerung der Melasse mittelst Strontian abfallenden Laugen werden nach KUNZE (C.-Bl. Agricult. Chem. 1884 S. 745) zweckmässig mit Torfmüll compostirt. Das Präparat enthielt 2·5 bis 3·3 Proc. Stickstoff neben 11·5 bis 14 Proc. Kali und erwies sich als Düngemittel ebenso wirksam wie Chilisalpeter. Auch MÄRCKER empfiehlt dasselbe. (C.-Bl. Agricult. Chem. 85 S. 140)

Die directe Düngung mit eingedicktem Osmosewasser ist nach A. WAGNER (Oest. Z. f. Zucker-Ind. Bd. 22 S. 114) von günstigem Erfolge, wenn sie zu richtiger Zeit und im richtigen Verhältnis zu der darin enthaltenen Salzmenge erfolgt.

Zur Frage der Reinigung der Abwässer von Zuckerfabriken, BODENBENDER (C.-Bl. Agric. Chem. 1884 S. 649.)

J. KÖNIG (Chem. Ztg. 8 S. 1008) hat versucht, die Abwässer von Gerbereien und Schlachthäusern durch die atmosphärische Luft zu oxydiren und geruchlos zu machen. Er liess die Flüssigkeit über ein Drahtnetz aus verzinnem Eisendraht laufen. Es fand eine heftige Oxydation statt, so dass der Schwefelwasserstoffgehalt von 20·4 mg auf 0·9 mg zurückging. Suspensirte organische Stoffe sollten vor der Oxydation durch Absetzenlassen oder Sandfiltration getrennt werden.

LORTZING in Charkow (D. P. 30318) will Asphalt comprimé und Asphaltmastix aus den Niederschlägen der Abwässer von Rohwolle verarbeitenden Gewerbebetrieben durch Trocknen, Pulverisiren und Mischen mit kohlen-saurem Kalk herstellen.

### III. Analytische Verfahren.

**Phosphorsäurebestimmung.** Für die Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln hat die Association of official agricultural chemists Vor-

schriften gegeben. (Chem. News 57 S. 19.) Die Substanz wird zunächst mit Wasser ausgezogen. Im Filtrat wird die wasserlösliche Phosphorsäure bestimmt. Der Rückstand wird zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure mit einer Lösung von citronensaurem Ammoniak digerirt. In Lösung wird die Phosphorsäure bestimmt. Zur Ermittlung der Gesamtposphorsäure wird eine Probe der Substanz mit einer Magnesiumnitratlösung eingedampft und vorsichtig gegläht. Der Glührückstand wird mit Salzsäure ausgezogen, die Lösung mit Ammoniak neutralisirt, mit Ammoniumnitrat versetzt und mit Molybdänlösung gefällt. Der mit Ammoniumnitratlösung gewaschene Niederschlag wird in Ammoniak gelöst, die Lösung wird mit Salzsäure neutralisirt und mit Magnesiamixtur langsam und unter Umrühren gefällt. Man fügt Ammoniak hinzu, filtrirt den Niederschlag nach einigen Stunden ab und wäscht ihn mit verdünntem Ammoniak aus. Die Details des Verfahrens und der Anfertigung der Reagentien sind im Original angegeben.

SPENCER (Chem. Ind. 1884 S. 363) bestimmt die Phosphorsäure im Dünger, indem er denselben glüht, bis die Asche weiss ist, und mit concentrirter Salpetersäure auskocht. Aus dem Filtrat wird durch Zusatz von Silbercarbonat die Phosphorsäure als Silberphosphat gefällt. Letzteres wird in Salpetersäure gelöst; die Lösung wird nach dem Ausfällen des Silbers durch Kochsalz mit Soda neutralisirt und mit Uranlösung titirt.

GLASER bestimmt die Phosphorsäure durch directe Fällung mit Magnesiamischung, nachdem vorher der Flüssigkeit so viel Ammonicitrat zugesetzt ist, dass die Kalksalze in der alkalischen Lösung gelöst bleiben; es muss jedoch in der Flüssigkeit so viel Schwefelsäure vorhanden sein, dass alle Kalksalze in Sulfate übergeführt werden. (Zeitschr. anal. Ch. 24, 178.)

PETERMANN (Ztschr. analyt. Chem. Bd. 24 S. 175) verwirft das von MOHR vorgeschlagene Verfahren, die Citratlösung direct mit Molybdänreagens zu fällen, und tritt für die directe Ausfällung der Citratlösung mittelst Magnesiamixtur ein.

**Stickstoffbestimmung.** Die Stickstoffbestimmung in Handelsdüngern bespricht P. WAGNER (Chem. Ztg. 8, S. 649.) Der als Ammoniak vorhandene Stickstoff wird am besten mit Hilfe des Azotometers bestimmt. Zur Bestimmung des in organischer Substanz vorliegenden Stickstoffs dient die Natronkalkmethode unter Anwendung eines eisernen Verbrennungsrohres. Den als Salpetersäure vorhandenen Stickstoff ermittelt Verf. nach der von ihm modificirten Methode von SCHLÖSNIG-GRANDEAU.\*)

LOGES (Chem. Ztg. 8 S. 1741) beschreibt die Stickstoffbestimmung nach der Natronkalkmethode in einem eisernen Verbrennungsrohre unter Anwendung eines Leuchtgasstromes.

DABNEY jr. und von HERFF haben die DUMAS'sche Stickstoffbestimmung mit Kupferoxyd und die RUFFLE'sche Methode\*\*) verglichen und finden,

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 403.

\*\*) Techn.-chem. Jahrb. 5, S. 443.

dass beide Methoden bei Analyse von Dünger mit wenig Stickstoff gleich gute Ergebnisse liefern. (Am. chem. Journ. 6, 234.)

Die KJELDAHL'sche Methode der Stickstoffbestimmung (Z. anal. Chem. Bd. 22, 366) besteht darin, die Substanz einige Zeit mit einer grossen Menge concentrirter Schwefelsäure bis nahe zum Siedepunkte zu erhitzen und die so erhaltene Lösung mit Kaliumpermanganat zu oxydiren. Der Stickstoff der organischen Verbindungen wird vollständig in schwefelsaures Ammoniak übergeführt. Nach Uebersättigen der Lösung mit Natron wird das Ammoniak abdestillirt. Details für Ausführung der Methode geben BRUNNEMANN und SEIFERT (Chem. Ztg. 1884, 1820).

Nach COSACK (Rep. anal. Chem. 4, 129) ist die KÖNIG'sche Stickstoffbestimmung in salpeterhaltigem Guano (Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung und darauf folgende Reduction mittelst Zink und Eisen in alkalischer Lösung) nicht immer brauchbar.

Nach KREUSLER u. LANDOLT liefert die GROUVEN'sche Stickstoffbestimmung nicht leicht richtige Resultate. (Landw. Vers.-St. 30, 245.) Verf. bestätigen also die Mitteilung von WAGNER.\*)

GREEN u. RIDEAL, Chem. News 49, 173, haben eine Methode zur Bestimmung der salpetrigen Säure darauf gegründet, dass sich aus Anilin und salpetriger Säure quantitativ Diazobenzol bildet, wenn man das Gemenge eine genügende Zeit sich selbst überlässt. Sie versetzen das Nitrit mit verschiedenen Mengen einer mit dem doppelten Aequivalent Säure (gleiche Teile Salzsäure und Schwefelsäure) versetzten Anilininlösung, lassen 12 Stunden stehen und fügen dann Jodkaliumstärkelösung hinzu, wodurch sich der geringste Ueberschuss von salpetriger Säure erkennen lässt.

ARNAUD (C. r. 99, 191) benutzt zur Erkennung und Bestimmung der Salpetersäure das salpetersaure Cinchonamin, welches in mit Salzsäure angesäuertem Wasser (1:10) fast unlöslich ist. Das Salz ist in fast allen Säuren sehr schwer löslich. Man verwendet bei der quantitativen Bestimmung eine essigsäure Lösung. (Vgl. ARNAUD u. PADE, C. r. 98, 1488.)

**Kalibestimmung.** Bestimmung des Kalis in Handelsdüngern, Vorschrift der Association of official agricultural chemists (s. S. 86).

#### IV. Antiseptica. Desinfection.

A. MÜLLER-JACOBS (Dingl. pol. Journ. 255, 391) will Lösungen von Desinfectionsmitteln herstellen unter Benutzung der Erscheinung, dass viele sonst in Wasser unlöslichen Stoffe bei Gegenwart der Alkalisulfocoleate gelöst bezw. emulgirt werden; als solche Stoffe werden genannt: Benzin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether, Terpentinöl, Schwefel, Jodoform, Alkaloide, Kampher, Thymol, Naphtol, Glucoside, Carbolsäure, Salicylsäure, Naphtalin, Anthracen, sowie Salze von Blei, Kupfer, Quecksilber, Eisen, Zink.

Aseptol ist ein Desinfectionsmittel, welches die Carbolsäure und

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 403.

Salicylsäure ersetzen kann, aber löslicher ist; es soll weder bei innerlichen, noch bei äusserlichem Gebrauch die giftigen Wirkungen des Phenols zeigen. Es ist  $C^6H^4(OH)SO^3H$ , Orthophenolsulfosäure. (Ind.-Bl. 1884, 238.) Nach SERRANT (C. r. 100, 1465) ist es dreimal so wirksam als Phenol, jedoch unschädlicher.

Nach FISCHER und PROSKAUER, Mitt. a. d. Kais. Reichsges.-Amt s. Ind.-Bl. 1884, 239, wird mit Chlor eine sichere Desinfection erreicht, wenn 0·3 Vol. Proc. 3 Stunden lang bezw. 0·04 Vol. Proc. 24 Stunden lang in mit Feuchtigkeit gesättigter Luft einwirken. Für 1 cbcm. Raum sollen 250 g Chlorkalk durch 350 g Salzsäure zersetzt werden; die Luft in dem Raume soll möglichst feucht sein, die Einwirkung 24 Stunden dauern. Das Brom wirkt unsicherer und greift die Gegenstände und Wände stärker an als Chlor.

RATIMOFF, Wirkungswert der Antiseptica. (Journ. Pharm. chim. [6] 9, 83.) Verf. hat bei 17 antiseptischen Substanzen die Mengen bestimmt, welche a) von Mikroben sterilisirt und nicht sterilisirt, b) fäulnis-erregende Bacterien sicher tödtet und nicht mehr tödtet, c) septische Bacterien sicher tödtet und nicht mehr tödtet.

WILLIAMS (Journ. soc. chem. ind. III, 591) desinficirt Wasserclosets u. dergl., indem er mit dem Spülrohr ein Röhrchen verbindet, das zunächst schräg aufwärts gerichtet ist und an der höchsten Stelle wieder abwärts geht nach einem Behälter für Desinfectionsflüssigkeit und bis zu dessen Boden reicht. Lässt man Wasser durch das Spülrohr fließen, so saugt das Wasser etwas von der Desinfectionsflüssigkeit an, während sofort, wenn das Spülwasser zu fließen aufhört, das Seitenröhrchen als Heber wirkt und alle Desinfectionsflüssigkeit wieder in den Behälter fließt. Zum Desinficiren wird Thymocresol verwendet, eine stark antiseptische Flüssigkeit, die sich leicht mit Wasser mischt, nicht giftig und nicht corrosiv ist.

Kock in Hamburg (D. P. 30555). Desinfectionsapparat für Bücher, Briefe u. dergl.

ARTHUR LEHMANN.

## Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt die

| Waarengattung               | Einfuhr                                           |                                               | Ausfuhr                                           |                                               |
|-----------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
|                             | vom<br>1. Januar<br>bis Ende<br>December<br>1884. | vom 1. Juli<br>1884<br>bis Ende<br>Juni 1885. | vom<br>1. Januar<br>bis Ende<br>December<br>1884. | vom 1. Juli<br>1884<br>bis Ende<br>Juni 1885. |
| an Guano . . . . .          | 682 705                                           | 654 336                                       | 12 921                                            | 14 779*)                                      |
| „ Superphosphaten . . . . . | 302 727                                           | 249 374                                       | 114 036                                           | 172 418                                       |

\*) Vor 1885 nur natürlicher Guano.

## XXXI. Nahrungsmittel.

### I. Milch.

Eine sehr umfangreiche Arbeit über Frauenmilch und über die Methoden ihrer Untersuchung lieferte ALBERT R. LEEDS (Pharm. Journ. and Transact. (3), No. 758 u. 760; Chem. News **50**, 263, 280, 289 ff.) Aus 80 Analysen wurden folgende Maxima und Minima erhalten:

|                   | Spec. Gew.                | Eiweisskörper | Milchzucker                        | Fett                                   |
|-------------------|---------------------------|---------------|------------------------------------|----------------------------------------|
| Maximum . . . . . | 1·0353                    | 4·86          | 7·92                               | 6·89                                   |
| Minimum . . . . . | 1·0260                    | 0·85          | 5·40                               | 2·11                                   |
| Mittel . . . . .  | 1·0313                    | 1·995         | 6·94                               | 4·13                                   |
|                   | Feste Körper<br>ohne Fett | Asche         | Trockengewicht<br>(durch Addirung) | Trockengewicht<br>(directe Bestimmung) |
| Maximum . . . . . | 12·09                     | 0·37          | 16·79                              | 16·66                                  |
| Minimum . . . . . | 6·57                      | 0·13          | 10·92                              | 10·91                                  |
| Mittel . . . . .  | 9·137                     | 0·201         | 13·268                             | 13·267                                 |

H. STRUVE (J. pr. Ch. **29**, 110) hat seine „Studien über Milch“ \*) fortgesetzt und behandelt in der III. Mitteilung die Frauenmilch. — MEIGS (Med. and Surg. Rep. 1885; Med. Centralbl. 1884, 651) hat Untersuchungen über die Eiweisskörper der Frauenmilch angestellt. — Zu erwähnen sind die Analysen von Stuten-, Kuh- und Ziegenmilch, welche VIETH (Landw. Vers.-Stat. **31**, 5; Milchztg. **14**, 449) ausgeführt hat. — OLOF HAMMARSTEN (Z. physiol. Chem. **9**, 273) hat den Gehalt des Caseins an Schwefel bestimmt und in 21 Bestimmungen als Minimum 0·726 Proc. S, als Maximum 0·798 Proc. S gefunden; als wahrscheinlichste Menge nimmt Verf. 0·78 Proc. S an. — Nach JOHN SEBELIEN (Z. physiol. Ch. **9**, 445) sind in der Kuhmilch wenigstens zwei von dem Casein verschiedene Eiweisskörper zugegen, nämlich das Lactoglobulin und das Lactalbumin; ersteres ist in der Milch nur in äusserst geringer Menge vorhanden. Beide Körper hat Verf. näher untersucht. — Nach A. DOGIEL (Z. physiol. Ch. **9**, 591) enthält weder die Frauen- noch Kuhmilch Pepton. — WILH. EUGLING (Landw. Vers.-Stat. **31**, 391) findet, dass die Aschensalze der Milch für die normale Beschaffenheit derselben die grösste Bedeutung haben; der Käsestoff ist als Casein-tricalciumphosphat anzusehen. Beim Kochen der Milch wandert Phosphorsäure aus den Alkali-phosphaten des Serums an den Kalk der Caseinverbindung und hierbei entstehen im Serum Alkalialbuminate. Durch Labfermentwirkung wird die in der Milch enthaltene Caseinverbindung zerlegt; es wird eine lösliche, gegen Ammoniumoxalat reactive Calciumphosphatverbindung, welche im Serum verbleibt, gebildet und eine unlösliche mit dem Namen Käse belegte ausgeschieden. — Bei der Coagulation der Milch erlischt die Labfermentwirkung nicht, das Serum behält die Wirkung bei und kommen nur andere für dieselbe gesetzmässige Umstände zur Geltung. Für die Labwirkung ist in

\*) Techn.-chem. Jahrb. **5**, S. 401; **6**, S. 363.

der Milch kein anderes organisches oder chemisches Ferment notwendig, das Lab functionirt auch in gekochter Milch, wenn die frühere chemische Beschaffenheit des Serums wieder hergestellt wird.

Nach M. SCHRODT und H. HANSEN (Landw. Vers.-Stat. **31**, 55) ist die Durchschnittszusammensetzung der Asche der Milch von normalen Kühen:

|                         |             |                                                          |            |
|-------------------------|-------------|----------------------------------------------------------|------------|
| Kaliumoxyd . . . . .    | 20·61 Proc. | Eisensesquioxid . . . . .                                | 0·19 Proc. |
| Natriumoxyd . . . . .   | 16·15 „     | Schwefelsäure (SO <sup>3</sup> ) . . . . .               | 3·74 „     |
| Calciumoxyd . . . . .   | 20·97 „     | Phosphorsäure (P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> ) . . . . . | 22·18 „    |
| Magnesiumoxyd . . . . . | 2·75 „      | Chlor . . . . .                                          | 17·63 „    |

In dem Jahresber. des Meierei-Institutes Raden (Prof. FLEISCHMANN) wird angegeben: Die Kühe der Radener Herde bestanden aus Kreuzungsproducten des rotbunten mecklenburgischen Landschlages mit Angler- und Wilstermarschvieh. Das Resultat der Untersuchung der Milch ergab folgende Zahlen:

| Perioden                 | Spec. Gew.  |            | Trockensubstanz |            | Fettgehalt |        | Bemerk. |
|--------------------------|-------------|------------|-----------------|------------|------------|--------|---------|
|                          | Morgenmilch | Abendmilch | Morgenmilch     | Abendmilch | Morgens    | Abends |         |
| 1. Januar bis 23. Mai .  | 1·0312      | 1·0313     | 11·766          | 11·819     | 3·123      | 3·066  | Stall   |
| 23. Mai bis 9. October   | 1·0307      | 1·0305     | 12·021          | 11·961     | 3·393      | 3·394  | Weide   |
| 9. Octbr. bis 31. Decbr. | 1·0311      | 1·0311     | 12·021          | 12·156     | 3·317      | 3·375  | Stall   |
| Mittel . . . . .         | 1·0310      | 1·0310     | 11·918          | 11·949     | 3·266      | 3·257  |         |

Die Schwankungen des procentischen Gehaltes der Milch an Trockensubstanz und Fett bei den wöchentlichen Untersuchungen bewegten sich in folgenden Grenzen:

|                           | Morgenmilch         | Abendmilch          | Tagesmilch          |
|---------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Trockensubstanz . . . . . | 11·455—12·724 Proc. | 11·368—12·804 Proc. | 11·524—12·767 Proc. |
| Fett . . . . .            | 2·896—4·056 „       | 2·85—4·216 „        | 2·919—4·142 „       |

Man ersieht auch hieraus, dass der Fettgehalt in der Morgen- und Abendmilch fast gleich und jedenfalls lange nicht so gross ist, wie oft geglaubt wird. Ferner geht aus den Zahlen hervor, dass auch das norddeutsche Vieh bei guter Fütterung fast die gleiche Milch liefert, wie das süddeutsche. — Der Bericht über die Thätigkeit des milchwirtschaftlichen Institutes zu Proskau für das Jahr 1883/84 von M. SCHMOEGGER enthält Referate über folgende Arbeiten: 1. Centrifugenkäse; 2. Entrahmungsversuche mit der dänischen Milchcentrifuge; 3. über zwei- und dreimaliges Melken; 4. Fettbestimmung in der Milch mittels des SOXHLEK'schen aräometrischen Apparates; 5. über Zuckerbestimmung in der Milch. — P. VIETH (Milchztg. **14**, 84)\* berichtet über die im Jahre 1884 im „Ailesbury-Dairy-Company“-Laboratorium ausgeübte Controle der Milch- und Molkereiproducte. Im Durchschnitte (14 235 Analysen) betrug das spec. Gew. der Milch 1·0323, die Trockensubstanz 12·96 Proc. und der Fettgehalt 3·74 Proc. Es schwankte (in Monatsmitteln) das spec. Gew. von 1·0318 (August) bis 1·0326 (December), die Trockensubstanz von 12·50 (Juli) bis 13·65 Proc. (November) und der Fettgehalt von 3·31 (Juni) bis 4·36 Proc. (November). — 600 Rahmproben lieferten im Mittel 42·1 Proc. Trockensubstanz und 35·3 Proc. Fett. Die

\*) Techn.-chem. Jahrb. **6**, S. 366.

Monatsmittel liegen zwischen 39·6 (Januar) bis 45·4 (Juli) für Trockensubstanz und 32·6 (Januar) bis 39·0 (Juli) für den Fettgehalt in Procenten.

Das 1. und 2. Heft des I. Bandes der „Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheits-Amt“ enthält die „Technischen Materialien zum Entwurfe einer Kaiserlichen Verordnung betreffend die polizeiliche Controle der Milch“, welche die Resultate der Berathungen einer vom Gesundheitsamte zusammenberufenen Sachverständigen-Commission wiedergeben und a. A. folgende Capitel besprechen: Zusammensetzung der Milch, Verhalten der Milch, Verfälschungen der Milch, Instrumente für die Controle der Marktmilch (specifisches Gewicht, Fettbestimmung, Schlussfolgerung. \*)

J. v. Fodor (Arch. f. Hyg. **2**, 364) hat einen Entwurf zur Untersuchung der Milch auf ihre Qualität am Verkaufsorte ausgearbeitet. — P. VIETH (Analyst **10**, 67) lässt sich über die Prüfung und Zusammensetzung der Milch und ihrer Producte in eingehender Weise aus. — ADOLF MAYER (Milchztg. **14**, 149): Bemerkungen zu den Methoden vergleichender Milchanalysen auf landwirtschaftlichen Ausstellungen. Eine Milchanalyse zu diesem Zwecke kann sich zusammensetzen a) aus der Bestimmung des spec. Gew. mit der MÖHR'schen Wage oder dem Lactodensimeter; b) Bestimmung des spec. Gew. einer mittelst Lab zu erzeugenden Molke mit denselben Instrumenten und c) aus der aräometrischen Fettbestimmung nach SOXHLER. Aus dem spec. Gew. der ursprünglichen Milch bei 15° und dem Fettgehalt lässt sich nach der FLEISCHMANN-MORGEN'schen Tabelle\*\*) die Trockensubstanz berechnen, von welcher man für den als constant anzunehmenden Aschengehalt die Zahl 0·7 und die Fettprocente in Abrechnung bringen kann. Dann werden etwa 400 cbcm der frischen Milch mit 12 Tropfen Labextract coagulirt, filtrirt und das Filtrat mit Petroleumäther ausgeschüttelt. Die so behandelte Molke wird auf ihr spec. Gew. geprüft, man zieht davon 1·0037 ab, dividirt durch 0·0042 und erhält als Quotient die Procente an Albumin und Milchzucker, welche Zahl man von dem oben erhaltenen Reste abzieht, um den Caseingehalt kennen zu lernen. Ist K das Casein, s das spec. Gew. der Milch, s<sup>1</sup> das der entfetteten Molken, t die berechnete Trockensubstanz und f das Fett, so ist:

$$K = 270\cdot3 + f \cdot 0\cdot173 - \frac{271}{s} - \frac{s^1 - 1\cdot0037}{0\cdot0042}.$$

Das Werk von G. QUESNEVILLE: „Neue Methoden zur Bestimmung der Bestandteile der Milch und ihrer Verfälschungen“ (übersetzt von GRIESSMAYER) enthält eine Reihe neuer Gesichtspunkte für die Analyse der Milch. — Es sei auch auf die Abhandlung von N. GERBER (Milchztg. **14**, 19): „Neue praktische Milchprüfungsmethoden“ hingewiesen. — In einer Notiz bespricht JOHN MUTER (Analyst **9**, 117) einige alte Processe bei der Milchanalyse. — C. STORCH (Oesterr. Viertelj.-Schr. f. wissensch. Veterinärk. **59**, 195) bringt

\*) Techn.-chem. Jahrb. **6**, S. 366.

\*\*) Techn.-chem. Jahrb. **5**, S. 407.

eine eingehende Zusammenstellung der zum Zwecke der Marktcontrolle gebräuchlichen Verfahren zur Milchuntersuchung und die Kritik derselben. — ESCOURT (Analyst **10**, 54) bespricht die Schwankungen der festen Milchbestandteile mit besonderer Berücksichtigung ihrer Verwertung als Grenzzahlen bei der Milchcontrolle. —

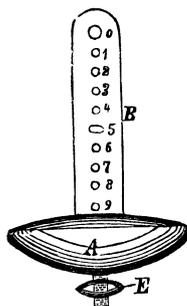
Die Küchenmilchwaage von G. SELBACH in Hagen i. W. (D. P. 27241) besteht aus einem hohlen luftdicht geschlossenen Gefäß *A*, welches aus zwei Kugelhauben zusammengesetzt ist. Auf *A* ist der Scalastab *B* und unter *A* das auswechselbare und verstellbare Gewicht *E* angebracht.

N. GERBER (Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. **23**, 17) sucht die Untauglichkeit des Cremometers darzuthun und hält es für gerathen, dass nur anerkannt richtige Methoden als Richtschnur für die Milchcontrolle zur Geltung kommen.

P. VIETH (Forschung. a. d. Geb. der Viehhalt. etc. **3**, 349) verbreitet sich über die Bestimmung des Fettes in der Milch mit besonderer Berücksichtigung des Lactobutyrometers. Die Versuche bestätigen, dass das aräometrische Verfahren SOXHLET's Resultate liefert, die mit den gewichtsanalytischen Befunden gut übereinstimmen. Zur Untersuchung von abgerahmter, weniger als 1·2 Proc. Fett enthaltender Milch empfiehlt es sich, diese zuvor mit einem gleichen Volumen normaler, ihrem Fettgehalte nach bekannter Milch zu mischen, den alsdann gefundenen Fettgehalt zu verdoppeln und davon den Fettgehalt der angewendeten normalen Milch abzuziehen: als Rest ergibt sich dann der Fettgehalt der Magermilch.

MATTHEW A. ADAMS (Analyst **10**, 46) findet den Grund, weshalb die Fettbestimmungen in der Milch erhebliche Abweichungen zeigen, in der mehr oder weniger fein verteilten Form des zur Aetherextraction gelangenden getrockneten Milchrückstandes. Um diesen Uebelstand zu beseitigen, werden getrocknete und gewogene Papierspiralen mit Milch imprägnirt, wieder getrocknet und dann mit Aether oder Petroleumbenzin extrahirt. — ALFRED C. WILSON (Analyst **10**, 55) wendet zur Milchfettbestimmung ein kleines Glasgefäß an, welches in einem SOXHLET'schen Extractionsapparat gebracht wird, nachdem man in dem Gefäß das Wasser der Milch verdampft und die Trockensubstanz gewogen hat. — LEO LIEBERMANN\*) Z. analyt. Ch. **23**, 476) hat die gegen seine volumetrische Milchfettbestimmung von C. H. WOLFF\*) geltend gemachten Bedenken geprüft und gefunden, dass das Verfahren auch bei Anwendung von 50 ccm Aether befriedigende Resultate liefert. Verf. teilt noch einige kleine Abänderungen seiner ursprünglichen Methode mit, welche hauptsächlich in der Anwendung von 50 ccm Kalilauge von 1,27 spec. Gew., in der Art des Schüttelns und in der Dauer des Trock-

Fig. 202.



\*) Techn.chem. Jahrb. **5**, S. 408.

nens des Aetherrückstandes bestehen. Für die bei der Ausführung des Verfahrens nötigen Messungen empfiehlt **LIEBERMANN** zwei eigens dafür construirte Glashahnbüretten. Schliesslich wurden die laktobutyrometrischen Verfahren von **MARCHAND**, verbessert von **SCHMIDT** und **TOLLENS**, sowie von **DIETZSCH** und das **SOXHLET**'sche aräometrische Verfahren einer vergleichenden Prüfung unterworfen. Aus den Ergebnissen glaubt Verf. den Schluss ziehen zu dürfen, dass das aräometrische Verfahren von **SOXHLET** oder die **LIEBERMANN**'sche volumetrische Bestimmung dann anzuwenden sein werden, wenn es sich um rasche und genaue Milchfettbestimmungen ohne Wage handelt. — **WOLFF** (Pharm. Centralh. **26**, 29) zeigt durch Versuche, dass die von **LIEBERMANN** gegen seine Methode gemachten Einwendungen nicht stichhaltig sind. — **GEISSLER** (ebenda, 43) hat in seinem Laboratorium schon längere Zeit nach der Vorschrift von **WOLFF** gearbeitet und zwar mit guten Resultaten. Die Methode ist aber nur dann genau, wenn man mit ihrer Technik gut vertraut ist. Da diese noch nicht ausführlich beschrieben worden ist, so giebt **GEISSLER** eine genaue Anweisung. Es entspinnt sich eine Controverse zwischen **LIEBERMANN** (Ph. Centralh. **26**, 253 u. 507) und **WOLFF** (ebenda, 362), in welcher jeder die Einwände des Gegners zu entkräften und die Richtigkeit seines Verfahrens darzuthun versucht.

**HARVEY W. WILEY** (Amer. Chem. Journ. **6**, 280) empfiehlt zur Bestimmung des Milchzuckers in der Milch das Casein zunächst durch Mercurinitrat oder durch Mercurijodid, in Essigsäure gelöst, zu fällen und dann das Filtrat zu polarisiren.

**EMIL PFEIFFER** (Mitt. des Untersuch.-Amtes Wiesbaden 1884, 150) beschreibt ausführlich seine schon früher\*) mitgetheilten Untersuchungen über die Eiweisskörper der Milch und die Methode ihrer quantitativen Bestimmung. — **FRENZEL** und **WEIL** (Z. physiol. Chem. **9**, 246) bestimmen das Kuhkasein in der Milch durch Fällen mit Schwefelsäure. — **HOPPE-SEYLER** (Z. physiol. Chem. **9**, 222): Trennung des Caseins vom Albumin in der menschlichen Milch; hierzu die Entgegnung von **F. BIEDERT** (ebenda, 354) und die Bemerkungen des ersteren auf die **BIEDERT**'sche Erwiderung (ebenda 533). — **ARNOLD** (Pflügers Arch. 1885, 541) weist nach, dass die von ihm zuerst zur Bestimmung der Chloride im Menschenharn empfohlene **VOLHARD**'sche Chlorbestimmung auch bei der Analyse der Milch verwendbar ist.

Die Schwierigkeiten, welche der Analyse von saurer Milch anhaften, können nach **MATHEW A. ADAMS** (Analyst **10**, 99) durch Zusatz von Ammoniak überwunden werden. Das Coagulum der Milch nimmt dadurch wieder einen leicht flüssigen Zustand an und behält denselben mehrere Stunden bei. Die Resultate einer derartig behandelten Milch weichen von denjenigen, welche von derselben Milch vor ihrer Coagulirung erhalten wurden, um ca. 23 Proc. der Trockensubstanz ab. Dieser Verlust entsteht da-

---

\*) Techn.-chem. Jahrb. **5**, S. 409 u. **6**, S. 369.

durch, dass der in der Milch enthaltene Milchzucker in Caramel übergeht und das Molecularwasser leichter verliert, als in der frischen Milch.

**Conserviren und Condensiren; Milchpräparate.** SCHERFF in Ellrich a. H. (D. P. 30204) bringt die zu conservirende Milch in einen vorher teilweise evacuirten geschlossenen Behälter, aus welchem sodann durch Einfüllen eines indifferenten Gases, wie Kohlensäure oder Stickoxydulgas, die letzten Mengen Luft vollständig entfernt werden. Hierauf wird die Milch durch Erwärmen sterilisirt und unter Abschluss der Luft in luftdicht zu verschliessende Flaschen, welche zunächst evacuirt und dann ebenfalls mit indifferentem Gas gefüllt werden, übergefüllt.

LÖFLUND in Stuttgart. Milchconserven. (D. P. 27978). Der bis zum Siedepunkt erhitzten Milch wird ein ungegorenes concentrirtes Extract aus gemälzten Getreidearten, dessen saure Reaction durch Alkalicarbonat neutralisirt ist, zugefügt, die Mischung im Vacuum bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur bis zur Butterconsistenz eingedampft und in Blechbüchsen luftdicht verschlossen.

Ueber das Conservierungsmittel „REX MAGNUS“ siehe Milchztg. **13**, 872. Zwei von C. DIETZSCH (Chem. Ztg. **8**, 1019) untersuchte Sorten condensirter Milch ohne Zucker, aus verschiedenen Fabriken bezogen, ergaben:

|                         | I.          | II.         |
|-------------------------|-------------|-------------|
| Spec. Gew.. . . . .     | 1·10 Proc.  | 1·104 Proc. |
| Trockensubstanz . . . . | 38·5 „      | 40·00 „     |
| Fett . . . . .          | 11·75 „     | 11·90 „     |
| Albuminate . . . . .    | 9·55 „      | 9·90 „      |
| Milchzucker . . . . .   | 15·40 „     | 16·00 „     |
| Asche . . . . .         | 1·80 „      | 2·20 „      |
| Summa Trockensubstanz   | 38·50 Proc. | 40·00 Proc. |
| Condensation . . . . .  | 3:1         | 3·2:1.      |

TH. MABEN (Pharm. Journ. and. Transact. (3) No. 755 und 756; Arch. Pharm. (3) **23**, 110 u. 284) untersuchte verschiedene Sorten condensirter Milch. Der Milchzucker wurde hierbei aus der Menge des gefundenen Caseins und zwar für 4 Tle. Casein 5 Tle. Milchzucker berechnet. Die analytischen Ergebnisse sind die folgenden:

#### I. Versüßte Milch.

|       | Casein | Fett | Milchzucker | Rohrzucker | Salze | Wasser | Spec. Gew. einer<br>20 proc. Lösung |
|-------|--------|------|-------------|------------|-------|--------|-------------------------------------|
| A . . | 11·5   | 10·5 | 14·4        | 34·5       | 1·6   | 27·5   | 1·0487                              |
| B . . | 11·8   | 9·6  | 14·7        | 33·8       | 1·8   | 28·3   | 1·0444                              |
| C . . | 12·12  | 9·0  | 15·2        | 34·4       | 2·03  | 27·25  | 1·04484                             |
| D . . | 12·0   | 8·0  | 15·0        | 32·9       | 1·9   | 30·2   | 1·0484                              |
| E . . | 11·3   | 8·6  | 14·0        | 36·0       | 1·6   | 28·5   | 1·0492                              |
| F . . | 11·5   | 8·2  | 14·4        | 35·0       | 1·4   | 29·5   | 1·0485                              |
| G . . | 12·0   | 6·7  | 15·0        | 36·0       | 1·5   | 28·8   | 1·0500                              |

#### II. Unversüßte Milch.

|       |      |      |       |   |     |      |        |
|-------|------|------|-------|---|-----|------|--------|
| H . . | 11·0 | 10·5 | 12·5  | — | 2·0 | 64·0 | 1·0980 |
| J . . | 9·0  | 8·25 | 15·75 | — | 2·0 | 65·0 | 1·0974 |
| K . . | 8·2  | 8·6  | 13·0  | — | 1·6 | 68·9 | 1·0819 |

J. BIEL (Pharm. Ztschr. f. Russl. **24**, 257) hat die Eiweissstoffe des Kefirs\*) untersucht und daraus bis jetzt Casein, Albumin, Laktosyntonid und geringe Mengen von Pepton isolirt. — NEUSS (Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. **23**, 151) sieht den Kefir nicht nur als leicht verdauliches Nahrungsmittel, sondern auch als Digestivmittel an. HUEPPE wies nach, dass der im Kefir enthaltene Bacillus, *Dispora caucasica*, eine peptonisirende Wirkung besitze, was Verf. durch Versuche bestätigt fand. Zur Bereitung des Kefirs empfiehlt NEUSS, die trockenen Kefirknollen mit Wasser von 20° zu übergiessen, mehrere Stunden stehen zu lassen, abzugiessen, die Knollen durch Schütteln mit destillirtem Wasser zu waschen und mit der zehnfachen Menge vorher abgekochter und dann auf 20° abgekühlter Milch zu übergiessen. Nach stündlichem Schütteln und Stehenlassen bis 20° C. erneuert man unter Weggiessen der alten Milch die Procedur Morgens und Abends, bis nach etwa 5—7 Tagen der Geruch des Gemisches rein sauermilchartig geworden ist und die Kefirkörner nach oben steigen. Jetzt sind die letzteren zum Ansetzen des Kefirs reif. Man übergiesst sie mit dem zehnfachen Gewichte gekochter, 20° warmer Milch, welche durch Gaze geseiht worden ist, und lässt einen halben Tag stehen. Nach dem Abkoliren bringt man 75 ccm in halbe Champagnerflaschen, füllt mit gekochter und auf 20° abgekühlter Milch voll und verkorkt. Nach 1½—3 Tagen zieht man die Flaschen in Gebrauch — Die Kefirkörner bestehen nach KRANHALS (Arch. Klin. Med. **35**, 18) aus Bakterien und Hefezellen. Verfasser bespricht die Krankheiten des Kefirs: das Sauerwerden und die Verschleimung. Die chemische Wirkung der Körner besteht aus drei Vorgängen: ein Teil des Zuckers geht in Milchsäure über, ein anderer Teil in Alkohol und Kohlensäure und ein Teil des Caseins und Albumins wird peptonisirt.

Dem Apparat von AHLHORN (Pharm. Centralh. **26**, 193) zur Herstellung von moussirender Milch liegt die Idee zu Grunde, durch Sättigung der Magermilch mit Kohlensäure für die warme Jahreszeit ein erfrischendes und zugleich nahrhaftes Getränk zu liefern und dabei die magere Milch höher, als bei directem Verkauf, zu verwerten.

VIETH (Landw. Vers.-Stat, **31**, 355): Zusammensetzung von Stutenmilch und Kumis. 11 Analysen der Milch, welche von 15 aus den Steppen des südöstlichen Russlands nach London gebrachten Stuten stammte, ergaben folgende Grenz- und Durchschnittszahlen:

|                        | Minimum     | Maximum     | Mittel      |
|------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Spec. Gew. . . . .     | 0·0335      | 1·0360      | 1·0349      |
| Wasser . . . . .       | 89·74 Proc. | 90·41 Proc. | 90·06 Proc. |
| Fett . . . . .         | 0·87 „      | 1·25 „      | 1·09 „      |
| Protein . . . . .      | 1·71 „      | 2·11 „      | 1·89 „      |
| Zucker . . . . .       | 6·30 „      | 6·82 „      | 6·65 „      |
| Asche, löslich . . . . | 0·06 „      | 0·11 „      | 0·08 „      |
| „ unlöslich . . . .    | 0·20 „      | 0·25 „      | 0·23 „      |

\*) Techn.-chem. Jahrb. **5**, S. 372.

Die Analysen von Kumis, welche 1 Tag nach der Füllung, dann nach 7 Tagen und schliesslich nach 3 Wochen ausgeführt wurden, führten zu folgenden Grenzwerten:

|                        | K u m i s          |                   |                   | Kumis aus<br>condensirter<br>Stutenmilch<br>(10 Monat alt) |
|------------------------|--------------------|-------------------|-------------------|------------------------------------------------------------|
|                        | 1 Tag nach Füllung | nach 7 Tagen      | nach 3 Wochen     |                                                            |
| Wasser . . . . .       | 90.99—91.95 Proc.  | 91.87—92.38 Proc. | 91.42—92.04 Proc. | 89.13 Proc.                                                |
| Alkohol . . . . .      | 2.47—2.84 „        | 3.26—3.29 „       | 2.25—2.84 „       | 1.17 „                                                     |
| Fett . . . . .         | 1.08—1.27 „        | 1.24—1.20 „       | 1.10—1.22 „       | 0.80 „                                                     |
| Casein . . . . .       | 0.81—1.01 „        | 0.79—0.85 „       | 0.67—0.88 „       | 1.00 „                                                     |
| Albumin . . . . .      | 0.23—0.37 „        | 0.15—0.32 „       | 0.11—0.27 „       | 0.24 „                                                     |
| Lactoprotein u. Pepton | 0.67—1.05 „        | 0.59—1.04 „       | 0.74—0.89 „       | 0.39 „                                                     |
| Gesamt-Protein . . .   | 1.97—2.25 „        | 1.76—1.99 „       | 1.69—1.89 „       | 1.63 „                                                     |
| Milchsäure . . . . .   | 0.64—1.26 „        | 0.96—1.03 „       | 0.70—1.54 „       | 1.78 „                                                     |
| Zucker . . . . .       | 0.51—2.21 „        | 0.00—0.39 „       | 0.19—2.36 „       | 5.13 „                                                     |
| Asche, löslich . . . . | 0.12—0.15 „        | 0.10—0.12 „       | 0.12—0.13 „       | 0.08 „                                                     |
| unlöslich . . . . .    | 0.21—0.24 „        | 0.22—0.23 „       | 0.21—0.23 „       | 0.28 „                                                     |

Caseinpepton (D. P. 29714 vom 2. März 1884) von Th. Weyl in Berlin. Das aus der Milch abgesehene und gereinigte Casein wird entweder durch Behandeln mit Wasser bei 40° unter Druck bis zur Abscheidung des Nucleins oder durch Zusatz von Pepsin oder pepsinhaltiger Stoffe in saurer Lösung peptonisirt. Das ausgeschiedene Nuclein wird von der Caseinpepton enthaltenden Lösung getrennt; die letztere wird neutralisirt und bei niedriger Temperatur zur Gewinnung des Caseinpeptons eingedampft.

## II. Butter und Käse.

**Butter.** Entwurf eines Gesetzes gegen Verfälschung der Butter in Frankreich (Milchztg. 13, 805). — Verbot der Verfälschung der Butter durch Vaseline in Paris. (D. Wochenbl. f. Gesundheitspfl. u. Rettungswesen 1885, No. 10, 78.)

WOLKENHAAR (Repert. anal. Chem. 5, 237) macht auf die Differenzen aufmerksam, welche er bei der Bestimmung des spec. Gew. der Butter und des Talges bei 100° mit den Aräometern von KOENIGS und der WESTPHAL'schen Waage beobachtete. Verf. hält die Angaben des KOENIGS'schen Butteraräometer für unrichtig. — KOENIGS (ebenda 278) wies dagegen nach, dass die mittels seiner Butteräraometer gefundenen Zahlen mit denjenigen der WESTPHAL'schen Waage übereinstimmen. Destillirtes Wasser von 15° C. = 1 gesetzt, geben die Aräometer an, wie viel ein gleiches Volumen Butter oder Talg von 100° C. wiegt. Sollen aber die eigentlichen spec. Gew. mittelst der Butteraräometer ermittelt werden, so ist ein Factor (1.039) anzuwenden, mit welchem multiplicirt die Buttergrade in Grade des spec. Gew. verwandelt werden.

Nach P. VIETH (Milchztg. 14, 84) schwankte die Zusammensetzung von 15 Proben Londoner Butter in folgenden Grenzen:

|                           |                            |
|---------------------------|----------------------------|
| 84.1 bis 87.6 Proc. Fett, | 0.6 bis 1.5 Proc. Protein, |
| 9.6 „ 14.2 „ Wasser,      | 0.2 „ 1.7 „ Asche.         |

Die Menge der im Fette vorhandenen unlöslichen Fettsäuren betrug Biedermann, Jahrb. VII.

86.5 bis 88.4 Proc. Eine des Vergleichs wegen analysirte Oleomargarinbutter enthielt 85.8 Proc. Fett, 10.0 Proc. Wasser, 3.1 Proc. Protein und 1.1 Proc. Asche. Das Fett ergab 95.4 Proc. unlösliche Fettsäuren.

BENNET F. DAVENPORT (Jahresber. d. Stadt Boston) veröffentlicht eine Anzahl von Butteranalysen, aus denen hervorgeht, dass auch die amerikanischen Buttersorten nicht mehr als 88.5 Proc. unlösliche Fettsäuren enthalten.

CH. E. SCHMITT (Chem. Centralbl. **16**, 144) giebt folgende Analysen von:

|                                             | Kuhbutter         | Ziegenbutter | Schafbutter |
|---------------------------------------------|-------------------|--------------|-------------|
| Schmelzpunkt (nach RÜDORFF bestimmt).       | 36.5° C.          | 33.5° C.     | 37.5° C.    |
| Fett . . . . .                              | 86.25 Proc.       | 75.00 Proc.  | —           |
| Wasser . . . . .                            | 9.80 „            | 22.40 „      | —           |
| Casein . . . . .                            | 2.26 „            | 1.75 „       | —           |
| Asche . . . . .                             | 0.10 „            | 0.18 „       | —           |
| Nicht bestimmte Stoffe . . . . .            | 1.63 „            | 0.67 „       | —           |
| Unlösliche Fettsäuren nach HEHNER . . . . . | 88.57—89.15 Proc. | 84.40 „      | 85.25 Proc. |
| Schmelzpunkt derselben . . . . .            | 39.8—40°          | 38.8°        | 40.5°       |
| Lösliche und flüchtige Fettsäuren nach      |                   |              |             |
| LECHARTIER . . . . .                        | 4.45 Proc.        | 4.5 Proc.    | 4.57 Proc.  |
| Zusammensetzung des Fettes:                 |                   |              |             |
| Butyrin . . . . .                           | 5 „               | 5.50 „       | 6 „         |
| Olein . . . . .                             | 60 „              | 64 „         | 58 „        |
| Margarin . . . . .                          | 35 „              | 30.5 „       | 36 „        |

Das Verfahren zur Prüfung der Butter von MORTON LIEBSCHÜTZ (Amer. Chem. Soc. **7**, 134) gründet sich auf die von DAVID (Ber. Chem. Ges. **17**, 1592) angegebene Bestimmung des Glyceringehaltes der Butter. Statt die Quantität des Glycerins aus dem spec. Gew. zu berechnen, wird eine gewichtsanalytische Bestimmung empfohlen. Reine Butter ergiebt 3.75 Proc., Kunstbutter 7 Proc. Glycerin.

A. MAYER (Milchztg. **14**, 129) benutzt die Eigenschaft der Butter, viel leichter Emulsionen zu bilden als andere geschmolzen gewesene Fette, zur Erkennung ihrer Verfälschung mit fremden Fetten, deren Structur und Emulsionsvermögen durch das Schmelzen geändert ward. Dieses Verfahren ist jedoch nicht für alle Buttersorten brauchbar. — Fremde Farbstoffe sollen durch Aufkochen von 2 g Butter mit einem gleichen Volumen Alkohol extrahirt werden. — EMMERICH u. SENDTNER (III. u. IV. Jahresb. d. Untersuch.-Stat. d. hygien. Inst. München; Chem. C.-Bl. **16**, 444) fanden für ein Butteröl nach der Methode MEISSL 3.3 cbcm  $\frac{1}{10}$  N. Natronlauge zur Neutralisation der flüchtigen Fettsäuren in 110 cbcm Destillat von 5 g Butter nach Verseifung derselben und Zersetzung der Seife. Dieselben geben eine Modification des MEISSL'schen Verfahrens an, welche in der Anwendung bestimmter Mengen einer alkoholischen Kalilauge besteht. Letztere enthält 20 g reinsten Alkalis in 100 cbcm Alkohol von 70° Tr. — Nach den Erfahrungen der Verfasser ist bei überhitztem Butterschmalze die Frage, ob eine Vermischung mit fremden Fetten stattgefunden habe, unter Umständen nicht entschieden zu beantworten, wenn sich nämlich die zur Neutralisation des Destillates nach MEISSL erforderliche Alkalimenge wenig unter 26 cbcm (bis 24 cbcm) bewegt. — Vier Proben einer Münchener Kunstbutter ergaben folgende Zahlen:

|                | I.                              | II.                           | III.                            | IV.                            |
|----------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| Wasser . . .   | 11.26 Proc.                     | 10.94 Proc.                   | 10.18 Proc.                     | 13.58 Proc.                    |
| Eiweiss . . .  | 0.95 „                          | 0.73 „                        | 0.59 „                          | 0.97 „                         |
| Milchzucker    | 0.72 „                          | 1.105 „                       | 0.14 „                          | 0.26 „                         |
|                |                                 | enthielt Glycose<br>zugeetzt. |                                 |                                |
| Asche . . .    | 3.58 „<br>(mit 3.09 Proc. NaCl) | 3.12 Proc.                    | 3.47 „<br>(mit 3.16 Proc. NaCl) | 1.25 „<br>(mit 0.9 Proc. NaCl) |
| Fett . . . . . | 83.64 Proc.                     | 84.11 Proc.                   | 85.52 Proc.                     | 83.83 Proc.                    |

5 g des Butterfettes lieferten, nach der MEISSL'Schen Methode zersetzt, ein Destillat, von dem 110 cbcm zur Neutralisation erforderten bei I. 7.7, bei III. 3.4, bei IV. 4.0 cbcm  $\frac{1}{10}$  Norm. Natronlauge.

LEFFMANN (Chem. N. 50, 192) teilt die Resultate einiger Butterprüfungen mit.

TICHENOR in San-Francisco (D. P. 27795) setzt Sahne oder Milch längere Zeit in einem offenen Gefässe der Einwirkung des elektrischen Stromes aus, bis sich die Butter bezw. der Quark abgeschieden hat. Ranzig gewordene Fette oder Oele werden dadurch wieder schmackhaft gemacht, dass sie in gleicher Weise unter Vermittelung einer Leitungsflüssigkeit, wie Milch oder verdünnte Salzlösung, der Einwirkung des elektrischen Stromes längere Zeit ausgesetzt werden.

Analysen von Butterpulver siehe Milchztg. 13, 872.

**Käse.** B. RÖSE u. E. SCHULZE (Landw. Vers.-St. 31, 115) berichten über einige Bestandteile des Emmenthaler Käse. — v. KLENZE (Milchztg. 14, 369) hat Versuche über die Verdaulichkeit verschiedener Käsesorten angestellt und zu diesem Behufe eine grosse Anzahl von Käsesorten analysirt:

|                                | Wasser      | Fett        | Asche      | Käsestoff   |
|--------------------------------|-------------|-------------|------------|-------------|
| Neuchâtel . . . . .            | 51.72 Proc. | 23.99 Proc. | 3.56 Proc. | 20.73 Proc. |
| Brie . . . . .                 | 55.69 „     | 21.42 „     | 5.60 „     | 17.29 „     |
| Hohenburger Rahmkäse . . .     | 38.67 „     | 29.13 „     | 5.30 „     | 26.90 „     |
| Romadour . . . . .             | 43.21 „     | 10.56 „     | 6.10 „     | 40.13 „     |
| Rottenbacher Klosterkäse . .   | 45.92 „     | 27.17 „     | 4.90 „     | 22.01 „     |
| Böbinger Schlosskäse . . . .   | 48.34 „     | 16.97 „     | 5.10 „     | 29.59 „     |
| Gorgonzola . . . . .           | 26.81 „     | 35.29 „     | 4.10 „     | 33.80 „     |
| Roquefort . . . . .            | 38.94 „     | 34.14 „     | 5.00 „     | 21.92 „     |
| Emmenthaler, echt . . . . .    | 35.18 „     | 27.99 „     | 4.60 „     | 32.23 „     |
| Allgäuer Emmenthaler . . . .   | 37.46 „     | 25.41 „     | 4.80 „     | 32.33 „     |
| Magerer Schweizerkäse, älterer | 50.41 „     | 3.99 „      | 3.70 „     | 41.90 „     |
| Cheddar . . . . .              | 35.22 „     | 27.91 „     | 3.40 „     | 33.47 „     |
| Edamer . . . . .               | 41.88 „     | 24.05 „     | 4.60 „     | 29.47 „     |
| Mainzer Handkäse . . . . .     | 53.74 „     | 5.55 „      | 3.38 „     | 37.33 „     |
| Vorarlberger Sauerkäse, aussen | 56.61 „     | 4.48 „      | 2.49 „     | 36.42 „     |
| „ „ innen                      | 50.58 „     | 4.56 „      | 2.49 „     | 42.37 „     |
| Schabziger . . . . .           | 38.17 „     | 12.27 „     | 3.83 „     | 45.73 „     |
| Ziger . . . . .                | 31.00 „     | 3.48 „      | 0.90 „     | 64.62 „     |

Die Vollständigkeit der Verdauung der Käse hängt in erster Linie von dem Reifezustande ab; die Qualität hat gleichfalls einigen entsprechenden Einfluss.

Der Krutt, ein von den Kirgisen bereiteter Käse, besteht nach W. LEUTNER (Pharm. Ztschr. f. Russl. 24, 8) aus 8—10 Proc. Wasser, 1.3—1.4 Proc.

Fett, 78·68—69·74 Proc. Casein, 1·9—0·82 Proc. Milchzucker und 9·46 bis 17·84 Proc. Asche, darunter 8—13 Proc. Kochsalz.

Die blaue Färbung des aus Centrifugalmilch bereiteten Backsteinkäses soll nach M. SCHMOGER (*Ztschr. f. analyt. Chem.* **24**, 140) davon herrühren, dass unter Umständen aus der Centrifugaltrommel Eisen in die Milch gelangt.

### III. Fleischwaaren.

Für das Grossherzogtum Hessen ist unterm 20. März 1885 eine Verordnung betreffend die Fleischbeschau und die Verwendung des Fleisches kranker Tiere zum menschlichen Genusse veröffentlicht worden (vgl. auch D. Viertelj.-Schr. f. öff. Gesundheitspf. **17**, 615).

Der Nahrungswert des gekochten Fleisches, Abhandlung von AUGUST VOGEL (*Chem. Centralbl.* **15**, 639).

Die HEPF'sche Fleischgallerte (*Pharm. Centralh.* **26**, 383) wird durch 16stündiges Kochen guten, fett- und knochenfreien Ochsenfleisches hergestellt. Die Untersuchung hat ergeben, dass dieses Präparat das Eiweiss so gut wie ganz als Pepton enthält, während die Zersetzungsproducte, wie Leucin und Tyrosin, fehlen.

Ueber die Wirkung des LIEBIG'schen Fleischextractes mit besonderer Berücksichtigung seiner sogenannten Giftigkeit hat C. B. LEHMANN (*Arch. Hyg.* **3**, 249) eine Reihe von Versuchen angestellt. —

Das unter dem Namen KEMMERICH's Fleischpepton in den Handel gebrachte Präparat enthält nach FRESSENIUS 34·17 Proc. Wasser, 7·75 Proc. Eiweiss und 35·03 Proc. Peptone, oder auf Trockensubstanz von 65·83 Proc. berechnet: 11·77 Proc. Eiweiss und 53·21 Proc. Peptone. KOENIG fand in der Trockensubstanz 19·24 Proc. Eiweiss und 39·16 Proc. Peptone. Die von W. KOCHS (*Pharm. Ztg.* **30**, 34) behufs Ermittlung des Peptongehaltes ausgeführten Schwefelbestimmungen ergaben im Fleischpepton von KEMMERICH 0·2259 Proc., woraus Verf. schliesst, dass die Peptone darin hauptsächlich aus Leimpeptonen bestehen. Das vom Verf. hergestellte Fleischpepton (Kochs'sche Fleischpepton) enthält im Mittel 0·3853 Proc. S, woraus sich für die Peptone berechnen: 65·29 Proc. Eiweisspeptone und 34·71 Proc. Leimpeptone (*Chem. Centralbl.* **16**, 145). — Nach Untersuchungen von BODLAENDER (*Arch. Pharm.* (3) **23**, 400) enthält die Trockensubstanz des Kochs'schen Fleischpeptons 48·06 Proc. Eiweisskörper. — STUTZER (*Rep. anal. Ch.* **5**, 121) fand, dass das Präparat von KEMMERICH eine etwas grössere Menge leicht verdaulicher stickstoffhaltiger Nährstoffe und eine geringere Menge Wasser enthält als das Kochs'sche Pepton. Für die Annahme KOCHS', dass in KEMMERICH's Pepton eine wesentlich grössere Menge Leim als in seinem Präparat vorhanden sei, liegen keine Beweisgründe vor, und beruht diese Annahme auf einer irrtümlichen Voraussetzung. Die Analyse führte zu folgenden Resultaten:

|                                   | KEMMERICH'S<br>Pepton | KOCHS<br>Pepton | Im völlig trockenen Zustande |              |
|-----------------------------------|-----------------------|-----------------|------------------------------|--------------|
|                                   | Proc.                 | Proc.           | KEMMERICH'S Pept.            | KOCHS Pept.  |
| Organische Stoffe . . . . .       | 54.5                  | 50.55           | 85.02                        | 89.06        |
| Wasser . . . . .                  | 35.9                  | 43.24           | —                            | —            |
| Salze . . . . .                   | 9.6                   | 6.21            | 14.08                        | 10.94        |
| Die organischen Stoffe enthalten: |                       |                 |                              |              |
| Stickstoff in Form unlöslicher    |                       |                 |                              |              |
| Eiweissflocken . . . . .          | 0.228                 | 0.351           | 0.355                        | 0.618        |
| Stickstoff in Form von löslichem  |                       |                 |                              |              |
| Eiweiss und Hemialbumin           |                       |                 |                              |              |
| (Propepton) . . . . .             | 0.983                 | 0.565           | 1.534                        | 0.995        |
| Stickstoff in Form von Pepton     | 3.607                 | 2.480           | 5.627                        | 4.369        |
| " " " " Fleisch-                  |                       |                 |                              |              |
| basen . . . . .                   | 4.338                 | 4.541           | 6.767                        | 8.000        |
| Stickstoff Gesamtmenge . . . .    | 9.156 Proc.           | 7.937 Proc.     | 14.283 Proc.                 | 13.982 Proc. |
| Eiweiss in unlöslichen Flocken    | 1.42                  | 2.19            | 2.21                         | 3.85         |
| " löslich u. Hemialbumin          | 6.14                  | 3.53            | 9.57                         | 6.21         |
| Pepton . . . . .                  | 22.54                 | 15.50           | 35.16                        | 27.31        |
|                                   | 30.10 Proc.           | 21.22 Proc.     | 46.94 Proc.                  | 37.37 Proc.  |

A. SRUTZER (Berl. Klin. Wochenschr. **22**, 235) hat eine Anzahl englisch - amerikanischer Fleischpräparate analysirt und folgende Ergebnisse erhalten:

|                                     | Wasser | Organische Substanz | Die organische Substanz enthält                    |                      |                               |                     |                                                   |                                                            | Salze | Die Salze enthalten |       |       |
|-------------------------------------|--------|---------------------|----------------------------------------------------|----------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------|---------------------|-------|-------|
|                                     |        |                     | Stickstoff in Form von leicht verdaulichem Eiweiss | entsprechend Eiweiss | Stickstoff in Form von Pepton | entsprechend Pepton | Stickstoff in Form von nicht verdaulichem Eiweiss | Stickstoff in Form von Fleischbasen (Kreatin, Karmin etc.) |       | Phosphorsäure       | Kali  | Chlor |
|                                     |        |                     |                                                    |                      |                               |                     |                                                   |                                                            |       |                     |       |       |
| KEMMERICH'S Fleischextract . .      | 20.95  | 60.81               | 1.258                                              | 7.86                 | 2.308                         | 14.42               | —                                                 | 6.167                                                      | 18.24 | 6.56                | 8.30  | 0.85  |
| LIEBIG'S Fleischextract . . . . .   | 19.33  | 57.52               | 0.848                                              | 5.30                 | 0.284                         | 1.77                | —                                                 | 7.782                                                      | 23.25 | 7.83                | 10.18 | 0.84  |
| MURDOCK'S liquid food . . . . .     | 83.61  | 15.83               | 2.066                                              | 12.91                | 0.037                         | 0.23                | —                                                 | 0.187                                                      | 0.56  | 0.10                | 0.17  | 0.05  |
| VALENTINE'S meat juice . . . . .    | 59.07  | 29.41               | 0.292                                              | 1.82                 | 0.760                         | 4.75                | —                                                 | 1.448                                                      | 11.52 | 3.76                | 5.11  | 0.05  |
| JOHNSTONE'S fluid beef . . . . .    | 49.49  | 45.32               | 2.824                                              | 17.65                | 2.837                         | 17.73               | 0.148                                             | 1.394                                                      | 5.19  | 1.91                | 1.72  | 0.84  |
| BENGER'S peptonised beef jelly . .  | 89.68  | 9.43                | 0.386                                              | 2.41                 | 0.741                         | 4.63                | —                                                 | 0.442                                                      | 0.89  | 0.30                | 0.53  | 0.16  |
| SAVORY & MOORE'S fluid beef . . . . | 27.01  | 60.89               | 0.869                                              | 5.43                 | 0.43                          | 2.66                | —                                                 | 7.472                                                      | 12.10 | 1.49                | 4.20  | 2.67  |
| BRAND & Co. essence of beef . .     | 89.19  | 9.50                | 0.360                                              | 2.25                 | 0.967                         | 6.05                | —                                                 | 0.154                                                      | 1.31  | 0.19                | 0.20  | 0.06  |
| CARNICK'S beef peptonoids . . . . . | 6.75   | 87.57               | 9.060                                              | 56.62                | 1.108                         | 6.93                | 0.220                                             | 0.100                                                      | 5.50  | 1.27                | 1.33  | 1.41  |

Das *fluid meat* von SAVORY & MOORES ist vermuthlich mit Chlorwasserstoffsäure hergestellt, um das Fleisch zu peptonisiren, und nachher mit Natriumcarbonat neutralisirt. Bei dieser Peptonisirung scheint durch eine weitergehende Einwirkung das Pepton in Substanzen zerlegt worden zu sein, welche nicht den völlig gleichen Nährwert wie Pepton besitzen. CARNICK'S *beef*

*peptonoids* stellt ein trocknes Pulver vor, gewonnen aus Rindfleisch, Weizenkleber und eingedunsteter Milch; die Menge des Stärkemehls darin beträgt 2·25 Proc. und die der Cellulose 0·25 Proc. Das nahrhafteste Untersuchungsobject ist dieses *beef peptonoids*; es sind in 100 Gew.-Thn. desselben ebensoviele Eiweiss und Pepton vorhanden, wie in:

|                                    |                                       |
|------------------------------------|---------------------------------------|
| 178 Thn. JOHNSTONE'S fluid beef,   | 764 Thn. SAVORY & MOORE'S fluid meat, |
| 285 „ KEMMERICH'S Fleisch-extract, | 898 „ LIEBIG'S Fleischextract,        |
| 483 „ MURDOCK'S liquid food,       | 902 „ BENDER'S peptonised beef jelly, |
| 765 „ BRAND & Co. essence etc.,    | 966 „ VALENTINE'S meat juice.         |

Die Conservirung des Fleisches durch Aussetzen einer Atmosphäre von schwefliger Säure empfiehlt MAC DOUGALL (Engl. P. 8830).

PALMER in Oakland, Californien (D. P. 29706) hat ein Verfahren und einen Apparat zum Abkühlen der Luft in Fleischtransportwagen auf Eisenbahnen angegeben. Die Luft wird mittelst eines Windrades aus dem Innern des Wagens herausgesaugt und um Rohre eines Refrigerators herumgeführt, um dann gekühlt wieder in den Transportraum einzutreten. Der Refrigerator wird durch verdunstenden Aether gekühlt, welcher mit Hilfe einer Compressionspumpe, die durch expandirte Luft gekühlt wird und mittelst eines Condensators wieder verdichtet wird. Der Antrieb der Luft-Expansions- und Aether-Compressionspumpe erfolgt von einer Achse des Wagens aus.

F. ROBERT (Chem. Centralbl. 16, 255) empfiehlt zur Conservirung rohen Fleisches das Verfahren von CLOSSET.\*) — L. BECKER (Militärärztl. Ztschr. 14, 53) bespricht die Conservirung der Fleischspeisen und Gemüse in sanitätspolizeilicher Beziehung. — P. G. DANNEY (Rep. Pharm. 13, 52; Arch. Pharm. (3) 23, 509) stellt ein Fleischpulver her, indem er das Fleisch mit der zehnfachen Menge 1 proc. Chlornatriumlösung kocht, dann in dicke Stücke schneidet, diese trocknet, pulvert und siebt.

#### IV. Fette und Oele für Speisezwecke.

RUSSEL W. MOORE (Amer. Chem. 6, 416) hat das HÜBL'sche Verfahren (s. S. 308) geprüft und die Angaben HÜBL's bestätigt gefunden. Die Methode ist zur Prüfung der Butter auf fremde Fette nicht anwendbar. — CH. DUBOIS und L. PADÉ (Bull. Par. 43, 207) haben den Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt verschiedener Fette bestimmt und die Fettsäuren mikroskopisch geprüft. Die untersuchten Fette sind Schweineschmalz, Rinds- und Hammeltalg, Butter und Margarin. — ARCHBUTT (Analyst 9, 170) wendet zur Bestimmung von freien Fettsäuren in Oelen statt des gewöhnlichen Alkohols und Aethers behufs Auflösung des Fettes den doppelt destillirten Methylalkohol an, welcher mit Natronlauge vorher neutralisirt wird, bis einige Tropfen Phenolphthalein demselben eine schwache rosa Farbe erteilen. Die Lösung wird mit Normalnatron titirt, wobei 1 ccm entspricht

\*) Techn.-chem. Jahrb. 5, S. 421.

0·040 g SO<sup>3</sup>, 0·281 g Oelsäure, 0·83 g Stearinsäure, 0·255 g Palmitinsäure. — Freie Mineralsäuren in Oelen kann man durch Ausschütteln der letzteren mit Wasser und Methylorange erkennen; bekanntlich wird dieser Indicator durch fette Säuren nicht angegriffen. Verf. hat nach dieser Methode Olivenöle, Rüböle und Palmöle analysirt.

Die in verschiedenen Orten an der Riviera und Marseille erprobten Methoden zur Erkennung der Verfälschungen des Olivenöls (mit Leinöl, Baumwollsamensöl, Sesamöl, Colzaöl) werden von der Chem. Ztg. **9**, 123, zusammengestellt. — Ein Verfahren zur Wertbestimmung fetter Oele gründet L. LEGLER (12. u. 13. Jahresb. d. Centralst. f. öff. Gesundh.-Pfl. in Dresden, 75) auf die Festigkeit der Elaidinmasse von reinem Olivenöl.

Um Margarin oder Schweinefett dauernd mit Wasser zu emulgiren, werden diese Stoffe nach HEISSBAUER in Pöbelwitz bei Breslau (D. P. 30442) in geschmolzenem Zustande unter Zusatz von feinem Speiseöl mit einer Mischung von warmem Wasser mit Eigelb bei einer Temperatur von 55° C. in einem mit Rührwerk versehenen Apparat innig vermischt.

## V. Stärkehaltige Nahrungsmittel.

**Getreide und Mehle.** ARMÉ GIRARD (C. r. **99**, 16,380) hat über die chemische Zusammensetzung und den Nahrungswert verschiedener Teile des Getreidekornes eingehende Untersuchungen angestellt. Derselbe berichtet ferner über die Qualität verschiedener Mehlsorten und stellt auf Grund seiner Untersuchungen die Gesichtspunkte zusammen, welche bei einer rationellen Mehلبereitung maassgebend sein müssen. (Ann. Chim. Phys. (6), **3**, 289.)

Ueber die physikalische und chemische Analyse des Mehles schreibt A. R. LEEDS (Ch. N. **49**, 269). — H. WEIGMANN (D. Wochenbl. f. Gesundh.-Pflege u. Rettungswes. **1**, 204) hält das an UHLHORN patentirte Mahlverfahren für ein sehr gutes. Es gelingt dadurch die Schale des Roggens so abzutrennen, dass nicht wie bisher, durch Mitabtrennung der Kleberschicht ein Verlust an Nährstoffen entsteht, sondern dass nur der äussere Teil der Schalen, die oberen Membranen, abgetrennt werden und die Kleberschicht zum grössten Teile dem Kerne und der Mitverwendung zum Brodbacken erhalten bleibt. Die Veränderungen, welche durch dieses Mahlverfahren in der Zusammensetzung des Kornes hervorgerufen werden, und den Unterschied in der Zusammensetzung des aus ausgeschältem und unausgeschältem Roggen gebackenen Brodes zeigt folgende Analysentabelle, auf natürliche Substanz berechnet:

|                          | Wasser.     | Protein-<br>stoffe. | Fett.<br>Aether-<br>extract. | N-freie<br>Extractiv-<br>stoffe. | Rohfaser.  | Reinsche.  |
|--------------------------|-------------|---------------------|------------------------------|----------------------------------|------------|------------|
| Roggen, ungeschält . . . | 13·37 Proc. | 12·31 Proc.         | 1·85 Proc.                   | 68·51 Proc.                      | 2·31 Proc. | 1·64 Proc. |
| do. geschält . . . .     | 13·24 „     | 12·37 „             | 1·79 „                       | 69·12 „                          | 1·95 „     | 1·53 „     |
| do. Samenschal. (Abf.)   | 11·12 „     | 8·94 „              | 2·19 „                       | 59·39 „                          | 13·95 „    | 4·41 „     |
| Brod a. ungesch. Roggen  | 40·55 „     | 7·54 „              | 0·89 „                       | 47·84 „                          | 1·90 „     | 1·28 „     |
| do. geschältem do.       | 39·40 „     | 8·56 „              | 0·76 „                       | 48·37 „                          | 1·61 „     | 1·30 „     |

BALLAND (C. r. **99**, 71; J. Pharm. Chim. (3), **10**, 266 u. 342, **11**, 74, 218) hat seine Untersuchungen über Mehl fortgesetzt.\*) In den neuen Abhandlungen wurde die Zusammensetzung der Aschen verschiedener Mahlproducte und deren Wassergehalt ermittelt. Der Säuregehalt des normalen Mehles scheint zwischen 0·015 u. 0·04 Proc. (auf  $\text{SO}^3$  umgerechnet) zu schwanken. Zucker findet sich in grösserem Verhältnisse in der Kleie, wie im Mehle. Im frischgemahlenem Mehle erreicht er je nach dem Grade des Beuteln 0·8—2·2 Proc. Zum Schluss geht Verf. auf den Gehalt verschiedener Mehlsorten an Holzfaser, fetter Materie und Leims substanz näher ein. In den ersten Mehlsorten des Handels fanden sich 0·11—0·35 Proc. Holzfaser, 0·75—1·10 Proc. Fettstoffe und 22—25 Proc. Leims substanz. Die Mehlsorten der französischen Militärverwaltung enthalten 0·5—0·9 Proc. Holzfaser, 1—1·4 Proc. fette Materie und 30—42 Proc. Leims substanz.

Eine ausführliche Zusammenstellung der wichtigsten und auffälligsten mikroskopischen Kennzeichen der Mahlproducte hat J. MOELLER (Pharm. Centrall. **26**, No. 44—48) veröffentlicht. Berücksichtigt sind: Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Buchweizen. — In ähnlicher Weise beschreibt A. TSCHIRSCH (Arch. Pharm. (3) **22**, 921, (3) **23**, 521) die mikroskopische Stärkemehlanalyse. — Apparate für Stärkemehlbestimmungen, wie Druckflaschen, Luftbäder zum Erhitzen derselben hat R. REMPEL (Ber. **18**, 621) angegeben. —

Ueber Mehlprüfungen in Bez. auf Backfähigkeit s. Landw. Vers.-St. **31**, 184. — Nach HALENKE u. MÖSLINGER (Chem. Centralbl. **15**, 905) veranlasst nicht das Verhalten des Klebers, sondern der übrigen Componenten des Mehles, speciell der Stärke, während des Backprocesses die abnormen Erscheinungen beim Backen und die Unbrauchbarkeit so vieler Mehlsorten zum Backen. Schlecht backende Weizenmehle z. B. zeigen vollkommen normale Beschaffenheit des Klebers in Qualität und Quantität. Am sichersten erkennt man die Backfähigkeit an der Beschaffenheit des nach bestimmten Verhältnissen hergestellten Teiges, mitunter auch an der Art und Weise der Kleisterbildung. — Zieht man Mehl mit Wasser bei 60 bis 70° aus, so liefert normales Mehl trübe Flüssigkeiten, schlechtbackendes klare Flüssigkeiten. In den Filtraten fanden sich bei gutem Roggenmehl 10—20 Proc., gutem Weizenmehl 10—15 Proc., bei schlechtem Roggenmehl 40—50 Proc., schlechtem Weizenmehl 30—50 Proc. Zucker auf Maltose berechnet vor. — Nach R. KAYSER (Chem. Centralbl. **16**, 152) scheint es, als ob die Backfähigkeit des Mehles noch von anderen Factoren, als den von HALENKE u. MÖSLINGER angeführten abhängt. Zwei Proben Roggenmehl, welche sich als gut backfähig erwiesen, ergaben in den wässrigen Auszügen 37·8 und 37·9 g Maltose für 100 g Mehl, während einige zur Untersuchung dem Verf. eingereichte Proben 29·8—41·3 g Maltose lieferten.

WITTMACK (Arch. Pharm. (3) **22**, 742) beschreibt ein Verfahren zur

\*) Techn.-chem. Jahrb. **6**, S. 381.

Erkennung von Weizenmehl im Roggenmehl; KJÄRSKU (Ztschr. anal. Chem. **23**, 564) giebt Unterscheidungsmerkmale von Weizen- und Roggenmehl an.

B. v. TORMAY (Arch. f. Hyg. **2**, 378) erklärt sich für das Verbot, den Ausreuter in Mühlen zu vermählen.

J. UFFELMANN (Arch. f. Hyg. **2**, 196) beschreibt die spektroskopische Untersuchung von Getreidemehl und Brot auf Mutterkorn, Kornrade und Alaun. — WLADIMIR TICHOMIROW (Pharm. Ztschr. f. Russl. **24**, 241) behandelt die Frage über die spectroskopischen Eigenschaften des Mutterkorns. — F. BENEKE (Landw. Vers.-Stat. **31**, 407) hält das Charakteristische der Stärkekörper der Kornradesamen nicht für ausreichend, um darauf den Nachweis der letzteren im Mehle zu basiren. Die Samen von *Spergula arvensis* L., welche ebenso leicht wie *Agrostemma Githago* in das Getreide gelangen können, besitzen ganz ähnliche Stärkekörper. Es giebt ausserdem noch eine ganze Anzahl von Pflanzensamen, welche mit dem Mehl der Kornrade in der Form der Stärkekörper verwechselt werden können. Ein besseres Kennzeichen bietet für die Samen der Kornrade jedenfalls die eigentümliche Form der Samenhaut.

S. H. SCHUSCHNY (Arch. f. Hyg. **3**, 364) berichtet über seine Untersuchung der Budapester Mehle.

**Brod.** Ueber die Untersuchung des Brodes auf seinen Wassergehalt s. Württemb. Gewerbebl., sowie Pharm. Handelsbl. 1885, No. 3.

S. STEINER (Arch. Hyg. **3**, 432) fand im Brode des Kleinhandels (Budapest) im Mittel 42 Proc. Feuchtigkeit und in 14 von 33 Proben einen starken Alaunzusatz, welcher nach DUPRÉ bestimmt wurde. Die Menge Alaun erreichte im Maximum 4·9 g pro kg Brod.

**Kartoffel.** Die gedämpften Kartoffeln sind nahrhafter als die in Wasser gekochten, da beim Kochen die Kartoffeln nicht nur Wasser aufnehmen, sondern auch einen beträchtlichen Verlust an Nährsalzen erleiden. WAGNER'S Untersuchungen (Sächs. Landw. Ztschr. **23**, 369; Ch. Ztg. **9**, 1072) ergaben für ungeschälte Kartoffeln folgende Verluste:

|                         |                           |                                    |
|-------------------------|---------------------------|------------------------------------|
| Rohasche . . . . .      | 1·17 Proc. (beim Dämpfen) | 3·64 Proc. (beim Kochen in Wasser) |
| Kali . . . . .          | 0·69 „ „ „                | 3·32 „ „ „                         |
| Phosphorsäure . . . . . | 0·03 „ „ „                | 1·12 „ „ „                         |

Die geschälten Kartoffeln verloren:

|                         |                           |                                     |
|-------------------------|---------------------------|-------------------------------------|
| Rohasche . . . . .      | 7·28 Proc. (beim Dämpfen) | 28·86 Proc. (beim Kochen in Wasser) |
| Kali . . . . .          | 6·93 „ „ „                | 38·33 „ „ „                         |
| Phosphorsäure . . . . . | 4·57 „ „ „                | 22·87 „ „ „                         |

**Reis.** Ueber eine Art Reisstärke, welche in ihrem Verhalten gegen Jod eine künstlich zunächst nicht hervorzubringende Abweichung von der gewöhnlichen zeigt, berichten U. KREUSLER und F. W. DAFERT (Landw. Jahrb.; Ztschr. anal. Ch. **24**, 141). Die Stärkekörnchen des sogenannten Klebreis (*Oryza glutinosa Loureiro*) zeigen nämlich, auch wenn sie direct der Rispe entnommen sind, nach KÖRNICKE statt der gewöhnlichen Blau- oder Violett-färbung intensive Rotfärbung. KREUSLER und DAFERT haben dieses Verhalten untersucht und kommt dasselbe nach ihnen in der That den Stärke-

körnchen selbst zu. Der Kleister derselben färbt sich mit wenig Jod violett-blau, mit mehr braunviolett und mit noch mehr braunrot.

**Präparierte Mehle.** Diejenigen Sorten des Leguminosenmehles Maggi, welche hauptsächlich als Suppenmehl empfohlen werden, haben folgende Zusammensetzung:

|                     |      | Eiweiss-<br>stoffe | Kohle-<br>hydrate | Fett       | Salze      | P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> | Wasser      |
|---------------------|------|--------------------|-------------------|------------|------------|-------------------------------|-------------|
| Magerleguminose     | A.   | 23·21 Proc.        | 59·27 Proc.       | 1·70 Proc. | 2·89 Proc. | 1·40 Proc.                    | 12·87 Proc. |
|                     | B.   | 20·20 „            | 66·20 „           | 1·88 „     | 2·54 „     | 1·39 „                        | 11·06 „     |
|                     | C.   | 19·42 „            | 63·69 „           | 1·51 „     | 2·60 „     | 1·32 „                        | 12·76 „     |
| Fettleguminose      | AA.  | 30·50 „            | 49·50 „           | 6·44 „     | 3·80 „     | 1·40 „                        | 19·87 „     |
|                     | BB.  | 27·19 „            | 50·92 „           | 6·20 „     | 3·45 „     | 1·45 „                        | 12·24 „     |
|                     | CC.  | 19·25 „            | 63·17 „           | 4·21 „     | 2·92 „     | 1·39 „                        | 10·92 „     |
| Extrafettleguminose | AAA. | 25·90 „            | 46·70 „           | 13·00 „    | 2·97 „     | 1·47 „                        | 11·50 „     |
|                     | BBB. | 27·41 „            | 43·85 „           | 14·23 „    | 3·41 „     | 1·55 „                        | 11·10 „     |
|                     | CCC. | 20·21 „            | 53·33 „           | 12·63 „    | 2·43 „     | 1·42 „                        | 11·40 „     |

(Bl. f. Gesundh.-Pfl. **13**, 169; Ch. Centralbl. **15**, 908). — Das Leguminosen-Malzmehl von C. GEBHARD in Meissen enthält nach E. GEISSLER (Pharm. Centralh. **26**, 393) 19·32 Proc. Proteinsubstanzen, 31·60 Proc. Kohlehydrate, 31·76 Proc. unlösliche Kohlehydrate, 1·80 Proc. Cellulose, 1·50 Proc. Fett, 12·00 Proc. Feuchtigkeit, 2·02 Proc. Mineralbestandteile, darunter 0·76 Proc. Phosphorsäure. Das Verhältnis der stickstoffhaltigen zu den stickstofffreien Stoffen ist hiernach 1:3·4. In dem Mehle ist durch den Malzprocess die Hälfte der Kohlehydrate in die lösliche Form übergeführt. Durch das Malzen verschwindet auch der eigentümlich rohe Geschmack der Hülsenfruchtmehle und es tritt der angenehme Geschmack des Malzes auf.

## VI. Malzextract.

Ueber die Analyse von Malzextracten hat C. ЈУСОК\*) neue Angaben veröffentlicht. Dieselben beziehen sich auf die Prüfung des Malzes, Bestimmung der Diastase im Malzextract, Prüfung mit Jod, die Aschenbestimmung, Bestimmung der festen Bestandteile und des Wassers, der stickstoffhaltigen Substanzen, des Gummi und der Maltose. (D. Amer. Apoth. Ztg. **5**, 685; Amer. Journ. of Pharm. **15**, 13.) Extracte von verschiedener diastatischer Wirkung, welche zur Verzuckerung des gleichen Gewichtes Stärke bei 36·6° C. 2 Minuten brauchen, verzuckern nach dem Verf. 5 Tle. Stärke bei 65·5° C. in 7 Minuten. Es ist hervorzuheben, dass ein an Diastase reiches Malzextract niemals eine Spur von Dextrin enthielt, dagegen einen Körper, welchen Verf. mit Gummi bezeichnet. Derselbe ist linksdrehend, wird durch Salzsäure oder Schwefelsäure in rechtsdrehenden Zucker übergeführt und ein Teil wird in verdünnter Lösung durch Diastase in Dextro-Zucker verwandelt, was auf die Gegenwart von zwei Gummiarten schliessen lässt. Das Durchschnittsresultat von 248 Analysen, berechnet auf 100 Tle. trocknen Extractes, ergab: Maltose 69·27, Gummi 23·80, lösliche Eiweisskörper 3·83, unlösliche Eiweisskörper 1·41, Milchsäure 0·085, Asche 0·614 Proc.

\*) Techn.-chem. Jahrb. **6**, S. 383.

ALBERT PRESCOT (Amer. Journ. of Pharm. **15**, 3) hat die Einwirkung verschiedener Malzextracte auf Stärke bestimmt und gefunden, dass TROMMERSCHES Extract etwa 16—17 Tle., ein amerikanisches Extract „Maltine“ etwa 10—11 Tle. Stärke in Maltose überführt. Die Zeit der Digestion betrug 20 Minuten bei 60—64° C. — Die von DUMONT (Pharm. Centralh. **25**, 903) angegebene Bestimmungsmethode von Diastase im Malzextract ist eine Modification der von DUNSTAN und DUMOCK veröffentlichten und beruht, wie alle übrigen Verfahren, auf dem Princip der Umwandlung der Stärke in Zucker, wozu die diastasereicheren Extracte weniger Zeit gebrauchen als die diastaseärmeren.

## VII. Honig.

H. HAGER (Pharm. Centralh. **26**, 303) macht darauf aufmerksam, dass in Nordamerika ein Syrup aus Maismehl fabricirt werde, welchen man an Stelle des Honigs viel gebrauche. W. BISHOP (J. Pharm. Chem. **5**, 459; Chem. Ztg. **9**, 105) behandelt in einem Artikel die Honiganalysen. — Nach M. BARTH (Pharm. Centralh. **26**, 87) kommen in jedem echten Honig kleine Mengen Rohrzucker vor, ferner enthält jeder Honig, auch solcher mit ursprünglich starker Linksdrehung, geringe Quantitäten dextrinartiger Körper. Bei der Analyse notorisch echter Honigproben (1—7) wurden folgende Zahlen erhalten:

| Aeusseres:                                              | Wasser | Trocken-<br>substanz | Asche | Polarisation<br>10 proc. Lösung<br>(200 mm) |                        | Zucker                 |                        | Organischer<br>Nichtzucker |
|---------------------------------------------------------|--------|----------------------|-------|---------------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------|
|                                                         |        |                      |       | ur-<br>sprüng-<br>lich                      | nach<br>Inver-<br>sion | ur-<br>sprüng-<br>lich | nach<br>Inver-<br>sion |                            |
| 1. Dunkelweingelb, ohne Krystalle; klar . . . . .       | 13.60  | 86.4                 | 0.28  | -4.6°V                                      | —                      | 69.16                  | 69.5                   | 16.52                      |
| 2. Hellgelb, ohne Krystalle; klar . . . . .             | 16.53  | 83.47                | —     | + 1.5°                                      | -4.4°                  | 60                     | 75                     | —                          |
| 3. Blassgelblich ohne Krystalle; klar . . . . .         | 22.54  | 77.46                | —     | - 2.8°                                      | —                      | 59                     | —                      | —                          |
| 4. Dunkelweingelb körnige Krystalle absetzend . . . . . | 15.6   | 84.4                 | 0.24  | - 5°                                        | -7.5°                  | 72                     | 77                     | 7.16                       |
| 5. Fast weiss, ohne Krystalle; klar . . . . .           | 12.5   | 87.5                 | 0.16  | - 8°                                        | —                      | 65                     | 71.4                   | 15.94                      |
| 6. Dunkelbraun, trüb . . . . .                          | 12.8   | 87.2                 | 0.76  | + 2.5°                                      | —                      | 70                     | —                      | —                          |
| 7. Dunkelbraun, trüb, Krystalle absetzend . . . . .     | 11.06  | 88.94                | 0.9   | +11°                                        | + 4°                   | 60                     | 74.6                   | 13.44                      |
| 8. Hell weingelb; klar . . . . .                        | 13.2   | 86.8                 | 0.24  | +45°                                        | +30°                   | 35                     | 61                     | 22.56                      |

Nr. 6 und 7 können als Typen solchen Honigs betrachtet werden, der zum grossen Teil aus eingetragenen, sog. Honigthau besteht, Nr. 8 ist ein sog. Schweizerhonig mit viel Stärkesyrup. — Die Vergärungsproducte 20 proc. Honiglösungen waren folgende:

| Nr. | Alkohol-<br>Gewicht<br>Proc. | Trocken-<br>substanz<br>Proc. | Asche<br>Proc. | Freie<br>Säure<br>Proc. | Flüchtige<br>Säure<br>Proc. | Fixe<br>Säure<br>Proc. | Polari-<br>sation | Zucker<br>Proc. |
|-----|------------------------------|-------------------------------|----------------|-------------------------|-----------------------------|------------------------|-------------------|-----------------|
| 4.  | 5.6                          | 2.340                         | 0.034          | 0.20                    | —                           | —                      | + 8° V.           | 0.60            |
| 5.  | 7.33                         | 2.184                         | —              | 0.31                    | —                           | —                      | + 3.2°            | 0.70            |
| 6.  | 6.7                          | 3.764                         | 0.176          | 0.62                    | 0.25                        | 0.31                   | + 8°              | 0.81            |
| 7.  | 4.3                          | 8.744                         | 0.148          | 0.36                    | 0.10                        | 0.23                   | + 3.5°            | 5.56            |
| 8.  | 4.0                          | 8.088                         | 0.068          | 0.34                    | 0.10                        | 0.21                   | +63°              | 2.10            |

Die Dextrine der normalen Honige unterscheiden sich von denen der meisten Stärkesyrup dadurch, dass die Vergärungsproducte der ersteren mit Alkohol keine oder nur geringe lockere und flockige Fällungen geben, während die Alkoholfällungen der letzteren stark, amorph und klebrig sind und sich schwer absetzen. Die Intensität der Rechtsdrehung des Vergärungsproductes lässt nur da einen Anhalt zu, wo es sich um grosse Mengen Stärkesyrup handelt. Man kann einen Honig erst dann als mit Stärkesyrup versetzt bezeichnen, wenn nach der Vergärung einer 20 proc. Lösung in 200 mm Rohre eine Rechtsdrehung über  $12^\circ$  (VENTZKE) beobachtet wird.

W. LENZ (Rep. analyt. Ch. **4**, 369) macht Vorschläge betreffend Conventionalmethoden zur Untersuchung des Honigs. — G. AMTHOR (Rep. analyt. Ch. **4**, 361) untersuchte eine Anzahl echter Waldhonige, welche eine Rechtsdrehung (von  $+1.054'$  bis  $+0.042'$ ) zeigten. Mit Stärkesyrup versetzte Honige werden eine stärkere Chlor- und Schwefelsäurereaction, als unversetzte zeigen. Derselbe Verf. (ebenda **5**, 163) bespricht die rechtsdrehenden dextrinhaltigen Tannenhonige. Die Ermittlungen der Zusammensetzung des Honigtaues von Tannen und anderen Coniferen sind wünschenswert, ebenso darüber, ob die Bienen auch in Jahren, wo wenig Honigtau auftritt, dextrin- oder gummiartige Stoffe eintragen, aber dann das Gummi oder Dextrin, da es in geringerer Menge vorhanden ist, auf irgend eine Weise in Zucker umzuwandeln vermögen. — Nach KLINGER (ebenda **5**, 166) giebt die Untersuchung des durch Alkohol hervorgebrachten Niederschlages einen raschen und sicheren Aufschluss über nicht zu schwache Verfälschungen des Honigs mit Stärkesyrup. Selbst bei einem Zusatz von nur 6,6 Proc. Stärkesyrup wird ein Niederschlag erhalten, dessen wässrige Lösung rechtsdrehend ist, während sämtliche echten Honigsorten Alkoholfällungen gaben, deren Lösungen optisch inactiv waren. — H. HAGER (Pharm. Centralh. **26**, 327) giebt einige Reactionen zur Erkennung eines mit Stärke-, sowie mit Rohrzucker verfälschten Honigs an. — HAENLE (Arch. Pharm. (3) **23**, 34) giebt an, dass die Waldhonige (Tannenhonige) die Polarisationsene nach rechts drehen und Dextrin enthalten. Um einen solchen Honig als verfälscht anzusehen, müsste eine Lösung derselben im Verhältnis von 1:2 in 200 mm langen Rohre mehr als  $40^\circ$  drehen. — Eingehende Studien über die Zusammensetzung der Stärkesyrup, des Honigs und über die Verfälschung desselben hat ERNST SIEBEN (Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzucker-Ind. 1884, 837) angestellt und veröffentlicht. Verf. giebt eine Titrimethode an, mittelst welcher man einen sehr geringen Zusatz von Stärkesyrup zum Honig noch ermitteln kann. — K. MÜLLENHOFF (Rep. analyt. Chem. **4**, 331) hebt die Bedeutung der Ameisensäure für die Conservirung des Honigs hervor und hat ein Verfahren zur Conservirung des ungedeckten Honigs mittelst eines Zusatzes von Ameisensäure patentirt erhalten (D. P. 30243).

### VIII. Spirituosen.

Die preussische wissenschaftliche Deputation hat in einem Gutachten den Begriff „Branntwein“ fixirt. (Rep. analyt. Chem. **4**, 362). H. HAGER (Pharm. Centralh. **26**, 304) empfiehlt zur Unterscheidung des aus Kartoffeln bereiteten rohen Spiritus, Kornspiritus etc. als Reagens eine Lösung von 1 Teil krystallisiertem Mercuronitrat in 9 Tl. destillirtem Wasser, welche durch Zusatz einer Spur Salpetersäure und Absetzenlassen über metallischem Quecksilber geklärt worden ist. — Wenn man zu 3 cbcm absolutem oder 90 proc. reinem Weingeist 3 Tropfen obiger Lösung hinzusetzt und agitirt, so entsteht zunächst eine milchige Mischung mit gelblichweissem Farbton; nach einigen Stunden hat sich aber ein ziemlich erheblicher blassgelber Bodensatz gebildet. Ein von Essigäther oder ähnlichen Aethern freier Kornspiritus zeigt ein ähnliches Verhalten. Die über dem Bodensatz stehende Flüssigkeit ist klar und hell. Werden dagegen etwa 3 cbcm Brennspritus, d. h. starker aus Kartoffeln bereiteter und daher amyalkoholhaltiger Weingeist, in der nämlichen Weise mit der Mercurlösung behandelt, so resultirt eine bläulichweisse, bedeutend schwächer milchigtrübe Mischung, welche nach 9—12 stündigem Stehen einen sehr geringen, etwa  $\frac{1}{3}$  so starken Bodensatz wie in dem reinen Weingeiste bildet; dieser Bodensatz ist rein weiss. Die darüber stehende Flüssigkeit ist nicht völlig klar und wasserhell, sondern behält eine bläulichweisse Opalescenz viele Stunden hindurch bei. Aehnlich verhält sich ein Spiritus, welcher Spuren Essigäther enthält; letzterer soll häufig hinzugefügt werden, um den Fuselgeruch künstlich zu verdecken.

Ueber Untersuchung des Branntweins auf Fuselöl s. S. 301.

Zum Nachweis von Caramel in alkoholischen Getränken kann man nach C. AMTHOR (Ztschr. analyt. Chem. **24**, 30) das Verhalten des Caramels zum Paraldehyd benutzen. Eine alkoholische Caramellösung giebt mit letzterem einen braunen Niederschlag mit charakteristischen Eigenschaften.

Die Schweizer. Wochenschr. f. Pharm. (**22**, 143) veröffentlicht einige neue Färbemittel für Weine und Liqueure und den Nachweis derselben. Zu erwähnen sind: das Teinte bordelaise, Rouge végétale, Safransurrogat, Smaragdgrün und Carminsurrogat; das erstere ist eingedickter Johannisbeersaft, die letzten vier sind Teerfarben. — HOLDERMANN (Ch. Ztg. **8**, 823) teilt seine Erfahrungen über die Verunreinigung von Kirschwasser durch Blei mit, welches von den zum Reinigen der Flaschen verwandten Schrotkörnern stammt.

### IX. Kaffee.

COUTY, GUIMARAES und NIOBEY (C. r. **99**, 85) haben die Einwirkung des Kaffees auf die Zusammensetzung des Blutes und die Verdauung der Nahrungsmittel studirt.

DRAGENDORFF (Pharm, Ztsch. f. Russl. **24**, 116) veröffentlicht die Analysen verschiedener Kaffeesorten aus Brasilien. Es enthielten in Procenten:

|                                  | Fenchigkeit | Asche | darin<br>Phosphorsäure | Gesamt-<br>Stickstoff | Eiweissub-<br>stanzen | Caffein | Fettes Oel | Gerbstoff | Zellstoff |
|----------------------------------|-------------|-------|------------------------|-----------------------|-----------------------|---------|------------|-----------|-----------|
|                                  | Proc.       |       |                        |                       |                       |         |            |           |           |
| Lavado, Moka Superior . . . . .  | 9.53        | 3.43  | 0.385                  | 4.34                  | 23.95                 | 1.22    | 14.20      | 6.51      | 8.68      |
| Moka brasileiro verde . . . . .  | 11.16       | 2.99  | 0.431                  | 4.20                  | 23.10                 | 1.20    | 16.48      | 6.21      | 11.16     |
| "    "    claro . . . . .        | 11.75       | 3.26  | 0.28                   | 4.08                  | 22.62                 | 1.07    | 13.20      | 5.94      | 12.07     |
| Lavado Botucatu . . . . .        | 10.59       | 3.38  | 0.428                  | 4.40                  | 24.54                 | 1.11    | 14.64      | 5.47      | 12.69     |
| Café Botucatu . . . . .          | 12.47       | 2.92  | 0.30                   | 4.24                  | 23.64                 | 1.05    | 12.84      | 6.25      | 12.29     |
| Lavado superior . . . . .        | 12.71       | 3.80  | 0.45                   | 3.63                  | 19.86                 | 1.12    | 12.29      | 7.14      | 11.13     |
| "    "    especial . . . . .     | 10.95       | 3.55  | 0.49                   | 4.34                  | 24.30                 | 1.00    | 14.26      | 6.53      | 13.03     |
| Especial . . . . .               | 11.92       | 3.69  | 0.43                   | 3.89                  | 21.48                 | 1.08    | 13.46      | 7.46      | 11.51     |
| Café velho especial . . . . .    | 9.89        | 3.35  | 0.402                  | 4.32                  | 24.24                 | 0.99    | 14.22      | 7.59      | 12.02     |
| Velho especial . . . . .         | 8.66        | 4.24  | 0.403                  | 4.09                  | 21.90                 | 1.19    | 11.26      | 7.60      | 11.11     |
| Ceylao brasileiro . . . . .      | 11.94       | 4.14  | 0.451                  | 4.23                  | 23.64                 | 1.01    | 13.16      | 6.43      | 11.42     |
| Café Maragogipe . . . . .        | 10.13       | 3.70  | 0.425                  | 3.76                  | 20.70                 | 1.08    | 13.45      | 6.35      | 9.99      |
| Café Murthe brasileiro . . . . . | 12.72       | 4.11  | 0.37                   | 3.97                  | 21.90                 | 1.11    | 12.37      | 6.33      | 12.88     |
| Café 1a Bôa . . . . .            | 10.65       | 3.11  | 0.473                  | 4.46                  | 24.78                 | 1.14    | 14.59      | 6.26      | 11.61     |
| 1a Bôa . . . . .                 | 12.04       | 3.42  | 0.32                   | 4.23                  | 23.64                 | 1.025   | 13.08      | 5.46      | 12.33     |

H. BECKURTS und E. KANDER (Pharm. Centralh. **26**, 345) berichten über Untersuchung der gerösteten Cichorienwurzel, hauptsächlich um zu erfahren, ob es möglich sei einen Ersatz der Cichorie durch Zucker-, Mohrrüben, Eicheln etc. zu constatiren. Verfasser neigen der Ansicht zu, dass diese Verfälschungen chemisch nicht zu ermitteln seien.

|                                                              | Käufliche Cichorie |             |             | Selbstgeröstete |             | Nach<br>KÖNIG |
|--------------------------------------------------------------|--------------------|-------------|-------------|-----------------|-------------|---------------|
|                                                              | No. 1.             | No. 2.      | No. 3.      | Cichorie        |             |               |
| In Wasser lösliche Substanzen:                               | 68.54 Proc.        | 68.37 Proc. | 45.84 Proc. | 58.85 Proc.     | 63.05 Proc. |               |
| „ „ unlösliche „                                             | 19.1               | 21.57       | 47.0        | 40.25           | 24.79       |               |
| Wasser . . . . .                                             | 12.38              | 10.06       | 7.16        | 0.95            | 12.16       |               |
| Asche . . . . .                                              | 4.01               | 4.55        | 6.25        | 4.62            | 6.12        |               |
| Fett . . . . .                                               | 2.2                | 3.09        | 1.2         | 0.72            | 2.05        |               |
| Stickstoffhaltige Substanzen . .                             | 5.65               | 4.57        | 4.7         | 7.05            | 6.09        |               |
| Traubenzucker . . . . .                                      | 6.84               | 7.49        | 9.5         | 4.31            | 15.87       |               |
| Traubenzucker nach Inversion<br>der wasserlöslichen Stoffe . | 15.15              | 12.81       | 11.1        | 9.59            | —           |               |
| Traubenzucker nach Inversion<br>der ursprüngl. Substanzen .  | 27.26              | 15.52       | 36.7        | 12.3            | —           |               |
| Holzfasern . . . . .                                         | 7.01               | 7.53        | 9.65        | 25.98           | 11.0        |               |

Die erhaltenen Aschen sind genau analysirt worden.

T. F. HANAUSEK (Pharm. Centralh. **26**, 153, 163, 244) macht sehr interessante Mittheilungen über die Lupinensamen und ihre Verwendung als Kaffeesurrogat. Besonders wird auf die Structur und mikroskopische Prüfung der Lupinensamen hingewiesen.

Nach L. HABERMANN in Berlin (D.P. 29944) werden die Lupinen behufs ihrer Entbitterung bei ca. 70° gedarrt und mit Wasser von 65—85° ausgelaut.

In einer Anzahl von Abhandlungen über den Wert verschiedener Genussmittel, wie Kaffee, Thee, Coca, Guarana bespricht SQUIBB (Pharm. J. and Transact. (3) 1884, 741; Arch. Pharm. (3) **23**, 153) die Herstellung der Fluidextracte von Kaffee und Thee, welch' letztere durch eine Mischung von 20 Thn. Alkohol, 5 Thn. Glycerin und 75 Thn. Wasser ausgezogen werden.



Cacao und Chocolate, indem er genaue Mitteilungen über die Einzelbestandteile der Aschen verschiedener Cacaosorten macht.

LOBECK in Löbau bei Dresden (D. P. 30894) bewirkt das Aufschliessen bezw. Löslichmachen von Cacao dadurch, dass Cacao bezw. Cacaofabrikate mit oder ohne Wasser in einem geschlossenen Gefäss 30 Minuten lang auf 150° C. erhitzt werden.

## XII. Gewürze. ,

**Pfeffer.** Als Beimengungen zu gemahlene Pfeffersorten wurden von A. HILGER (Corr. d. freien Verein. bayer. Vertreter d. angew. Chem. 1885, No. 3, 18) beobachtet: Santelholz, gemahlene Holz verschiedenster Abstammung, spanischer Pfeffer, Palmkernmehl, gemahlene Eicheln, Mehl (Leguminosen und Roggenmehl). Manche Pfeffersorten zeigten bis 15 Proc. Asche. Der sog. Pfefferbruch besteht vielfach aus Pfefferschalen und Palmkernmehl, als Hauptbestandteile, daneben etwas Pfefferpulver, spanischer Pfeffer etc. — W. LENZ (Zeitschr. analyt. Ch. 23, 501) bespricht die chemische Untersuchung des Pfefferpulvers. Verf. empfiehlt die Schwimprobe auf Jodwasser (Pharm. Centralh. 24, 566), wobei die Pfefferstücke blau, die Palmkernstücke gelb gefärbt werden. Die mikroskopische Prüfung von Schnitten der gelb gefärbten Partikel giebt dann näheren Aufschluss über die Beschaffenheit derselben. Zur weiteren Prüfung wird die Bestimmung der Menge des Zuckers, welche durch Behandlung des Pfeffers mit verdünnten Säuren gebildet wird, empfohlen. Schwarzer Pfeffer giebt nach dem vom Verf. mitgeteilten Verfahren ca. 52 Proc. der aschefreien Trockensubstanz an reducirendem Zucker, weisser Pfeffer fast 60 Proc., während Palmkerne 22·6 Proc. im Mittel ergeben. Völlig entfettete Palmkerne gaben 24·4 Proc. der fett- und aschefreien Trockensubstanz an reducirendem Zucker, Pfefferschalen verschiedener Provenienz im Mittel 16·3 Proc. der aschefreien Trockensubstanz an reducirendem Zucker. — H. SCHUSCHNY (Arch. Hyg. 2, 432) untersuchte den im Kleinhandel in Budapest vorkommenden Pfeffer. Die mikroskopische Prüfung ergab in einigen Proben die Anwesenheit von Spuren Cayennepfeffer, in anderen Fällen das Vorhandensein von Holzfasern des Ingwer und anderer Pflanzengewebe. Gesunde, frisch pulverisirte Pfefferkörner lieferten 10·19—13·5 Proc. Alkoholextract (auf lufttrockenen Pfeffer bezogen), während 28 Proben des Handels 3·84 bis 9·49 Proc. und nur zwei 10,25—12·01 Alkoholextract lieferten. Der Aschengehalt der Pfefferkörner betrug 3·72—3·75 Proc., derjenige der pulverisirten Proben des Handels 3·97—12·87 Proc.

**Nelken.** J. MÖLLER (Pharm. Centralh. 26, 3) beschreibt die mikroskopische Structur der Mutternelken (*Anthophylli*) und hält den Samen derselben für einen zweckmässigen Zusatz zur Chocladenmasse.

**Nelkenzimmt.** J. MÖLLER (Pharm. Centralh. 26, 251) macht auf das Vorkommen von falschem Nelkenzimmt (*Cassia caryophyllata*) aufmerksam. Als neuestes Surrogat hierfür wird von Hamburg aus eine Rinde in den

Handel gebracht, welche in ihren Geruch an Sassafras erinnert, ihr Geschmack ist scharf und unähnlich dem der Nelken oder des Zimmes. Noch mehr als in ihrem Aeusseren unterscheidet sich die falsche Rinde von der echten durch ihren anatomischen Bau. Sie scheint eine Laurineenrinde zu sein.

**Zimmt.** A. HILGER (l. c. s. Pfeffer) hat wiederholt bei den gemahlene Zimmsorten einen Mehlzusatz beobachtet. Bei den Gewürznelken spielt die entölte Waare, auch die Nelkenstiele (Blütenstiele) eine Rolle. Reine Ceylonzimmsorten ergaben 3·4—4·7 Proc. Asche, (Mittel von 5 Proben). — Ein beliebtes Verfälschungsmittel für Zimmpulver ist das Mehl des entölte Mohnsamens entweder allein oder in Mischung mit ordinärem Zucker. FILSINGER (Rep. analyt. Chem. 5, 149) beschreibt die Structur des Mohnsamens und den Nachweis des Zuckersatzes.

### XIII. Essig.

B. KOHNSTEIN (Dingl. 1885, 128) schüttelt zur Bestimmung freier Schwefelsäure im Essig diesen mit viel frisch geglühtem Magnesiumoxyd; es wird filtrirt, das Filtrat eingedampft und geglüht. Magnesiumacetat verwandelt sich dabei in Carbonat, während Magnesiumsulfat unverändert bleibt. Der Glührückstand wird mit kohlenstoffhaltigem Wasser eingedampft, das Magnesiumsulfat ausgewaschen und im Filtrate die Magnesia als Pyrophosphat bestimmt; daraus berechnet sich die im Essig vorhandene freie Schwefelsäure. — Der Essig wird nach BENNET F. DAVENPORT (Ztschr. analyt. Chem 24, 140) in der Stadt Boston dann für verfälscht erachtet, wenn derselbe weniger Säure enthält, als 5 Proc. wasserfreier Essigsäure entspricht. Cideressig muss bei 100° C. nicht weniger als 1·5 Proc. an normaler Trockensubstanz hinterlassen.

Nach S. STEINER (Arch. Hyg. 2, 438) ist der beste Weinessig des Handels nicht aus reinem, sondern aus mindestens zur Hälfte mit Wasser versetztem Wein hergestellt oder mit weinsäurefreiem (Sprit-)Essig versetzt. Echter Weinessig liefert viel Trockensubstanz und Asche. Von den untersuchten Proben enthielten einige 2·4—1·77 Proc. Extract und 0,318—0,157 Proc. Asche, andere dagegen bloß 0·03—0·07 Proc. Extract und Spuren von Asche. Letztere Sorten waren daher reiner Speiseessig, obgleich häufig als Weinessig verkauft.

### XIV. Conserven und Conservirung,

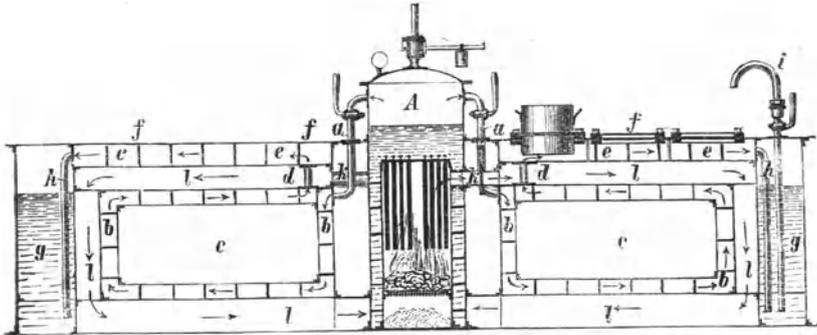
(incl. Zubereitung von Nahrungsmitteln).

Die Conservirung der Lebensmittel mittelst Salicylsäure ist auf's neue vom Comité consultatif d'Hygiène publique de France (Rec. de Trav. du Comité consult. 13, 137) beraten worden. Dasselbe beharrt bei seiner früheren Ansicht, dass die Verwendung der Salicylsäure schädlich sei. Daraufhin hat der Handelsminister das Verbot des Zusatzes von Salicylsäure

zu Lebensmitteln erneuert. — BLYTH (Sanitary Record. 1884, 450) fand einmal 11 gran Zinn in 1 Pfund Aprikosenconserven. Auch die mehrfache Beobachtung der Vergiftung von Menschen durch den Genuss praeservirter Fische dürfe nicht ignorirt werden, zumal in denselben und in praeservirtem Hummer thatsächlich Zinnsalze constatirt worden seien. — BISCHOFF (Sanit. Record. 1884, 353) hält einen häufigeren Genuss kupferhaltiger Conserven für schädlich. — P. CARLES (Journ. Pharm. Chim. (5) **11**, 547): Die Untersuchung einer Probe conservirter Tomaten und die Vergleichung derselben mit einer unzweifelhaft echten Waare ergab das Resultat, dass eine starke Verfälschung, wahrscheinlich mit Mohrrüben oder Kürbis vorlag und dass die rote Farbe durch eine Anilinfarbe erzeugt war.

An EMIL TRIETGÉ in Ospedaletti (Italien) ist eine Neuerung an Herden zum Kochen und Backen mittels überhitzter Dämpfe patentirt worden. (D. P. 27633.) In dem Herd ist ein Dampfkessel *A* angeordnet, dessen Dampfleitungsrohre *a* mit den eigentlichen Heizräumen *b* in Communication gebracht sind, welche die Abtheilungen *c* zur Aufstellung der Bratgeschirre

Fig. 203.



umgeben. Nachdem der Dampf die Wandungen dieser Braträume, deren Anzahl den jeweiligen Bedürfnissen entspricht, umspült hat, gelangt er durch Röhre *d* in den Raum *e* zum Heizen der Kochplatte *f*, auf welche die Kochgeschirre gesetzt werden. Der Heizraum unter der Kochplatte communicirt mit einem Wasserbehälter *g* durch Röhren *h*, die ungefähr am Boden des Behälters münden, so dass der auf diesem Wege dem Wasser zugeführte Dampf condensirt. In der Scheidewand zwischen dem Heizraum *e* und dem Behälter *g* befindet sich eine kleine Oeffnung, durch welche Dampf oberhalb des Wassers gelangt und auf dieses stets einen Druck ausübt, so dass bei Oeffnung des Hahnes *i* das zum Kochen erforderliche Wasser aus dem Behälter entnommen werden kann. Von Zeit zu Zeit muss diesem Behälter kaltes Wasser zugeführt werden, damit die Condensation des Dampfes bei einer gewissen Abkühlung regelmässig vor sich gehe. Die Feuergase werden durch Röhren *k* in Canäle *l* geleitet und berühren auf ihrem Wege zunächst die Aussenflächen der beiden Dampfheizräume *b*

und e, dann ziehen sie um die Aussenwandungen des erstgedachten Heizraumes herum, um dem darin befindlichen Dampf eine Temperatur zu ertheilen, welche zum Braten genügt, worauf sie durch einen gemeinsamen Canal nach dem Schornstein entweichen.

B. PROSKAUER.

### Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt die

| Waarengattung                                                                 | Einfuhr                                           |                                               | Ausfuhr                                           |                                               |
|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
|                                                                               | vom<br>1. Januar<br>bis Ende<br>December<br>1884. | vom 1. Juli<br>1884<br>bis Ende<br>Juni 1885. | vom<br>1. Januar<br>bis Ende<br>December<br>1884. | vom 1. Juli<br>1884<br>bis Ende<br>Juni 1885. |
| an Kaffee, rohen . . . . .                                                    | 1 111 080                                         | 1 187 269                                     | 232                                               | 256                                           |
| „ Cacao in Bohnen . . . . .                                                   | 29 371                                            | 32 378                                        | 1                                                 | —                                             |
| „ Thee . . . . .                                                              | 15 599                                            | 17 358                                        | 89                                                | 69                                            |
| „ Butter, auch künstlicher .                                                  | 37 910                                            | 37 267                                        | 135 880                                           | 140 496                                       |
| „ Hopfen . . . . .                                                            | 13 395                                            | 11 336                                        | 115 133                                           | 129 341                                       |
| „ Bier aller Art, auch Meth                                                   | 136 450                                           | 132 256                                       | 1 433 258                                         | 1 519 621                                     |
| „ Arrak, Cognac, Rum, Franz-<br>branntwein . . . . .                          | 65 666                                            | 83 828                                        | 1 443                                             | 1 360                                         |
| „ Spiritus, roh und raffinirt<br>(Sprit) . . . . .                            | —                                                 | 1 047*)                                       | —                                                 | 352 542*)                                     |
| „ anderem Branntwein aller<br>Art, mit Ausschluss des<br>versetzten . . . . . | 5 126                                             | —                                             | 744 129                                           | —                                             |
| „ vorstehend nicht genann-<br>tem Branntwein . . . . .                        | —                                                 | 3 778*)                                       | —                                                 | 8 375*)                                       |

## XXXII. Gerberei.

**Gerbstoffe.** Der Hemlockrindegerbstoff hat nach BÖTTINGER, Ber. 17, 1041, 1123, 1475, 1503, die Zusammensetzung  $C^{20}H^{18}O^{10}$  und giebt eine Bromverbindung  $C^{20}H^{14}Br^4O^{10}$ . Eichenrindegerbsäure,  $C^{19}H^{16}O^{10}$ , giebt eine Bromverbindung  $C^{19}H^{14}Br^2O^{10}$ , Fichtenrindegerbsäure  $C^{21}H^{20}O^{10}$ , eine Hexabromverbindung,  $C^{21}H^{14}Br^6O^{10}$ . Die Gerbsäuren geben Anhydride (Phlobaphene), so Hemlockrot und Fichtenrinderot. Die Digallussäure,  $C^{14}H^{10}O^9, 2H^2O$  ist nicht identisch mit dem Tannin, sondern demselben isomer.

Brom kann nach Verf. zur Erkennung von Gerbstoffen dienen, indem es in den wässerigen Auszügen der verschiedenen Rindengerbmaterien gelbe Niederschläge giebt, welche durch ihre Farbe (bräunlich gelb, rötlich gelb, hell) auf die Art der Rinde schliessen lassen.

Demgegenüber zeigt KOHNSTEIN (Gerber 1885, 73) dass die Farbe dieser Niederschläge bei einer und derselben Rindenart je nach dem Extractions-

\*) Diese Zahl bezieht sich auf den Zeitraum vom 1. Januar bis Ende Juni 1885.

verfahren verschieden ist. Zugleich weist K. nach, dass die Anschauung, Brom gebe in Kastanienholzextract keinen Niederschlag, in Eichenholzextract aber einen solchen, irrig ist. Brom giebt in beiden Extracten, wenn sie nicht zu verdünnt sind, lichtbraune Niederschläge. Solche entstehen aber auch, wenn man die Extracte mit frisch geglütem Magnesiumoxyd geschüttelt und abfiltrirt hat; das Filtrat erschien noch schwach gefärbt, zeigte keine Gerbstoffreaction mehr. Auch hier gab Brom ähnliche Niederschläge.

Nach C. ERRT (Ber. 17, 1820) verhalten sich Tannin aus Galläpfeln und Eichenrindegerbsäure so verschieden gegen dieselben Reagentien, dass zwischen beiden ein grosser Unterschied existiren muss. So wird beim Kochen von Tannin mit verdünnter Schwefelsäure unter Wasseraufnahme Gallussäure gebildet, während Eichenrindegerbsäure unter diesen Umständen Wasser verliert und ein Anhydrid bildet. Eichenrindegerbsäure giebt mit Bleiacetat einen gelben Niederschlag, erhitzt man sie aber auf 130 bis 140°, so bildet sie ein Anhydrid, welches mit Bleiacetat einen rotbraunen Niederschlag giebt; Tannin bleibt hingegen selbst bei 200° unverändert.

Tannin bildet bestimmt zusammengesetzte Acetylverbindungen, während Eichenrindegerbsäure nicht in glatter Weise Acetylverbindungen giebt. Wenn man Tannin mit Ammoniaklösung im Wasserstoffstrom kocht, so giebt es fast in theoretischer Menge Gallamid  $C^6H^2(OH)^3CO.NH^2$  und saures Ammoniumgallat in wol ausgebildeten Krystallen; Eichenrinde bildet hierbei einen braunen amorphen Körper. Die Reaction des Tannins mit Ammoniak hat Aehnlichkeit mit der zwischen Milchsäureanhydrid und Ammoniak. Die von SCHIFF ausgesprochene Ansicht, dass Tannin und Eichenrindegerbsäure als Digallussäure aufzufassen seien, lässt sich nicht mehr aufrecht erhalten.

Nach MUSSET (Pharm. Centralhalle, 1884, 179 u. 458) kommen in der Eichenrinde zwei Gerbsäuren vor, nämlich Eichengerbsäure, welche durch Essigäther aus wässriger Lösung ausgeschüttelt werden kann und Jodlösung reducirt, aber dadurch nicht gefällt wird, und zweitens Eichenrotgerbsäure, welche aus der wässrigen Lösung nicht mit Essigäther ausgeschüttelt werden kann, Jodlösung reducirt und damit einen Niederschlag giebt, der nach dem Trocknen 7·8 Proc. Jod hält. Letztere Gerbsäure soll die Muttersubstanz des Eichenrots sein. Verf. benutzt diese Eigenschaften zur Bestimmung der beiden Säuren. Zu einem Teil des Extractes wird Jod im Ueberschuss gesetzt. In einer Probe wird das Jod zurücktitrirt, in einer zweiten Probe wird das Gewicht des durch Jod entstehenden Niederschlages bestimmt. In einem zweiten Teil des Extractes werden beide Gerbsäuren durch Zinkoxyd abgeschieden, dann versetzt man mit Jod im Ueberschuss und titrirt zurück. Aus der Differenz beider Titirungen erhält man die beiden Gerbsäuren entsprechende Jodmenge. Rechnet man die doppelte Menge des im Niederschlag enthaltenen Jods ab, so bleibt die doppelte Menge des der Eichengerbsäure entsprechenden Jods. Verf. findet, dass auch reine Tannine des Handels, die sonst gegen Reagentien keine Unterschiede zeigen, sich gegen Jodlösung verschieden verhalten.

Nach SIMAND (Gerber 1884, 173) wird jetzt vielfach Eichenholz-Extract als Eichenrindeextract verkauft. Das Eichenholz enthält je nach der Art und dem Alter 1·5 bis 6·5 Proc. Gerbstoff. Das Extract wirkt seinem Gerbstoffgehalt entsprechend ganz gut, giebt aber dem Leder nicht die rötlichbraune Farbe, wie Eichenrindeextract, sondern eine Farbe mit grau-grünlichem Stich. Nach EITNER (das. 256) kommt Eichenrindeextract in den Handel als amerikanisches Oak-Extract, welches aus der Altholzrinde der Kastanieneiche hergestellt wird, und als Eichenlohextract, welches von HAASZ aus der Spiegelrinde der Stieleiche gewonnen wird. Das Eichenholzextract wirkt vollständig wie Kastanienholzextract. Es kann zur Verstärkung des Gerbstoffgehalts einer Gerblösung dienen, kann aber nicht das Rindenextract ersetzen, weil dieses neben gerbenden auch säurebildende Bestandteile enthält. Das Rindenextract hat den charakteristischen Geruch der jungen Spiegelrinde, der sich beim Einbringen des Extractes in heisses Wasser besonders stark wahrnehmen lässt. Eichenholzextract riecht wie eingedickter Süßholzsaft (Lakrizen). Kastanienholzextract wie Zwetschenmus (Povidl). Kastanienholzextract kann für sich allein den Eichenrindeextract nicht ersetzen, dagegen giebt es mit Fichtenextract von HAASZ in Liptó Ujvar gemischt eine ähnliche Wirkung wie Eichenrindeextract, weil das Fichtenextract sehr viel säurebildende Bestandteile enthält.

Den Gerbstoffgehalt einiger inländischen Rinden hat COUNCLER untersucht (D. Gerberztg. 1884, No. 73—77). Die Rinde der Rosskastanie enthält nur 1·5—2 Proc. Gerbstoff und ist daher nicht zum vollständigen Gerben, sondern nur zu Schwellbeizen brauchbar. Die Rinde der Eberesche enthält 6·67 Proc. Gerbstoff und ist sehr brauchbar, kommt aber zu selten vor. Die Buchenrinde gab 9 Proc., die Fichtenrinde 8 Proc. und die Tannenrinde 6·5 Proc. Bei der Tanne und Lärche zeigte die Rinde der höheren Stellen von Bäumen einen erheblich höheren Gerbstoffgehalt als das Erdgut, bei der Fichte war eine derartige Zunahme nicht zu constatiren. Die letzten drei Rinden sind für Lederfabrikation sehr geeignet, die Fichtenrinde wird bereits in grösserem Maassstabe verwendet.

Ferner enthält nach COUNCLER (Gerberzeitung 1884, 75 bis 297) Mimosenrinde 16·32 bis 23·11 Proc. Gerbstoff, Altholzrinde von *Quercus castanea* aus Nordamerika 8—9 Proc., Rinde der Wurzel von Kermeseiche, *Quercus coccifera*, (Garouille, afrikanische Rinde) 8·7 Proc., Birkenrinde aus Friedrichsruh 4·96 Proc., Erlenrinde von Biesenthal 7·4 bis 12·5 Proc., Rinde von einjährigen Korbweiden 1·7 bis 4·7 Proc. Von den Gerbstoffmengen in jeder Rinde ist ein Teil schwer löslich, ein anderer Teil leicht löslich. Die relativen Mengen sind angegeben.

Nach COUNCLER (Gerberztg. 1884, 275) kostet 1 kg Gerbstoff in rothem Quebrachoholz weniger als 1  $\mathcal{M}$ . (Die Hälfte des gesamten Gerbstoffes ist jedoch schwer löslich), im Extract kostet 1 kg 1·20 bis 1·50  $\mathcal{M}$ . In ungarischer Fichtenrinde 1 kg = 1  $\mathcal{M}$ , in Extract von HAASZ 1 kg = 3·05  $\mathcal{M}$ , in Eichenlohextract von HAASZ

1 kg = 3.22 *M*. Der Gerber kann sich somit aus inländischer Eichen-  
spiegelrinde viel billiger einen Auszug bereiten. Im Kastanienholz  
1 kg = 0.94 *M*, im Extract 1 kg nur = 0.85 *M*! In Sumach  
1 kg = 2 *M*, im Extract 1 kg = 3 u. 4.5 *M*. Erlenholz, Eberesch-  
holz, die Zapfen von *Pinus maritima* und der gemeinen Kiefer, *Pinus*  
*silvestris*, enthalten zu wenig Gerbstoff und sind zur Extractfabrikation nicht  
geeignet.

HARTWICH, Uebersicht der wichtigsten Gallen (Arch. Pharm. 221, 819).

Die Knopperrn vom Jahre 1884 enthalten nach Gerber 1884, 269,  
berechnet auf einen Wassergehalt von 12 Proc. an Gerbstoff ca. 29 bis 31 Proc.  
Doch sinkt er in einigen Proben auf 26 und in einer auf 24 Proc. Die  
Gehalte der einzelnen Provenienzen werden im allgemeinen als normale be-  
zeichnet. Die Ernte war eine besonders reichliche.

RICARD, Raspelmaschine für Gerb- und Farbhölzer (Dingl. polyt.  
Journ., 253, 267).

**Gerbstoffextraction.** WILSON, AMSLER und MARSHALL in Sowerby  
Bridge (D. P. 29 156), gewinnen Gerbstoffextract, indem sie Myrobalanen  
und andere gerbstoffhaltige Vegetabilien mit einer das halbe Gewicht Koch-  
salz enthaltenden Lösung auskochen.

PARENTY, Apparat zum Auslaugen von Gerbmitteln, (Rev. ind.  
1884, 353).

BENSE in Einbeck. (D. P. 30850.) Extractionsapparat für Gerb-  
stoffe und Farbhölzer.

**Gerbstoffbestimmung.** Nach SIMAND, (Gerber 1885, 87.) haben sich  
neuerdings verschiedene Chemiker dahin geeinigt, die Gerbstoffbestim-  
mungen nach einer einheitlichen Methode auszuführen. Diese Methode ist  
die LÖWENTHAL'sche. Der Gerbstoff wird in Gegenwart von Indigolösung  
und Schwefelsäure mit übermangansaurem Kali oxydirt. Dann wird in einer  
zweiten Probe der Gerbstoff durch Hautpulver entfernt und dieselbe  
wieder wie die erste titirt. Das übermangansaure Kali wird auf reines  
Tannin gestellt. Die Titrirung muss durch langsames Tröpfeln (Tröpfel-  
methode) oder durch successives Zusetzen von 1 cbcm Titirflüssigkeit  
(Cubikcentimetermethode) geschehen. Näheres in: Bericht über die Ver-  
handlungen der Commission zur Feststellung einer einheitlichen Methode  
der Gerbstoffbestimmung geführt am 10. Nov. 1883 in Berlin von COUNCLER  
nebst einer Untersuchung über die LÖWENTHAL'sche Methode von v. SCHROEDER,  
Cassel 1885.

HUNT modificirte nach Jour. soc. chem. ind. 4, 265 die PROCTER'sche  
Tanninbestimmung\*) ein wenig und will hierdurch eine völlige Ab-  
scheidung des Tannins erzielen, ohne dass sich Gallussäure mit demselben  
abscheidet. — Aus Gambir und anderen Catechuarten lässt sich jedoch durch  
Leim und Kochsalz nicht alles Tannin abscheiden. Hier benutzt der Ver-

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 406.

fasser statt des Leimes getrocknete Haut, die er erhält, indem er gekälkte und gereinigte Haut in sehr verdünnter Essigsäure weicht, dann gut auswäscht, in Spiritus und dann in absoluten Alkohol bringt und schliesslich trocknet. Aehnlich präparierte Haut wandte auch SIMAND früher an.\*\*)

JACKSON (Chem. News 50, 179). Gerbstoffbestimmung. Das spec. Gew. der Lohauszüge wird direct und dann nach dem Behandeln mit Bleicarbonat bestimmt. Der Unterschied beider Bestimmungen (bei 15°), geteilt durch 0'0038, ergibt den Gehalt an Gerbsäure.

Zur quantitativen Bestimmung des Tannins verwendet BECKER (Chem. Ztg. 1885, 534) das Titiren mit einer warmen Lösung von Methylviolet, von der soviel der Gerbstofflösung hinzugesetzt wird, bis die von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit klar ist. Zum Vergleich dient eine Lösung von reinem Tannin.

**Vorbereitung.** Das Weichen der Rohhäute, ist nach SADLON, (Gerber, 1884, 279) bei frischen Häuten nötig, um äusserlich anhaftende Schmutz- und Blutteile zu entfernen und um Flüssigkeiten, welche die Haut durchdringen, wie Blut etc., herauszulösen. Man sollte bei grünen, für Sohlleder bestimmten Häuten gewaltsame Bearbeitung zur Unterstützung des Weichprocesses thunlichst vermeiden und etwa zu entfernende Teile lieber mit scharfen Instrumenten wegnehmen.

Bei getrockneten rohen Häuten sind die mechanischen Arbeiten zur Unterstützung des Weichprocesses nötig, um das Wasser allmählig bis in die feinsten Poren der Haut zu treiben. Diese werden sich in dem Maasse verstopft haben, als das Trocknen angedauert hat. Es ist eine völlige Durchdringung der Haut vom Wasser beim Weichen erforderlich. Denn, da das Wasser die grösste Capillaritätserhebung von allen Flüssigkeiten zeigt, so durchdringt es die Poren besser, als die nachfolgend zur Anwendung kommenden Substanzen, Wenn man eine schlecht geweichte Haut in den Kalkächer bringt, so quillt sie zwar auf, lässt sich aber später nicht ordentlich durchgerben. Es erklärt sich dies dadurch, dass das Aufquellen eine chemische Wirkung der alkalischen Flüssigkeit ist, welche zwar überall stattfindet, wo die alkalische Flüssigkeit hingedrungen ist, dass letztere aber gar nicht bis in die feinsten Kanäle der Haut gelangt ist, weil das Wasser dieselben nicht vorher aufgeweicht hat.

Die Salzhäute, welche aus den südamerikanischen Häfen zu uns kommen, sind meist nass gesalzen und sonst nicht besonders aufgetrocknet. Durch das Salzen wird der Faser Wasser entzogen. Die Faser wird in einen halbtrockenen Zustand versetzt, in welchem sie unfähig ist, sich mit Gerbstoff zu verbinden. Der Grad, bis zu welchem die Wässerung getrieben wird, muss hier durch Erfahrung gelernt werden. Ganz braucht das Salz nicht entfernt zu werden, da dies durch Weichen nicht möglich ist, ohne dass die Haut bereits in Fäulnis übergeht.

\*) Techn.-chem. Jahrb. 5, S. 445.

ERTNER bespricht die Schäden, welche fauliges Wasser dem Gerber bringen kann (Gerber 1884, 221). Das Wasser erzeugt vollständige Blindheit der Narbe, ferner Einfressen von Löchern von der Fleischseite aus, ein Marmoriren der Narbe, Zurückgehen statt des Schwellens, wobei das Leder dünner wird. Lässt sich für den Augenblick kein anderes Wasser beschaffen, so muss man die Häute in der Weiche möglichst bewegen und die Weiche nur in täglich einmal erfrischem Wasser führen, alte Weichbrühe aber gar nicht verwenden. Auch im Aescher, der etwas stärker sein muss, müssen die Häute gut bewegt werden. Es ist dann beim Haaren und Beschneiden keine Gefahr vorhanden. Beim Glätten mag man dem Wasser etwas Soda zugeben. Bei den letzten Reinigungsarbeiten kann man dem Wasser etwas frische Kleienbeize begeben. Dann lässt man nur eine möglichst süsse Kleienbeize folgen: dieselbe muss kurz und bei niedriger Temperatur geführt werden.

PALMER in London behandelt Felle, um dieselben zu enthaaren und aufzuquellen nach D. P. 27971 so, dass er sie ungefähr drei Tage in Wasser legt und dann drei Tage der Luft aussetzt. Diese beiden Operationen werden mehrmals wiederholt, bis die Häute sich enthaaren lassen. Nach der Enthaarung werden die Operationen noch ein- oder zweimal wiederholt. Dann presst man die Häute, wobei eine dunkle Flüssigkeit abläuft. Die Häute quellen nun im Wasser vollständig auf und können dann sofort und ohne Anwendung des Aeschers und der Schwellbeize gegerbt werden.

Das Schwefelnatrium in der Lammledergerberei, ERTNER (Gerber 1884, 257.) Verf. hält hier das Anschwödeverfahren, welches für Schaffelle, deren Wolle wertvoll ist, verwendet wird, für nicht geeignet, empfiehlt dagegen das Aescherverfahren, wobei man dem Kalkäescher für tausend Stück Schmaschen 2 bis 4 Kilo Schwefelnatrium, welches vorher in heissem Wasser gelöst ist, zusetzt. Schwefelnatrium allein eignet sich hier nicht zum Enthaaren, da das Leder damit nicht dünn und schmiegsam genug wird. Dieser Fehler wird durch die gleichzeitige Gegenwart von Kalk beseitigt. Es erklärt sich dies daraus, dass Schwefelnatrium die eigentliche Lederfaser erweicht und stark aufquellt, und zwar in weit höherem Maasse als der Kalk; dagegen wirkt Schwefelnatrium auf die zwischen den Fasern liegende Inter-cellularsubstanz wenig ein, welche andererseits vom Kalk ziemlich leicht gelöst und damit entfernt wird.

Die Ursachen, warum sich Glacélammlleder im Aescher nicht heben, werden Gerber 1885, 39 besprochen. Durch das Aeschern werden die Häute schwerer, indem sie aufquellen und sich mit Wasser füllen. Die Waare wird schlüpfrig und im Haufen gleichsam gallertartig beweglich. Man bezeichnet diesen Zustand als das Aufgehen der Waare im Aescher. Wenn ein Aescher in Folge von darin angesammeltem Kalk etc. zu dick wird, so bleiben die Felle besonders im Winter nicht mehr darin, sondern steigen an die Oberfläche. Dann kann leicht das Aeschern unvollkommen stattfinden und die Haut nicht genügend aufgehen. Ueber eine weitere Ursache ver-

breitet sich Gerber 1885, 50. Die Haut besteht aus einem Fasergewebe und einer weichen Masse, welche das Fasergewebe umgibt und teilweise verkittet. Diese Masse bezeichnet Verf. mit Protoplasma. Man war der Ansicht, dass man für feste Leder das Protoplasma im Leder möglichst belassen müsse, dass hingegen für weiches Leder, wie Handschuhleder, ein grosser Teil des Protoplasmas aus der Haut entfernt werden müsse, um dem Fasergewebe die nötige Beweglichkeit zu geben. Verfasser stimmt dem ersten Punkte bei, während der zweite nach seinen Erfahrungen sich als unrichtig herausgestellt hat. Auch das weiche Handschuhleder wird um soviel besser, als man die demselben innehaftende weiche Masse zu erhalten bestrebt ist. Das Protoplasma muss durch Weichen gehörig erweicht werden (ähnlich wie Leim in Wasser). Beim Weichen spielt der gröbere Fellbau, die Hautfaser, gar keine Rolle, es kommt dabei einzig auf die Beschaffenheit der inwohnenden Weichsubstanz an. Die Weichsubstanz wird durch das Trocknen hart. Bei schnellerem Trocknen ist das tierische Fett im Felle ein Gegenmittel gegen das Vertrocknen des Protoplasmas. Erst durch eine langzeitige Einwirkung höherer Wärmegrade, wie dies in den heissen Gegenden der Fall ist, wird das natürliche Fett im Fell nach und nach verändert und die Vertrocknung der Weichsubstanz greift Platz. Dies tritt auch bei heimischer Waare auf, wenn sie zu lang und nicht kühl genug liegt, ferner bei Selbsterhitzung, beim Ausschlagen, beim Anfaulen etc. In allen diesen Fällen sollen Zersetzungsproducte des Fettes sich mit der Weichmasse verbinden und diese verhindern, dass sie in der Weiche und im Aescher schon aufgeht. — Nähere praktische Angaben zur Begründung dieser Ansichten fehlen.

Nach EITNER (Gerber 1884, 150) wird das Leder im Aescher zuweilen glasig, d. h. es wird im geschwellten Zustande innen spröde und hart, aussen schleimig und schlüpfrig; das fertige Leder wird dann hornartig, die Narbe zerspringt beim Biegen, das Leder ist bröckelig und haltlos. Die Erscheinung tritt besonders bei Waare mit noch weichlichem Gewebe auf und wird auf die Anwendung zu alter Aescher zurückgeführt, welche schon in sogenannte schwärzliche Fäulnis übergegangen und dann durch zuviel Weisskalk wieder angeschärft worden sind. Das in diesen Aeschern enthaltene Ammoniak und höhere Temperatur wirken dabei wesentlich mit.

Eine ähnliche Veränderung können die Häute auch in der Kleienbeize erleiden, wenn die Temperatur zu hoch und man derselben zuviel Sauerbrühe (d. i. bereits benutzte Kleienbeize) hinzugesetzt hat. (Das. S. 209.)

EITNER macht in Gerber 1884, 197 darauf aufmerksam, dass der für Mistbeizen verwendete Hundemist, im Sommer im trockenen Zustande aufbewahrt, leicht seine Wirksamkeit verliert, das Leder nicht beizt, sondern anfaulen lässt und schwarz macht. Man soll das Material bald unter Wasser setzen, damit sich eine langsame, gesunde Angärung in demselben vollziehe.

**Rotgerberei.** KOHNSTEIN und SIMAND haben eine Methode zur Be-

stimmung der freien Säuren in Gerbebrühen angegeben (Dingl. polyt. Journ. Bd. 256, 90). Die Gerbebrühe wird mit Magnesiumoxyd im Ueberschuss tüchtig geschüttelt. Dadurch wird der Gerbstoff etc. vollständig als Magnesiumtannat etc. niedergeschlagen, während die in Frage kommenden Säuren lösliche Magnesiumsalze bilden. Aus der Lösung fällt man den Kalk mit oxalsaurem Ammoniak und bestimmt im Filtrat die Magnesia als pyrophosphorsaures Salz. Rechnet man die in der Brühe an sich vorhandene Magnesia ab, so bleibt die dem Aequivalent der Säuren entsprechende Magnesia übrig.

In den Brühen kommen 1. mit Wasserdämpfen flüchtige organische Säuren vor, bes. Essigsäure und Buttersäure, 2. mit Wasserdämpfen nicht flüchtige organische Säuren, bes. Milchsäure, 3. Mineralsäuren, bes. Schwefelsäure. Man trennt diese Gruppen in folgender Weise. 1. Man engt einen Teil der Brühe ein, setzt Wasser hinzu und dampft nochmals ein. Im Destillat bestimmt man die Säuremenge mit Aetznatronlösung und berechnet die Säure als Essigsäure.

2. Man schüttelt die Gerbebrühe mit frisch geglühtem Magnesiumoxyd. Das Filtrat wird eingedampft und schwach geglüht. Die Magnesiumsalze der organischen Säuren verwandeln sich in Carbonat, etwa vorhandenes Magnesiumsulfat bleibt unzersetzt. Dieses wird aus dem Glührückstand mit Wasser ausgezogen, im unlöslichen Teil wird die Magnesia bestimmt, man rechnet die der nach 1. verbrauchten Natronlauge entsprechende Menge Magnesia ab und rechnet den übrigen Teil auf Milchsäure.

3. Im löslichen Teil des Glührückstandes (2) bestimmt man die Magnesia und rechnet auf Schwefelsäure um.

Die Methode ist nicht anwendbar, wenn Phosphorsäure, Weinsäure oder Oxalsäure in den Brühen vorhanden sind.

Nach Gerber 1885, 112 benutzt PROCTER das Titrieren von Sauerbrühen mit Kalkwasser, bis eine bleibende Trübung durch Kalktannat entsteht, dazu, um sich zu vergewissern, dass die Farben — welche in England sehr schwach sauer sind — genügend Säure enthalten, um die Butts nicht misfarbig zu machen. Kalkwasser bestimmt nicht Knoppertannin etc. als Säuren, sondern es sind andere Säuren in den Farbenbrühen vorhanden, welche schwächer sind als Gallussäure und LUNGE's Methyl-Orange-Indicator nicht röten, welche aber doch Kalktannate lösen. Diese werden also durch Kalkwasser als Säuren bestimmt. Durch sie werden die Misfärbungen des Leders in den Farben verhindert. — Setzt man der filtrirten Brühe Methylorange zu und titirt mit Kalkwasser bis zum Verschwinden der Rotfärbung und zum Auftreten des orangen Tons, so erhält man die Menge Säure, welche ebenso stark oder stärker ist als Gallussäure und welche demzufolge das Leder schwellt. Die Methode ist nur für helle Brühen anwendbar.

ERTNER hat seine Arbeit über Extractgerberei fortgesetzt (Gerber 1884, 14 f.) und behandelt zunächst die Herstellung von Pfundleder und ge-

schwitztem Unterleder. Bei dem Schwellen mit Säuren ist die Erscheinung zu berücksichtigen, dass Säuren die Fasermasse der Haut nicht nur schwellen, sondern zugleich derartig verändern, dass sie in Verbindung mit Gerbstoff einen festeren steiferen Körper giebt. Dies ist bei Erzielung eines harten Leders zu berücksichtigen. Man hat beobachtet, dass Kochsalz dieser Umwandlung hindernd entgegen tritt. Ebenso wirkt Gerbstoff. Enthalten Sauerbrühen wenig Gerbstoff, so schwillt die Haut schnell; enthalten sie mehr Gerbstoff, so schwillt sie langsamer. Durch den Zusatz von Gerbstoff kann man die Wirkung von Mineralsäuren, z. B. Schwefelsäure, so reguliren, dass damit ein gutes Resultat erreicht wird. Umgekehrt müssen bei Gegenwart grösserer Mengen von Gerbstoff auch stärkere Säuren als Mittel zum Schwellen und zur teilweisen Veränderung der Hautfaser benutzt werden. Man erreicht so das zu erstrebende Ziel: Schwellung bei gleichzeitiger Angerbung. Man setzt daher den Farben entweder Säure hinzu oder man benutzt Extracte aus gebrauchter Fichtenlohe, welche sehr säurereich sind. Als Säure verwendet man Milchsäure, Weinsäure, Oxalsäure, Essigsäure (Holzessig), Schwefelsäure (Salzsäure ist nicht zu empfehlen). Ferner ist zu berücksichtigen, dass der gerbende Farbstoff, welcher in frischen Extracten vorhanden und auch beim warmen Auslaugen von gebrauchter Lohe reichlich in Lösung geht, die Schwellung mehr hindert als der eigentliche Gerbstoff. Der Farbstoff erzeugt Leder mit dicker Narbe, auch manchmal einen dunklen Streifen an der Fleischseite. Die Häute machen eine Reihe von Farben durch und erhalten 2 Versteckfarben, werden dann in Gruben fertig gegerbt, wobei man auf die Häute Schichten von Versetzmaterial bringt und dann Brühen hinzugiebt (bei den Versteckfarben: Sauerbrühe). Für die hierbei zu beobachtenden Bedingungen und die Mengen der zu verwendenden Substanzen sind eingehende Angaben gemacht.

• Verfasser bespricht dann die Maschinenriemenleder. Da durch Kalk eine zu grosse Lockerung des Fasergewebes eintritt, muss man die Wirkung des Kalkes durch kürzere Aescherzeit einzuschränken suchen. Besser ist es, das Aeschern ganz fallen zu lassen. Man kann die Häute entweder schwitzen und für kurze Zeit in verdünnte Kalkbrühe einlegen oder am besten mit Schwefelnatriumkalkbrei an der Haarseite anschwöden. Die Entwertung der Haare im letzten Falle kommt nicht in Betracht gegenüber dem grösseren Gewicht und der grösseren Kernigkeit des Leders, welches man erhält. Die Enthaarung der Häute erfolgt am bequemsten im Waschfass bei zu- und abfliessendem Wasser (womöglich lauwarm) Nachdem so das die Hände sehr angreifende Schwefelnatrium ausgewaschen ist, kommen die Häute auf den Schabebaum. Nach dem Ausscheeren kommen die Häute in das Waschfass, dann werden sie geglättet, hierauf intensiv ausgewaschen, nachgestrichen und gespült. — Das Schwellen der Riemenleder darf nicht so intensiv sein, wie bei Unterleder. Beim Gerben mit gerbstoffreichen Materialien muss man darauf achten, dass die Haut nicht zuviel Gerbstoff aufnehme. Das Leder bekommt 10 Farben; die Häute werden eingehängt.

Das Riemenleder soll in den ersten Farben mehr angegerbt werden als Sohlleder. Es folgen dann 2 Versteckfarben. (Versetzen mit Lohe, welche mit Sauerbrühe abgetränkt wird.) Als Streumaterial empfiehlt sich Eichen- oder Fichtenrinde oder Quebrachholz. Die Ausgerbung erfolgt in Gruben mit Streumaterial (bes. Eichenrinde) und Abtränkung desselben mit verdünnteren Extracten als beim Unterleder. Die Häute werden in der Regel vor den Sätzen, schwächere Leder nach dem ersten Satz crouponirt (Croupon heisst das Mittelstück der Haut, ohne Kopf und Bauch).

Fettflecke auf Fichtenterzen entstehen nach ERTNER (Gerber 1884, 208) dann, wenn man das der Haut an der Aasseite anhaftende Fett vor dem Aeschern nicht genügend entfernt. Dieses Fett wird nämlich im Aescher teilweise verseift; die unlösliche Kalkseife dringt in das Innere der Haut ein und lässt sich mechanisch nicht entfernen, dagegen wird sie durch die in den späteren Stadien des Gerbprocesses vorhandenen Säuren zersetzt unter Abscheidung von Fettsäuren, welche dem Leder sehr unangenehme Flecke geben. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes soll man die Haut entweder sehr sorgfältig vor dem Aeschern von Fett befreien, oder man soll das Aeschern ganz fallen lassen und dafür das Abgehen der Haare mit Schwefelnatrium bewirken, wonach man das Fett beim Ausscheren gleichzeitig mit dem Fleisch abnimmt.

Verf. verwendet für 1 kg Grünhaut 4 g Schwefelnatrium in 200 g Wasser. Die Schwefelnatriumlösung wird mit 12—20 g Kalk zu einem dünnen Brei angerührt, dieser wird an der Haarseite (bei Rindhäuten) anschwödet und wirkt in 2—3 Stunden. Die Häute erfahren dann dieselbe Behandlung wie nach dem Aeschern. Das mechanische Entfernen des Fettes kann bei Fichtenterzen durch Wässern erleichtert werden.

Entsprechend kann man bei Schafleder etc. das Auftreten von Fettflecken durch eine warme Weiche (handwarm) und darauf folgendes Strecken im warmen Zimmer vermeiden. Man darf jedoch auch hier nicht zu forcirt äschern.

Nach ERTNER (Gerber 1884, 197,) giebt die Büffelhaut beim Spalten eine Narbenseite, die sich wegen ihres beim Chagriniren zeigenden schönen Kornes gut zu Ziegenlederimitation, aber auch zu Lackleder eignet, und eine Fleischseite, die ein gutes Brandsohlleder giebt.

Das Spalten des Leders bespricht RIGELL (Gerber 1884, 159). Die gespaltenen Leder zeigen oft eine raue Schnittfläche. Verf. führt diese Erscheinungen darauf zurück, dass man die Häute gewöhnlich im halbgegerbten Zustande spaltet, wobei dann die Innenschicht noch nicht genügend durchgegerbt ist. Er empfiehlt, die Häute, besonders wenn dieselben mit Extracten gegerbt sind, im völlig garen Zustande zu spalten. Man wäscht die gare Haut gut im Fass, dann auf der Tafel mit Bürste und Stein aus, ölt die Narbe mit Thran ab und hängt die Haut zum Abwelken auf. Hat das Leder den für das Spalten nötigen Trockengrad erlangt, so feuchtet man die zu trocken gewordenen Stellen gleichmässig nach und

legt die Häute auf einen Haufen zusammen, den man bedeckt und 24 Stunden stehen lässt. Dann spaltet man.

RIGELL (Gerber 1885, 39.) bringt Notizen über Waschbottiche, eine einfache Vorrichtung zum Spalten von Kalbfellköpfen, über Herstellung von Lohterzen, schöne Farbe derselben, über böhmische Sohlen- oder Fichtenterzen, über Verwendung von eisenfreiem und eisenhaltigem Kalk zum Aeschern, Arsenikzusatz beim Aeschern, Extraction etc.

Nach GAULARD in London (D. P. 27273), sollen durch elektrolytisch entwickelten Wasserstoff in der ersten Periode des Gerbprocesses die stickstoffhaltigen Substanzen der Häute zersetzt und in dem zweiten Teil des Processes durch elektrolytisch entwickelten Sauerstoff die Gerbstoffe oxydirt und in den Hautzellen niedergeschlagen werden.

ROBERTS in Portville will nach Amer. P. 304958 (Chem. Ztg. 1884, 1670), beim Gerben die Fleischseite der Häute mit einer concentrirten und die Narbenseite mit einer verdünnten Gerblösung behandeln.

RICHARD SPITTA SEN. in Brandenburg trifft nach D. P. 27574 zur Bewegung von Flüssigkeiten in geschlossenen Gefässen für Gerbereizwecke folgende Einrichtung: In der Grube oder dem Gefäss ist ein unten und oben offener Schacht *E* angeordnet. In demselben wird ein Kolben *b* auf- und abbewegt. Hierdurch wird die Gerbflüssigkeit in beständiger Bewegung gehalten und gut umgerührt, so dass die in der Grube an Latten *h* aufgehängten Häute nicht mehr oft aus der Grube genommen zu werden brauchen, sondern während der ganzen Dauer der Einwirkung der betreffenden Gerbflüssigkeit in derselben verbleiben können.

Statt des verticalen Schachtes *E* kann auch ein horizontaler Schacht am Boden des Gerbefässes construirt sein, der an den Enden mit verticalen, oben nach der Gerbeflüssigkeit hin offenen Schächten verbunden ist. In dem horizontalen Schacht wird ein Kolben hin- und herbewegt.

CHAILLY in Paris hat einen Apparat für Schnellgerberei erfunden (D.P. 27976). Fig. 205. In dem Bottich *E* wälzen sich auf der kreisförmigen Bahn *O* zwei die Häufe aufnehmende Trommeln *T* um, deren Wandungen mit Löchern versehen und im Innern mit Pflocken besetzt sind. Die Gerbflüssigkeit in *E* wird beständig abgelassen, durch Klärgefässe geleitet, an Tannin wieder angereichert und von Neuem in *E* geleitet.

Fig. 204.

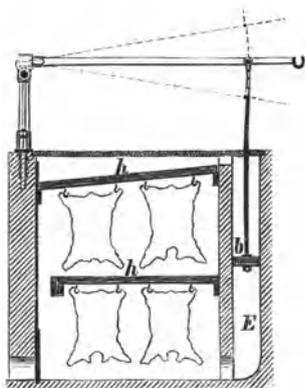
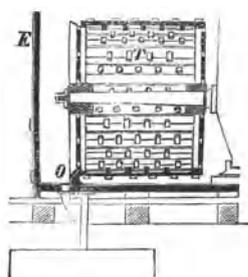
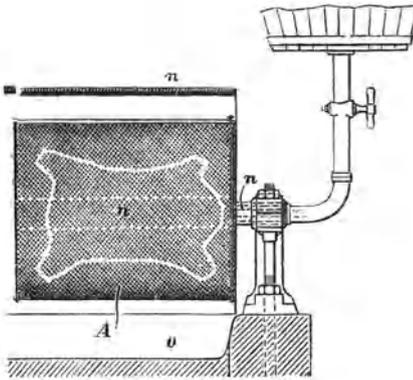


Fig. 205.



Nach DE SOLMINHAC in Hénant, Finistère, (D. P. 31092) werden zum Gerben unter Anwendung von Centrifugalkraft die Häute an dem

Fig. 206.



Umfange einer durchbrochenen Trommel *A* befestigt, dann wird die Trommel in schnelle Rotation gesetzt und Gerbflüssigkeit durch die hohle Achse *n* in feinen Strahlen in die Trommel geleitet. Die Flüssigkeit dringt durch die Einwirkung der Centrifugalkraft in die Poren der Häute ein und bewirkt eine schnelle Gerbung. Der Trommelmantel besteht entweder aus Stäben oder Metallgeflecht oder aus perforirten Blechen. Die Häute werden um die Trommel herumgelegt, dar-

über kommt ein Metallgeflecht, das an der Trommel befestigt wird. Die Trommel ist oben mit Mantel *n* bedeckt, unten liegt ein Reservoir *o*.

ETNER (Gerber 84, 150) empfiehlt statt der gebräuchlichen Appretur der Sohlleder mit Leimwasser, welche die Aasseite glatter und glänzender, jedoch etwas klebrig macht, eine solche mit einer Abkochung von Leinsamen oder von isländischem Moos, dem man etwas alten Fischthran zugesetzt hat. Auch arabisches Gummi in sehr verdünnter Lösung ist geeignet.

Eine Lederappretur von GAWALOVSKI (Ind. Bl. 1884, 261) besteht aus Leinölfirnis, Schellack, Kampher, die in Alkohol gelöst und eventuell mit gerbsaurem Eisen und Anilinfarbe (Nigrosin) schwarz gefärbt sind.

Nach GAWALOVSKI besteht das von England unter dem Namen „English spled“ eingeführte Mittel zum Einsalzen roher Häute und zum Beschweren von fertigem Leder aus Chlorbaryum, das Baryumnitrat-haltig ist. (D. Gerber-Ztg. 1884, No. 85.)

KÜHNE wendet sich im Anschluss an den Verein deutscher Gerber gegen die Verwendung von Stärkezucker zum Beschweren von Leder. (Ind. Bl. 1884, 237.)

**Saffian, Lackleder.** CORNELIUS HEYL in Worms verwendet nach D. P. 30282 zum Aufspannen von Leder beim Lackieren, Färben und Trocknen durchlochte eiserne Platten, welche an Rahmen sitzen, und in deren Bohrungen man die Ränder der gespannten Leder mit Dübeln oder Stopfen einklemmt. Die Rahmen können unten mit Winkelleisen versehen sein und aufeinander geschichtet werden, oder sie werden in einzelne Fächer eines Trockenofens eingeschoben.

Nach ERSTEIN in Frankfurt a. M. (D. P. 28483) wird das auf gewöhnliche Weise vorbereitete und auf beiden Seiten gefärbte Leder zugerichtet,

indem man dasselbe auf der Narbenseite in gebräuchlicher Weise fertig stellt und glättet, dann auf der Fleischseite mit einer Lösung von Albumin oder einem albuminartigen oder Albumin enthaltenden Stoff, welcher die Consistenz eines sehr dünnen Breies hat, bestreicht, trocknet und mit der Stofsmaschine glättet.

Zur Vergoldung oder sonstigen Metallisirung von Möbelleder und Ledertapeten wird nach KLÖPFER in München (D.P. 30224) das Leder in einem Aetznatronbade geweicht und nach einiger Zeit herausgenommen, getrocknet und mit einer Lösung von Hausenblase und Alaun getränkt. In der Luft vollständig getrocknet, wird es je nach Qualität ein- bis zweimal mit Rohcollodium, welchem pro kg 2 g Ricinusöl beigemengt sind, überzogen, abermals getrocknet und hierauf mit einer schwachprocentigen Lösung von Kautschuk in Benzin behandelt. Hierauf wird der zur Vergoldung bestimmte Firnis (bestehend aus altem Leinölfirnis, mit Bleiglätte und venetianischem Terpentin gekocht) aufgetragen. Ist derselbe soweit trocken, dass er nur mehr klebrig ist, so wird das Gold (Silber, Metall etc.) blattweise aufgelegt und mit einem Borstenpinsel überbürstet.

**Glacé-Gerberei und Färberei.** Die Anwendung der Anilinfarbstoffe in der Glacélederfärberei bespricht SIMON. (Gerberzeitung und Gerber 1884, 222); die Kidlederfärberei (Gerber 1885, 25).

**Mineralgerberei.** Nach DONALD (Journ. soc. chem. ind. III, 615) wird bei der Chromgerberei von HEINZERLING\*) neben dem sauren chromsauren Kali Kochsalz verwendet, weil dieses dem Leder Weichheit giebt und besonders, weil es den von REIMER „Coriin“ genannten Hautbestandteil löst, welcher die Fasern aneinander klebt und so der Bildung von weichem biegsamen Oberleder im Wege steht. Zum Füllen und um der Haut mehr Körper zu geben, werden Thonerde und harzige Stoffe nach dem eigentlichen Gerben in die Haut eingeführt. Reines Paraffinwachs mit hohem Schmelzpunkt hat sich im allgemeinen als sehr verwendbar erwiesen, aber bei Sohlleder muss demselben gutes Colophonium oder gewöhnliches Harz zugegeben werden, um dem Leder mehr Steifheit zu geben. Die Häute kommen nach gewöhnlicher Vorbereitung in Bäder, welche Lösungen von Kaliumbichromat, Alaun und Kochsalz enthalten. Man verwendet zunächst verdünnte, dann stärkere Lösungen. Schwere Sohlleder werden in drei bis vier Wochen gerbt. Nachdem die Leder aus den Gerbegefäßen genommen sind, kommen sie, falls sie Sohlleder geben sollen, in eine Lösung von Chlorbaryum, um das freie Kaliumbichromat in Baryumsalz überzuführen. Die zu Oberleder bestimmten Häute werden ähnlich mit andern Salzen (?) behandelt, um alles Gerbmateriale, das nur durch Flächen-Attraction gehalten wird, unlöslich zu machen.

Die Häute werden durch reines Wasser genommen und dann bis zu dem Punkte getrocknet, bei welchem sie am besten das Paraffinwachs und

\*) Techn.-chem. Jahrb. 4, S. 315.

Harz annehmen. Diese Substanzen werden in besonderer Art (?) aufgelöst und verdünnt, um die feinsten Fasern der Haut zu durchdringen. Die Häute werden nun in gewöhnlicher Weise zugerichtet.

Das Chromleder wird von der EGLINTON-COMPANY fabricirt.

Das Leder enthält, berechnet auf Bichromat, von diesem 3·3—6·18 Proc. im Durchschnitt 3<sup>1</sup>/<sub>4</sub>—3<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Proc., davon zieht nach CLARK kochendes Wasser in einer halben Stunde 0·005 bis 0·054 Proc. aus, während kaltes Wasser in 6 Tagen 0·014 bis 0·135 löst. Der Verf. folgert daraus, dass unter gewöhnlichen Umständen keine Chromverbindung aus dem Leder austreten und etwa dem Fuss schädlich werden kann. Neben der Chromverbindung, welche im Leder grösstenteils als Chromoxyd vorhanden ist, enthält das Leder 5<sup>1</sup>/<sub>2</sub> bis 6 Proc. Chlornatrium und ziemliche Mengen Thonerde. —

SHAW in Adelaide, Australien, hat im D. P. 27270 ein Verfahren der Seifengerberei unter Anwendung von Carbolsäure beschrieben.

Die Tierhäute, welche auf bekannte Weise gekalkt, enthaart und überhaupt vorbereitet wurden, bringt man zur Herstellung von Sohl- und Treibriemenleder in ein Gerbebad, welches aus einer Mischung von 47 l Wasser, in welchem 96 kg Seife gelöst wurden, mit 2 l Carbolsäure besteht, und lässt die Häute so lange darin, bis dieselben sich in Leder verwandelt haben. Dieser Process wird dadurch beschleunigt, dass man der genannten Gerbeflüssigkeit von Zeit zu Zeit bis 0·5 l frischer Carbolsäure zusetzt.

STARCK in Mainz benutzt Moostorf, um ähnlich wie mit vegetabilischen Gerbstoffen\*) so auch mit mineralischen ein faseriges Gerbmateriale zu erhalten. (D. P. 28881.) Zum Zweck der Mineralgerbung trinkt man Moostorf mit den Lösungen von mineralischen Gerbesubstanzen. Man vermengt zu diesem Zweck z. B. eine Lösung von Alaun und Kochsalz in den bei der Weissgerbung üblichen Mischungsverhältnissen mit dem Moostorf, bis eine dickbreiige Masse entstanden ist, mit der dann die zu gerbenden Häute ähnlich wie mit gewöhnlicher Eichenlohe in Gruben versetzt werden.

**Sämischgerberei.** Nach SHAW in Adelaide (D. P. 27270) werden die rohen, gekalkten und enthaarten Häute in ein Gemisch von 4 Teilen Oel und ein Teil Carbolsäure während 1 bis 2 Tagen gebracht und nachher in ein Bad, bestehend aus einem Gemisch von 4 Teilen Schwefelkohlenstoff mit 1 Teil Carbolsäure gelegt, worauf sie ausgewaschen werden.

**Schmierer und Wasserdichtmachen.** Japanischer Thran und japanischer Fischtalg werden nach EITNER (Gerber 1885, 124) aus Fischen durch Auskochen mit Wasser gewonnen. Das Rohöl trennt sich in Schichten, oben setzt sich der Thran ab, die mittlere ist der Talg, darunter Wasser mit Schleim, Fischteilen und suspendirtem Oel. Man lässt die oberen Schichten einzeln ab. Der Thran eignet sich gut zum Schmieren, der Fischtalg kann mit Vorteil den Rindertalg in der Gerberei ersetzen.

Nach WORTH in London werden zum Wasserdichtmachen von

\*) Techn.-chem. Jahrb 6, S. 405.

Gewebe, Leder u. s. w. (Engl. P. 4921) diese Stoffe mit einer Lösung von Thonerde-Palmitat oder Oleat in Petroleum getränkt.

**Maschinen und Werkzeug.** Die Gummi-Couchen bezw. Gummicylinder in der Lammledergerberei (Gerber 1885, 3). Das Belegen der Bäume mit Gummiblättern wird zu teuer, weil sich die Blätter zu schnell abnutzen. Gummicylinder von HANNEMANN\*) (D. P. 23864) gestatten eine bessere Ausnutzung des teureren Gummis, weil sie gedreht werden können. Dieselben haben sich als zweckmässig erwiesen, obwol auch hier das Material, der Gummi, der weiteren Ausbreitung der Erfindung entgegensteht, weil es zu teuer und häufig von schlechter Qualität ist. Es empfiehlt sich, das Leder durch ein billigeres Material (Leder?) zu ersetzen.

HANNEMANN in Magdeburg giebt nach D. P. 27791 (Zus. zu D. P. 23864) dem hohlen Gummicylinder des Schabebaumes innen eine Verstärkung aus hartem, aber federndem Material, wie Drahtgewebe, Stahlblech etc., wodurch die früher angegebene Füllung des Cylinders mit zusammengepresster Luft überflüssig wird.

GROTHE in Berlin (D. P. 31440). Walkfass für Gerbereizwecke mit Heizvorrichtung.

SPITTA SEN. in Brandenburg a. H. beschreibt in D. P. 27735 eine Maschine zum Strecken und Ausdehnen aufgetrockneter Felle und Häute.

GROTHE in Berlin. Bürstmaschine mit zwei gegen einander arbeitenden Bürstenwalzen zum Bearbeiten von rohen und gegerbten Häuten und Fellen. (D. P. 28640).

SAM. HALÉY hat im Engl. P. 4677, 1884 eine Ausstreichmaschine beschrieben, welche eine Modification der FITZHENRY- oder JACKSON-Maschine ist. Die Maschine besitzt zwei Arbeitstische, welche abwechselnd benutzt werden.

Frau GARNIER-BELLEVILLE in Paris. Maschine und Werkzeuge zum Bearbeiten von Häuten und zum Zurichten von Leder. (D. P. 29747).

CORNELIUS HEYL in Worms ändert die METZGER'sche Leder-schleifmaschine\*\*) nach D. P. 28432 in einigen Punkten ab. Die in Verbindung mit dem Arbeitsschemel, der mit Gummipplatten überzogen ist, wirkende Trommel erhält statt der mit Schmirgelleinen überzogenen Leisten auch andere Ueberzüge, so von Bimstein für kräftigeren Angriff, von Kork etc. für leichteren Angriff, von Filz und dergl. für Abreiben und von Flanell zum Abwischen. Die Trommel kann auch mit nicht weiter bezogenen Leisten aus Hartgummi, mattirtem oder polirtem Glas, Kautschuk, Leder, Metall etc. besetzt sein.

**Kunstleder.** Zur Herstellung von Kunstleder verwendet WARNER in London Lederabfälle in folgender Weise: (Engl. P. 5975/1883.) Die Ab-

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 411.

\*\*) Techn.-chem. Jahrb. 5, S. 451.

fälle werden gereinigt und dann in verdünntem Glycerin aufgeweicht, dessen Ueberschuss abgepresst wird. Sodann werden die Abfälle in einer Lösung von Casein digerirt, worauf die Masse eine Reihe von geriffelten, dann von glatten Walzen passirt. Dabei wird das Casein coagulirt, indem ein Staub von schwacher Alaunlösung oder von Salzsäure oder Essigsäure darauf geblasen wird. Das so erzeugte Lederblatt wird schliesslich einem starken, hydraulischen Druck ausgesetzt und langsam getrocknet. Durch eine etwa noch folgende Behandlung mit Glycerin wird es geschmeidiger. Die Caseinlösung wird bereitet, indem Käse mit dem zwölffachen Volumeu Wasser gekocht und dann mit soviel Aetznatron versetzt wird, bis Lösung eintritt; die abgekühlte Lösung wird filtrirt.

ELKAN BAUER in Wien (D. P. 27503 vom 3. Febr. 1883) vermengt zur Herstellung eines Ersatzstoffes für Leder tierisches Eiweiss für sich oder unter Zusatz eines Pflanzen-Klebstoffes (Dextrin, Gummi etc.) mit Glycerin, fettem Pflanzenöl und concentrirter Kautschuklösung. Diese Masse wird, eventuell nach Einrühren eines Farbstoffes, auf ebene Platten gegossen und bis zum Erstarren liegen gelassen. Die erstarrte Schicht wird bei niederer Temperatur auf Spannrahmen getrocknet und durch mehr oder minder langes Eintauchen in flüssigen Gerbstoff wie Leder gegerbt.

Das so hergestellte künstliche Leder wird nach D. P. 28984 mit einer Lösung von Seife in Glycerin und mit Fischthran oder einem andren Fett eingerieben, um dasselbe weich und geschmeidig zu erhalten.

Nach KLEIN in Budapest (D. P. 28887) wird zur Bereitung von Kunstleder auf gekochte Holzfasern ein Gemisch von holländischem Leinöl, Silberglätte und Rebenschwarz in heissem Zustande beiderseits aufgebracht. Alsdann werden die vom Fett durchdrungenen Platten nach ihrer Ablagerung und Erhärtung an der Luft durch Eisenwalzen hindurchgelassen und gut satinirt, worauf noch ein zweiter Anstrich in derselben Weise und mit demselben Gemisch unter Zusatz von Siccativpulver, zwecks schnelleren Trocknens, und von Terra Siena, zwecks Erzielung der rötlichen Lederfarbe folgt.

ARTHUR LEHMANN.

## Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt die

| Waarengattung               | Einfuhr                                           |                                               | Ausfuhr                                           |                                               |
|-----------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
|                             | vom<br>1. Januar<br>bis Ende<br>December<br>1884. | vom 1. Juli<br>1884<br>bis Ende<br>Juni 1885. | vom<br>1. Januar<br>bis Ende<br>December<br>1884. | vom 1. Juli<br>1884<br>bis Ende<br>Juni 1885. |
| an Holzborke und Gerberlohe | 656 794                                           | 677 556                                       | 48 818                                            | 39 868                                        |
| Leder . . . . .             | 37 943                                            | 40 067                                        | 45 763                                            | 43 370                                        |

### XXXIII. Leim.

**Knochenleim.** Da die Entfettung von Knochen mit Benzin sich mehr und mehr ausbreitet (vgl. S. 307), so fehlt es nicht an neuen Apparaten für diesen Zweck. So haben SCHNEIDER in Lehrberg b. Ansbach in D. P. 26687 und NEUMEYER in Nürnberg in D. P. 26882 Apparate zum Entfetten von Knochen mittelst flüchtiger Lösungsmittel angegeben. Der letztere Apparat dient auch zum Entleimen nach dem unten angegebenen Verfahren.

Bei allen diesen Apparaten bietet die vollständige Condensation des Benzins beim Austreiben nach dem Entfetten Schwierigkeiten, zumal da demselben vielfach noch übelriechende Gase beigemischt sind. Zur möglichst vollständigen Condensation der Benzindämpfe haben darum L. & C. STEINMÜLLER in Gummersbach (D. P. 31238) einen Apparat construirt, bei welchem die Benzindämpfe zunächst Röhren passieren, die aussen von Wasser berieselt werden und dann beim Austritt aus den Röhren von fein zerteiltem Wasser getroffen werden. Das Gemisch von Kühlwasser und condensirtem Benzin tritt durch eine unten umgebogene Röhre in einen Behälter, in welchem sich Benzin und Wasser scheiden.

Ein wesentlicher Punkt in der Leimfabrikation ist die Reinigung der entfetteten Knochen von anhängenden fremden Bestandteilen vor der Entleimung. Diese Reinigung wurde bisher auf nassem oder trockenem Wege vorgenommen. Im ersteren Falle wurde das Leimgut mit Wasser gewaschen, im letzteren wurde es mit Stampfen behandelt. Da bei letzterem Verfahren viel zur Leimfabrikation untaugliches Knochenmehl sich bildet und auch eine gründliche Reinigung nicht stattfindet, so hat Th. BERLINER in Ohlau dieses Verfahren verlassen und wendet statt dessen zur trockenen Reinigung von Knochen folgendes im D. P. 30565 geschütztes Verfahren an.

Die entfetteten und getrockneten Knochen kommen in eine rotirende, mit durchlöcherter Mantel versehene und an den Enden abgeschlossene Arbeitstrommel und werden durch Abreiben an einander beim Rotiren der Trommel von den schmutzigen und in Fäulnis befindlichen äusseren Theilen befreit. Das abgeriebene Pulver fällt durch die Löcher der Trommel.

Um das Entleimen der Knochen mit dem Entfetten durch Benzin zu vereinigen, indem man beide Operationen in demselben Apparat verrichtet, verfährt NEUMEYER in Nürnberg nach D. P. 26882 so, dass er die entfetteten Knochen im Extractor zunächst mit warmem Wasser bespült und so wäscht.

Hierauf werden die Knochen mit verdünnter Oxalsäure oder Salzsäure macerirt, wobei man die Lösung continuirlich unten absaugt und oben wieder auf die Knochen drückt. Nachdem die Säure abgelassen, wird Dampf, schliesslich heisses Wasser in den Extractor eingebräut; auch dieses kann

man mittelst eines Injectors wiederholt auf die Knochen aufgeben, bis die Leimlösung concentrirt genug ist.

FRY in London (D. P. 28326) gewinnt Gelatine und Fett durch Kochen von Knochen u. dgl. mit sauren Sulfiten, besonders saurer schweflig-saurer Magnesia, unter Druck.

**Wertbestimmung von Leim.** BAUSCHINGER giebt (Bay. Ind. u. Gew. Bl. 1884, 1 und 210) Mittheilungen über die Bindekraft verschiedener Leimsorten. Er verschiebt zwei geleimte Holzstücke in Richtung der geleimten Fläche und bestimmt dadurch die Abscherfestigkeit: sie erwies sich zu 38 bis 75 kg auf 1 qcm bei verschiedenen Leimsorten. Ferner übt er auf zwei an einander geleimte Holzstücke senkrecht zu der geleimten Fläche einen Zug aus. Die zum Zerreißen erforderliche Kraft ist die Zerreißfestigkeit; sie betrug 14 bis 37 kg auf 1 qcm bei den untersuchten Sorten.

ARTHUR LEHMANN.

### Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt die

| Waarengattung                  | Einfuhr                                          |                                              | Ausfuhr                                          |                                              |
|--------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------|
|                                | vom<br>1. Januar<br>bis Ende<br>December<br>1884 | vom<br>1. Juli 1884<br>bis Ende<br>Juni 1885 | vom<br>1. Januar<br>bis Ende<br>December<br>1884 | vom<br>1. Juli 1884<br>bis Ende<br>Juni 1885 |
| an Gelatine und Leim . . . . . | 18 838                                           | fehlt pr. 1885                               | 37 059                                           | fehlt pr. 1885                               |

## XXXIV. Organische Säuren.

Zur Gewinnung concentrirter Essigsäure und von Acetaten aus verdünnten wässrigen Essigsäurelösungen mittelst Extraction hat THEODOR GÖHRING in Frankfurt a. M. (D. P. 28064) ein Verfahren angegeben, welches darin besteht, dass verdünnte wässrige Flüssigkeiten, wie Gärungssig Holzessig u. s. f. mit oder ohne Zusatz eines Salzes mit Aethylaether oder Essigaether oder Amylalkohol in innige Berührung gebracht werden, wobei die Essigsäure von diesen Stoffen aufgenommen wird. Aus der erhaltenen concentrirten Essigsäurelösung stellt man die Essigsäure durch Verdampfen des Lösungsmittels dar oder man gewinnt durch Sättigen derselben mit Basen die betreffenden Acetate. Die Patentansprüche sind: 1. Extrahirung der Essigsäure aus essigsäurehaltigen wässrigen Flüssigkeiten mittelst in Wasser schwer löslicher Alkohole oder Aether oder Esther a) ohne Zusatz b) unter Zusatz von in dem Extractionsmittel nicht löslichen Salzen oder Säuren. 2. Verwendung der in dem Extractionsmittel gelösten Essigsäure a) zur Herstellung von Acetaten durch Zuführung der Basis, b) zur Herstellung

von concentrirter Essigsäure durch Abdestilliren des Extractionsmittels, eventuell nach vorhergehender Entziehung des mitgelösten Wassers mittelst wasserentziehende Substanzen, c) durch Rückübertragung aus dem Extractionsmittel auf reines Wasser.

In der Z. f. Spiritusind. 1884, 369 bespricht HEINZELMANN die Mittel zur Bekämpfung des Essigpilzes. Besser als Salicylsäure, welche in einer Concentration von 0·075 Proc. wirkt, erweist sich das Ausschweffeln der Räume und die Verwendung von Calciumbisulfit. Ein dreimaliger Ueberguss von 60 cbcm sauren schwefligsauren Kalkes in 6 l Essig tödteten den Essigpilz in einer Nacht vollständig. Wenn man ferner so lange heissen Essig in die Bilder giesst, bis derselbe unten mit 50° abfließt, so kann man sicher annehmen, dass alle Essigälchen abgestorben sind. Der Bilder kann dann wieder durch Uebergüsse von gutem kalten Essig auf seine Normaltemperatur gebracht und durch Aufgüsse von Essiggut wieder in Thätigkeit gesetzt werden, nachdem man natürlich den durch Essigälchen getriebenen Essig vorher entfernt hat.

A. VOGEL (Bayr. Ind. u. Gew.-Bl.) benutzt zur Erkennung eines Zusatzes freier Mineralsäure zum Essig eine mit Soda versetzte Jodkaliumstärkelösung. Dieselbe giebt mit dem zu prüfenden Essig und etwas chlor-saurem Kali erwärmt selbst bei Anwesenheit von Spuren freier Mineralsäure eine blaue Färbung.

B. KOHNSTEIN (Dingl. 256, 128) schlägt zur Bestimmung der freien Schwefelsäure im Essig folgendes Verfahren vor: 100 cbcm des Speiseessigs werden mit soviel Magnesiumoxyd geschüttelt, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Man filtrirt und bringt 25—30 cbcm des klaren Filtrats in einer Platinschale zur völligen Trockne. Das Magnesiumacetat verwandelt sich bei mässigem Glühen in Magnesiumcarbonat, während Magnesiumsulfat unverändert bleibt. Der Glührückstand wird nun mit kohlen-säurehaltigem Wasser versetzt und eingedampft, damit das Magnesiumcarbonat pulveriger wird und das Magnesiumsulfat leichter auszuwaschen ist, mit heissem Wasser digerirt und filtrirt. Im Filtrat wird (nach dem Ausfällen von etwa vorhandenem Kalk) die Magnesia als Pyrophosphat bestimmt und aus der Quantität derselben die Menge der dem Essig zugesetzten freien Schwefelsäure berechnet.

Zur Untersuchung von essigsäurem Kalk empfiehlt FR. GÖBEL (Repert. anal. Chem. 31, 374) den käuflichen essigsäuren Kalk mit einer angemessenen Menge Phosphorsäure zu versetzen und auf dem Wasserbade zur Trockne einzudampfen. Der Rückstand wird mehrmals mit Wasser aufgenommen und wieder verdampft bis kein Geruch nach Essigsäure mehr wahrzunehmen ist. Darauf wird in Wasser gelöst und der Ueberschuss der Phosphorsäure mit Natronlauge gemessen. Die dem essigsäuren Kalke beigemengten Quantitäten Aetzkalk und Carbonat werden in einer besonderen Portion mit Salzsäure titrirt.

Anhydride organischer Säuren erhält man nach einem Patent

der chemischen Fabrik vormals HOFMANN & SCHOETENSACK in Ludwigshafen a. Rh. (D. P. 29669), wenn die entwässerten Salze der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure oder Benzoesäure bei einer den Siedepunkt des betreffenden Anhydrids wenig übersteigenden Temperatur mit Chlorkohlenoxydgas behandelt werden. Es resultirt ein Anhydrid und Chlorid enthaltendes Destillat, welches durch fractionirte Destillation in seine Bestandteile zerlegt wird.

Ueber die Anwendung entwässerter Oxalsäure als Condensationsmittel siehe R. ANSCHÜTZ. (Ber. **18**, 1078a.)

F. G. NOWALL in Boston (Engl. P. 5780/1883) beabsichtigt Darstellung von Milchsäure und Gewinnung eines Mordants, welches als wesentlichen Bestandteil Milchsäure enthält. Eine stärkemehlhaltige Substanz wird mit Wasser auf 40—45° erwärmt. Dann wird eine Flüssigkeit, welche Milchsäure-Ferment enthält, und Kohlensäurer Kalk zur Bindung der Milchsäure zugesetzt. Der durch Gärung erhaltene neutrale milchsäure Kalk wird in heissem Wasser gelöst und das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt, so dass sich das saure Lactat bildet. Durch Concentriren und Abkühlen unter 7° scheiden sich Krystalle aus. Durch Vermeidung jeder Bewegung bei der Gärung soll die Bildung von Buttersäure verhindert werden. Zur Herstellung der Beize werden 4 Tle. Milchsäure mit 1 Tl. Oxalsäure vermischt. Dieselbe soll besonders in der Färberei tierischer Fasern Verwendung finden und die Weinsäure Beize ersetzen.\*)

Zur Reinigung von Weinstein fällt FR. DIETRICH in München (D. P. 28769) Eisen und Thonerde aus der Rohweinsteinsösung in der Siedehitze mit Phosphorsäure. Die wieder zu verwendenden kalten Mutterlaugen

---

\*) Ueber die Milchsäurefabrikation in den Vereinigten Staaten schreibt Herr Dr. RADENHAUSEN: CHARLES E. AVERY, ass. AVERY LACTATE Co., Boston, Mass. (Ver. St. Pat. 243827 vom 5. Juli 1881) lässt zuckerhaltige Substanzen mit vegetabilischem Albumen bei hoher Temperatur 100—120° F. vergären und neutralisirt die entstehende Milchsäure mit Calciumcarbonat. Fabrikmässig erhält er den Zucker durch Convertiren gemahlener Getreides. Der Process ist verhältnismässig geruchsfrei und das Product von besonderer Reinheit.

CH. O. THOMPSON (Ver. St. Pat. 290284 vom 18. Dec. 1883) stellt zunächst wie AVERY normales Calciumlactat her und verwandelt dieses nach völliger Reinigung in das saure Lactat, indem er die Hälfte der äquivalenten Menge Schwefelsäure zur Lösung des Lactats hinzufügt, den Gips abfiltrirt und das Filtrat bei 45° F. krystallisiren lässt.

G. A. MARSH (Ver. St. Pat. 290252 und 290253 vom 18. Dec. 1883) lässt sich seine Entdeckung patentiren, dass man sowol gemahenes Getreide wie auch dextrartige Körper sogleich in Milchsäuregärung versetzen kann, ohne vorher Zucker zu erzeugen. Der Referent kann diese Beobachtungen bestätigen und hat schon vor mehreren Jahren gefunden, dass die feinen Abfälle der Maisstärkefabriken längere Zeit sich selbst überlassen in Milchsäuregärung übergehen. Neutralisirt man das Material mit Carbonat, so schreitet die Säurebildung fort aber es wird nun nicht mehr Milchsäure gebildet sondern Säuren der C<sup>2</sup>H<sup>2n</sup>O<sup>2</sup> Reihe. Will man diese ausschliessen, so muss die Flüssigkeit auf 110° F. erhitzt werden.

Bei der jetzigen Ausdehnung des Verkaufs von saurem Calciumlactat zu Backpulvern Mordants u. s. w. liessen sich die jetzt vielfach wertlosen Abfälle der Stärkefabriken zu Nutzen machen.

P. RADENHAUSEN.

werden durch Zusatz von gelbem Blutlaugensalz gereinigt. In einer ganzen Reihe von Arbeiten werden Methoden zur Analyse weinsaurer Salze resp. Bestimmung der Weinsäure mitgeteilt.

Dahin gehören: L. WEIGERT: Methode zur Bestimmung des technischen Wertes des weinsauren Kalkes (vgl. S. 267). W. B. HART. Wertbestimmung von Brechweinstein. Es wird die Verwendung einer auf arsenige Säure eingestellten Chlorkalklösung zur Titrierung des Brechweinsteins in alkalischer Lösung und Rücktitrierung mit arseniger Säure empfohlen.

PROSPERO FERRARI (Landwirt. Vers. Stat. 29, 253). Ueber die Sicherheit der BERTHELOT FLEURIEU'schen Methode zur Bestimmung des Weinsteins und der Weinsäure.

Zum Nachweis der Citronensäure empfiehlt C. MANN (Ztschr. anal. Ch. 24, 201) die Probe mit Glycerin in einer Porcellanschale vorsichtig zu schmelzen, das Gemenge durch kochendes Ammoniak in Lösung zu bringen und diese der freien Verdunstung zu überlassen. Unter dem Einflusse der Luft nimmt bei Anwesenheit von Citronensäure die Flüssigkeit eine schwach grüne Färbung an. Wird aber dieselbe durch weiteres Eindampfen vom Ammoniaküberschuss möglichst befreit, mit wenig 5-fach verdünnter (rauchender) Salpetersäure oder mit (8—10 procentiger) Wasserstoffsüperoxydlösung versetzt, so tritt die Färbung sogleich und sehr intensiv auf. Bei Anwendung von  $\text{HNO}_3$  geht die Färbung beim Erwärmen in ein dunkles Blau über. Weinsäure und Aepfelsäure geben diese Farbenreaction nicht.

Ueber das Vorkommen von Carbonsäuren im Steinkohlenteeröl berichtet K. E. SCHULZE (Ber. 8, 615): Er hat durch fractionirte Destillation und fractionirte Neutralisation des bei 235—240° übergegangenen Theils Benzoesäure isoliren können.

Ueber die Beimengungen der aus Siam-Benzoe sublimirten Benzoesäure O. JACOBSEN (Arch. d. Pharm. 22, 366.) Eine Untersuchung des „Brenzöls“ der sublimirten Harzbenzoesäure, d. h. des Theils, welcher bei der Behandlung dieser Säure mit kohlen-saurem Natron zurückbleibt ergab folgende Bestandtheile:

Benzoessäuremethylester  $\text{C}^6\text{H}^5\text{CO}^2\text{CH}^3$

Benzoessäurebenzylester (Peruvin)  $\text{C}^6\text{H}^5\text{CO}^2\text{CH}^2\text{C}^6\text{H}^5$

Vanillin  $\text{C}^6\text{H}^3(\text{OCH}^3)\text{OH}-(\text{COH})$

Brenzcatechin  $\text{C}^6\text{H}^4(\text{OH})^2$

Acetylguajacol  $\text{C}^6\text{H}^4(\text{OCH}^3)(\text{OC}^2\text{H}^3\text{O})$

Benzoylguajacol  $\text{C}^6\text{H}^4(\text{OCH}^3)(\text{OC}^7\text{H}^5\text{O})?$

Benzophenon  $\text{C}^6\text{H}^5\text{CO}\text{C}^6\text{H}^5$

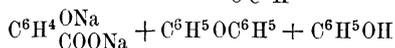
Irgendwelche Zimmtsäurederivate waren nicht vorhanden.

Zur fabrikmässigen Darstellung von Salicylsäure sind mehrere neue Methoden patentirt worden.

In einem Zusatzpatent zu 24151, D. P. 27609, wird von der Chemischen Fabrik, vormals HOFMANN und SCHOETENSACK in Ludwigshafen a. Rh. Darstellung von Salicylsäure durch Zusammenschmelzen von Diphenylcarbonat

mit Natronhydrat und Phenolnatrium in Anspruch genommen. Es resultirt bei diesem Verfahren salicylsaures Natron und Phenol.

Die CHEMISCHE FABRIK AUF ACTIEN vorm. E. SCHERING in Berlin hat ein Patent genommen (D. P. 28985, abhängig vom Patent No. 27609) zur Darstellung von Salicylsäure durch Einwirkung von Diphenylcarbonat auf Phenolnatrium. Beim Erhitzen von Diphenylcarbonat mit Phenolnatrium bildet sich entgegen der Angabe von HENTSCHEL (J. f. pr. Ch. 1883, 44) neben freiem Phenol und Diphenyläther basisch salicylsaures Natrium. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung

$$\text{CO} \begin{array}{l} \text{O C}^6\text{H}^5 \\ \text{O C}^6\text{H}^5 \end{array} + 2 \text{C}^6\text{H}^5\text{ONa} =$$


Zur Gewinnung von Salicylsäure mittelst dieser Reaction erhitzt man 50 kg Diphenylcarbonat und 54 kg Phenolnatrium in einem mit Rührwerk versehenen Gefäss ca. 6 Stunden auf 160—170° und isolirt aus dem erhaltenen Product die Salicylsäure in bekannter Weise.

Nach R. SCHMITT in Dresden (D. P. 29939) verfährt man zur Darstellung von Salicylsäure und deren Derivaten folgendermaassen. Phenolnatrium wird bei gewöhnlicher Temperatur mit trockener Kohlensäure behandelt und das gebildete Phenolnatriumcarbonat in einem luftdicht schliessenden Digestor einige Stunden auf 120—140° C. erhitzt, wobei sich dasselbe in salicylsaures Natron verwandelt. Oder das scharf getrocknete Phenolnatrium wird in einen Autoclaven gefüllt und trockene Kohlensäure unter äusserer Abkühlung eingepumpt. Man überlässt hierauf die Masse einige Stunden sich selbst und erhitzt den Autoclaven einige Stunden auf 120—140°, um die Umsetzung in salicylsäure Salze zu bewirken. Anstatt Kohlensäure in den Autoclaven zu pumpen, kann man auch feste Kohlensäure (comprimirte) einfüllen, schnell verschliessen und wie oben verfahren.

In einem Zusatzpatent zu 24151 wird ferner von der CHEM. FABRIK vorm. HOFMANN & SCHOETENSACK in Ludwigshafen a. Rh. (D. P. 30172) die Darstellung von Salicylsäure durch Einwirkung von Phosgen auf Phenolnatrium unter Zusatz von Natronhydrat erörtert.

In einem mit Rührwerk versehenen Doppelkessel wird Phenol und Natronlauge in dem Verhältnis von 3 zu 4 Moleculen zu staubiger Trockne verdampft. Hierauf wird bei 140° beginnend Phosgengas eingeleitet, worauf die Temperatur bis 200° gesteigert wird. Sobald das Phenol, welches anfangs in Strömen destillirt zu 90° der berechneten Menge übergegangen ist wird die Operation unterbrochen, der staubige Rückstand von basisch salicylsaurem Natron in Wasser gelöst und die rohe Salicylsäure mit Hilfe von Salzsäure ausgefällt, nachdem vorher der letzte Anteil von Phenol unter Zusatz von 1 Molecul Salzsäure auf 1 Mol. Salicylsäure mit Wasserdampf abgeblasen worden ist.

Zur Darstellung von Carbonaphtolsäuren (Oxynaphtoesäuren) hat dann R. SCHMITT in Dresden (D. P. 31240) ein Verfahren sich patentiren

lassen, welches dem zur Darstellung von Salicylsäure gleicht s. o.  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtholnatrium wird mit Kohlensäure behandelt und das Alkalisalz des kohlensauren Naphtolesters wird im Digestor auf 120—140° erhitzt. Dann erfolgt die Umsetzung in Carbonaphtolsaures Natrium  $C^{10}H^6\overset{OH}{COONa}$ . In gleicher Weise wie oben beschrieben kann auch Kohlensäure eingepumpt oder feste Kohlensäure in die Autoclaven eingefüllt werden.

W. WILL.

## XXXV. Alkaloide.

### I. Sauerstofffreie Alkaloide.

**Pyridinbasen.** Als empfindliche Methode zum Nachweis auch sehr kleiner Mengen von Pyridinbasen empfiehlt A. W. HOFMANN Erwärmen der Probe in einem Probirrohr mit der gleichen Menge Jodmethyl, Mischen des gepulverten Ammoniumjodids mit etwas gepulvertem Kalihydrat und dann folgendes gelindes Erhitzen. Alsbald entwickelt sich ein äusserst charakteristischer stechender Dampf, der nur den Pyridinbasen eigentümlich ist und sich deutlich von den Dämpfen unterscheidet, welche die Chinolinbasen bei gleicher Behandlung liefern. (Ber. 17, 1908.)

Ein scheinbar sehr allgemeines Reagens auf das Vorhandensein einer Pyridinstickstoffverbindung ist nach M. DITTMAR (Ber. 18, 1612) das Chlorjod. In einer Reihe von Versuchen mit Körpern der Pyridinreihe hat sich herausgestellt, dass nur die Pyridinkerne enthaltenden Alkaloide in der l. c.<sup>1</sup> näher beschriebenen, charakteristischen Weise mit Chlorjod sich umsetzen, und dass die Zahl der angelagerten Halogene im allgemeinen der Zahl der Pyridinkerne, welche man in der betreffenden Base anzunehmen hat, entspricht.

Ueber Pyridinsulfosäure und Ueberführung derselben in  $\beta$ -Oxypyridin berichten O. FISCHER und E. RENOUF (Ber. 17, 763a). Eine Reihe interessanter Verbindungen hat HANTZSCH („Ueber Spaltungsproducte von Pyridinverbindungen“ Ber. 17, 1019 u. 2903) aus den Methylammoniumverbindungen der Collidindicarbonsäure beschrieben. Mit Rücksicht auf die Resultate dieser schönen Arbeit, die Erörterung der Constitution der synthetisch erhaltenen Pyridinderivate durch Zurückführung derselben auf die bekannten Dicarbondерivate (Ber. 18, 1744) muss auf das Original verwiesen werden.

A. LADENBURG und C. F. ROTH („Studien über das käufliche Picolin“ Ber. 18, 49) versuchten die in diesem Picolin vorkommenden Methylpyridine zu isoliren und in die entsprechenden Piperidinbasen überzuführen. Aus der Fraction 132—135° wurde durch Hydrirung eine Base erhalten, welche nach der Reinigung durch Ueberführung in die Thiocarbaminsäureverbindung bei 118—119° siedet. Aus der Fraction 139—142° wurden keine so guten

Ausbeuten an reducirter Substanz erhalten und die gewonnene Substanz erwies sich als mit einem noch höheren Homologen verunreinigt. Es ist nämlich in dieser Fraction neben Picolin ein Lutidin und zwar als Hauptbestandteil enthalten. Dasselbe wurde mittelst fractionirter Fällung der Quecksilberdoppelsalze gereinigt. Es riecht durchdringend pfefferminzartig, Siedepunkt 142—143° und giebt bei der Oxydation eine Pyridindicarbonsäure. Das käufliche Picolin besteht demnach aus  $\alpha$ -Methylpyridin,  $\beta$ -Methylpyridin und Dimethylpyridin.  $\beta$ -Methylpyridin ist in geringster Menge vorhanden. Aus den Tierölbasen, Siedepunkt 160—180° haben dieselben Forscher (Ber. 18, 913 u. 1590) ein zweites Lutidin, Siedepunkt 157° isolirt und näher studirt, dasselbe erwies sich auch identisch mit dem von HANTZSCH (Ber. 18, 3903) synthetisch dargestellten, und aus der Fraction 174—176° wurde schliesslich ein drittes Lutidin, Siedepunkt 174—176° gewonnen, dessen Oxydationsproducte noch nicht näher studirt sind.

Auf einem neuen Wege gelangten A. BEHRMANN und A. W. HOFMANN (Ber. 18, 2681) von Citronensäurederivaten zu substituirten Pyridinen. Behandelt man die Mono-, Di- oder Triamide der Citronensäure mit Schwefelsäure, so entsteht eine Citracinsäure genannte Substanz. Dieselbe geht bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure in Tricarallylsäure über und liefert, wenn man sie mit Phosphorpentachlorid unter Druck behandelt Dichlorpyridincarbonensäure. Wird die letztere mit Jodwasserstoff im Einschlussrohr bei 180° digerirt, so tauscht sie die beiden Chloratome gegen Wasserstoff ein und liefert die  $\gamma$ -Pyridincarbonensäure auch Isonicotinsäure genannt. Wird unter Einhaltung sonst gleicher Bedingungen noch etwas Phosphor dem Röhreninhalt zugefügt, so erstreckt sich die Reduction auch auf die Carboxylgruppe und man gelangt zu einem methylirten Pyridin und zwar dem Parapicolin.

In der Fortsetzung ihrer Arbeiten geben CIAMICIAN und SILBER eine Synthese eines Monobrompyridins aus Pyrrol und Bromoform. Die erhaltene Verbindung wird mit aus Pyridin hergestelltem Monobrompyridin identificirt und durch Reduction in Pyridin übergeführt, dessen Platindoppelsalz mit dem aus gewöhnlichem Pyridin identisch befunden wird. (Ber. 18, 721.)

OECHSNER DE CONINGK und G. CH. ESSNER veröffentlichen (Bull. soc. Chim. 41, 175) theoretische Betrachtungen über die Isomerien in der Pyridinreihe. Die Anzahl der möglichen Mono- Di- u. s. f. bis Pentasubstitutionsproducte wird darin angegeben. Siehe auch Studien über die Verbindungen aus dem animalischen Teer von H. WEIDEL und B. PICKE. (Monatsh. f. Ch. 5, 656).

**Chinolinbasen.** Nach J. ZIMMERMANN und A. MÜLLER (Ber. 17, 1965) liefert Chinolin, wenn man es durch glühende Röhren leitet, ein Dichinolin Schm. 191°, welches sich mit der von JAPP und GRAHAM als Dichinolylin bezeichneten Base als identisch erwies. Siehe auch „über eine eigenthümliche Bildungsweise des Dichinolylins (durch Destillation von Orthochinolin-

sulfosäure) O. FISCHER und H. von Loo (Ber. **17**, 1899). Aus dem Steinkohlenteer haben S. HOOGWERFF und W. A. VAN DORP (Rec. trav. chim. IV. 125) ein Isomeres des Chinolins isolirt.

Beim Behandeln des Rohchinolins mit concentrirter Schwefelsäure krystallisiren saure Sulfate aus. Die Mutterlauge enthält das Chinaldin, die Krystalle die beiden Chinoline. Die Basen werden durch Kalilauge in Freiheit gesetzt und der fractionirten Destillation unterworfen. Fraction 236—243° enthält zumeist die neue Base. Durch nochmalige Ueberführung in das Sulfat gereinigt bildet die freie Base bei 18—23° schmelzende Krystalle. Der Siedepunkt liegt bei 236°. Durch Erhitzen von Anilin mit Aceton, Nitrobenzol und Salzsäure hat C. BEYER (Annal. d. Chem.) ein Homologes des Chinolins dargestellt.

Ueber die vom Chinolin ableitbaren Ammoniumbasen liegen Arbeiten vor von A. BERTHSEN und W. HESS (Ber. **18**, 29), CLAUS (Ber. **18**, 40) BERTHSEN (Ber. **18**, 1014). Ueber Chlormethylate des Pyridins und der Chinolinbasen von E. OSTERMEYER (Ber. **18**, 591) und über die Chinolin-carbonsäure (Cinchoninsäure) von AD. CLAUS und TH. MUCHALL (Ber. **18**, 362 und 1305). Ueber Chinolinchinon, dessen Entstehung aus o-Amidooxychinolin, Ueberführung in Dioxychinolin siehe O. FISCHER und E. RENOUF (Ber. **17**, 1644 b.).

A. BÖHRINGER in Stuttgart (Engl. P. 6022 vom 16. Dec. 1882) hat ein Verfahren zur Darstellung monalkylirter Hydrobasen angegeben. Chinolin wird in die Ammoniumbase in Methylchinoliniumchlorid verwandelt und dies in bekannter Weise in die tertiäre Hydrobase übergeführt. Diese Hydrobasen besitzen fieberwidrige Eigenschaften.

LUDWIG KNORR hat die Einwirkung des Diacetbernsteinsäureesters auf Ammoniak und Amide studirt. Statt der erwarteten Dichinolinderivate hat derselbe dabei Pyrrolderivate erhalten. So lieferte ihm Ammoniak und Diacetbernsteinsäureester Dimethylpyrroldicarbonsäureester während Methylamin, Anilin, Toluidin oder Naphtalin entsprechend weiter substituirte Derivate bilden. Durch Verseifung erhält er die freien Säuren, welche letztere beim Erhitzen auf 200° leicht Kohlensäure abspalten, so dass substituirte Pyrrole entstehen (Ber. **18**, 299 und 317). Besonders bemerkenswert sind diese Synthesen, insofern sie bei niedriger Temperatur und ohne Druck verlaufen, also unter ähnlichen Bedingungen, unter denen die Stickstoffassimilation in der Pflanze vor sich geht. (s. mit Rücksicht darauf auch die Arbeiten von v. PECHMANN und WELSH, Ber. **17**, 2384, und V. MEYER und E. SCHULZE, **17**, 1554; OST, J. pr. Ch. **19**, 177, **27**, 257 und **29**, 57; LERCH Monatsh. **5**, 367; LIEBEN & HAITINGER, Monatsh. **5**, 339.)

Mit der Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigester hat sich auch NORMANN COLLIE (Ann. 226, 294) beschäftigt.\*)

J. ROTHET hat durch mehrstündiges Einleiten von Chlor in eine

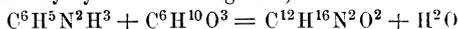
\*) Techn.-chem. Jahrb. **5**, 418.

erwärmte verdünnte essigsäure Lösung von Chinolin Trichloroxychinolin dargestellt, welches weder durch Zn und Salzsäure noch durch verdünnte Jodwasserstoffsäure reducirt wird. Mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 200° erhitzt liefert es Carbostyrol.

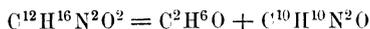
Steinkohlenteerchinolin giebt nach M. C. TRAUB und C. SCHRÄGES (Ber. **17**, 2618) mit Phosphorpentoxyd erhitzt eine intensiv rote Färbung und beim Verdünnen mit Wasser eine prächtig gelbgrüne Fluorescenz SKRAUP's Chinolin, Chinaldin oder Mischungen beider zeigen diese Reaction nicht. Man kann daher mittelst derselben Steinkohlenteerchinolin rasch identificiren. Jedenfalls muss hiernach in letzterem noch ein neuer Körper enthalten sein, mit dessen Isolirung die Verf. beschäftigt sind.

Die BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK in Ludwigshafen (D. P. 28324) stellt durch Erhitzen von Paraamidoanisol, Paranitroanisol, Glycerin und Schwefelsäure auf 140—155° Parachinanisol dar. Das Product, eine ölige Flüssigkeit, liefert ein in Wasser leicht lösliches salzsaures Salz und ein fast unlösliches Pikrat. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure oder anderen zur Hydrirung geeigneten Reagentien (D. P. 30426) nimmt das Parachinanisol Wasserstoff auf und geht in eine tetrahydrirte Base  $C^{10}H^{13}NO$  über. Diese Base, der Methyläther des Tetrahydroparaoxychinolins, liefert mit Halogenalkylen sowie mit Benzylchlorid alkylierte resp. benzylierte Verbindungen; dieselbe giebt mit Säuren grün gefärbte Salze und hat daher den Namen „Thallin“ erhalten.

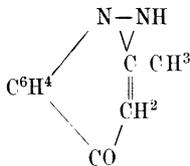
L. KNORR (Ber. **17**, 546 und 2032) erhält durch Einwirkung von Acetessigäther auf Hydrazine eine neue Klasse von Verbindungen, welche sich von dem Chinizin, einer hypothetischen Base von der Formel  $C^9H^{10}N^2$ , ableiten. Aus Acetessigäther und Phenylhydrazin entsteht zunächst unter Wasseraustritt Phenylhydrazinacetessigäther,



welcher beim Erhitzen auf 100° Alkohol abspaltet und in Methyloxychinizin übergeht:



Dasselbe besitzt die Constitution:



Das Methyloxychinizin ist zugleich Säure und Base; wird der Wasserstoff der Imidogruppe durch Alkoholradikale ersetzt, so verschwinden die sauren Eigenschaften.

Die so gewonnenen Basen besitzen stark antipyretische Wirkung.

Beim Erhitzen eines Gemenges gleicher Teile Methyloxychinizin, Jodmethyl und Methylalkohol auf 100° gewinnt man Dimethyloxychinizin

$C^{11}H^{12}N^2O$  „Antipyrin“. Die Reaktionsmasse wird mit schwefliger Säure entfärbt, der Alkohol abdestillirt und durch Zusatz von Natronlauge das Dimethyloxychinizin als schweres Oel abgeschieden. Durch Ausschütteln mit viel Aether, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, und Eindampfen der ätherischen Lösung erhält man die Base in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt  $113^\circ$ . Zur völligen Reinigung wird es zweckmässig aus Toluol umkrystallisirt.

Vor allen anderen Chinininderivaten zeichnet sich das Dimethyloxychinizin durch seine Leichtlöslichkeit in Wasser aus. Das Methyloxychinizin ist in Wasser fast unlöslich; es stimmt dies überein mit der Beobachtung, welche bei der Harnsäure und dem Caffein gemacht wurde, dass deren Löslichkeit durch Einführung von Methylgruppen bedeutend zunimmt.

Das Dimethyloxychinizin, welches von den Farbwerken vorm. MEISTER, LUCIUS & BRÜSING unter dem Namen Antipyrin in den Handel gebracht wird, hat sich als ein sehr wertvolles Fiebermittel erwiesen.

Wird Methyloxychinizin mit überschüssigem Phenylhydrazin auf  $170^\circ$  oder besser zum Sieden erhitzt, so treten zwei Molecüle unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen zu Di-Methyloxychinizin,  $C^{20}H^{18}N^4O^2$ , zusammen. Dieser Körper enthält, da er auch aus Diacetbernsteinsäureäther und Phenylhydrazin gewonnen wird, zwei im Pyridinkern verkettete Chinolinmolecüle, wie sie nach den neueren theoretischen Anschauungen ähnlich im Chinin vorausgesetzt werden.

**Coniin.** Zur Kenntnis der Coniingruppe hat A. W. HOFMANN mehrere Arbeiten veröffentlicht (Ber. 18, 1 u. 109) deren Resultate in Kürze die folgenden sind. Zunächst werden die WERTHEIM'schen Versuche, betreffend die Spaltung des Conydrins mit Hilfe von wasserentziehenden Mitteln, wobei nach WERTHEIM Coniin entstehen sollte, einer Controle unterzogen. Es hat sich dabei im Einklang mit dem Resultat früherer Arbeiten des Verfassers (d. Jahrb. 6, 419) herausgestellt, dass das bei der genannten Reaction auftretende basische Oel, kein einheitlicher Körper ist, dass es aber jedenfalls kein Coniin enthält. Es entstehen dabei zwei, vielleicht sogar drei coniin-ähnliche Basen, welchen die Zusammensetzung, welche man früher dem Coniin zuschrieb, nämlich  $C^8H^{15}N$  besitzen, so dass die Umsetzung des Conydrins ganz nach dem Sinne der WERTHEIM'schen Gleichung  $C^8H^{17}NO = C^8H^{15}N + H^2O$  verläuft. Der Verf. nennt die entstehenden Basen Coniceine. Die Zersetzung wurde mit Salzsäure bei  $220^\circ$  ausgeführt, die Trennung der nebeneinander entstehenden Basen gelang durch Ueberführung in die Pfkrate oder die Quecksilberdoppelsalze.

$\alpha$ -Conicein, aus den schwerer löslichen Salzen erhalten, siedet bei  $158^\circ$ , riecht wie Coniin und hat dieselbe physiologische Wirkung, nur wirkt es in noch weit geringeren Dosen als das Coniin. Auch aus Coniin kann das  $\alpha$ -Conicein mittelst Brom und Natronlauge gewonnen werden, andererseits kann  $\alpha$ -Conicein durch Erhitzen mit einem grossen Ueberschuss von Jodwasserstoff (Vol. Gew. 1'96) und etwas gewöhnlichem Phosphor in Coniin

zurückverwandelt werden. Bei einigen Digestionen dieser Art, bei welchen die Temperatur bis zu  $300^{\circ}$  gesteigert wurde, wurde das  $\alpha$ -Coniceïn quantitativ in Octan verwandelt. Ob das so erhaltene Octan mit dem normalen Octan identisch ist, konnte noch nicht entschieden werden. Der Siedepunkt des auf verschiedene Weise synthetisch dargestellten Octans liegt etwa  $4^{\circ}$  höher.

$\beta$ -Coniceïn, aus dem in Alkohol leicht löslichen öligen Pikrat isolirt, schmilzt bei  $41^{\circ}$ , siedet bei  $168^{\circ}$ , ist weniger giftig als das  $\alpha$ -Coniceïn und ist eine secundäre Base, während sich das  $\alpha$ -Coniceïn als tertiäre Base erwies. Conydrin liefert beim Behandeln mit JH bei  $150^{\circ}$  das Jodhydrat eines jodirten Coniïns, das durch Kochen mit Zinn und Salzsäure leicht in salzsaures Coniïn übergeführt wird. Die aus dem Jodid des Jodconiïns mit Alkali in der Kälte in Freiheit gesetzte Base  $C^8H^{16}N$  liefert beim Erhitzen auf etwas über  $100^{\circ}$  die Coniceïne und zwar beim Uebertreiben mit Wasserdampf hauptsächlich die  $\alpha$ -Verbindung, beim Erhitzen des trockenen Jodhydrates mit wasserfreiem Kalk hauptsächlich die  $\beta$ -Verbindung. •

In einer zweiten Untersuchung hat dann HOFMANN die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf das Coniïn erforscht, im Anschluss an eine Reihe früherer Arbeiten (Ber. **14**, 2725, **15**, 407, 752, 762) welche das Verhalten der Amide unter dem Einflusse einer alkalischen Bromlösung behandelten.

Wenn man 1 Mol. Br mit 1 Mol. Natronhydrat in 5proc. Lösung mischt und zu der stark abgekühlten Flüssigkeit 1 Mol. Coniïn hinzufügt, so erhält man ein Substitutionsproduct  $C^8H^{16}N$  Br, aus welchem sich 1 Mol. Br H abspalten lässt, wodurch Basen von der Zusammensetzung  $C^8H^{15}N$  gebildet werden, und zwar merkwürdiger Weise entsteht, wenn zur Abspaltung der Bromwasserstoffsäure eine Säure verwendet wurde,  $\alpha$ -Coniceïn, wenn ein Alkali verwendet wurde, ein Isomeres, das  $\gamma$ -Coniceïn.  $\gamma$ -Coniceïn siedet bei  $173^{\circ}$  und ist von allen Coniïnbasen das heftigste Gift. Es ist etwa 15mal giftiger als Coniïn. Es ist eine secundäre Base und kann unter dem Einfluss von Jodmethyl in ein Dimethyloxyconiïn übergeführt werden.

Unter dem Einfluss des Broms in alkalischer Lösung bildet sich bei der Darstellung des  $\gamma$ -Coniceïns unter Anwendung von mehr Brom Tribomoxyconiïn, ein schweres Oel von durchdringendem Geruch und nur ephemerer Existenz. Es zerfällt leicht unter Bildung eines Dibromoxyconeïns, welches bei der Reduction unter Ersetzung des Broms durch Wasserstoff das Oxyconiceïn also eine Base liefert, welche zu dem Coniceïn in derselben Beziehung steht, wie das Conydrin zum Coniïn. Es siedet zwischen  $210^{\circ}$  und  $220^{\circ}$ . Bei der Destillation bleibt ein schwerer flüchtiger Rückstand, der basische Eigenschaften hat, sauerstofffrei ist und Coniceidin genannt wurde. Dasselbe lässt sich auch durch Wasserabspaltung (Kochen mit alkoholischem Kali) aus dem Oxyconiceïn darstellen. Die reine Base schmilzt bei  $55^{\circ}$  und ist ein Homologes des Nicotins.

Aus den vorstehenden Arbeiten zeigt sich, dass die von WISCHNEGRADSKI und später von KÖNIGS ausgesprochene Vermutung, das Coniïn sei ein Pyridinderivat, durch Ueberführung desselben in Conyryn, eine unzweifelhafte Pyridinbase, eine thatsächliche Grundlage erhalten hat. Durch den Abbau des Conyryns zur Picolinsäure war ferner die Stellung der Propylgruppe zum N unzweifelhaft geworden.

A. LADENBURG hat in einer Abhandlung über synthetische Pyridin- und Piperidinbasen die Untersuchung der aus Pyridinpropyljodür und Isopropyljodür durch Erhitzen auf 290° entstehenden Basen wieder aufgenommen. Es war vorher gezeigt worden, dass beim Erhitzen der Pyridinammoniumjodüre die Jodhydrate zweier isomerer substituierter Pyridinbasen gebildet worden waren. Im Gegensatz zu der früheren Annahme wird jetzt gezeigt, dass die niedriger siedende Base der  $\alpha$ -Reihe angehört (sie liefert bei der Oxydation nur Picoinsäure) die höher siedende aber der  $\gamma$ -Reihe (sie liefert nur Isonicotinsäure). Weder die  $\alpha$ -Base aus Propylpyridinjodür, noch die aus Isopropylpyridinjodür ist mit dem Conyryn identisch, eine Thatsache, die Erklärung fand, als sich herausstellte, dass die synthetischen der  $\alpha$ -Reihe zugehörigen Basen aus Propyl und Isopropylpyridinjodür untereinander identisch waren, und zwar sind beide mit Rücksicht auf die von GUSTAVSON (Ber. **11**, 1251) und KÉKULÉ und SCHRÖTTER (Ber. **12**, 2279) erhaltenen Resultate, als Isopropylpyridin anzusehen. Daraus folgt dann weiter, dass das Conyryn  $\alpha$ -Propylpyridin und Coniïn  $\alpha$ -Propylpiperidin ist. Versuche zur Synthese des  $\alpha$ -Propylpiperidins sind noch nicht gelungen.

C. SCHOTTEN hat das Benzoylpiperidin und in Gemeinschaft mit BAUM das Benzoylconiïn oxydirt. In beiden Fällen wurden Säuren erhalten (Benzoylhomopiperidinsäure [ $C^6H^{10}O^2NCO C^6H^5$ ] und Benzoylhomconiïnsäure [ $C^8H^{10}O^2NCO C^6H^5$ ], welche noch die sämtlichen Kohlenstoffatome der angewandten Base enthalten. Nach der Ansicht des Verf. spricht die Beständigkeit der Propylgruppe im Coniïn dafür, dass hier nicht die normale, sondern die Isopropylgruppe vorliegt. (Ber. **17**, 2548.)

## II. Sauerstoffhaltige Alkaloide.

**Opiumbasen.** v. PERGER (J. pr. Ch. **29**, 79) hat Morphiumbestimmungen im Opium nach den verschiedenen Methoden ausgeführt und dabei auffallend abweichende Resultate erhalten. Siehe auch HELLY, vergleichende Morphiumbestimmungen im Opiumpulver und Opiumextract (Apoth. Ztg. **5**, 430) und v. PERGER (Chem. News **50**, 155). — Sehr empfindliche Reactionen auf Narcotin, Morphin und Chinin beschreibt (A. ELOART, Ch. News **50**, 102).

Ueber das bromwasserstoffsäure Salz des Codeins s. D. B. DOTT (Pharm. J. Th. **14**, 917).

Ueber den Einfluss des Morphiums auf die physiologische Oxydation berichtet N. SIMANOWSKY und C. SCHOUMOFF (Arch. f. ges. Phys. **33**, 251).

Ueber das Thebain berichtet HOWARD (Ber. **17**, 527).

**Chinaalkaloide.** WILLIAM COMSTOCK und WILHELM KOENIGS (Ber. **17**, 1984 und **18**, 1219) haben Derivate der aus Cinchonin, Cinchonidin, Chinin und Conchinin (Chinidin) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid erhaltenen Chloride dargestellt. Werden Cinchoninchlorid und Cinchonidinchlorid mit alkoholischem Kali gekocht, so entsteht aus beiden eine und dieselbe sauerstofffreie Base  $C^{19}H^{20}N^2$ , welche die Elemente des Wassers weniger enthält als Cinchonin und Cinchonidin, das sogen. Cinchen. Chininchlorid und Conchininchlorid, aus Chinin und Conchinin mit Phosphorpentachlorid und Chloroform gewonnen, liefern beim Behandeln mit alkoholischem Kali ebenfalls eine um  $H^2O$  ärmere Base, das Chinen  $C^{20}H^{22}N^2O$ . Durch Erhitzen mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure entsteht aus Cinchen durch Abspaltung von Chlormethyl und Ammoniak unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser Apocinchen  $C^{18}H^{17}NO$ , aus Chinen durch die analoge Reaction Apochinen  $C^{18}H^{17}NO^2$ .

Cinchen liefert bei der Oxydation mit Chromsäure ebenso wie Cinchonin Cinchoninsäure (Chinolincarbonsäure). Aus der Mutterlauge dieser Säure werden durch Zusatz von Bromwasser ein Tribromoxylepidin  $C^{10}H^6Br^3ON$ , ferner ein Körper von der Zusammensetzung  $C^9H^{13}Br^2NO + \frac{1}{2}H^2O$  erhalten. Aus den bei der Oxydation des Chinins zu Chininsäure entstehenden Nebenproducten lässt sich durch Bromwasser ebenfalls der letztere Körper isoliren, dagegen nicht das Tribromoxylepidin.

Ueber Homochinin berichten O. HESSE (Ann. **225**, 95 und **266**, 240 und B. H. PAUL und A. J. COWNLEY (Pharm. Journ. **1884**, 221 und 729). O. HESSE bestätigt die Anwesenheit des Homochinins  $C^{20}H^{24}N^2O^2$  in der *China cuprea*.\*) Dasselbe wird durch wiederholtes Fälln mit Natronlauge aus saurer Lösung in Chinin umgewandelt. Nach PAUL und COWNLEY besteht dieser Vorgang in einer Spaltung des Homochinins in Chinin und Cupreïn, ein neues vom Homochinin verschiedenes Alkaloid, von denen nur das erstere der alkalischen Lösung mit Aether entzogen werden kann. Nach HESSE gelingt es, die beiden Componenten wieder zu verbinden, und er ist der Ansicht, dass dieselben im Homochinin zu gleichen Teilen vorhanden sind. Da aus einer ätherischen Lösung, welche gleiche Teile Chinin und Cupreïn enthält zwar Homochinin entsteht, jedoch stets ein Teil des Chinins unverbunden bleibt, so kommen PAUL und COWNLEY zu dem Schluss, dass das Gewichtsverhältnis des Chinins zum Cupreïn im Homochinin wie 2:3 ist.

Eine ausführliche Untersuchung über die Alkaloïde der falschen Cuprearinde (von *Remijia Purdiana Wedd.*) von O. HESSE findet sich Ann. **125**, 211—262. Neben Cinchonamin, welches zuerst von ARNAUD in dieser Rinde aufgefunden wurde,\*) ist nach den Versuchen des Verfassers noch eine ganze Reihe anderer Basen in der Rinde enthalten. Zur Isolirung der einzelnen Basen wird die zerkleinerte Rinde mit heissem Alkohol ausgezogen, die Lösung

\*) Techn.-chem. Jahrb. **6**, S. 421.

verdampft, mit Natronlauge übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird mit Schwefelsäure versetzt; in Lösung bleiben Cinchonin und Cinchonamin, während mehrere andere Basen (Concusconin, Chairamin, Conchairamin, Chairamidin und Conchairamidin) ausgefällt werden. Aus der ätherischen Lösung wird durch Salpetersäure Cinchonamin abgetrennt. Die durch Schwefelsäure ausgefällten Sulfate werden durch Soda zersetzt, die freien Basen in Alkohol gelöst und mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Alkohol versetzt, wodurch das Concusconin als Sulfat gefällt wird. Durch concentrirte Salzsäure wird im Filtrat das Chairamin, hierauf durch Rhodankalium das Conchairamin abgeschieden. Die Mutterlauge enthält schliesslich Chairamidin und Conchairamidin, welche derselben durch Benzol entzogen und durch Umkrystallisiren aus Wasser getrennt werden. Eigenschaften, Salze und Derivate der einzelnen Basen s. i. d. Originalabhandlung.

Ueber die physiologische Wirkung des Cinchonaminsulfat s. G. SÉE und BOCHFONTAINE (C. r. **100**, 366).

Zusammensetzung und Prüfung des käuflichen Chininsulfats. W. F. KOPFESCHAAR. (Pharm. Journ. III. 809.) Um den Gehalt des käuflichen Chininsulfats an Cinchonidin zu bestimmen, empfiehlt Verf. die von OUDEMANS vorgeschlagene Methode, die beiden Alkaloide aus ihren Sulfaten mit Natriumtartrat auszufällen und die gewogenen Tartrate der Polarisation zu unterwerfen. Bei der Berechnung des Gehaltes aus der spec. Rotation des Gemenges ist bisher das Chinintartrat mit 1 Mol., das Cinchonidintartrat mit 2 Mol. Krystallwasser in Rechnung gebracht worden. Nach den Versuchen des Verf. ist der Krystallwassergehalt der gemischten Tartrate niedriger, als es sich nach dieser Voraussetzung ergeben würde, was durch die Annahme einer Doppelverbindung der Tartrate mit 1 Mol. Krystallwasser erklärt wird. Wahrscheinlich ist auch in dem käuflichen Chininsulfat eine entsprechende Doppelverbindung der Sulfate enthalten, wodurch die Abweichungen in den Angaben über den Krystallwassergehalt des Chininsulfats ihre Erklärung finden würden. Dem gegenüber hält O. HESSE (Pharm. Journ. III. 869) seine Methode zur Bestimmung des Cinchonidins, das Sulfat des käuflichen Chinins zu polarisiren, als die genauere aufrecht.

Käufliches Chininsulfat enthält nach DE VRY (Journ. d. Pharm. et Chim. **5**, 454) 5—18 Proc. Cinchonidinsulfat. Das Verhalten der beiden Basen gegen Seignettesalzlösung wird näher erörtert. Cinchonidinsulfat wird unter bestimmten Bedingungen im Gegensatz zum Chininsulfat durch dies Reagens nicht gefällt.

J. D. MARCINELLE (J. Pharm. d. Anvers **39**, 416) giebt den Gehalt der verschiedenen Alkaloide aus holländisch Indien eingeführter Chinarinden.

Der Gesamtgehalt an Alkaloiden schwankt in

*Chin. succirubra* . . . . . von 9·2 bis 5·1 Proc.

„ *calys. Schickkraft* . . . . . „ 3·2 „ 1·8 „

Biedermann, Jahrb. VII.

|                              |           |                       |
|------------------------------|-----------|-----------------------|
| <i>Chin. calys. Javonica</i> | . . . . . | von 4·4 bis 1·5 Proc. |
| „ „ <i>Anglica</i>           | . . . . . | „ 5·8 „ 4·2 „         |
| „ <i>Hasskarliana</i>        | . . . . . | „ 4·5 „ 2·0 „         |
| „ <i>officinalis</i>         | . . . . . | „ 6·4 „ 3·9 „         |
| „ <i>lancifolia</i>          | . . . . . | „ 6·1 „ 4·6 „         |
| „ <i>Ledgeriana</i>          | . . . . . | „ 7·8 „ 2·7 „         |

Nach ARNOLD EIOLART (Chem. News **50**, 102) wird die Empfindlichkeit der VOGEL'schen Chininreaction (vgl. Ber. **16**, 1888\*) mittels Bromwasser, Ferrocyankalium und Borax wesentlich gesteigert, wenn man das gelbe Blutlaugensalz durch Quecksilbercyanid und den Borax durch frisch gefälltes Calciumcarbonat ersetzt. Narcotininlösungen nehmen durch Zusatz von Bromwasser und Calciumcarbonat eine rote bis blaue Färbung, Morphinlösungen ebenfalls eine rote Färbung an. Diese Reagentien geben keine charakteristischen Färbungen mit Strychnin, Cinchonin und Caffein. S. a. A. VOGEL, Sitzungsber. Münch. Akad. 1885, 1.

Ueber Dicinchonin, ein Alkaloid, welches sich hauptsächlich in der Rinde von *Cinchona rosulenta* und *C. succirubra* findet, s. O. HESSE. (Ann. **227**, 153.)

Monochloressigsäures und Dichloressigsäures Chinin von G. MAZZARRA. (Gazz. chim. XIII, 525.)

Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Chinin von G. MAZZARRA und G. POSSETTO. (Gazz. chim. XIII, 529.)

Ueber die Frage, ob Chinin in Berührung mit Kalk zersetzt wird, vgl. M. MASSE (Journ. Pharm. et Chim. March. 260) und F. W. PASSEMORE. (Pharm. Journ. III, 929.)

P. GIACASA in Turin (Engl. P. 1472, 1884) fand, dass die Mineralkaloide auch in den Pflanzen der *genus Artemisia* besonders in *Artemisia Abrotanum Lian.* vorkommen und giebt eine technische Darstellungsmethode derselben aus dieser Pflanze.

**Strychnosbasen.** ALEX. ROSAL hat beobachtet (Monatsh. f. Ch. **5**, 94), dass das Strychnin in den Brechnüssen in Oeltröpfchen gelöst vorkommt, welche im Inhalt den Endospermzellen suspendirt sind.

Nach A. HAGER (Pharm. Centralh. 1884, 181 u. 254) findet die Behauptung von SCHÜTZENBERGER, das Alkaloid-Strychnin bestehe aus drei verschiedenen Basen eine Bestätigung in der Verschiedenheit der Krystallformen, welche sich bilden, wenn man einen Tropfen einer wässrigen Strychninnitrat-Lösung verdunsten lässt. Dieser Ansicht tritt E. DANNENBERG entgegen.

Aus *Strychnos nux vomica* haben WYNDHAM R. DUNSTAN und F. W. SHORT (Pharm. Journ. u. Tr. **14**, 1025) ein neues Glucosid, das Loganin, dargestellt.

Nach dem Verf. enthalten die Samen von *nux vomica* 1·8 Proc. Strych-

\*) Techn.-chem. Jahrb. **5**.

min, 2·6 bis 3·5 Proc. Brucin. Das dieselben zusammensetzende Fruchtfleisch hat die Zusammensetzung: Wasser 22·0, Strychnin 1·4, Brucin 1·0, Loganin 5·0, Asche 5·0, Gummi und Oele 65·6 Proc.

Bromderivate des Strychnins beschreiben W. A. SHENSTONE (Chem. Soc. 1885, I, 139) und H. BEKURTS (Ber. 18, 1235) die Krystallform des Monobromstrychnins H. A. MIERS. (Chem. Soc. 1885, I, 144.)

Ein neues Verfahren zur Ausmittlung des Strychnins, sowie einiger anderer Alkaloide in Vergiftungsfällen giebt TH. CHANDELON. (Ztschr. f. phys. Chem. 9, 40.)

Ueber das Jodmethylat des Brucins s. A. HANSEN. (Ber. 17, 2266.) Die Oxydation des Brucins mit Chromsäure und Schwefelsäure liefert denselben Körper, der bei gleicher Behandlung aus Strychnin entsteht, eine Säure von der (wahrscheinlichen) Formel  $C^{16}H^{18}N^2O^4$ . Die Constitution der aus dem Brucin stammenden Pyridinbasen untersuchte OECHSNER DE CONINGK (Ber. 17, 2849, 18, 777 und 1917, Bull. soc. chim. 24, 104), ebenso die daraus entstehenden Pyridinbasen. (C. r. 99, 1077.)

**Atropin.** Zur Prüfung auf Atropin und die mydriatischen Alkaloide empfiehlt A. W. GERRARD die Herstellung der verschieden gefärbten Fällungen mit alkoholischer Quecksilberlösung. (Pharm. J. u. Tr. 14, 718.) Derselbe (Pharm. J. u. Tr. 1884, 153) empfiehlt zur Bestimmung des Atropins die Titrirung des nach der STASS'schen Methode isolirten Alkaloids mit Schwefelsäure. Er fand:

|               | Alter der Pflanze | Gehalt der Wurzel | Gehalt der Blätter |
|---------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| Wild wachsend | 2 Jahre . . . . . | 0·260             | 0·431              |
|               | 3 „ . . . . .     | 0·381             | 0·407              |
|               | 4 „ . . . . .     | 0·410             | 0·510              |
| Cultivirt     | 2 „ . . . . .     | 0·207             | 0·320              |
|               | 3 „ . . . . .     | 0·370             | 0·457              |
|               | 4 „ . . . . .     | 0·313             | 0·491              |

Der Gehalt der *Duboisia myoporoides* an Duboisin (Hyoscyamin) wird von BENDER (Pharm. Centralh. 26, 38) zu 1·95—2·18 Proc. angegeben.

Zu grosser Bedeutung ist in neuester Zeit das 1860 durch NIEMANN (Ann. chem. Pharm. 114, 213) aus den Cocablättern (*Erythrocydon Coca*) isolirte, von LOSSEN (Ann. Chem. 133, 351) studirte Alkaloid Cocain geworden durch die von FREUND und KOLLER gemachte Entdeckung der merkwürdigen local anaesthesirenden Wirkung dieses Körpers, der namentlich bei Kehlkopf- und Augenoperationen seitdem ausgedehnte Verwendung findet.

SQUIBB (Pharm. J. 3, 465) versuchte vergeblich eine billigere Darstellungsweise dieses Körpers ausfindig zu machen. Er empfiehlt zur Application auf die Haut das ölsaure Salz der Base. Ueber d. physiol. Wirkung s. VULPIAN C. r. 99, 836 u. 885; CRASSET C. r. 99, 1122; ferner Apoth.-Ztg. 5, 531 und MERK, Cocain und seine Salze, Apoth.-Ztg. 5, 532.

Einen Beitrag zur Kenntnis der Constitution dieses Körpers haben G. CALMELS und E. GOSSIN (C. r. **100**, 1143) geliefert. Cocain liefert beim Kochen mit Barytwasser: Benzoesäure, Methylalkohol und eine krystallisirte Verbindung, welche beim Erhitzen mit Salzsäure Benzoesäure und Ecgonin, bei der Destillation Isotropin liefert. Letzteres ist als ein Methoxylderivat des Aethyltetrahydropyridins aufzufassen. Ecgonin als carboxylirtes Isotropin und Cocain daher als der benzoylirte Methylaether des Ecgonins.

Untersuchungen über Belladonin s. REEDWOOD, Pharm. Ztschr. **29**, 230, über Papaverin Ad. CLAUS, Ber. **18**, 1576 und G. GOLDSCHMIDT, Monatsh. f. Ch. **6**, 372, über Berberin J. F. EYKMAN, Rec. trav. chim. **3**, 202.

Ad. BAGINSKY (Z. f. physiol. Ch. **8**, 395, wies im sauren Extract von Peccothee Xanthin, Hypoxanthin und wahrscheinlich auch Guanin nach. A. KOSSEL (Z. f. physiol. Ch. **8**. 404) giebt eine verbesserte Trennungsmethode von Guanin und Hypoxanthin an.

Synthetisch hat ARM. GAUTIER (C. r. **98**, 1523) das Xanthin und Methylxanthin durch Erhitzen von Blausäure und Essigsäure mit Wasser im Einschlussrohr erhalten. Ueber eine neue Base aus dem Tierkörper, für welche der Name Adenin vorgeschlagen wird, berichtet A. KOSSEL. (Ber. **18**, 79 und 1928.) Sie wird aus tierischen Organen, auch aus der Hefe oder aus Theeblättern gewonnen, hat bei 110° getrocknet die Zusammensetzung  $C^8H^5N^5$  und ist ein Zersetzungsproduct des Nucleins und steht in naher Beziehung zum Hypoxanthin oder den Xanthinderivaten (Guanin, Theobromin, Caffein).

**Ptomaine.** L. BRIEGER (Ber. **17**, 1137) weist endgültig die Identität der von ihm aus gefaultem Pferdefleisch gewonnenen Base mit dem Neurin nach. (Ber. **17**, 515.)\*) Das diesem verwandte Cholin besitzt in grösseren Dosen die giftigen Eigenschaften des Neurins. In den allerersten Stadien der Verwesung menschlicher Leichen bildet sich nur Cholin, ders. Ber. **17**, 2741; erst in den späteren Stadien der Fäulnis treten giftigere Producte von muskarinähnlicher Wirkung auf. S. a. L. BRIEGER „Untersuchungen über Ptomaine“ (Verlag von AUGUST HRSCHWALD. Berlin 1885). Unter den Fäulnisproducten des Süßwasserfisches, des Barsches, finden sich nach O. BOCKLISCH (Ber. **18**, 86) Neuridin, Di- und Trimethylamin und eine Base von muscarinähnlicher Wirkung; dagegen nicht Aethylendiamin, Muscarin und Gadinin, welche unter denselben Bedingungen aus dem Seedorsch gewonnen werden. Aus gefaulten Heringen erhielt derselbe (Ber. **18**, 1922) neben Methylamin und Trimethylamin die von BRIEGER zuerst beschriebenen ungiftigen Basen Cadaverin und Putrescin. In der Heringslake lassen sich ausser den beiden ersteren Basen noch Dimethylamin und Cholin nachweisen.

Aus Choleraleichen isolirte A. VILLIERS (C. r. **100**, 91) ein flüssiges Alkaloid, dessen physiologische Wirkung in heftigem nervösen Zittern und

\*) Techn.-chem. Jahrb. **6**, S. 424.

periodischer Schwankung der Herzschläge besteht. Auch bei anderen Krankheiten (Lungenentzündung, Diphtheritis) konnte derselbe (Bull. soc. chim. **43**, 466) die Bildung von Alkaloiden nachweisen.

GABRIEL POUCHET (C. r. **99**, 847 u. **110**, 220) fand in den Fäces von Cholerakranken ein Ptomain vom Geruch der Pyridinbasen, welches stark giftige Eigenschaften besitzt.

Ueber die Fäulnisproducte der Muskeln, hauptsächlich in ihrer toxikologischen Wirkung auf Tiere s. PAUL SCHUCHARDT, Arch. f. exp. Pathol. **18**, 296—315.

Auf das verschiedene Reductionsvermögen der Ptomaine im Vergleich mit den Pflanzenalkaloiden gründen H. WEFERS, BETTINK und W. J. VAN DISSEL (Rec. trav. chim. **3**, 158) eine Reaction zur qualitativen Unterscheidung derselben. Die Ptomaine bewirken in einem in bestimmtem Verhältnis hergestellten Gemisch von Eisenchlorid, Kaliumferrieyanid und Chromsäureanhydrid sofortige Bildung von Berliner Blau, während 41 untersuchte Pflanzenalkaloide (mit Ausnahme des Morphins) diese Reductionserscheinung nicht oder nur in äusserst geringem Maasse zeigen.

W. WILL.

---

## XXXVI. Farbstoffe.

### A. Unorganische Farbstoffe und Anstriche.

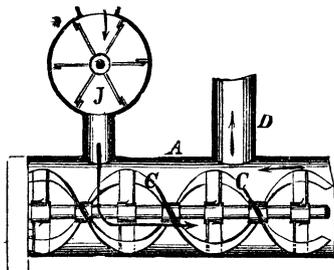
A. G. BLYTH in London wendet nach dem Engl. P. 10375 v. 19. Juli 1884 zur Fabrikation von **Bleiweiss** Bleioxyd an, welches durch Cupellation von unreinem Blei oder aus Bleicarbonat hergestellt ist. Das Oxyd wird in einem Gefäss mit doppeltem Boden mit Bleiacetatlösung behandelt. Die unten abgelassene Lösung wird in einem tiefer stehenden zweiten Behälter mit Kohlensäure behandelt. Die Lösung wird aus diesem in den oberen Behälter zurückgepumpt. Wenn der Boden des unteren Behälters mit Bleicarbonat bedeckt ist, so kann er von dem oberen Teil desselben entfernt und durch einfaches Umkippen um Zapfen von seinem Inhalt entleert werden.

Das im Bd. **6**, 429 kurz erwähnte Verfahren von JOHN COWDERY MARTIN zum Granuliren von Blei für Bleiweissfabrikation, sowie zum Trocknen von Bleiweiss wird nach dem D. P. 28322 folgendermaassen ausgeführt. Das geschmolzene Blei fliesst auf einen sich drehenden Cylinder, von dem es durch rotirende Schaber abgenommen wird. Auf dem Cylinder rollt eine elastische Walze, die mit Graphit- oder Specksteinpulver bestreut wird und von diesem an den Cylinder abgiebt, um das Anhaften des Bleis zu verhindern. Die von dem sich drehenden Cylinder fortgeschleuderten Blei-

kügelchen fallen in einen Wasserbehälter und auf ein in demselben liegendes Band ohne Ende, durch welches sie aus dem Wasser gehoben werden.

Die Bleikügelchen werden in Bleiweiss verwandelt.\*) Das Bleiweiss wird dann in einem Apparat getrocknet, der (Fig. 207) aus Cylinder *A* besteht,

Fig. 207.

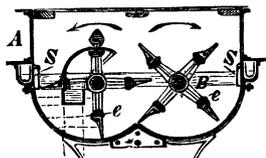


in dem die an der Achse frei befestigten spiralförmigen Metallbänder *C* rotiren, die das Bleiweiss hochheben und fallen lassen, um es so der vollen Einwirkung der durch die Cylinder streichenden warmen Luft, die bei *D* entweicht, auszusetzen. Das Einfüllen und Entleeren des Bleiweisses geschieht durch Schaufelräder *J*. Um das Bleiweiss von einem Cylinder in den anderen zu füllen, erweitert sich der erste Cylinder zu einer Kammer, in

welche das Bleiweiss fällt, und aus der es durch Schaufel-, Zellen- oder Eimerräder in den sich an die Kammer anlegenden zweiten Cylinder geschöpft wird.

HERMANN KIRBERG in Hilden bei Düsseldorf hat einen Waschapparat zur Trennung des Bleiweiss von unangegriffenem Blei construiert. (D. P. 28528.) Derselbe besteht aus einem oben (in der ganzen Länge und Breite desselben) offenen, jedoch mittels eines leicht abnehmbaren Holzdeckels zu

Fig. 208.



verschliessenden horizontal liegenden Behälter *A*, in welchem zwei nach der Mitte des Apparates hin rotirende, mit Wurfschaufeln besetzte Haspeln *B* sich befinden, welche die Oxydmasse behufs schnellen Trennens des Bleiweiss von unoxydirtem Blei alternirend von einem Haspel zum anderen werfen. Die die Schaufeln tragenden Längsleisten *e* können mehr oder weniger geneigt zur Achse eingestellt werden, um die Regulirung der Fortbewegung der auf dem Boden des Apparates liegenden Bleitheile nach der Ausfallseite hin zu erreichen. Das mit Oxyd gesättigte Bleiweisswasser wird durch an den Längsseiten befindliche Siebe *S* abgeführt, welche in der Höhe des Flüssigkeitsniveaus liegen, und vor denen innerhalb des Behälters Blechkappen aufgehängt sind, welche das Eindringen von kleinen metallischen Bleitheilen verhindern sollen.

J. SEIBELS empfiehlt in Chem. Ztg. 8, 1779 folgendes Verfahren der Bleiweissfabrikation. Eine Kammer enthält hölzerne Gestelle mit Brettern vom 20 cm Breite und 50 cm Länge. Die Bretter liegen neben einander und in Reihen von 30 cm Zwischenraum über einander. Die Bretter werden 20 cm hoch mit Bleikuchen beladen. Diese werden aus Bleidraht ohne

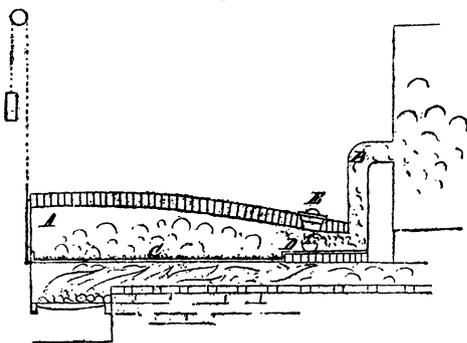
\*) Techn.-chem. Jahrb. 2, S. 259.

Ende hergestellt. Es wird ein Rahmen auf das Brett gestellt, der Draht hineingedrückt, der etwas konisch zulaufende Rahmen abgenommen und das Brett mitsamt dem Kuchen in eine schwache Bleizucker-Lösung getaucht, welche beim Auswaschen von Bleiweiss bei der Fabrikation gewonnen wird. Der Bleidraht wird direct aus dem Bleikessel gegossen. Das Auslöfeln des Kessels nimmt nicht mehr Zeit in Anspruch als bei dem Plattengiessen. Die in einer Anzahl von hundert und mehr entstehenden Drähte sind ohne Ende und von jeder gewünschten Dimension von Haardicke bis Stricknadeldicke.

A. PRAUSE in Heilbronn benutzt nach dem D. P. 29922 die bei der Fabrikation von Essig (Essigsprit) aus alkoholischen Flüssigkeiten bisher unverwendeten Dämpfe zur Bleiweissfabrikation. Die aus Essigstuben entweichenden Dämpfe von Essigsäure, Aldehyd, Alkohol und Wasser werden in Räume geleitet, in denen dünne Bleibleche aufgehängt sind, oder in welchen Bleiglätte auf durchlöcherten Horden sich befindet. In diese Räume, die direct oberhalb der Essigstube angebracht sind, wird zugleich Kohlensäure irgend welcher Provenienz geleitet, so dass als Nebenproduct Bleiweiss erhalten wird.

**Eisenoxyd.** — Bei der Destillation von Eisenvitriol zur Darstellung von Kolkothar entweicht ein Teil der Schwefelsäure leicht als schweflige Säure, der Rest als rauchende Schwefelsäure. Ein kleiner Teil der letztern bleibt aber selbst bei stundenlang andauernder Weissglut in den Retorten, ebenso eine geringe Menge Eisenvitriol, THOM. TERREIL in London hat nun ein Verfahren angegeben (D.P. 29966), bei welchem die Entstehung der rauchenden Schwefelsäure von vornherein ausgeschlossen wird. Zu dem

Fig. 209.



Zwecke wird dem Eisenvitriol freier Schwefel zugesetzt, und zwar auf ungefähr 10 Teile krystallisirten Eisenvitriols 1 Teil Schwefel. Das Gemenge kommt zunächst auf einen gusseisernen oder gemauerten Trockenherd oder in eine gusseiserne Pfanne, welche erhitzt wird; hierbei wird das Krystallisationswasser ausgetrieben, und die ganze Masse zerfällt alsdann durch Umrühren in ein trockenes Pulver. Dies kommt in einen den Pyritöfen ähnlichen Ofen A, der aber unterhalb der Herdplatte noch eine Feuerung besitzt, so dass die Platte C leicht rotglühend gemacht werden kann. Am hinteren Ende des Ofens führt ein Abzugskanal B in eine Schwefelsäurekammer. Der Abzugskanal ist mit einer verschliessbaren Oeffnung E versehen, durch welche man Gefässe D, welche den zur Oxydation der schwefligen Säure erforderlichen Salpeter ent-

halten, in den Abzugscanal einstellen kann. Nachdem die Platte *C* zur Rotglut gebracht worden ist, wird das Gemenge eingeführt. Sämtlicher Schwefel entweicht leicht als schweflige Säure, und es bleibt ein glänzend rotes Eisenoxyd zurück.

**Ultramarin.** — Nach RÖHRIG (Chem. Ztg. 8, 1597) produciren die 24 in Deutschland bestehenden Ultramarinfabriken jährlich etwa 8 Mill. kg Ultramarin. Der Verf. plaidirt lebhaft für einen Schutzzoll auf Ultramarin, um den nicht zu läugnenden Niedergang der deutschen Ultramarinfabrikation aufzuhalten.

F. KNAPP hat nach einer Vorschrift von GMELIN (Handb. 4. Aufl. 2, 425) versucht, Ultramarin darzustellen durch Mengen von gefällter Kieselsäure, Natriumcarbonat und Schwefel mit soviel Natronlauge, als zur Lösung der Kieselsäure erforderlich ist, und stundenlanges Glühen im Tiegel. Durch die folgende Röstoperation soll die Masse schön blau werden. K. hat dies Resultat nicht erhalten können. (Journ. pr. Ch. 31, 154.)

Der Polizeipräsident von Paris hat eine Verordnung erlassen, nach welcher allen Fabrikanten und Händlern mit Lebensmitteln jeder Art verboten wird, die nachstehend bezeichneten Farben zu benutzen, selbst wenn sie nur zur Verzierung von Einwickelpapier dienen sollen. Von Mineralfarben sind unzulässig: Natürliches Bergblau, Neugelb (Bleioxyd, Massicot), Mennige, Hellorange, das Oxychlorid des Blei's, Kasseler Gelb, Turners Gelb, Pariser Gelb, Bleiweiss, Silberweiss, Neapelgelb, Bleivitriol, Chromgelb, Kölner Gelb und chromsaurer Baryt; ferner Zinnober und die arsenhaltigen Farben als: Arsensaures Kupfer, SCHEEL'sches Grün, Schweinfurter Grün. Von nicht mineralischen Farben sind zu oben genannten Zwecken verboten: „Aconit Naples“, Fuchsin und seine Derivate, und Nitroverbindungen, wie Pikrinsäure, Victoriagelb, Tropaeolin, Xylidinrot etc. Auch Kinderspielsachen dürfen mit diesen Farben nicht bemalt werden. (Dingl. 253, 536; Chem. Ind.)

Ein Anstrichverfahren von WOJACZEK in Wien (D. P. 27085) besteht darin, dass man den gegen Säuren oder Feuchtigkeit zu schützenden Gegenstand erst mit einem Anstrich versieht, welcher aus einer alkoholischen Lösung von Schellack und venetianischem Terpentin mit Zusatz von Kienruss besteht, hierauf die noch nassen, mit dem Anstrich versehenen Flächen mit fein gepulvertem Schellack bestreut und endlich diesen Schellackpulver-Überzug niederschmilzt, indem man die betreffenden Gegenstände in einen entsprechend erhitzten Raum bringt, oder mit glühenden Kolben od. dergl. über die mit Schellackpulver bestreuten Flächen streift.

WALLERN in Schwandorf bereitet eine Mauer-Anstrichmasse folgendermaassen (D. P. 27997). Mit Carbonsäure desinficirtes Blut (Serum und Kuchen) bleibt einige Zeit sich selbst überlassen, wird dann mit Essigsäure und Alaun behandelt und gekocht, worauf man gleiche Teile Porcellanerde, event. etwas Wasserglas und Erdfarbe zusetzt.

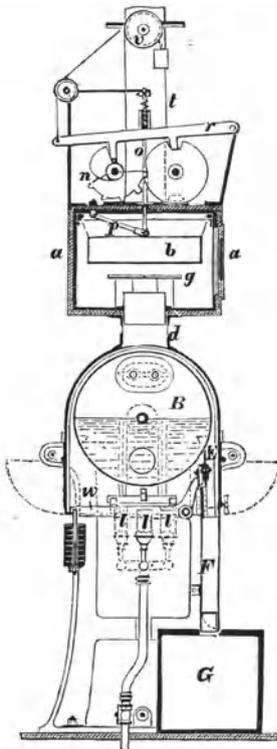
MORITZ MEYER in Berlin stellt eine Masse aus 5 Teilen 36 proc. Wasser glas, 1 Teil 40 proc. Natronlauge und 1 Teil Salmiakgeist her, welche zum Beseitigen des alten Lackanstriches an Wagen, Schiffen, Türen etc. dienen soll, wenn man eine neue Lackirung anbringen will. (D. P. 30366.)

ROB. DREYER in Halle a. S. Gewinnung von Lampenruss (D. P. 29261). Der den Russ gebende Brennstoff wird den Lampen *l* zugeführt, die horizontal und vertical einstellbar sind. Der Russ setzt sich an dem mit Wasser gekühlten Cylinder *B* ab. Das Wasser tritt durch die eine hohle Achse ein und durch die andere hohle Achse aus. Die Temperatur des Kühlwassers wird durch Thermometer controlirt. Der Russ wird vom Cylinder durch das Blatt *E* abgestrichen, welches an dem belasteten Winkelhebel *w* sitzt. Der Russ fällt durch Trichter *F* in den Kasten *G*.

Die Dämpfe und der nicht abgesetzte Russ werden in den Kasten *a* abgesaugt, wo der Russ sich an den zickzackförmigen Flanellfiltern *b* absetzt. Diese Zickzackfilter werden automatisch abgeklopft, indem die Hebel *p* von der Daumenscheibe *n* mehrfach angehoben werden und dann niederfallen. Bevor das Abklopfen beginnt, wird durch Hebel *r*, Schnur und Schnurscheibe *v* eine mit *v* verbundene Drosselklappe in dem Abzugsrohr *t* geschlossen.

Um dabei das Ventiliren des Apparates continuirlich zu machen, sind zwei Auffangräume *a* und zwei Abklopfvorrichtungen angeordnet. Letztere treten abwechselnd in Thätigkeit. Damit der in *a* niederfallende Russ nicht die Rohre *d* verstopft, sind dieselben mit Platte *g* überdeckt.

Fig. 210.



## B. Organische Farbstoffe aus Pflanzen- und Tierreich.

Nach SCHUNCK ist das Chlorophyll ein Glucosid, welches durch Säuren oder Fermente in eine Glucoseart und Farbstoff zerfällt. (Chem. News 49, 2.) GRIFFITHS (ibid 237) hält das Chlorophyll für eine Verbindung von Eisen mit einem Glucoside.

Eine ausführliche Arbeit über Chlorophyll hat A. TSCHIRCH geliefert. (Arch. Pharm. 222, 129.) Zur Herstellung desselben zieht man möglichst gerbstofffreie Blätter, am besten Gras, mit siedendem Alkohol aus, filtrirt nach dem Erkalten und dampft das Filtrat zur Trockne.

Der alsdann bleibende schmierige Rückstand wird wiederholt mit heissem Wasser gewaschen, bis dasselbe farblos abläuft, alsdann mit kaltem Alkohol aufgenommen und durch Eindunsten auf die Hälfte zum Krystallisiren gebracht, die abgeschiedenen unreinen Krystalle werden in Alkohol gelöst und mit Zinkstaub im Wasserbade reducirt. Die so erhaltene prachtvoll smaragdgrüne, schön rot fluorescirende Lösung ist sehr beständig, lässt sich lange ohne Zersetzung aufbewahren und bewahrt selbst im zerstreuten Tageslicht sehr lange ihre schöne Farbe, ohne gelb zu werden. Directes Sonnenlicht zersetzt sie freilich, ebenso wie die Anilinfarben, rasch. Zur Aufbewahrung sind dunkelblaue Flaschen zu wählen. Diese Chlorophylllösung eignet sich vorzüglich zur Färbung, namentlich von Liqueuren, doch ist darauf zu sehen, dass dieselben keine freien Säuren enthalten, da alsdann bald eine Oxydation des Chlorophylls zu Chlorophyllan und eine Verfärbung der Lösung in gelb eintritt. Da seine Unschädlichkeit gewährleistet ist, so werden überhaupt Nahrungs- und Genussmittel, falls man beabsichtigt, denselben eine smaragdgrüne Färbung zu geben, mit diesem Farbstoff zu färben sein. Auch sonst wird das Chlorophyll als Farbstoff Verwendung finden können, da es von Thonerde aufgenommen wird und damit einen schönen smaragdgrünen Lack bildet. Leider ist der Farbstoff nicht sehr beständig. Die Umbildung in Chlorophyllan findet, wie im Licht, so auch durch Einwirkung von Säuren statt. Die Chlorophyllanbildung tritt in alkalisch gemachten Chlorophylllösungen nicht ein, da das Chlorophyll in das Alkalisalz einer neuen Säure, der Chlorophyllinsäure, übergeführt wird. Diese Verbindung ist in schwach alkalischer Lösung viel beständiger, als das reine Chlorophyll, besitzt dessen schöne smaragdgrüne Farbe und deutlich dunkelblutrote Fluorescenz. Durch Zusatz von Natronbicarbonat vor dem Kochen von grünen Gemüsen (Bohnen, Spinat) bleibt die rein grüne Färbung erhalten, und man vermeidet durch die doppelte Wirkung des Natronsalzes (Neutralisation des sauren Zellsaftes und Bildung des Alkalichlorophylls) die sonst unvermeidliche Chlorophyllanbildung. Die gleiche Wirkung, wie durch die Alkalihydrate und Carbonate, erzielt man auch durch Zusatz von alkalischen Salzen, z. B. Borax, der ja bekanntlich ebenfalls ein häufiger Bestandteil von Conservierungspulvern ist. Das Reinchlorophyll kann man in der Weise gewinnen, dass man zunächst Chlorophyllan rein darstellt. Man verfährt zu diesem Behufe entweder nach der oben angegebenen Methode und krystallisirt die gewonnenen Rohkrystalle wiederholt um, oder man verfährt nach A. MEYER's Vorschlag in der Weise, dass man, die Löslichkeit des Chlorophyllans in heissem Eisessig benutzend, die getrockneten Blätter direct mit diesem extrahirt und die beim Erkalten der heiss zu filtrirenden Lösung gewonnenen Krystalle wiederholt umkrystallisirt. Die auf eine oder die andere Weise gewonnenen Krystalle des Chlorophyllans können alsdann in alkoholischer Lösung leicht mit Zinkstaub im Wasserbade zu Reinchlorophyll reducirt werden. Die bei der Verdunstung des Lösungsmittels erhaltenen dunkelgrünen öligen Tropfen des Reinchlorophylls lösen sich nicht in Wasser, leicht in ätherischen und fetten

Oelen, Schwefelkohlenstoff, schwer in geschmolzenem Paraffin, sehr leicht in Aether und Benzin, aus welchen sie sich nach Verdunsten des Lösungsmittels, falls dasselbe bei 100° verdunstet, abscheiden lassen. — Die Lösung in fetten Oelen kann bequem zum Färben von Oelen, die alkoholische zum Färben von Liqueuren u. dergl. benutzt werden. — Wahrscheinlich wird man jedoch die Reindarstellung des Chlorophyllans (für praktische Zwecke sicher) dadurch umgehen können, dass man die alkoholische Rohchlorophyllanlösung mit Zinkstaub reducirt, filtrirt, das Filtrat mit Zinkstaub zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit Aether aufnimmt, diesen verdunsten lässt u. s. f.

C. LIEBERMANN hat eine Untersuchung der Cochenille und des Cochenillecarmins begonnen (Ber. **18**, 1969), wodurch viele falsche ältere Angaben richtig gestellt werden. Das Insect enthält nicht etwa 50 Proc. Farbstoff (MÈNE, C. r. **68**, 666), sondern nur 9 bis 10 Proc., was immerhin noch ein sehr reiches Färbematerial ausmacht. Ebenso lückenhaft ist die Kenntnis des Cochenillecarmins. Ein ausgezeichnet schönes als Carminakarat bezeichnetes Präparat verlor bei 100° 17 Proc. Wasser. Die trockne Substanz nimmt diese Wassermenge an der Luft allmähig wieder auf. Der Stickstoffgehalt rührt wesentlich von Proteinstoffen her, die zum Teil bei der Darstellung in den Carmin hineingekommen sind, zum Teil direct aus der Cochenille herrühren. Der Carminfarbstoff scheint kein Glykosid zu sein, wie HLASIWETZ und GRABOWSKY angegeben haben, wenigstens konnte nach dem Kochen von 30 g Carmin mit verdünnter Schwefelsäure Zucker nicht nachgewiesen werden. Die 8·1 Proc. des entwässerten Carmins betragende Asche gab bei der Analyse

|                                          |       |                                         |       |
|------------------------------------------|-------|-----------------------------------------|-------|
| SnO <sup>2</sup> . . . . .               | 0·67  | Na <sup>2</sup> O . . . . .             | 3·23  |
| Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . . . | 43·09 | K <sup>2</sup> O . . . . .              | 3·56  |
| CaO . . . . .                            | 44·85 | P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> . . . . . | 3·20  |
| MgO . . . . .                            | 1·02  |                                         | <hr/> |
|                                          |       |                                         | 99·62 |

Die phosphorsauren Alkalien rühren anscheinend aus der Cochenille her. Wenn man den Stickstoff auf Proteinsubstanz mit 15 Proc. N bezieht, so ergibt sich als Zusammensetzung des Handelsproducts:

|                            |          |                     |          |
|----------------------------|----------|---------------------|----------|
| Wasser . . . . .           | 17 Proc. | Farbstoff . . . . . | 56 Proc. |
| N-haltige Stoffe . . . . . | 20 „     | Wachs . . . . .     | Spuren.  |
| Asche . . . . .            | 7 „      |                     |          |

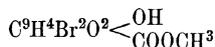
Danach ist der Carmin kein einfacher Thonerdelack, sondern eine Thonerdekalkproteinverbindung des Carminfarbstoffs; ähnlich wie das Türkischrot eine Verbindung des Krappfarbstoffs mit Thonerde, Kalk und Tournantöl (oder Ricinusschwefelsäure) ist. Wie beim Türkischrot ist auch im Carmin das Verhältnis Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>: CaO(+MgO) = 1:2. In der ammoniakalischen Carminlösung können Thonerde und Kalk selbst durch oxalsaures Ammon nicht ausgefällt werden. Durch Mineralsäuren wird ein roter Farbblack gefällt. Beim Erwärmen mit mässig starker Mineralsäure wird der Farbstoff frei,

bleibt aber mit rotbrauner Farbe in Lösung. Erhitzt man diese oder die alkoholische Lösung des Farbstoffs längere Zeit mit stärkerer Säure, so entsteht ein wasserunlöslicher Farbstoff, wahrscheinlich das von VAN DORP und LIEBERMANN beschriebene Ruficarmin. Diese Umwandlung kann auch im Carmin selbst durch Erhitzen auf 170 bis 190° hervorgerufen werden. Bei stärkerem Erhitzen auf 250° entwickelt sich Kohlensäure, was darauf hindeutet, dass der Farbstoff eine Carbonsäure ist; dies würde die starke Säurenatur desselben gut erklären.

Der weisse Ueberzug der „Silbercochenille“ besteht zum Teil aus einem Wachs, welches L. Coccerin nennt. Dasselbe lässt sich mit siedendem Benzol extrahieren, aus welchem es beim Erkalten auskrystallisiert. Es ist etwa in der Menge von 1 bis 1·5 Proc. vorhanden. Ferner wurden 1·5 bis 2 Proc. Myristin und 4 bis 6 Proc. flüssige Fette und Fettsäuren gefunden. Das Coccerin schmilzt bei 106°; es destilliert nicht unzersetzt. Es ist in Aether und Alkohol fast unlöslich. Durch alkoholisches Kali wird es sehr allmähig verseift. Dabei entsteht kein Glycerin. Die Säure, Coccerylsäure, bildet ein weisses Pulver vom Schmelzp. 92 bis 93°, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur beim Erwärmen löslich. Die Zusammensetzung ist  $C^{31}H^{62}O^3$ . Der alkoholische Bestandteil des Coccerins scheint ein Glycol der Reihe  $C^nH^{2n}(OH)^2$  zu sein und die Zusammensetzung  $C^{30}H^{62}O^2$  zu haben. Der Coccerylalkohol schmilzt bei 101 bis 104°.

Der feste Teil der Fette der Cochenille schmilzt bei 55° und ist ein Glycerid von der Formel  $C^3H^5(OC^{14}H^{27}O)^3$ , also Myristin.

W. WILL und LEYMANN haben die Natur des Cochenillefarbstoffs durch Darstellung gut charakterisierter Derivate zu erforschen gesucht und sind dabei zu bemerkenswerten Resultaten gelangt (Ber. 18, 3180). Die durch Einwirkung von Salpetersäure auf Carminsäure entstehende Nitrococceussäure ist nach LIEBERMANN und ANDERN symmetrische Trinitrocresotinsäure. Da aber deren Bildung durch tief eingreifende Reaction erfolgt, so haben die Verf. Bromderivate dargestellt. Das aus der Carminsäure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nach HLASIWETZ und GRABOWSKY dargestellte Carminrot wurde in 50procentiger Essigsäure gelöst und mit Brom behandelt. Das sich ausscheidende krystallisierte  $\alpha$ -Bromcarmin hat die Zusammensetzung  $C^{10}H^4Br^4O^3$  und schmilzt bei 247 bis 248°. Beim Kochen desselben mit Kalilauge entsteht das gut krystallisierende  $\alpha$ -Oxybromcarmin  $C^{10}H^6Br^2O^5$  vom Schmelzp. 207 bis 208°. Aus diesem Körper wurde ein Methyl-Substitutionsproduct dargestellt. Dasselbe ist ein Ester



Auch das Wasserstoffatom des Phenol-Hydroxyls kann durch Methyl ersetzt werden. Durch Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung entsteht  $C^9H^6Br^2O^4$ ; eine Bibromcocceussäure. Der Methyläther derselben ist noch in Kali löslich und kann noch ein H-Atom durch Methyl

ersetzen, enthält also noch ein Phenolhydroxyl. Ausserdem entsteht bei der Oxydation noch eine Säure  $C^9H^4Br^2O^4$ .

Das  $\beta$ -Bromcarmin wird bei der Bromirung aus der essigsäuren Lösung durch Wasser gefällt. Es bildet gelbe amorphe Flocken, die beim Kochen mit Kalilauge ein rotes unlösliches Pulver geben. Dies liefert auf Zusatz von Salpetersäure gelbe Krystalle vom Schmelzp.  $232^\circ$ . Diese sind eine Säure  $C^{11}H^5Br^2O^4$ , deren Kalisalz das erwähnte rote Pulver bildet. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Bibromoxymethylbenzoylbicarbonensäure  $C^7H^4OBr^2 < \begin{smallmatrix} COOH \\ CO-COOH \end{smallmatrix} >$  farblose Krystalle vom Schmelzp.  $230^\circ$ . Beim Schmelzen wird Kohlensäure entwickelt. Ausserdem entsteht bei der Oxydation ein unlösliches Product  $C^9H^4Br^2O^4$ , welches ein Derivat des Phtalsäureanhydrids ist. Beim Behandeln mit Jodmethyl entsteht daraus der Trimethyläther einer Methylbibromoxyphthalsäure  $C^{12}H^{12}Br^2O^5$ . Durch Verseifung erhält man die bibromirte Methylmethoxyphthalsäure  $C^6(CH^3)(CH^3O)(Br)^2(COOH)^2 + H^2O$ , die bei  $100^\circ$   $H^2O$  ausgiebt und dann wiederum bei  $144^\circ$  schmilzt. Bei längerem Erhitzen im Wasserbad entsteht das Anhydrid  $C^6(CH^3)(Br)^2(OH) < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > O$  vom Schmelzp.  $195^\circ$ . Es ist wahrscheinlich, dass das Carminrot selbst ein Phtalsäurederivat ist.

Zur Kenntnis des Brasilins. Von K. BUCHKA und A. ERCK. Um die chemische Natur des in technischer Hinsicht so wichtigen Brasilins aufzuklären, haben die Verfasser durch Acetylierung und Bromirung mehrere Substitutionsproducte desselben dargestellt. Die Annahme von LIEBERMANN und BURG, dass der durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Brasilin bei  $130^\circ$  entstehende Körper ein Tetracetylbrasilin sei, fanden sie bestätigt. Sie stellten ausser diesem noch das Triacetylbrasilin, das Monobromtetracetylbrasilin, das Monobrombrasilin, ferner das Tribromtetracetylbrasilin und Tetrabrombrasilin dar. Zur Bromirung lässt man am besten das Brom in Dampfform auf Brasilin einwirken. Zur Darstellung von Brasileïn  $C^{16}H^{12}O^5$  wurde das Brasilin in ätherischer Lösung mit Salpetersäure oxydirt. Obgleich das so erhaltene Brasileïn die grösste Aehnlichkeit mit dem früher auf anderem Wege dargestellten zeigte, wollen die Verf. einstweilen beide Körper noch nicht für identisch erklären, nachdem von ERDMANN und SCHULTZ gezeigt worden ist, dass das dem Brasilin nahe verwandte Hämatoxylin bei der Oxydation unter verschiedenen Bedingungen mehrere isomere Hämäteine liefert. Durch Einleiten von salpetriger Säure in die essigsäure Lösung des Brasilins wird eine tiefgreifende Zersetzung bewirkt, bei der nur geringe Mengen von Trinitroresorcin isolirt werden konnten. Es steht dies im Einklang damit, dass das Brasilin bei trockner Destillation und in der Kalischmelze Resorcin liefert. (Ber. 18, 1138).

Ueber den Nachweis von Säure-Fuchsin im Orseilleextract schreibt A. KERTÉSZ. Eine geringe Menge Orseilleextract wird mit ziemlich viel

Wasser aufgeköcht und filtrirt. Von dem klaren Filtrat wird etwas im Reagensglas mit Benzaldehyd vermischt, Zinnsalz und Salzsäure zugefügt und einige Minuten der Ruhe überlassen. War kein Fuchsin beigemischt, so wird die untere Schicht ganz rein weiss, während sie sich bei Gegenwart desselben rot färbt. Es ist zu beachten, dass die Lösung stark verdünnt werde. Nach dieser Methode lässt sich noch leicht 1 Teil Fuchsin S in 1000 Teilen Orseilleextract nachweisen. (Dingl. 256, 287; Chem. Ind. 1885, 180).

J. B. LODER in Utrecht bereitet, wie früher schon kurz mitgeteilt, Farbstoffe durch Einwirkung einer in alkoholischer Gärung befindlichen Zuckerlösung auf Pflanzenfarbstoffe und aromatische Verbindungen. Der Zuckerlösung werden Orseille, ausserdem Moringersäure, oder Resorcin, Trinitroresorcin oder Paranitrophenol, ferner Salpetersäure oder Weinsäure, event. auch Eisenoxyd hinzugesetzt. Nach vollendeter Gärung soll in diesem eigentümlichen Bade Seide rosa bis violett gefärbt werden. Später empfiehlt der Erfinder die Anwendung von Sulfocyankalium und die Beimengung von 1 g Betain oder 0·5 g Acetaldehyd, wenn 2·5 g Moringersäure und 1 g Sulfocyankalium zur Verwendung kommen, um Seide braunrot zu färben. Ferner soll 1·5 g weinsaures Eisenoxyd (auf 1000 g Zucker) oder 6·75 g dieses Salzes und 0·75 weinsaure Thonerde zugesetzt werden. Weiter werden Farbstoffe in alkoholischer Lösung aus Phloroglucin, Catechin (Moringersäure, Quercetin), Resorcin, Orcin (Orseille) und Phenylverbindungen bereitet, indem diese Stoffe mit einer Glucoselösung oder einer in der Alkoholfabrikation gebräuchlichen Maische angesetzt, gekocht und mit derselben in Gärung versetzt werden. Dabei werden noch verschiedene Säuren und Salze, besonders Kaliumsalze, zugesetzt.

Endlich wird angegeben, dass die Kalisalze teilweise durch Ammoniumsalze, das Catechin, Phloroglucin und Orcein durch Sulfocyanensäure und Salpetersäure ersetzt werden können. (D. P. 23962, 26015, 29990, 30363.)

## C. Künstliche Farbstoffe.

### I. Rohstoffe und Zwischenproducte.

A. HÉLOUS in Paris sucht leichte Oele bei der Destillation von Steinkohle, Holz, Torf, Oel u. dergl. darzustellen (Engl. P. 5142 vom 30. Octbr. 1883). Durch dieses Verfahren soll während der ganzen Dauer der Destillation eine regelmässige Bildung von Acetylen herbeigeführt werden, welches seinerseits zur Erzeugung von Benzol dient. Dabei soll die Zersetzung des Benzols und die Bildung condensirter Kohlenwasserstoffe vermieden werden. Der Patentinhaber will dies erreichen: 1. durch eine bestimmte, die dunkle Rotglut nicht überschreitende Temperatur in den Retorten; 2. durch die Einwirkung eines Stromes von Gas und überhitztem Dampf, welcher während der ganzen Zeit der Destillation in die Retorten geleitet wird; 3. durch die Aufrechterhaltung eines mittleren Druckes von  $\frac{1}{5}$  Atmosphären in den Retorten vermittelst eines an geeigneter Stelle angebrachten Druckregulators.

Anthracen aus Wassergasteer. Nach A. H. ELLIOT enthält der Teer, der bei der Wassergasbereitung entsteht, wenn das Gemenge von Kohlenoxyd, Wasserstoff und den Dämpfen von Petroleumnaphta durch rotglühende Retorten geleitet wird, beträchtliche Mengen Anthracen, und zwar 2·63 Proc., die leicht abzuschneiden sind durch Ueberführung in Anthrachinon. Dasselbe entsteht neben anderen hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen dadurch, dass die Grenzkohlenwasserstoffe der Naphta bei obigem Process zunächst in ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Acetylen etc.) übergehen, die sich dann polymerisiren etc. Die ganze Menge des Anthracens findet sich in den zwischen 210° und 350° übergehenden Theilen des Teers. Verf. glaubt, dass mit sicher zunehmendem Consum an Wassergas eine ausgiebige Quelle zur Gewinnung des wertvollen Anthracens gewonnen ist. (Chem. News 1885, 44).

Bei der fractionirten Destillation eines Wassergasteers wurden in dem bei 200—270° C. erhaltenen Destillate 0·82 Proc. Anthracen (= 0·09 Proc. des ursprünglichen Teers) erhalten. Neben Anthracen fand sich in dieser Fraction hauptsächlich Naphtalin. Aus der Fraction, welche beim Erhitzen von 270° C. bis zur Pechbildung resultirte, wurden 28·6 Proc. Anthracen (= 2·33 Proc. des ursprünglichen Teers) isolirt. Die halbfesten Massen, welche beim weiteren Erhitzen des Rückstandes destillirten, bestanden aus 2 Proc. rohem Anthracen und die dabei erhaltenen Oele aus 1·81 Proc. reinem Anthracen. Im Ganzen betrug die Ausbeute an Anthracen aus 100 Gew.-Thn. des Teers 2·63 Proc. (Chem. Ind. 1885, 79).

K. E. SCHULZE hat das aus Grünöl (Anthracenöl) durch Ausziehen mit Aetznatron gewonnene Phenolgemisch bei einem Druck von 15 mm Quecksilber der Destillation unterworfen. Das Destillat lieferte, nachdem es von Kohlenwasserstoffen befreit war, bei der Fractionirung zwischen 150 und 200° ein teilweise krystallinisch erstarrendes, rotes zähflüssiges Oel, welches zunächst untersucht wurde. Es gelang dem Verf., aus diesem Oel grössere Mengen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol zu gewinnen. Aus diesem Befunde sucht Verf. wahrscheinlich zu machen, dass die Phenole die primären Producte der Steinkohlendestillation seien, aus denen erst durch Wasserabspaltung die Kohlenwasserstoffe entstanden. (Ann. Chem. Pharm. 227, 143; Chem. Ind. 1885, 112).

Aus den Rückständen von der Phenoldestillation hat SCHULZE durch fractionirte Destillation und fractionirte Neutralisation des bei 235—240° übergegangenen Anteils Benzoësäure isolirt. (Ber. 18, 615.)

GREVILLE WILLIAMS in London hat ein Verfahren zur Abscheidung von Benzol und dessen Homologen aus der durch Compression von Petroleumgas erhaltenen Flüssigkeit angegeben. (Engl. P. 4663 vom 10. März 1884.)\*) Wenn Leuchtgas, welches aus Petroleum hergestellt worden ist, comprimirt wird, so wird eine Flüssigkeit erhalten, welche aus Aethylen und

---

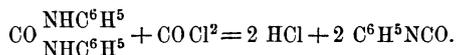
\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 180.

Benzol und den Homologen dieser Körper besteht. Dieselbe wird der fractionirten Destillation unterworfen und in drei Teile geteilt. Die erste bis  $65.5^{\circ}$  siedende Fraction wird nicht benutzt, die zweite enthält die Stoffe, welche zwischen  $65.5$  und  $87.5^{\circ}$  siedend, die dritte alles über  $87.5^{\circ}$  siedend. Die zweite Flüssigkeit wird mit verdünnter Salpetersäure behandelt (100 Gall. mit 50 Gall. Handelssalpetersäure und 50 Gall. Wasser) oder mit entsprechenden Mengen Alkalinitrat und Schwefelsäure. Die Mischung wird dann im Wasser- oder Dampfbade aus einem Steinzeug-Apparate destillirt. Benzol und Homologe gehen über, während die Homologen des ölbildenden Gases in Verbindungen verwandelt werden, die zurückbleiben.

IVAN LEVINSTEIN in Manchester hat ein Verfahren zur Darstellung von aromatischen Nitroaminbasen angegeben. (D. P. 30889.) Der Erfind. bedient sich dabei nicht der Acetylverbindung, sondern trägt die salpetersauren Salze der Basen in stark abgekühlte Schwefelsäure ein. Es scheint, dass hierbei hauptsächlich die Metanitroverbindungen gebildet werde. Nachgewiesen wurde dies beim Anilin; das daraus erhaltene Phenylendiamin liefert, mit salpetriger Säure behandelt, Bismarckbraun. Auch die aus Ortho- und Paratoluidin erhaltenen Diamine geben in gleicher Weise braune Farbstoffe. Der Erfinder verfährt in folgender Weise: 10 kg Anilinnitrat werden möglichst fein gepulvert und in sehr kleinen Portionen in 40 kg concentrirter Schwefelsäure eingetragen, die auf  $-5^{\circ}$  C. abgekühlt ist. Es ist dafür Sorge zu tragen, dass gut gerührt wird und dass die Temperatur nicht über  $+5^{\circ}$  C. steigt. Die Lösung wird in 400 l Wasser gegossen und vorsichtig mit Natronlauge gefällt. Der Niederschlag wird ausgewaschen, gepresst und in Salzsäure gelöst. Dann lässt man entweder nach dem Filtriren das in langen, schwach gelb gefärbten Nadeln sich ausscheidende Chlorhydrat auskrystallisiren oder man fällt die Base und reinigt durch Krystallisation aus Toluol oder irgend einem anderen Lösungsmittel.

Die FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING in Höchst a. M. stellen Metachlorbenzaldehyd folgendermaassen dar. (D. P. 31842.) Das Verfahren gründet sich auf die von SANDMEYER (Ber. 1884, 1633) beschriebene Methode, eine Amidogruppe in aromatischen Verbindungen durch Chlor zu ersetzen. Diese Methode besteht in der Behandlung der aus den Amidoverbindungen darstellbaren Diazokörper mit Kuperchlorür in der Wärme. Zur Herstellung des Chlorbenzaldehyds wird der nitrirte Benzaldehyd zunächst durch Reduction mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure in Amidobenzaldehyd übergeführt. Aus dem so gewonnenen Amidoaldehyd wird in salzsaurer Lösung bei  $0^{\circ}$  mit Natriumnitrat das Diazochlorid des Benzaldehyds.

Die Chemische Fabrik vorm. HOFMANN & SCHOETENSACK in Ludwigshafen a. Rh. stellt Phenylcyanat im grossen aus Carbanilid her. (D. P. 29929.) Dieser Körper zerfällt bei höherer Temperatur unter der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd in Phenylcyanat und Salzsäure; die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:



Dieselbe Umlagerung erfahren die Anilinsalze, z. B.;

$$\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2\text{HCl} + \text{COCl}^2 = 3 \text{HCl} + \text{C}^6\text{H}^5\text{N} : \text{CO}.$$

Zur Darstellung des Phenylcyanats im grossen werden die erwähnten Körper in eisernen Kesseln zum Schmelzen gebracht, und wird bei einer Temperatur zwischen 200° und 300° Chlorkohlenoxyd übergeleitet. In dem Salzsäurestrom geht das Cyanat in berechneter Menge über, dasselbe ist nach einmaligem Destilliren von constantem Siedepunkt 163°.

Die **FARBENFABRIKEN VORM. FR. BAYER & Co.** in Elberfeld (D. P. 30077) haben noch ein neues (viertes) Verfahren zur Trennung der Alphamonosulfosäure des Betanaphtols von den mit ihr im Gemenge erzeugten Sulfosäuren angegeben. \*) Bei der Sulfurirung des Betanaphtols entstehen neben der Alphamonosulfosäure noch die **SCHÄFFER'sche** Monosulfosäure und ein dritter Körper von noch nicht näher bekannter Zusammensetzung. Setzt man zu dem in Wasser gelösten und hinreichend alkalisch gemachten Gemenge der Säuren bezw. deren Salze Tetrazodiphenyl, dessen Homologen und Sulfosäuren nach und nach hinzu, so wird zunächst der fremde Körper, dann wird die **SCHÄFFER'sche** Säure und erst in dritter Linie die Alphamonosulfosäure gebunden. Man verfährt nun nach dem Patentanspruch a) entweder derart, dass man von der Tetrazoverbindung diejenige Menge hinzusetzt, welche die verunreinigten Körper einschliesslich der **SCHÄFFER'schen** Monosulfosäure bindet, und den hieraus entstehenden Farbstoff aussalzt und trennt; b) oder derart, dass man zunächst nur so viel Tetrazoverbindung zusetzt, um den verunreinigenden fremden Körper als Farbstoff zu fällen und zu trennen, demnächst aber so viel, um die **SCHÄFFER'sche** Säure ehenfalls in Form eines Niederschlages abzuscheiden.

Die **LEIPZIGER ANILINFABRIK BEYER & KEGEL** in Lindenau-Leipzig hat ein Verfahren zur Zerlegung der nach der Vorschrift von **ARMSTRONG** (Ber. 15, 201) erhaltenen  $\beta$ -Naphtolmonosulfosäure in zwei isomere Naphtolmonosulfosäuren angegeben.  $\beta$ -Naphtol liefert, wenn dieser Vorschrift gemäss nur die theoretische Menge conc. Schwefelsäure (1 Mol.) angewendet wird, ein Gemisch von Monosulfosäuren, welche durch Behandeln der Lösung ihrer basischen oder sauren Natron- oder Kalksalze mit Kochsalz sich in zwei Componenten trennen lassen. Es scheidet sich das Salz einer Naphtolsulfosäure ab, welche mit Diazokohlenwasserstoffen gelbere, mit Diazosulfosäuren röttere Farben liefert, als **SCHÄFFER'sche**  $\beta$ -Naphtolsulfosäure; in Lösung bleibt ein Salz, welches ähnliche Farben liefert wie die **SCHÄFFER'sche** Säure, jedoch durchweg etwas gelbere. Die Farbstoffe aus der **BAYER'schen** Säure sind angeblich durchweg gelber als die aus den beiden **ARMSTRONG'schen** Säuren. (D. P. 32964.)

Durch das Patent ist nur die Trennung mit Kochsalz geschützt. Ob

\*) Techn.-chem. Jahrb. 4, S. 340; 6, S. 437.

bei dem Verfahren eine neue Naphtolmonosulfosäure entsteht, mag dahin gestellt bleiben.

Im Folgenden sind die bis jetzt ausgeführten Arbeiten kurz zusammengestellt,\*) die sich auf die merkwürdige Entdeckung des Thiophen's durch VICTOR MEYER beziehen\*\*). Bekanntlich machte im Jahre 1882 VICTOR MEYER die Beobachtung (Ber. 15, 2893), dass die von BAEYER angegebene Indopheninreaction (Bildung von blauem Indophenin beim Schütteln von Benzol und Isatin mit concentrirter Schwefelsäure) nicht unter allen Umständen eintritt; und zwar verhalten sich die verschiedenen Benzole je nach ihrer Darstellung verschieden: während bei dem aus Steinkohlenteer erhaltenen Benzol, das mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure geschüttelt wird, sich die eigentümlich schöne Blaufärbung sofort zeigt, ist dieselbe bei dem aus Benzoësäure dargestellten Benzol durchaus nicht zu constatiren — es tritt bei diesem absolut keine Farbenscheinung ein. Abgesehen von diesem Unterschiede besitzen die beiden Benzole im Betreff ihres Siedepunktes (genau 80°) etc. völlig übereinstimmende Eigenschaften. Der Ursprung der dabei verwandten Benzoësäure, ob dieselbe aus Harn, aus Harz oder Toluol erhalten ist, fällt dabei nicht in das Gewicht; dagegen liefert — wie MEYER später constatirte — Benzoësäure die aus Teerbenzol durch Sulfuriren und Destillation mit Cyankalium gewonnen ist mit Kalk destillirt, dennoch ein Benzol, das die Indopheninreaction in ausgezeichneter Weise zeigt.

Wird indess das active, d. h. aus Steinkohlenteer erhaltene Benzol (welches die Blaufärbung giebt), mit concentrirter Schwefelsäure längere Zeit am Rückflusskühler erwärmt und darauf der unangegriffen gebliebene Teil von der Schwefelsäure und gebildeten Benzolsulfosäure abgehoben, gewaschen und getrocknet, so zeigt derselbe die Indopheninreaction ebenfalls nicht — das Benzol ist inactiv geworden. Dagegen giebt die hierbei entstandene Benzolsulfosäure durch Ueberführen in das Bleisalz, Fällen mit Schwefelwasserstoff und trockene Destillation wieder ein actives Benzol. Ebenso verliert reines Handelsbenzol durch zehnstündiges Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure die Fähigkeit, sich mit Indophenin zu verbinden, in gleicher Weise wird es durch kurzes Schütteln mit etwas Isatin und Schwefelsäure inactiv.

Dieser Unterschied der je nach ihrer Darstellung verschiedenen Benzole liegt darin, wie MEYER nachgewiesen, dass das käufliche Benzol aus Teer kleine Mengen (ca.  $\frac{1}{2}$  Proc.) eines dem Benzol in seinen Eigenschaften äusserst ähnlichen bei 84° siedenden Körpers enthält, der die Ursache ist, dass dieses mit Isatin, Phenylglyoxylsäure, Benzoylcyanid (CLAISEN) die schönen Farbenreactionen liefert, und dass auch salpetrigsäurehaltige concentrirte Schwefelsäure (LIEBERMANN) mit activen Benzol Färbung giebt. Auch die Bräunung, die beim Vermischen von Steinkohlenteerbenzol mit

\*) Durch Herrn Dr. GEBHARDT.

\*\*) Techn.-chem. Jahrb. 5, S. 462.

concentrirter Schwefelsäure entsteht, wird durch diesen Körper veranlasst; wirklich reines, also inactives Benzol wird durch Schwefelsäure nicht gefärbt.

Um den betreffenden interessanten Körper zu isoliren, wurde oben genanntes Mittel (mehrstündiges Schütteln mit Schwefelsäure und trockenes Destilliren der gebildeten Sulfosäure) angewandt, und es resultirte in geringer Menge ein bei 83° siedendes Oel, das, mit inactivem Benzol stark verdünnt, letzteres activ machte, und welches beträchtlichen Schwefelgehalt aufwies. Es war demnach unzweifelhaft, dass das Indophenin abweichend von BAEYER'S Angaben — ein schwefelhaltiger Farbstoff sei; an von BAEYER selbst übersandten Proben wurde der Schwefelgehalt auch erwiesen.

In der Farben-Fabrik von BINSCHEDLER, BUSCH & Co. in Basel wurde nun folgendes Verfahren eingeschlagen, um grössere Mengen des schwefelhaltigen Benzolbegleiters zu erlangen:

250 Liter reinstes Handelsbenzol wurden mit 25 Liter concentrirter Schwefelsäure 4 Stunden lang kräftig durchgeschüttelt, die erhaltene schwarze Säureschicht, nach Entfernung des oben schwimmenden Benzols mit Wasser verdünnt und auf das Bleisalz der gebildeten Sulfosäure verarbeitet. Die Menge des so erhaltenen Salzes — hauptsächlich Bleisalz der neuen Sulfosäure neben etwas benzolsulfosaurem Blei — betrug 16 kg; dasselbe bildet eine graue bröcklige, leicht zerdrückbare Masse von schwachem unangenehmen Geruch. — Aus diesem Bleisalz lässt sich nun der neue Körper bequem in grösserer Menge gewinnen. Es wird dasselbe einfach, fein gepulvert, in Portionen von 200 g mit concentrirter Salzsäure erhitzt und das Destillat gesammelt, nachdem Wasser und Salzsäure übergegangen. Noch zweckmässiger bewirkt man die Umwandlung nach dem CARO'Schen Verfahren zur Eliminirung der Sulfogruppe aus aromatischen Substanzen: durch trockne Destillation des Ammoniaksalzes. Das Bleisalz wird behufs dessen mit  $\frac{1}{4}$  seines Gewichtes an Salmiak innig vermischt und destillirt.

In beiden Fällen enthält das Rohdestillat reichlich Mercaptane; es wird durch Schütteln mit Wasser, dann mit starker Kalilauge, gereinigt. Das Product wird dann mit Chlorcalcium entwässert und überdestillirt. Das erhaltene leicht flüchtige Oel, nochmals mit Chlorcalcium oder durch Kochen über Natrium entwässert, ist eine Mischung, welche ungefähr 70 Proc. des neuen Körpers und 30 Proc. Benzol enthält; es siedete zum grössten Teil bei 84° und ergab einen Schwefelgehalt von 28 Proc. Aus je einem kg des Bleisalzes gewinnt man etwa 80 g des Oels, welches leicht, wasserhell und sehr beweglich ist, und einen schwachen an Benzol erinnernden Geruch hat; in einer Kältemischung von Eis und Salz erstarrt es nicht. Die Indopheninreaction zeigt das Oel natürlich in intensivster Weise, am besten beobachtet man sie, wenn man eine Spur Oel in eine grössere Menge inactiven Benzols oder Ligroins einbringt und dieses dann mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure schüttelt.

Um aus dem noch benzolhaltigen Gemische den neuen Körper abzuscheiden, bieten sich verschiedene Wege. Derjenige, der zuerst zur Fest-

stellung seiner Formel führte, beruht auf dem Umstande, dass Brom in der Kälte auf das Oel mit grösster Lebhaftigkeit einwirkt, während unter diesen Umständen Benzol kaum angegriffen wird; es entstehen hochsiedende Bromsubstitutionsproducte des Körpers, die den Brombenzolen sowol in ihren Siedepunkten wie in ihrem ganzen Verhalten äusserst nahe stehen; ihr Geruch ist von dem der Brombenzole nicht zu unterscheiden.

Das Monobromsubstitutionsproduct zeigt den Siedepunkt  $150^{\circ}$  und hat die Zusammensetzung  $C^4H^3BrS$ , die Dibromverbindung siedet bei  $211^{\circ}$  und ist  $C^4H^2Br^2S$  zusammengesetzt. Daraus ergibt sich die Zusammensetzung der Stammsubstanz als  $C^4H^4S$ . V. MEYER hat derselben den Namen Thiophen gegeben.

In seiner empirischen Zusammensetzung ist das Thiophen analog der Verbindung  $C^4H^4O$ , Furfuran, Tetraphenol oder Tetrol genannt, und  $C^4H^4NH$  dem Pyrrol.

Das Thiophen durch Entbromung seines leicht zu isolirenden Bromsubstitutionsproductes zu erhalten, ist bisher nicht gelungen. Der Weg, dasselbe rein darzustellen, war vorläufig ein sehr umständlicher. Es wurde, um die Zerstörung des Thiophens durch concentrirte Schwefelsäure zu vermeiden, dasselbe vorher mit dem 100fachen Volumen eines indifferenten Oeles (Ligroin) verdünnt, die Flüssigkeit dann mit concentrirter Schwefelsäure durchgeschüttelt, so lange, bis eine Probe der Ligroinschicht mit Isatin und Schwefelsäure die Indopheninreaction eben nicht mehr giebt, ungefähr 1—2 Stunden. Die schwarze, die Thiophensulfosäure enthaltende Schwefelsäure wird von Ligroin getrennt, sogleich mit Wasser verdünnt und mit Bleicarbonat behandelt; das trockne Bleisalz wird dann am besten mit Salmiak destillirt, und man erhält so chemisch reines Thiophen. Es bildet ein farbloses, wasserhelles, äusserst bewegliches Oel von constantem Siedepunkt  $84^{\circ}$  C. (corr.); es mischt sich nicht mit Wasser und zeigt das spec. Gew. 1.062 bei  $23^{\circ}$  C. Die Analyse und Dampfdichte ergaben die Formel  $C^4H^4S$ . Das Thiophen besitzt nur einen schwachen, wenig charakteristischen Geruch, ist gegen Alkalien und selbst Alkalimetalle durchaus beständig und verbindet sich nicht mit Jodmethyl.

Dass jedes käufliche Teerbenzol nachweisbare Mengen von Schwefel enthält, kann man leicht auf folgende Weise erkennen: man glüht es mit Natrium, filtrirt die in Wasser gelöste entstandene Masse von der ausgeschiedenen Kohle ab und versetzt mit Nitroprussidnatrium, worauf die Schwefelreaction eintritt. V. MEYER fand bei reinstem Teerbenzol durchschnittlich 0.2 Proc. Schwefel.

Die Vermutung nun, dass die sogenannte „Abfallsäure“ der Teerdestillateure — die schwarze übelriechende Säure, welche zur Reinigung des Rohbenzols gedient hat — ein geeignetes Material für die Gewinnung des Thiophens sei, hat sich nicht bestätigt, wie umfangreiche in den Teerdestillationen von Dr. L. WEYL in Mannheim und Hünigen angestellte Versuche ergaben. Es hat dies darin seinen Grund, dass das im

Teer selbst enthaltene Thiophen teilweise durch die Schwefelsäure zerstört wird und ferner darin, dass die Säure in den Fabriken nur in kleiner Menge und nur kurze Zeit zur Einwirkung gelangt, um Verluste an Kohlenwasserstoffen zu vermeiden.

Es ist nun eine grosse Menge von Derivaten des Thiophens von V. MEYER und seinen Schülern dargestellt; so die Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsproducte, die Thiophensulfosäure und ihre schönen Salze, das Thiophensulfochlorid, das Thiophensulfamid, das Nitril, die Thiophensäure etc. etc. Verbindungen, die alle mit den entsprechenden Benzolverbindungen die grösste Aehnlichkeit zeigen, so ist die Thiophensäure von der Benzoesäure äusserlich durchaus nicht zu unterscheiden. Die Derivate geben die Indopheninreaction meist in der Kälte nicht, dagegen sämtlich beim Erhitzen.

Aus der weiteren sehr umfangreichen Litteratur des Thiophens — der Kreis der Forscher, die auf diesem Gebiete in neuerer Zeit arbeiten, hat sich bedeutend erweitert; CALM, KÉKULÉ, NAHNSEN, PAAL, VOLHARD, ERDMANN etc. sind ihm zugetreten — möge noch einiges hierher gehörendes erwähnt sein:

In der chemischen Fabrik GRIESHEIM und in der Frankfurter Anilin-farbenfabrik GANS & Co. sind umfangreiche Versuche mit günstigem Erfolg angestellt, Thiophen aus Rohbenzol durch Schwefelsäure völlig zu extrahiren. (Ber. **16**, 2641.)

Ferner gelang es letzthin (Ber. **18**, 1488), direct aus dem Rohbenzol durch Bromirung Dibromthiophen zu erhalten. Es sind in der Farbenfabrik Höchst vorm. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING grössere Quantitäten Rohbenzol bromirt werden.

Eine grössere Anzahl von Synthesen des Thiophens, das im übrigen auch insofern grosse Aehnlichkeit mit dem Benzol hat, als es die entsprechenden Condensationserscheinungen wie dieses zeigt (so die BAEYER'sche und die FRIEDEL & CRAFFTS'sche) sind während der letzten Jahre entdeckt:

- a) Leitet man Aethylen oder Acetylen durch siedenden Schwefel, so bildet sich reichlich Kohle, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff, der kleine Mengen Thiophen enthält.
- b) PAAL (Ber. **18**, 367) erhielt Derivate des Thiophens aus Acetophenon-aceton, das auch Pyrrol-derivate in ähnlicher Weise ergibt (ob die Constitution des Thiophens eine dem Pyrrol entsprechende ist, wie V. MEYER bis dahin annahm, ist letzthin in Frage gestellt worden.
- c) PAAL & TAFEL (Ber. **18**, 456) haben Derivate des Thiophens, so die Monocarbonsäure synthetisch aus Schleimsäure dargestellt. Durch Verwandeln der Thiophensäure in das Kalksalz und Destilliren desselben mit dem dreifachen Gewicht Kalkhydrat erhält man dann Thiophen.
- d) Aus Bernsteinsäureanhydrid und Phosphorpentasulfid stellten VOLHARD und ERDMANN (Ber. **18**, 454) Thiophen direct dar; besser noch aus

bernsteinsaurem Natron und Phosphortrisulfid. Ebenso gelingt es mit Buttersäure oder Crotonsäure.

- e) KÉKULÉ und zugleich CALM erhielten durch Leiten von Schwefeläthyl-  
dämpfen durch eine glühende Röhre Thiophen.
- f) NAHNSEN (Ber. 18, 217) stellte dasselbe durch Leiten von Aethylen  
oder Leuchtgas auch Ligroin über überhitztem Pyrit dar.

Thiotolen. Auch im reinen Handelstoluol fand V. MEYER eine bei 110° siedende Schwefelverbindung, die die LAUBHEIMER'sche Reaction (mit Phenanthrenchinon) in ausgezeichneter Weise giebt. — Bei dieser Gelegenheit fand MEYER, dass auch Benzol diese Reaction unter gewissen Bedingungen in vorzüglicher Weise giebt, was bisher übersehen. — Wirklich reines Toluol (ebenso inactives Benzol) giebt diese Reaction indess nicht, es ist also auch hier der Schwefelkörper der reagierende.

In der BADISCHEN ANILIN- UND SODAFABRIK wurde zur Isolirung des betr. Körpers das Schwefelsäureextract von 2000 kg Toluol auf Sulfosäure verarbeitet, und aus dieser durch Destillation ihres Bleisalzes mit Salmiak ein Oel erhalten, das ca. 15 Proc. Methylthiophen (Thiotolen) und 85 Proc. Toluol enthält.

Synthetisch stellte V. MEYER (Ber. 17, 1559) das Thiotolen aus Jodthiophen, Methylbromid und Natrium dar.

Ueber das Thioxen des Steinkohlenteers, den Begleiter des Xylois hat J. MESSINGER berichtet. (Ber. 18, 563, 1636, 2300.)

## 2. Anilinfarbstoffe, Derivate des phenylirten Methans.

EMIL ERLÉNMEYER in Frankfurt a. M. hat ein Verfahren zur Darstellung roter, violetter und blauer Farbstoffe der Rosanilinreihe durch Oxydation gewisser Combinationen von methylirten Aminen mit primären, secundären und tertiären aromatischen Aminen angegeben. (D. P. 30357.) Die leichte Bildung von Methylviolet durch Erhitzen von Dimethylanilin mit Kupferchlorid haben den Erf. zu dem Schluss geführt, dass mit Stickstoff verbundenes Methyl in allgemeinen besonders gut zur Herstellung von Kohlenstoffcondensation geeignet sei. Durch Combination von Mono- oder Dimethylanilin mit primären, secundären und tertiären aromatischen Aminen lassen sich durch Einwirkung von Oxydationsmitteln Pararosanilin, Rosanilin etc. erzeugen. Andererseits wird man aus dem Methylviolet durch Combination mit Anilin bzw. Diphenylamin unter dem Einfluss von Oxydationsmitteln Pararosanilin und Diphenylaminblau herstellen können. Man kann hierbei sowol das Arsensäure-, als auch das Nitrobenzolverfahren anwenden.

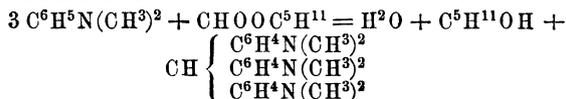
Zur Darstellung von Pararosanilin z. B. werden 120 Tle. Dimethylanilin, 465 Anilin und 920 75proc. Arsensäure oder 123 Methylviolet, 501 Anilin und 558 Arsensäure bis auf 180° erwärmt, bis die Masse nach dem Erkalten fest wird. Dann wird diese, wie gebräuchlich, weiter verarbeitet. — Oder man erwärmt 180 Dimethylanilin, 390 salzsaures Anilin, 555 Nitrobenzol und

15 Eisenfeile bezw. 205 Methylviolet, 582 salzsaures Anilin, 555 Nitrobenzol und 15 Eisenfeile auf 180°.

Violete und blaue Farbstoffe werden erhalten durch Oxydation von Combinationen von methylirten Aminen, Methylviolet, benzylirtem Methylviolet mit secundären und tertiären aromatischen Aminen entweder nach dem Kupferchloridverfahren, oder indem man Methylphenylnitrosamin mit Dimethylanilin oder Diphenylamin bezw. Diphenylnitrosamin mit Mono- oder Dimethylanilin unter Mitwirkung von Chlorzink auf einander einwirken lässt. Die Patent-Ansprüche lauten auf: 1. Verfahren zur Darstellung von roten Farbstoffen durch Oxydation von Combinationen von Methylaminen oder Methylanilinen oder Methylviolet oder Malachitgrün oder den Leukoverbindungen der beiden letzteren mit Anilin oder mit Orthotoluidin oder mit beiden zugleich. 2. Verfahren zur Darstellung von violeten und blauen Farbstoffen durch Oxydation von Combinationen der unter 1. genannten methylirten Amine mit Diphenylamin oder  $\alpha$ -Phenylnaphtylamin oder  $\alpha$ -Dinaphtylamin oder Methylidiphenylamin oder Aethyldiphenylamin oder Benzylidiphenylamin, sowie durch Combination von Methylphenylnitrosamin mit Dimethylanilin oder mit Diphenylamin oder von Diphenylnitrosamin mit Mono- oder Dimethylanilin.

Lässt man Ameisensäure oder eines ihrer Salze oder einen Aether derselben auf ein tertiäres aromatisches Amin bei Gegenwart condensirender Metallsalze einwirken, so entstehen Körper, welche sich als hexalkylierte Leukobasen violetter und blauer Farbstoffe der Rosanilinreihe ausweisen und sich nach bekannten Methoden zu diesen Farbstoffen oxydiren lassen. Ein darauf sich gründendes Verfahren zur Darstellung hexalkylierter Leukaniline hat der VEREIN CHEMISCHER FABRIKEN in Mannheim patentirt erhalten. (D. P. 29964).

Um Hexamethytleukanilin zu erhalten, werden 3 Tle. Dimethylanilin mit 1 $\frac{1}{2}$  Tln. Amylformiat gemischt. Die Mischung wird mit 3 Tln. Aluminiumchlorid versetzt, wobei Blaufärbung der Masse eintritt. Nach längerem Erhitzen auf 100 bis 130° wird die zähflüssige Schmelze in Wasser gegossen und mit Natronlauge alkalisch gemacht, worauf das überschüssige Dimethylanilin im Dampfstrom abdestillirt wird. Der krystallinische Rückstand besteht zum grössten Teil aus Hexamethytleukanilin, welches nach folgender Gleichung entstanden ist.



Durch Oxydationsmittel geht dasselbe in ein schönes Blauviolet über. Statt des Ameisensäureäthers kann man auch freie Ameisensäure oder ein ameisensaures Salz (z. B. Zink oder Natrium) anwenden. In letzterem Falle verläuft die Reaction etwas schwierig.

Die BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK wendet nach dem D. P. 29943

bei ihrem Verfahren zur Darstellung von violeten Farbstoffen durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf tertiäre aromatische Monamine\*) als Condensationsmittel Chlorzink an. In 100 Tle. Dimethylanilin wird Chlorkohlenoxyd eingeleitet. Dann werden 50 Tle. Dimethylanilin und 30 Tl. gepulvertes Chlorzink eingetragen. Darauf wird durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd und Erwärmen auf 50° die Reaction zu Ende geführt.

Die ACTIENGESSELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION in Berlin stellt aus tertiären aromatischen Aminen blauviolele Farbstoffe her durch Einwirkung von ameisensaurem Chlormethyl oder Brommethyl (D. P. 28318). Lässt man ameisensaures Chlormethyl oder Brommethyl auf Dimethylanilin, Diäthylanilin oder Methyläthylanilin in Gegenwart von Chloraluminium einwirken, so werden Rosanilinfarbstoffe gebildet. Zur Darstellung von Aethylviolet trägt man in 45 kg Diäthylanilin unter Abkühlung 15 kg Aluminiumchlorid ein und lässt 10 kg ameisensaures Chlormethyl einfließen. Die Reaction beginnt schon in der Kälte und ist nach mehrtägigem Stehen bei Temperaturen unter 40° beendet. Der gebildete Farbstoff wird durch Auflösen in Wasser, Aussalzen und Trocknen bei 60° in fester Form erhalten. Er zeigt die Stärke des Benzylviolets 6 B. extra, ist aber etwas blauer.

Nach dem D. P. 29960 werden die Farbstoffe auch durch Einwirkung der über 120° siedenden Flüssigkeiten, welche durch Behandeln von Ameisensäuremethyläther bezw. Chlorameisensäuremethyläther mit Chlor bezw. Brom entstehen, auf Dimethylanilin, Diäthylanilin oder Methyläthylanilin bei Gegenwart von Chloraluminium oder dgl. erhalten.

Die BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK hat ihr Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Rosanilinreihe durch Condensation von Benzophenonderivaten mit tertiären aromatischen Aminen (D. P. 27789)\*\*) weiter ausgearbeitet.

In diesem Patent ist das Chlorkohlenoxyd unter den Ersatzmitteln des Phosphorchlorürs aufgeführt, welche, wie dieses, die Umwandlung der tertiären alkylirten Amidoderivate des Benzophenons in die daselbst charakterisirten reactionsfähigen Zwischenproducte das Verfahren bewirken können.

Aehnlich wie das Chlorkohlenoxyd verhalten sich Derivate desselben, welche durch Chloriren der nach bekannten Methoden (Ann. Chem. 205, S. 229) durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Methyl-, Aethyl-, Isobutyl- und Amylalkohol darstellbaren und an sich unwirksamen Chlorameisensäureäther entstehen.

Zur Darstellung dieser gechlorten Ester leitet man Chlor durch die genannten Aether so lange, als eine reichliche, von beträchtlicher Temperaturerhöhung begleitete Chlorabsorption stattfindet. Die Reaction verläuft am schnellsten im Sonnenlicht und muss anfänglich durch Abkühlung gemässigt werden; man erkennt ihren Fortgang durch die zunehmende Fähigkeit des

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 439.

\*\*\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 441.

chlorirten Productes, mit Tetramethyldiamidobenzophenon sofort in der Kälte oder beim gelinden Erwärmen die intensiv blauen, früher beschriebenen Benzophenonhaloïdderivate zu erzeugen. Zum Schluss verdrängt man gelöstes Chlor und Salzsäuregas durch einen trockenen Luftstrom und kann dann das gesamte so erhaltene Chlorirungsproduct verwenden. Zweckmässig scheidet man indessen aus demselben durch fractionirte Destillation die wirksamsten Fractionen ab. Aus dem Chlorameisensäuremethyläther erhält man eine sehr energisch wirkende Fraction vom Siedepunkt 110° bis 120°, und aus den Chlorameisensäure- Aethyl-, Isobutyl- und Amylthern entsprechende gechlorte Aethyl- (Siedepunkt 140° bis 170°), Isobutyl- (Siedepunkt 210° bis 230°) und Amylester (Siedepunkt 230° bis 250°). Mit steigendem Kohlenstoffgehalt nimmt die Reactionsfähigkeit dieser Chlorkohlenoxydderivate ab. 10 kg Tetramethyldiamidobenzophenon werden mit 20 kg gechlortem Chlorameisensäureäthyläther (Siedepunkt 140° bis 170°) unter Abkühlung gemischt. Dann lässt man die Reaction bei 40° bis 50° fortschreiten, bis die Mischung intensiv blau geworden, und setzt 20 kg Dimethylanilin zu. Die Farbstoffbildung verläuft unter den im Haupt-Patent beschriebenen Erscheinungen und wird durch 3 bis 4 stündiges Erwärmen im Wasserbade auf 70° bis 80° zu Ende geführt.

Nach dem D. P. 29060 der BADISCHEN ANILIN- UND SODAFABRIK werden aus den tetraalkylirten Diamidobenzophenonen auch gelbe, orangefarbene und braune Farbstoffe, genannt Auramine, durch Einwirkung von Ammoniak und Aminen erhalten. Zur Darstellung von reingelben basischen Farbstoffen werden Tetramethyl- bzw. Tetraäthyldiamidobenzophenon mit Ammoniaksalzen oder Chlorzinkammoniak mit oder ohne Gegenwart von Chlorzink oder ähnlichen wasserentziehenden Mitteln erhitzt. Diese Farbstoffe erhält man auch durch directe Einwirkung von Ammoniak auf die (in Patent 27789\*) beschriebenen) Halogenderivate des Tetramethyl- bzw. Tetraäthyldiamidobenzophenons, während es auf die Ketonbasen in freiem Zustand nicht einwirkt.

Zur Darstellung von goldgelben, orangefarbenen und braunen basischen Farbstoffen substituirten Auraminen) werden Tetramethyl- bzw. Tetraäthyldiamidobenzophenon mit den Chlorhydraten von Anilin, Para- und Orthotoluidin, Metaxylidin, Cumidin, Metaphenylendiamin, Alpha- und Betanaphtylamin mit oder ohne Gegenwart von Chlorzink und ähnlichen wasserentziehenden Mitteln erhitzt. Diese substituirten Auramine werden auch durch directe Einwirkung der eben genannten aromatischen Amine auf die Halogenderivate des Tetramethyl- bzw. Tetraäthyldiamidobenzophenons oder durch Erhitzen der Auramine mit aromatischen Aminen erhalten.

Auch EWER und PICK in Berlin haben ein Verf. zur Darstellung von Farbstoffen aus tetraalkylirten Diamidobenzophenonen angegeben.

---

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 441.

Dieselben werden mit Phenolen combinirt und die Condensationsproducte in rein basische Körper umgewandelt (D. P. 31321).\*)

Die neuen Farbstoffe sind nach dem Typus  $\text{HO} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{RNCR}^1)^2 \\ \text{RNCR}^1)^2 \\ \text{R} \cdot \text{OH} \end{array}$  zusammengesetzt.

Die Carbinolgruppe ist also vereinigt mit zwei tertiären Aminen und einem Phenol. Infolge dessen haben diese Körper sowol saure, als auch basische Eigenschaften, lösen sich in Ammoniak und auch in Salzsäure.

Die Farbstoffe entstehen durch Einwirkung von Benzophenonchlorid auf ein Phenol, oder auch durch Condensation eines Amidobenzophenonsalzes mit dem Phenol. Die Hydroxylgruppe kann durch Einwirkung von Aminen in die Amidogruppe umgewandelt werden, so dass dann Farbstoffe von rein basischem Charakter (Pararosanilinderivate) entstehen. Ferner können Sulfosäuren derselben dargestellt werden.

Beispiel: 20 kg Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid werden mit 6 kg Phenol und 10 kg Chlorzink auf 110° erhitzt. Die Schmelze wird durch kaltes Wasser vom überschüssigen Chlorzink befreit, dann in heissem Wasser gelöst und der Farbstoff ausgesalzen. Derselbe wird in Spiritus gelöst, aus der Lösung Zink durch Soda ausgefällt und aus dem Filtrat der Farbstoff durch Kochsalz ausgeschieden. Derselbe färbt rotviolet. — Durch Combination von Tetraäthyldiamidobenzophenon mit Resorcin erhält man einen blauvioleten Farbstoff u. s. w.

Nach dem D. P. 31936 stellen EWER und PICK in Berlin gelbe bis braungelbe Farbstoffe durch Einwirkung von Harnstoffen auf aromatische Amine und tetraalkylirte Diamidobenzophenone her.

Wenn Harnstoff mit salzsaurem Dimethylamin und Chlorzink zusammengeschmolzen wird, so entsteht ein gelber Farbstoff. Wie tertiäre verhalten sich auch primäre und secundäre aromatische Amine. Folgende Reactionen sind typisch.

- 1)  $\text{CO} < \begin{array}{l} \text{NH} \text{C}^6 \text{H}^5 \\ \text{NH} \text{C}^6 \text{H}^5 \end{array} + \text{NH}^4 \text{Cl} = \text{C}(\text{NH}) < \begin{array}{l} \text{C}^6 \text{H}^4 \text{NH}^2 \\ \text{C}^6 \text{H}^4 \text{NH}^2 \end{array} \text{HCl} + \text{H}^2 \text{O}.$   
Diphenylharnstoff    Salmiak
- 2)  $\text{CO} < \begin{array}{l} \text{NH}^2 \\ \text{NH}^2 \end{array} + 2 \text{C}^6 \text{H}^5 \text{NH}^2 \text{HCl} = \text{C}(\text{NH}) < \begin{array}{l} \text{C}^6 \text{H}^4 \text{NH}^2 \\ \text{C}^6 \text{H}^4 \text{NH}^2 \end{array} \text{HCl} + \text{NH}^4 \text{Cl} + \text{H}^2 \text{O}.$   
Harnstoff            salzs. Anilin
- 3)  $\text{CO} < \begin{array}{l} \text{NH}^2 \\ \text{NH}^2 \end{array} \text{C}^6 \text{H}^5 + 2 \text{C}^6 \text{H}^5 \text{NH}^2 \text{HCl} = \text{C}(\text{NC}^6 \text{H}^5) < \begin{array}{l} \text{C}^6 \text{H}^4 \text{NH}^2 \\ \text{C}^6 \text{H}^4 \text{NH}^2 \end{array} \text{HCl} + \text{NH}^4 \text{Cl} + \text{H}^2 \text{O}.$   
Carbanilamid    salzs. Anilin
- 4)  $\text{O} \text{C} = \text{N}^- \text{C}^6 \text{H}^5 + 2 \text{C}^6 \text{H}^5 \text{NH}^2 \text{HCl} = \text{C}(\text{NC}^6 \text{H}^5) < \begin{array}{l} \text{C}^6 \text{H}^4 \text{NH}^2 \\ \text{C}^6 \text{H}^4 \text{NH}^2 \end{array} \text{HCl} + \text{H}^2 \text{O}.$   
Carbanil            salzs. Anilin

Wenn ein Harnstoff oder Cyansäurerest mit einem salzsauren aromatischen Amin oder ein aromatischer substituirtes Harnstoff mit einem Ammoniaksalz condensirt wird, so wird die CO-Gruppe in die C=N-Gruppe umgewandelt.

\*) Das Patent ist teilweise abhängig von dem D. P. 27789 der BAD. ANILIN- U. SODAFABRIK.

Auch geschwefelte Harnstoffe und Cyansäurederivate verhalten sich analog. Farbstoffe derselben Klasse entstehen durch Einwirkung von Cyansäurederivaten auf die tetraalkylieren Diamidobenzophenone oder auf Gemische von 2 Amin und 1 substituiertem Benzophenon. Die Farbstoffe aus einem Harnstoff oder Derivat desselben aus der Fettreihe und einem tertiären Amin oder tetraalkylieren Diamidobenzophenon färben rein gelb; die aus einem Orthotoluyll-, Metaxylyl- oder Cumyl-Harnstoff und einem tertiären Amin oder Tetraalkyldiamidobenzophenon goldgelb; die aus letzteren Bestandteilen und einem Phenyl- oder Paratoluyll-Harnstoff orangerötlich; die aus den genannten Bestandteilen und einem  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthyl-Harnstoff braungelb.

Die SOCIÉTÉ ANONYME DES MATIÈRES COLORANTES ET PRODUITS CHIMIQUES DE ST. DENIS in Paris (D. P. 32008) stellt blaue Farbstoffe durch Oxydation der Condensationsproducte aus Acetonen der Fettreihe und Dimethylanilin her. Es wird das Reactionsproduct des Dimethylanilins auf die Acetone als Rohstoff benutzt. Eins dieser Producte bildet sich bereits bei der Fabrikation des Dimethylanilins. Man erhitzt 2 Mol. Dimethylanilin und 1 Mol. Aceton (oder Homologe) mit Chlorzink im Autoclav auf 150 bis 200° C. Nach der Reaction wird ein etwa vorhandener Ueberschuss von Dimethylanilin oder Aceton durch einen Wasserdampfstrom ausgeschieden. Der ölarartige Rückstand wird aus Petroleumäther umkrystallisirt. Das Aceton kann durch seine Homologen der Fettreihe ersetzt werden.

Die Condensationsproducte werden durch einfache Oxydation in Farbstoffe verwandelt. Der Farbstoff entwickelt sich durch Einwirkung von Bleisuperoxyd auf das salzsaure Salz der Base augenblicklich in der Kälte; man scheidet zuerst das Blei durch schwefelsaures Natron aus und fällt ihn dann durch eine Mischung von Chlorzink und Kochsalz.

Sämtliche auf diese Weise erhaltenen Farbstoffe sind in Wasser löslich, färben Wolle jedoch sehr wenig, dagegen gebeizte Baumwolle und Seide in glänzenden Farben. Die von den Ketonen der Fettreihe stammenden Farbstoffe besitzen rein blaue Nüancen.

Die Sulfosäure des Methylviolets hat bisher nicht verwendet werden können, da, nachdem die rohe Sulfosäure in Wasser zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure mit Kalkmilch behandelt worden ist, beim Eindampfen der Lösung der Farbstoff zum grossen Teil zerstört wird. Nach dem D. P. 28884 der SOCIÉTÉ ANONYME DES MATIÈRES COLORANTES ET PRODUITS CHIMIQUES DE ST. DENIS in Paris wird die überschüssige Schwefelsäure nicht wie bisher abgeschieden, sondern in ein lösliches Sulfat (Alkali- oder Zinksulfat u. s. w.) umgewandelt. Alsdann wird zu dem Farbstoff nur soviel Wasser gegeben, als nötig ist, um einen Teig zu bilden.

Die Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co. in Elberfeld stellen Sulfosäuren violetter Farbstoffe nach dem D. P. 31509 folgendermaassen her. Die violetten Sulfosäuren, welche durch directe Sulfonirung der benzylieren Violets des Handels erhalten werden, bieten nicht nur bezüglich ihrer ergiebigen Herstellung mannigfache, hauptsächlich auf der zerstörenden

Wirkung der rauchenden Schwefelsäure bei höherer Temperatur beruhende Schwierigkeiten, sondern lassen auch hinsichtlich ihrer färbenden Eigenschaften manches zu wünschen übrig.

Nach dem patentirten Verfahren wird das gewöhnliche Methylviolet des Handels reducirt. Aus der entstandenen Leukobase (Pentamethyleukanilin) werden die Benzylderivate dargestellt, diese werden dann sulfonirt und endlich durch Oxydation in Farbstoffsulfosäuren umgewandelt, oder die benzylirten Violets des Handels werden reducirt, ihre Leukobasen in Sulfosäuren übergeführt und diese wieder in Farbstoffsulfosäuren durch Oxydation.

Die einzelnen Prozesse verlaufen durchaus glatt. Die Sulfonirung der Leukobasen, welche sich gegen die zerstörende Wirkung chemischer Agentien und höherer Temperatur bedeutend unempfindlicher erwiesen haben als die entsprechenden Farbbasen, vollzieht sich schon in der Kälte ohne Nebenreactionen. Es gelingt leicht, in das Pentamethyleukanilin eine oder mehrere Benzylgruppen einzuführen, was die Herstellung von Mono-, Di- u. s. w. Sulfosäuren ermöglicht. Die durch Oxydation der genannten Sulfosäuren erhaltenen blauvioleten Farbstoffe haben wertvolle tinctorielle Eigenschaften.

Bei sämtlichen Leukobasen, die für dieses Verfahren sulfonirt werden sollen, ist der Gehalt von einer oder mehreren Benzylgruppen Erfordernis.

Ferner erhalten die Farbenfabriken vorm. FR. BAYER & Co. in Elberfeld violette und blaue Rosaniline durch Einwirkung von Perchlormethylmercaptan auf tertiäre Amine. (D. P. 32829.) Das Perchlormethylmercaptan  $\text{CCl}_4\text{S}$ , das Einwirkungsproduct von Chlor auf Schwefelkohlenstoff, wirkt bei mässiger Wärme auf tertiäre aromatische Amine unter Bildung blauer oder violetter Farbstoffe der Rosanilinreihe ein. Aus 1 Molecül Perchlormethylmercaptan und 3 Molecülen Dimethylanilin entsteht z. B. das salzsaure Hexamethylpararosanilin, das in schönen Krystallen zu erhalten ist. Aus 1 Molecül Perchlormethylmercaptan und 3 Molecülen Methyl-diphenylamin entsteht das salzsaure Trimethyltriphenylpararosanilin, das in Alkohol mit rein blauer Farbe löslich ist und nach üblichen Methoden wasserlöslich gemacht werden kann.

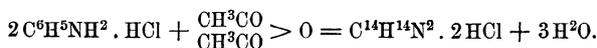
Ausser diesen symmetrisch substituirtten Derivaten lassen sich durch Combination mehrerer Amine in der Reaction auch unsymmetrische Reactionsproducte erzeugen. Es entsteht z. B. aus 2 Molecülen Dimethylanilin und 1 Molecül Methyl-diphenylamin das salzsaure Pentamethylphenylpararosanilin.

25 Tle. Dimethylanilin werden mit 8 Tln. kohlen-saurem Kalk, der zur Bindung der in der Reaction entstehenden Salzsäure zugesetzt wird, im Wasserbade in einem mit Rührwerk versehenen Kessel zusammengemührt und zunächst unter äusserer Abkühlung bei beständigem Rühren mit 11 Tln. Perchlormethylmercaptan versetzt.

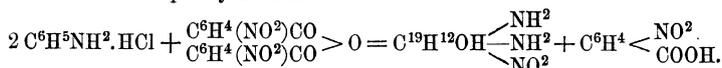
Die Temperatur wird nun allmähig innerhalb 24 Stunden auf  $80^\circ \text{C}$ . gesteigert, nach welcher Zeit eine kupferglänzende Schmelze resultirt, die an Wasser das krystallisirende Violet abgiebt. Der Ueberschuss von Dimethylanilin wird nach Zusatz von Alkali mit Wasserdampf abgetrieben und die

zurückbleibende Farbbase in das Sulfat, Hydrochlorat oder Oxalat verwandelt. Oder 5·6 Tle. Perchlormethylmercaptan werden in ein Gemisch von 6·7 Tln. Dimethylanilin, 5·5 Tln. Methyl-diphenylamin und 5 Tln. kohlensaurem Kalk eingetragen unter denselben äusseren Bedingungen, wie oben beschrieben. Aus der Schmelze isolirt man ein sehr blaues Violett.

H. BAUM in Höchst a. M. hat eine Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Anhydride organischer Säuren auf die Halogensalze primärer, secundärer und tertiärer aromatischer Amine angegeben. (D. P. 27948.) Wenn salzsaures Anilin mit dem andert-halb- bis zweifachen Gewicht Essigsäureanhydrid ohne Condensationsmittel in geschlossenem Gefäss 12 Stunden lang auf 180 bis 200° erhitzt wird, so bildet sich eine dicke braungelbe Schmelze, welche, in Wasser gegossen, ein bräunlichgelbes in Salzsäure lösliches Harz abscheidet. Durch Kochen desselben mit Natronlauge wird kein Anilin gebildet, Acetanilid ist also nicht entstanden. Die Base giebt mit Salzsäure wieder das ursprüngliche in Wasser unlösliche Salz. Es ist aber eine Acetylverbindung gebildet, denn wird das Harz mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so entweicht Essigsäure und die mit Natron gefällte Base giebt jetzt mit Salzsäure ein leicht lösliches gelb gefärbtes Salz, welches Seide, Wolle und Baumwolle grüngelb färbt.



Bei Anwendung von Paranitrobenzoesäureanhydrid und Anilin entsteht Paranitrodiamidotriphenylmethan



Bei Anwendung von Condensationsmitteln werden die Reactionen beschleunigt. Durch Verwendung anderer Basen an Stelle des Anilins und anderer Anhydride der Fettsäure- oder aromatischen Reihe werden Farbstoffe von sehr verschiedenen Nuancen erhalten.

Der Erf. beansprucht die Verwendung folgender Anhydride und Basen: I. Anhydride der 1. Essigsäure, 2. Buttersäure, 3. Essigsäurebuttersäure, 4. Benzoesäure, 5. Paranitrobenzoesäure. II. Basen. 1. Anilin, 2. Toluidin, 3. Xylidin, 4. Diphenylamin, 5. Monomethylanilin, 6. Monoäthylanilin, 7. Dimethylanilin, 8. Diäthylanilin, 9. Metaphenylendiamin, 10. Metatoluylendiamin.

FRITZ MACHENHAUER in Reddish bei Manchester stellt einen gelben Farbstoff durch Nitriren von Azulin und analogen phenylirten Derivaten des Rosanilins her. (D. P. 29064.) Das durch Erhitzen von Aurin mit Anilin erhaltene Azulin wird in essigsaurer Lösung nitriert, wobei die Lösung gelb wird und beim Erkalten oder beim Verdünnen mit Wasser den neuen Farbstoff abscheidet. Die durch Behandeln von Azulin mit Schwefelsäure dargestellte Azulinsulfosäure giebt durch Nitriren eine gelbe Sulfosäure, die als solche oder als Alkalisalz Verwendung findet.

Ueber das Anilinschwarz haben L. LIECHTIG und W. SUMA gearbeitet. (Mitteilungen des chem. Gewerbemuseums in Wien.) Zunächst haben die Verfasser nochmals reines Anilinschwarz der Analyse unterworfen. Bei der Darstellung desselben haben sie die Mitwirkung eines Metalles vollständig umgangen, indem sie vom chlorsauren Anilin ausgingen, welches sie durch doppelte Umsetzung zwischen chlorsaurem Baryt und schwefelsaurem Anilin darstellten. Das letztere wurde in feuchtem, frisch gefälltem Zustande in eine gesättigte Lösung von Bariumchlorat eingetragen und so lange geschüttelt bis die Umsetzung vollendet ist. Die klare Lösung wird abgegossen und in verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Sie liefert nach einiger Zeit farblose Krystalle von Anilinchlorat, welche sich beim Liegen an der Luft direct an Anilinschwarz (Emeraldin) zersetzen. Dabei bleibt die Form der Krystalle unverändert und die Oxydation verläuft glatt, wenigstens lassen sich keine Zwischenproducte nachweisen. Nach dem Behandeln mit Salzsäure, Alkohol, Aether und verdünnter Kalilauge stellen die Krystalle von Anilinschwarz reines Emeraldin dar mit den von NIETZKI beschriebenen Eigenschaften und der Zusammensetzung  $C^{18}H^{15}N^3HCl$ . Durch Destillation mit Zinkstaub werden als Zersetzungsproducte des Emeraldins: Diphenylphenylendiamin, Diphenylamin, Diamidodiphenylamin und in geringen Mengen Phenylendiamin, Anilin und Ammoniak gebildet. Während NIETZKI sein Schwarz als das Chlorhydrat einer Base  $C^{18}H^{15}N^3$  betrachtet, finden LIECHTIG und SUMA, dass es selbst mittelst Silberoxyds nicht möglich sei, das Chlor aus dem Farbstoff herauszunehmen und betrachten denselben daher als ein Chlorsubstitutionsproduct einer Base  $C^{18}H^{15}N^3$ . Unvergrünliches Anilinschwarz ist nicht, wie NIETZKI annimmt, nur ein chromsaures Salz des Emeraldins, sondern ist durch einen weiteren Oxydationsprocess, wobei ein Teil des Kohlenstoffs zu Kohlensäure verbrannt wurde, entstanden. Auch durch Kochen mit verdünnter Chlorkalklösung konnte die unvergrünliche Modification dargestellt werden. Versuche, welche die Bedingungen der Bildung des Anilinschwarzes auf der Faser betreffen, führten zu der Ansicht, dass dem Kupfer, Vanadium etc. dabei nur die Aufgabe obliegt, die Oxydation einzuleiten, die dann durch die freiwerdende Salzsäure und ihre Einwirkung auf das Anilinchlorat selbständig fortgeführt wird.

Dadurch würde auch erklärt, dass so geringe Mengen der schwereren Metalle verhältnissmässig so grosse Quantitäten Anilin in Schwarz umzuwandeln vermögen. Zugleich liegt aber dann der Gedanke nahe, einen Teil ( $\frac{1}{3}$ ) des Anilins an schwächere Säuren z. B. Essigsäure zu binden, wodurch dann der Hauptübelstand, welchen die Färbung mit Anilinschwarz mit sich führt, nämlich die Schwächung der Faser wenigstens zum Teil noch verhindert wurde. Dieses geschieht auch in der That häufig, namentlich bei der Darstellung von Dampfnilinschwarz. Zweckmässiger noch entsäuert man das salzsaure Anilin teilweise mit Anilinöl, da das basische Anilinsalz dieselbe Sicherheit gegen Schwächung der Faser gewährt, wie z. B. essigsäures Anilin. (Dingl. 254, 268; Chem. Ind. 8, 14.)

### 3. Phenolfarbstoffe.

Nach Versuchen von G. LUNGE über Schmelz- und Erstarrungspunkte der Mischungen von Phenol und Parakresol ist von demselben folgende Tabelle abgeleitet worden.

| Proc. Phenol  | Schmelzp. | Proc. Phenol | Schmelzp. |
|---------------|-----------|--------------|-----------|
| 100 . . . . . | + 40·5°   | 50 . . . . . | — 2·5°    |
| 95 . . . . .  | 27·8      | 45 . . . . . | — 0·9     |
| 90 . . . . .  | 23·9      | 40 . . . . . | + 1·2     |
| 85 . . . . .  | 20·3      | 35 . . . . . | 3·5       |
| 80 . . . . .  | 16·7      | 30 . . . . . | 6·7       |
| 75 . . . . .  | 12·6      | 25 . . . . . | 12·4      |
| 70 . . . . .  | 8·6       | 20 . . . . . | 16·2      |
| 65 . . . . .  | 4·7       | 15 . . . . . | 20·8      |
| 60 . . . . .  | 0·75      | 10 . . . . . | 25·9      |
| 55 . . . . .  | — 2·5     | 5 . . . . .  | 28·5      |
|               |           | 0 . . . . .  | 32·5      |

ANDRÉ TERRISSE hat ein Naphtalfluorescein und Naphtaleosin dargestellt. Wenn man Acenaphten  $C^{12}H^{10}$  aus dem von 265 bis 275 siedenden Anteil des Steinkohlenteeröls mittelst Chromsäure und Schwefelsäure oxydirt, so erhält man bekanntlich Naphtalsäure  $C^{10}H^6(COOH)^2$ . Das Anhydrid derselben liefert, mit 3 Tln. Resorcin auf 260 bis 270° erhitzt, ein Fluorescein. Durch Zusatz von Chlorzink wird die Entstehung des letztern erleichtert und findet schon bei 215° statt. Dies Naphtalfluorescein bildet gelbe Prismen vom Schmelzp. 308°. Es giebt nur eine Monoacetylverbindung, das gewöhnliche Fluorescein deren zwei. Durch Einwirkung von Brom entsteht die Tetrabromverbindung, das Naphtaleosin. Dieser Körper färbt Seide feurigrot mit bläulichem Stich und weit ausgiebiger als gewöhnliches Eosin (Ann. 227, 133).

THEOD. LEHMANN und JUL. PETRI haben die spectroscopischen Eigenschaften des von LIEBERMANN (Ber. 17, 1098) aus Phenol, concentrirter Schwefelsäure und Kaliumnitrit hergestellten Farbstoffes näher untersucht. Besonders charakteristisch für diesen Farbstoff ist ein Nitroproduct, welches durch Behandlung desselben mit rauchender Salpetersäure gewonnen wird. Der Nitrokörper löst sich leicht in Alkohol und Aether mit grüner, dem Chlorophyll ähnlicher Farbe auf; mit letzterem teilt er auch die prachtvoll karminrote Fluorescenz.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf den Farbstoff erhält man einen zweiten Farbstoff, welcher sich von ersterem durch sein spectroscopisches Verhalten unterscheidet und in seinem Verhalten zu Säuren bezw. Basen dem Lakmus gleicht. Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung mit rein blauer Farbe; rauchende Salzsäure mit gelbroter Farbe; beim LIEBERMANN'schen Farbstoff ist die Lösung in rauchender Salzsäure bekanntlich kirschrot. Rauchende Salpetersäure bildet mit dem neuen Farb-

körper kein Nitroproduct. Der Farbstoff kann als Ersatz für Lakmus beim Titriren dienen. (Arch. Pharm. (3) **23**, 243; Chem. Ind. **8**, 392.)

P. GUVOR hat Phenolphtaleïn mit Curcuma, ein anderes Mal mit Natriumsulfat gefälscht gefunden. (Journ. Pharm. Chim. (5) **12**, 266.)

Nach M. C. TRAUB erhält man Thymolphtaleïn durch Erhitzen gleicher Teile Thymol, Phtalsäureanhydrid und Chlorzink bei einer 150° C. nicht übersteigenden Temperatur. Die Verbindung krystallisirt in weissen prismatischen Nadeln, schmilzt bei 252—254° C. und ihre wässrige oder alkoholische Lösung giebt bei Zusatz einer geringen Menge eines Alkalis eine intensive Blaufärbung, welche bei durchfallendem Tageslicht einen schwachen Stich ins Rötliche, bei künstlicher Beleuchtung eine der Phenolphtaleïnalkalilösung ähnliche Rotfärbung zeigt; Säuren bringen diese Färbung sofort zum Verschwinden. Daher ist Thymolphtaleïn als Indicator zu verwenden. — Mit rauchender Chlorwasserstoffsäure erhitzt, spaltet sich das Thymolphtaleïn in Phtalsäure und Thymol, durch Einwirkung von Kaliumpermanganat in Phtalsäure und Thymochinon (Schmelzpunkt 43°). — Es werden ausserdem noch die Darstellungen und die Eigenschaften des Thymolphtaleïnäthylats, -acetats, -benzoats, des Dinitrothymolphtaleïns und des Thymolphthalins beschrieben. (Arch. Pharm. (3) **23**, 536; Chem. Ind. 1885, 392.)

Nach dem D. P. 28065 der FRANKFURTER ANILINFARBENFABRIK GANS & Co. in Frankfurt a. M. entstehen durch Einwirkung gewisser Metalle oder deren Salze auf gewisse Nitrosonaphtolsulfosäuren metallhaltige Verbindungen, grüne, braune und gelbe Farbstoffe, in welchen das Metall nicht nach den gewöhnlichen Methoden nachweisbar ist. Die Nitrosonaphtolsulfosäuren bezw. deren Salze werden in der Kälte durch Einwirkung molecularer Mengen Nitrit und Salzsäure auf die in Wasser gelösten oder darin verteilten Naphtolsulfosäuren oder deren Salze dargestellt.

27.5 kg nitroso- $\beta$ -naphtolmonosulfosaures Natrium werden in 100 l heissem Wasser gelöst und nach dem Erkalten mit 20 l einer Eisenchloridlösung, welche 5 kg  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$  enthält, unter Umrühren versetzt. Aus der dunkelbraunen Lösung fällt man das überschüssige Eisen aus. Die filtrirte, rein grün gefärbte Lösung wird zur Trockne verdampft.

Um den grünen Farbstoff (Naphtolgrün) rein zu erhalten, kann man denselben aus Alkohol krystallisiren oder die wässrige alkalische Lösung mit Bleisalzlösung niederschlagen, wodurch der Farbstoff in Form eines unlöslichen basischen Bleisalzes erhalten wird.

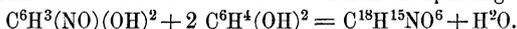
Anstatt der SCHÄFFER'schen Monosulfosäure können alle anderen Naphtolsulfosäuren verwendet werden, mit Ausnahme der  $\beta$ -Naphtol- $\alpha$ -monosulfosäure und der  $\beta$ -Naphtol- $\gamma$ -disulfosäure.

Der grüne Farbstoff aus der  $\alpha$ -Naphtolmonosulfosäure, welche der schwer löslichen  $\alpha$ -Naphtylaminsulfosäure entspricht, zeichnet sich durch geringe Löslichkeit und durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus; er ist von gelblicher Nüance.

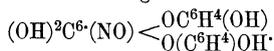
Statt des Eisenchlorids sind mit gleichem Erfolge auch andere Eisenoxydsalze zu verwenden; es entstehen jedoch auch durch Einwirkung von metallischem Eisen und von Oxydulsalzen auf die Nitrosoderivate der Naphtolsulfosäuren grüne Farbstoffe, deren Nüance je nach der Menge des angewendeten Eisens oder Eisensalzes von Grün bis tief Olive variirt. Die so entstehenden Farbstoffe sind Gemische des Naphtolgrüns mit dunkel-schwarzbraunen Verbindungen.

Diese Farbstoffe entstehen nach dem D. P. 28901 der FRANKFURTER ANILINFARBENFABRIK GANS & Co. auch direct auf der Faser oder auf dem zu färbenden Material, wenn man dem sauren Färbebad das betreffende Metallsalz und die Nitrosonaphtolsulfosäure zuführt. Auch hat es sich als vorteilhaft erwiesen, bei dem Färben mit den durch das Hauptpatent beschriebenen Farbstoffen dem angesäuerten Färbebad kleine Mengen eines Salzes desjenigen Metalles zuzusetzen, welches zur Bildung des betreffenden Farbstoffes verwendet wurde; für Grün ist hierzu Eisenvitriol besonders geeignet.

Resorcinfarbstoffe. Bei der Darstellung von Nitrosoresorcin und Nitrosoorecin durch Einwirkung von Amylnitrit auf die Mononatriumsalze der betreffenden Phenole und Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure bemerkten H. BRUNNER und W. ROBERT, dass sich aus den Waschwassern nach einiger Zeit dunkle Krusten absetzten. Dieselben wurden mit Wasser gewaschen, in Ammoniak gelöst und durch Salzsäure als rotbrauner Niederschlag gefällt. Letzterer lässt sich durch Aether in zwei Farbstoffe, einen in Aether löslichen und einen unlöslichen, zerlegen. Der in Aether lösliche Farbstoff bildet eine cantharidengrüne Masse, die sich in Alkalien mit schön blauvioleter Farbe und rehbrauner Fluorescenz, in conc. Salzsäure mit roter, in conc. Schwefelsäure mit blauer Farbe löst, ohne beim Erhitzen Azoresorufin zu geben. Nach der Ansicht der Verfasser entsteht der neue Farbstoff aus 2 Mol. Resorcin und 1 Mol. Nitrosoresorcin durch Abspaltung von Wasser:



Seine Constitution dürfte die folgende sein:



Der in Aether unlösliche Farbstoff löst sich in Alkalien mit schmutzig violetter Farbe ohne Fluorescenz und giebt mit conc. Schwefelsäure eine schön blaue Lösung, aus der beim Erhitzen ebenfalls kein Azoresorufin entsteht. Die Zusammensetzung dieses Farbstoffes ist noch nicht sicher festgestellt. (Ber. 18, 373; Chem. Ind. 8, 79.)

Löst man nach P. WESELSKY und R. BENEDIKT Diazoresorufin in Kaliumcarbonat, fügt Brom hinzu und fällt mit Säure, so erhält man einen Farbstoff, der aus Toluol in braunen, wasserunlöslichen Nadeln krystallisirt und blau färbt mit roter Fluorescenz. Behandelt man dagegen eine verdünnte Lösung von 1 Mol. Diazoresorcin mit 9 Mol. Kaliumhydrat und 12 Mol. in Wasser gelösten Broms, so scheidet sich eine dunkelpurpurne Fällung ab, welche aus Alkohol in grünen Nadeln krystallisirt, und ohne Fluorescenz

blau färbt. Dieser Körper geht durch warme Schwefelsäure und Reducionsmittel in das fluorescirende Blau über. (Monatshefte Chem. 5, 605.)

OSCAR GÜRKE in Wiesbaden stellt (D. P. 30648) das Gallein nicht wie bisher durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Pyrogallol, sondern mit Gallussäure her. Letztere verwandelt sich bei der Reactionstemperatur in Pyrogallol und Kohlensäure. Es wird die Gallussäure mit Phtalsäureanhydrid in einem Oelbade auf 220 bis 235 ° erhitzt, bis die Schmelze fest geworden ist. Die Schmelze giebt nach dem Auswaschen mit Wasser an Alkohol das Gallein ab. Nach dem D. P. 32830 wird dies Verfahren auch auf gechlorte Phtalsäuren ausgedehnt.

HERM. REINHERZ in Berlin hat die Herstellung von Bioxyppyrenchinon im D. P. 31091 beschrieben. 1 Thl. Pyrenchinon wird durch 2- bis 3-stündiges Erhitzen mit 4 bis 5 Thn. conc. Schwefelsäure auf 180 bis 210 ° in die Bisulfosäure übergeführt. Diese Säure wird erforderlichenfalls gereinigt und dann in Form des Kalk- oder Bleisalzes durch starkes Erhitzen mit Kali oder Natronlauge oder durch Kalischmelze in Bioxyppyrenchinon verwandelt. Die Alkalisalze dieses Körpers sowie auch der Sulfosäure lösen sich in Wasser mit roter Farbe. Man kann auch das Pyrenchinon durch Behandeln mit 2 Mol. Brom in verschlossenen Gefäßen bei 90 bis 115 ° in das hellrote Dibromproduct umwandeln und aus diesem durch Kochen mit starker Kalilauge oder Schmelzen mit Aetzkali die Bioxyverbindung herstellen.

#### 4. Azofarbstoffe.

Die FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING in Höchst a. M. stellen nach dem D. P. 29067 wasserlösliche Doppelverbindungen der Azofarbstoffe mit Bisulfiten her. Die bisher in der Textilindustrie verwendeten Azofarbstoffe sind meist die wasserlöslichen Sulfosäuren derselben. Die spritlöslichen sind zur Erzeugung echter Farben auf Geweben kaum angewendet worden. Auch die Erzeugung der Azofarben aus den Componenten auf der Faser scheint Schwierigkeiten darzubieten. Den Erf. ist es nun gelungen, die spritlöslichen Azofarbstoffe nutzbar zu machen, indem sie dieselben in wasserlösliche Körper überführen, die infolge ihrer labilen Zusammensetzung leicht die ursprünglichen unlöslichen Farbstoffe wieder entwickeln. Dies geschieht, indem die alkoholische Lösung eines Azofarbstoffs (oder auch die wässrige Lösung der betr. Sulfosäure) mit der Lösung eines Bisulfits, z. B. Natriumbisulfits, erwärmt wird. Es entsteht dann eine wasserlösliche gelbe oder rotgelbe Doppelverbindung des Azofarbstoffs mit dem Bisulfit, welche, in Wasser gekocht oder gedämpft oder mit einem Alkali versetzt oder nach FREY mit einem salpetrigsauren Salz erwärmt, zersetzt wird, so dass der ursprünglich angewendete Farbstoff unlöslich sich wieder abscheidet. Diese Abscheidung geht auch auf der mit der Bisulfitverbindung behandelten Textilfaser vor sich, so dass auf diese Weise mit oder ohne Anwendung von Mordants ein wasser- und seifeächter Farbstoff auf der Faser niedergeschlagen wird.

Ausser den in der Patentschrift aufgeführten 79 Azofarbstoffen, welche in Form ihrer Bisulfitdoppelverbindungen Verwendung finden sollen, werden in dem Zusatz-Pat. 30598 noch besonders die Farbstoffe beansprucht, welche erhalten werden durch die in bekannter Weise ausgeführte Combination der Diazoverbindung von Diamidooxysulfobenzid, Diamidooxysulfotoluid, Dichlor-, Dibrom- und Dijoddiamidooxysulfobenzid, sowie deren Methyl-, Aethyl- und Amylthern mit  $\beta$ -Naphthol, Resorcin, Methyl- $\beta$ -Naphthol, Aethyl- $\beta$ -Naphthol.

Auch die FARBENFABRIKEN VORM. FR. BAYER & Co. in Elberfeld haben die Darstellung der wasserlöslichen Doppelverbindungen von gewissen Azofarbstoffen patentirt erhalten. (D. P. 30080.) Dieses Verfahren bezweckt die Nutzbarmachung gewisser vom Amidoazobenzol und seinen Homologen, sowie vom Benzidin derivirender Azonaphthol-Farbstoffe.

Diejenigen Farbstoffe, welche entstehen, wenn 1. Diazobenzol und seine Homologen, 2. Benzidin und seine Homologen, 3.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Diazonaphthalin mit den beiden  $\beta$ -Naphtholmonosulfosäuren, 4. Diazoazobenzolmonosulfosäure und ihre Homologen mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol nach bekannter Methode combinirt werden, sind schwer löslich und werden beim Kochen mit Wasser sogar unlöslich. Wenn dieselben in fein zerteiltem Zustande mit sauren, schwefligsauren Salzen in wässriger oder spirituöser Lösung in der Wärme behandelt werden, so lösen sie sich unter Bildung einer Doppelverbindung auf. Diese Doppelverbindungen sind meist gelb gefärbte wasserlösliche Körper, welche die Eigenschaft haben, beim Erhitzen, namentlich mit Alkalien, in ihre Componenten zu zerfallen. Hierdurch ist die Anwendung dieser Bisulfit-Verbindungen zum Drucken und Färben, namentlich der vegetabilischen Faser, ermöglicht. Man imprägnirt damit die zu druckende oder zu färbende Baumwolle etc. und erzeugt durch Dämpfen oder Kochen die Farbe. Das Patent ist „abhängig“ von dem vorhergehenden.

Nach SPIEGEL, der die Verbindungen der Azofarbstoffe mit Bisulfiten entdeckt hat, liefert Azobenzol bei dieser Reaction eine neue Sulfosäure des Benzidins. Da diese mit grosser Leichtigkeit unter Bildung von Benzidin zerfällt, so ist anzunehmen, dass die Sulfogruppe an den Stickstoff gebunden ist. Diese neue Sulfosäure ist das Prototyp einer ganzen Classe, als deren Anfangsglieder jene Sulfosäuren des Ammoniums gelten müssen, welche FREMY bei Einwirkung von Nitriten auf Sulfiten entdeckt hat (Ber. 18, 1479; Chem. Ind. 1885, 718).

Die SOCIÉTÉ ANONYME DES MATIÈRES COLORANTES ET PRODUITS CHIMIQUES DE ST. DENIS in Paris stellt gelbe Azofarbstoffe her durch Einwirkung der Para- oder der Metadiazobenzoesäure auf Diphenylamin oder Monobenzylanilin. Das Natron- oder Ammoniak Salz wird mit einem Verdickungsmittel versetzt. Durch Zusatz von Essigsäure wird der Farbstoff unlöslich gefällt, aber in einem Zustande, der für seine Fixirung auf Baumwolle, wobei am besten essigsaures Chromoxyd als Beizmittel dient, besonders geeignet ist. Die Farbstoffe sind sehr widerstandsfähig und die gelbe Farbe

tritt nach Erwärmen in einem Seifenbade von 60° besonders lebhaft hervor. (D. P. 29991.)

Von verschiedenen Seiten werden die Benzidinderivate, Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolylyl etc. zur Herstellung von Azofarbstoffen benutzt, indem diese Körper mit Phenolen oder Aminen combinirt werden.\*)

Nach dem D. P. 31658 der FARBENFABRIKEN VORM. FR. BAYER & Co. in Elberfeld werden 10 kg schwefelsaures Benzidin in 150 l Wasser fein suspendirt, 20 kg Salzsäure von 21° B. wird zugesetzt und mit 2½ kg salpetrigsaurem Natron azotirt. Die entstandene Tetrazodiphenyllösung wird in eine Lösung von 5 bis 10 kg reiner Salicylsäure oder einer der beiden anderen Oxybenzoësäuren in 40 kg Natronhydrat und 250 l Wasser unter heftigem Rühren langsam einlaufen gelassen. Es fällt ein in Wasser fast vollständig unlöslicher Niederschlag aus, welcher abgepresst und neutral gewaschen wird. Die in der Presse zurückbleibende Paste eignet sich direct zum Färben und Drucken; sie färbt ungebeizte Baumwolle im kochenden Seifenbade echt schwefelgelb. An Stelle von Tetrazodiphenyl kann das Tetrazoditolylyl oder Tetrazodixylyl verwendet werden. Die diesen Tetrazoverbindungen zu Grunde liegenden Diphenylbasen werden ganz analog dem Verfahren zur Herstellung des Benzidins aus Nitrotoluol bezw. Nitroxylol erhalten.

Nach dem D. P. 32958 der Farbenfabriken vorm. F. BAYER & Co. in Elberfeld entsteht ein ähnlicher gelber Farbstoff wie aus schwefelsaurem Tetrazodiphenyl (-tolylyl, -xylylyl) und einer Oxybenzoësäure, wenn man statt der Salicylsäure Amidobenzolsulfosäure oder deren Homologe in diesem Verfahren anwendet. Ferner entsteht ein ähnliches, etwas grünlicheres Gelb, wenn man Diazobenzolsulfosäure (oder Homologe) unter Eiskühlung auf die Salze des Benzidins Diamidoditolylyls etc. einwirken lässt.

PETER GRIESS in Burton-on-Trent stellt Farbstoffe aus Sulfoderivaten des Benzidins her. In dem Engl. P. 1099 vom 9. Jan. 1884 werden folgende Benzidinsulfosäuren beschrieben:

Benzidintrisulfosäure  $C^{12}H^5(NH^2)^2(HSO^3)^3$ ,

Benzidintetrasulfosäure  $C^{12}H^4(NH^2)^2(HSO^3)^4$ ,

Benzidinsulfonmonosulfosäure  $C^{12}H^5(NH^2)^2(HSO^3)(SO^2)$ ,

Benzidinsulfondisulfosäure  $C^{12}H^4(NH^2)^2(HSO^3)^2(SO^2)$ .

Diese Säuren werden gebildet durch einstündiges Erhitzen von Benzidinsulfat mit 3 oder 4 Teilen rauchender Schwefelsäure auf 170 bis 200°. Aus dem Gemisch werden die einzelnen Säuren durch fractionirte Extraction mit Wasser gewonnen, oder durch Umwandlung in die Calcium- oder Bariumsalze und Krystallisation derselben. In der Praxis kann das Gemisch als solches benutzt werden. Indessen ist es zweckmässig die Sulfonmonosulfosäure in die Disulfosäure zu verwandeln, weil letztere schönere Farbstoffe liefert. Die Sulfosäuren werden diazotirt und mit Aminen oder Phenolen

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 447.

oder deren Sulfosäuren combinirt. Ein dunkles Baumwollenrot entsteht aus der Tetrazobenzidintrisulfosäure und  $\beta$ -Naphtol in alkalischer Lösung.

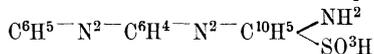
Im Engl. P. 1074 vom 9. Jan. 1884 beansprucht PETER GRIESS die Darstellung von Farbstoffen aus den Tetrazoverbindungen der Benzidin-disulfosäure. Die Disulfosäure des Diamidodiphenyls wird diazotirt und mit den Naphtylaminen, Methylanilin, Methylnaphtylamin oder deren Sulfosäuren combinirt. Die Tetrazoverbindung giebt mit Naphtionsäure einen roten Farbstoff, der Baumwolle ohne Beizmittel färbt.

Diese Verfahren stimmen wesentlich mit dem Patente der Farbenfabriken vorm. F. BAYER & Co. in Elberfeld (D. P. 27954)\*) überein.

PAUL BÖRTIGER in Lodz combinirt Tetrazodiphenylsalze mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylamin oder deren Mono- und Disulfosäuren. (D. P. 28753.) Durch Combination von Tetrazodiphenyl mit den beiden Naphtylaminen erhält man spirituslösliche Farbstoffe, die durch Sulfurirung Mono- und Disulfosäuren geben. Die Alkalisalze dieser Sulfosäuren sind wasserlösliche gelbrote bis blaurote Farbstoffe, und zwar bei Anwendung von  $\alpha$ -Naphtylamin rot, und von  $\beta$ -Naphtylamin gelbrot.

Aehnliche Farbstoffe werden durch Combination des Tetrazodiphenyls mit den Sulfosäuren des  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtylamins erhalten. Man lässt zur Herstellung derselben eine wässrige Lösung eines Tetrazodiphenylsalzes in eine alkalische oder in eine alkoholische Lösung der Naphtylaminsulfosäuren oder zu den in Wasser fein verteilten Sulfosäuren fließen. Am besten verfährt man so, dass man die Lösung eines Salzes des Tetrazodiphenyls in eine Lösung von naphtylaminsulfosaurem Alkali einlaufen lässt, der man essigsäures Natron hinzugefügt hat, damit die bei der Reaction frei werdende Säure Essigsäure entwickele. Die Reaction bedarf zur Vollendung mehrerer Stunden Zeit. Dieser Farbstoff kommt als „Kongorot“ in den Handel.

LUDW. PAUL in Elberfeld stellt braune und rote Azofarbstoffe nach dem D. P. 28820 folgendermaassen her. Zunächst werden braune Farbstoffe dargestellt, indem man Diazoazobenzol (dessen Homologe und Sulfosäuren) mit den verschiedenen Modificationen der Monosulfosäuren des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylamins in essigsaurer Lösung zusammenbringt. Der ausgeschiedene Körper, z. B. Tetrazobenzolamidoazonaphtalinsulfosäure



wird mit rauchender Schwefelsäure behandelt, so dass eine Disulfosäure, bei höherer Temperatur eine Trisulfosäure, entsteht. Diese braunen Farbstoffe werden nun noch einmal diazotirt und die nun erhaltenen Diazoverbindungen liefern mit den alkalischen Lösungen der Phenole und Naphtole oder deren Sulfosäuren blaurote, durch Zersetzung mit angesäuertem heissem Wasser scharlachrote Farbstoffe.

Die aus den nicht sulfurirten Diazoazoverbindungen erhaltenen Farb-

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 447.

stoffe werden sulfurirt, so dass man auch hier Di- und Trisulfosäuren des Tetrabezolamidoazonaphthalins ( $C^6H^5 \cdot N=N \cdot C^6H^4 \cdot N=N \cdot C^{10}H^6 \cdot NH^2$ ) erhält.

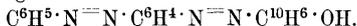
Diese braunen Farbstoffe dienen nun als Ausgangspunkte für Herstellung blauroter und roter Farbstoffe.

Die blauroten Farbstoffe werden erhalten, indem man die braunen diazotirt und mit Phenolen oder Naphtolen oder deren Sulfosäuren combinirt. Es sind also Sulfosäuren, die sich von der Verbindung



ableiten.

Die roten Farbstoffe werden bereitet, indem man die braunen gleichfalls diazotirt und dann mit angesäuertem Wasser kocht. Es sind Sulfosäuren der Verbindung



Die Darstellung von Azofarbstoffen aus Hydrazotoluoldisulfosäure bezw. bromirter Hydrazobenzoldisulfosäure und Phenolen, Naphtolen und deren Sulfosäuren hat der VEREIN CHEMISCHER FABRIKEN in Mannheim angegeben. (D. P. 29957.) In den Annalen der Chemie, **203**, 76, beschrieb NEALE unter dem Namen einer Hydrazotoluoldisulfosäure einen Körper, der von dem Erf. bezeichnet wird als Tolidindisulfosäure. Als Reductionsproducte der Sulfosäure des Orthonitrotoluols sind nur drei Körper denkbar.

1. Amidotoluolsulfosäure. Dieselbe ist von BEK (Zeitschr. 1869, 211), BEILSTEIN und KUHLEBERG (Ann. 155, 21). WECKWARTH (Ann. 172, 193), HAYDUCK (Ann. 172, 204; 174, 343) studirt. Sie ist von der NEALE'schen Verbindung verschieden, wie schon aus dem Verhalten zu salpetriger Säure, sowie aus dem ganzen Habitus beider Verbindungen hervorgeht.

Amidotoluolsulfosäure krystallisirt aus Wasser in grossen rötlichen Prismen mit 1 Molecül Krystallwasser. Die NEALE'sche Verbindung fällt als feines Krystallmehl mit  $2\frac{1}{2}$  Molecülen Wasser. Amidotoluolsulfosäure färbt sich rot an der Luft, NEALE's Verbindung bleibt weiss; auch in ihren Salzen ist eine völlige Verschiedenheit nachweisbar.

2. Eine Hydrazoverbindung kann der NEALE'sche Körper schon deswegen nicht sein, weil derselbe völlig luftbeständig ist und weil er in saurer Lösung entsteht, während bekanntlich Hydrazokörper in saurer Lösung bei Gegenwart eines Reductionsmittels sich stets entweder zu den entsprechenden Amidoverbindungen weiter reduciren oder aber zu Diphenylderivaten umlagern.

3. Als dritte Möglichkeit bleibt nur die Bildung einer Tolidindisulfosäure, welche schon durch die völlige Analogie der ganzen Reaction mit der Bildung der sogen. Hydrazobenzoldisulfosäure von BRUNNEMANN (Ann. 202, 351), für welche nachgewiesen ist, dass sie eine Benzidindisulfosäure ist, wahrscheinlich gemacht wird.

Vermischt man 1 Molecül dieser Säure  $(NH^2)^2C^{14}H^{10}(SO^3H)^2$  mit 4 Molecülen Salzsäure in wässriger Lösung und trägt alsdann unter guter Kühlung die Lösung von 2 Molecülen Natriumnitrit ein, so bildet sich die ent-

sprechende Tetrazoverbindung als sehr schwer löslicher weisser Niederschlag. Diese Tetrazoverbindung wirkt mit grösster Leichtigkeit auf Phenole ein und erzeugt mit denselben gelbe bis blaurote Farbstoffe, welche sich durch Glanz der Nüance sowie durch grosse Waschbarkeit auszeichnen.

Die Darstellung dieser Farbstoffe geschieht in der gewöhnlichen Weise, indem man 1 Molecül der neuen Diazoverbindung (Tetrazodityldisulfosäure) auf eine äquivalente Menge, also 2 Molecüle des betreffenden Phenols in alkalischer Lösung, einwirken lässt.

Auf diese Weise entstehen; aus Phenol, den Kresolen und Xylenolen gelbe Farbstoffe, aus Resorcin ein orangefarbener Farbstoff, aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol sowie deren Sulfosäuren rote Farbstoffe, von denen die vom  $\beta$ -Naphthol sich ableitenden die schönsten sind.

In gleicher Weise lassen sich auch die von JORDAN erhaltenen und in Ann. 202, 361, 367 beschriebenen Bromderivate der von BRUNNEMANN dargestellten und von ihm für Hydrazobenzoldisulfosäure gehaltene Benzidindisulfosäure in Farbstoffe überführen, welche den oben beschriebenen Körpern ganz ähnlich sind.

DAHL & Co. in Barmen haben beim Sulfuriren des  $\beta$ -Naphthylamins neue Sulfosäuren erhalten, die sie zur Gewinnung von Azofarbstoffen benutzen. (D. P. 29084).

Die von der BADISCHEN ANILIN- UND SODAFABRIK im D. P. 20760 beschriebene schwerlösliche  $\beta$ -Naphthylaminmonosulfosäure\*) ist, wie DAHL & Co. gefunden haben, ein Gemenge von drei isomeren Säuren. Die Trennung wird folgendermassen ausgeführt. Es werden die Natronsalze der Säuren hergestellt und mit der sechsfachen Menge 95 proc. Alkohols ausgekocht. Etwa die Hälfte geht in Lösung. Aus der wässrigen Lösung des in Spiritus schwer löslichen Teiles wird durch Salzsäure eine  $\beta$ -Naphthylaminsulfosäure gefällt, welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser kurze dicke Prismen bildet, die in 200 Thn. siedenden, in 1000 Thn. 15° warmen Wassers löslich, in Spiritus fast unlöslich sind. Die Lösungen der Säure sowie ihrer Salze fluoresciren blau. Durch Einwirkung von salpetriger Säure erhält man eine in Wasser schwer lösliche Diazoverbindung von grüngelber Farbe.

Aus dem in Spiritus leicht löslichen Teil der Natronsalze werden die Säuren abgeschieden und diese durch Kochen mit Bariumcarbonat in Bariumsalze umgewandelt. Beim Erkalten der filtrirten Lösung scheidet sich ein etwa 10 Proc. der ursprünglichen Menge betragender Teil ab. Dieses Salz ist das von der Farbfabrik vorm. BRÖNNER im Pat. 22547 beschriebene\*\*) Die grüngelbe Diazoverbindung ist in Wasser ziemlich löslich.

In Lösung ist das Bariumsalz einer bisher nicht bekannten  $\beta$ -Naphthylaminmonosulfosäure. Die wässrigen und alkoholischen Lösungen der leicht löslichen Salze sowie der freien Säure fluoresciren rotblau. Die Säure

\*) Techn.-chem. Jahrb. 5, S. 466.

\*\*) Techn.-chem. Jahrb. 5, S. 467.

krystallisirt in perlmutterartigen Blättchen, löst sich in 260 Thn. siedenden und in 590 Thn. 15° warmen Wassers; in Spiritus ist sie fast unlöslich. Aus der schwer löslichen Diazoverbindung lässt sich durch Zersetzen mit kochendem Wasser eine neue  $\beta$ -Naphtholmonosulfosäure gewinnen, deren Natronsalz eine grünblau fluorescirende wässrige Lösung giebt. Auf Zusatz von Diazonaphthionsäure entsteht ein roter durch Kochsalz ausfällbarer Farbstoff.

Auch durch die verschiedene Löslichkeit der Natronsalze in kaltem Alkohol lässt sich die neue Säure von der in kaltem Alkohol schwer löslichen BRÖNNER'schen trennen.

Durch Combination der neuen  $\beta$ -Naphthylaminmonosulfosäure mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtholsulfosäuren erhält man ponceaurote Farbstoffe, deren Nuance von denen verschieden ist, welche die analogen aus den isomeren Säuren hergestellten Farbstoffe zeigen.

Um die Ausbeute an der neuen Säure möglichst zu steigern, muss man den Sulfurirungsprocess folgendermaassen leiten.

1 Th.  $\beta$ -Naphthylamin wird mit 3 Thn. rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt auf 70 bis 80° erwärmt, bis eine Probe sich in Ammoniak klar löst. Dann giesst man das Säuregemenge in die 10 fache Menge kalten Wassers und filtrirt nach einiger Zeit die abgeschiedene schwer lösliche Säure ab. Durch Umwandlung in die Natronsalze u. s. w. erhält man, wie vorhin beschrieben, die einheitlichen Säuren. Die Ausbeute an der neuen Säure nach diesem Verfahren beträgt 68 bis 70 Proc.

Im D. P. 30640 beschreiben DAHL & Co. in Barmen ein Verfahren zur Trennung der Azofarbstoffe, welche aus diazotirten  $\beta$ -Naphthylaminmonosulfosäuren durch Combination mit  $\alpha$ -Naphtholmonosulfosäuren hergestellt sind.

Die aus den  $\beta$ -Naphthylaminmonosulfosäuren und den  $\alpha$ -Naphtholmonosulfosäuren, welche der Naphthionsäure und der Sulfonaphtalidamsäure entsprechen, entstehenden Farbstoffe können auch aus den Farbstoffgemengen erhalten werden, welche durch Einwirkung der Diazoverbindungen des Naphthylaminmonosulfosäure-Gemenges auf die genannten  $\alpha$ -Naphtholmonosulfosäuren entstehen. Lässt man die erhaltene Farbstofflösung unter öfterem Umrühren einige Stunden stehen, so scheiden sich die Farbstoffe aus den Säuren I. u. II. grösstenteils ab. Durch Zusatz von ein wenig Salz wird dies beschleunigt. Aus dem Filtrat wird der Farbstoff der Säure III. ausgesalzen.

LEO VIGNON & Co. in Lyon haben im Engl. P. 5515 vom 24. Nov. 1883 die Herstellung von Diazofarbstoffen (gelb, orange, rot, violet) beschrieben, welche aus der Einwirkung diazotirter Amine oder ihrer Sulfosäuren auf die verschiedenen  $\alpha$ -Naphtholsulfosäuren sich ergeben. Für die Darstellung der letzteren werden fünf Methoden angegeben. 1. Ein Teil Naphthol wird mit drei Theilen Schwefelsäurehydrat so lange bei einer nicht über 25° liegenden Temperatur erwärmt, bis die Masse in Wasser löslich ist; 2. die-

selbe Mischung wird 3 Stunden lang bei 80° erhitzt; 3. ebenso 3 Stunden lang bei 120°; 4. statt des Schwefelsäurehydrats wird rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt benutzt; 5. das Diazoderivat der  $\alpha$ -Naphthylamin-Sulfosäure wird durch Kochen mit Wasser in  $\alpha$ -Naphtholsulfosäure umgewandelt.

Nach dem D. P. 32291 von VIGNON & Co. lässt man zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche sich in sauren Bädern langsam auf der tierischen Faser fixiren, die Diazverbindungen der Amine oder ihrer Sulfoderivate, insbesondere des Xylidins, Amidoazobenzols und deren Sulfoderivate auf  $\alpha$ -Naphtholdisulfosäure einwirken. Diazobenzol giebt ein Orange, Diazobenzolsulfosäure ein rötliches Orange, Diazonaphthalin rotviolett, die diazotirte Naphthionsäure violett, Amidoazobenzol rotviolett u. s. w. Mit den Diazoderivaten des Xylidins, Amidoazobenzols und deren Sulfoverbindungen entstehen Farbstoffe, welche ein dunkleres Rot zeigen, als die aus diesen Körpern und der von der Naphthionsäure derivirenden  $\alpha$ -Naphtholmonosulfosäure gebildeten. Diese Azofarbstoffe können bei der Färberei von Seide und Wolle die Orseille ersetzen. Die  $\alpha$ -Naphtholdisulfosäure wird durch Erhitzen von 1 Thl.  $\alpha$ -Naphthol mit 3 Thl. concentrirter Schwefelsäure während 8—10 Stunden auf 100—110° C. hergestellt.

Nach E. NOELTING lässt sich Thioanilin  $S(C^6H^4NH^2)^2$  leicht diazotiren und giebt dann mit Phenolen und deren Sulfosäuren Azofarbstoffe. Während Anilin mit  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure nur ein Orange liefert, giebt Thioanilin unter denselben Bedingungen ein bläuliches Ponceaurot.

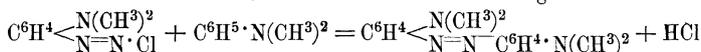
Diamidosulfobenzid  $SO^2(C^6H^4NH^2)^2$  giebt unter gleichen Bedingungen ein Orange, Benzidin  $(C^6H^4NH^2)^2$  dagegen ein bläuliches Violett, welches dem Bordeaux von MEISTER, LUCIUS & BRÜNING gleicht. Benzidindisulfosäure liefert mit  $\beta$ -Naphthol gepaart ein schönes Ponceaurot. Ob diese Farbstoffe industrielle Verwertung finden können, steht noch dahin. (Bull. de Mulhouse t. 50, 144; Chem. Ind. 1885, 147.)

OTTO N. WIRT hat Amidoazoparatoluol mit den Chlorhydraten primärer aromatischer Basen erhitzt und dabei in complicirter Reaction indulinartige Farbstoffe erhalten. Eine Ausnahme bildet das salzsaure  $\alpha$ -Naphthylamin, welches mit Amidoazotoluol eine Base liefert, die in keinem Zusammenhang mit den Körpern der Indulingruppe steht. Man erhitzt beide Körper unter Zusatz von Naphthylamin auf eine 140° nicht übersteigende Temperatur, bis das Gemisch orangerot geworden ist. Der aus der Schmelze isolirte, gereinigte Körper hat die Zusammensetzung  $C^{24}H^{18}N^4$ , zeigt besonders in ätherischer Lösung eine leuchtend grüne Fluorescenz, und ist eine schwache Base, deren Salze schon durch Wasser zersetzt werden. Ihre sauren Lösungen färben die Faser schön scharlachrot; beim Waschen, besonders beim Seifen, schlägt die Farbe in Gelb um, ohne von der Faser abzufallen. Die Sulfosäure der neuen Base färbt Seide schön orangerot.

Die obige Farbstoffbildung zeigen alle Amidoazokörper, welche eine Amidogruppe in der Orthostellung zur Azogruppe enthalten, z. B. die Amido-

azoderivate des  $\beta$ -Naphtylamins, namentlich auch alle Chrysoidine. (Ber. 18, 1119; Chem. Ind. 1885, 147.)

Die von LIPPMANN durch Einwirkung von Stickoxyd auf tertiäre Amine dargestellte Reihe von Basen, die Azyline, kann man nach NOELTING auch aus den Diazoverbindungen der asymmetrisch zweifach substituirten Paradiamine und tertiären Aminen erhalten nach der Gleichung:



Diese Azyline besitzen gleich den Chrysoidinen färbende Eigenschaften, doch dürfte ihre kostspielige Darstellungsweise einer praktischen Verwertung im Wege stehen. (Ber. 18, 1143.)

Nach P. MONNER & Co. in La Plaine bei Genf (D. P. 32502) entsteht durch Einwirkung von Metaphenylendiamin auf diazotirtes Paraphenylendiamin ein neuer brauner Azofarbstoff, der von dem aus Metaphenylendiamin und diazotirtem Metaphenylendiamin (Bismarckbraun) verschieden ist.

Salzsaures Paraphenylendiamin wird bei 0° mittelst Natriumnitrits diazotirt. Dann setzt man bei niedriger Temperatur die äquivalente Menge salzsauren Metaphenylendiamins zu. Der Farbstoff wird durch Natronlauge als Base gefällt, abfiltrirt, mit Salzwasser ausgewaschen und mit Salzsäure in ein lösliches Salz verwandelt.

## 5. Schwefelhaltige Teerfarbstoffe.

EWER und PICK in Berlin stellen violette bis blaue schwefelhaltige Farbstoffe aus den Paranitroverbindungen aromatischer Amine nach dem D. P. 28529 folgendermassen her.

Wenn man 1 Mol. Paranitranilin, Paraniträthylanilin oder Paranitrodimethylanilin mit 1 Mol. Schwefel auf höhere Temperatur (etwa 250°) erhitzt, so bildet sich unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwicklung das entsprechende Thioderivat, welches durch Reduction mit Zinnchlorür in das Thiotetramin übergeht. Je nachdem letzteres aus einem primären, secundären oder tertiären Paranitramin entstanden ist, entsteht aus demselben durch Oxydation ein violetter, blauer oder grünblauer Farbstoff. Wie die Abkömmlinge des Anilins verhalten sich auch die Abkömmlinge des Orthotoluidins, Orthoamidoanisols und Orthoamidophenetols.

Durch Einführung von Alkylgruppen in die primäre oder secundäre Amidogruppe der Thioparanitramine entstehen die correspondirenden secundären oder tertiären Amine.

Man erhitzt z. B. 20 kg Paranitranilin und 10 kg Schwefel in einem mit Rückflusskühler versehenen Kessel, bis eine lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung eintritt (230 bis 250°) und erhält die Masse bis zur Beendigung der Reaction auf dieser Temperatur. Das zu einer braunen, spröden Masse erstarrende Reactionsproduct wird gepulvert und ungefähr 3 Stunden lang mit 105 kg Zinnchlorür ( $\text{Sn Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ) und 100 Theilen 30 procentiger mit

150 l Wasser verdünnter Salzsäure erhitzt. Es entsteht eine schwach bräunliche Lösung, in welcher eine geringe Menge freier Schwefel suspendirt ist. Man verdünnt mit ca. 800 l Wasser und fällt das Zinn vermittelt 65 kg Zinkstaub aus. Man filtrirt, sättigt das Filtrat mit Kochsalz und setzt zu demselben so lange von einer 15 procentigen Eisenchloridlösung, bis durch weiteren Zusatz des letzteren kein Farbstoff mehr gefällt wird.

Der als blaue Flocken in der Lösung der übrigen Bestandteile suspendirte Farbstoff wird durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, durch Lösen in Wasser, Filtriren seiner Lösung und nochmaliges Fällen etc. gereinigt. Der getrocknete und gepulverte Farbstoff stellt ein braunes Pulver dar, dessen wässrige Lösung Wolle, Seide und gebeizte Baumwolle rötlich-violet anfärbt.

Farbstoffe mit gleicher oder ähnlicher färbender Eigenschaft erhält man aus Metanitroorthotolidin ( $\text{CH}^3:\text{NH}^2:\text{NO}^2=1:2:5$ ) Metanitroorthoamid-anisol und Metanitroorthoamidophenetol.

Das aus Paranitroanilin und Schwefel durch Erhitzen auf 240 bis 250° erhaltene Product kann auch fein gepulvert in einem Autoclaven mit 16 kg Salzsäure von 30 Proc. Gehalt und 7 kg Aethylalkohol ca. 10 Stunden lang auf 240 bis 250° erhitzt werden. Das Educt wird dann reducirt und oxydirt und liefert einen blau färbenden Körper.

Aus Paranitroäthylanilin und analogen Stoffen entsteht ein blauer Farbstoff, aus Paranitrodimethylanilin und dgl. ein grünblauer Farbstoff.

EWER & PICK in Berlin haben ferner ein Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe vermittelt Elektrolyse angegeben. (D. P. 31852.) Wenn man zwei Platinelektroden in eine Schwefelwasserstoff enthaltende Lösung von Paramidodimethylanilin in verdünnter Schwefelsäure taucht, so entwickelt sich an der Kathode alsbald Wasserstoff, während die Flüssigkeit am positiven Polblech (Anode) sich bläut. Die Blaufärbung verschwindet bald wieder und das vorher blanke positive Polblech bedeckt sich mit einem grauen Anfluge. Wischt man das Blech blank, so tritt sofort wieder Blaufärbung ein, um jedoch bald wieder zu verschwinden. Sorgt man durch beständiges Bestreichen vermittelt eines Pinsels dafür, daß das Blech blank bleibt, so tritt bald ein Punkt ein, an welchem unter beständiger Wasserstoffentwicklung an der Kathode sämtlicher Schwefelwasserstoff der Flüssigkeit verschwunden ist, während letztere sich blau zu färben beginnt. Die Flüssigkeit enthält jetzt hauptsächlich Methylenweiss in Lösung. Wenn die Menge Schwefelwasserstoff unzureichend war, so hat sich neben Methylenweiss noch die Leukoverbindung des Dimethylanilins, das Tetramethyldiamidodiphenylanilin gebildet, eine Leukoverbindung des Methylenrots tritt nicht auf. Die Flüssigkeit färbt sich immer tiefer blau, bis schliesslich eine Zunahme der Blaufärbung nicht mehr eintritt.

An Stelle des Schwefelwasserstoffes lassen sich Rhodanwasserstoff, Wasserstoffpersulfid, Sulfokohlensäure, Schwefelharnstoff, Senföle, überhaupt

sämtliche Schwefelverbindungen anwenden, welche bei der Elektrolyse am positiven Polblech Schwefel abscheiden.

In gleicher Weise behandelt, geben sämtliche Paramidoderivate primärer, secundärer und tertiärer aromatischer Amine violete bis grünblaue schwefelhaltige Farbstoffe, von welchen die aus Paramidodiphenylamin etc. in Wasser unlöslich sind. Auch die Leukoverbindungen der Körper, welche zur Dimethylaniligrüngruppe gehören, sowie das Hydrazodimethylanilin etc. liefern bei der Elektrolyse unter den angeführten Umständen schwefelhaltige blaue oder violete Farbstoffe. Der Apparat ist wesentlich ein Bottich in welchem sich eine verticale Welle dreht. Diese trägt 3 Rührflügel und ausser diesen zwei mit Bürsten besetzte Flügel, welche sich den beiden verplatinirten horizontalen Kupferplatten gegenüber befinden und die Ablagerungen von diesen abstreifen.

## 6. Künstlicher Indigo.

Die BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK in Ludwigshafen a. Rh. hat ein Verfahren zur Darstellung von Tetrachlorindigo angegeben (D. P. 32238, Zusatz z. D. P. 19768).\*) Bei der Darstellung des künstlichen Indigo aus Orthonitrobenzaldehyd und Aceton in Gegenwart von Alkalien wird der Nitroaldehyd durch ein im Benzolkern substituirtes Dichlorderivat desselben ersetzt. Wie bereits in dem ersten Indigo-Patente (D. P. 11857)\*\*) bemerkt und seitdem hinreichend festgestellt ist, berühren derartige Substitutionen im Benzolkern nicht das eigentliche Wesen der Indigosynthese: die Einwirkung der geeigneten Seitenkette auf die zu derselben in der Orthostellung befindliche Nitrogruppe. Substitutionen im Benzolkern äussern ihren Einfluss nur in der Bildung entsprechend substituirten Indigoblaues. So führt auch der Ersatz des Orthonitrobenzaldehyds durch den Dichlororthonitrobenzaldehyd in dem Acetonverfahren, ohne wesentliche Abänderung der Arbeitsbedingungen, zu dem Tetrachlorindigo, einen dem Indigoblau äusserst ähnlichen Farbstoff.

Das aus Dichlortoluol durch Behandeln mit Chlor in der Wärme erhaltene Dichlorbenzylidenchlorid wird durch Digeriren mit der vierfachen Gewichtsmenge einer Mischung aus gleichen Theilen Schwefelsäure von 66° B. und rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt bei 40 bis 50° bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung in Dichlorbittermandelöl übergeführt. Die Hauptmenge des Aldehyds geht bei 234° über und besteht aus einem Gemenge isomerer Dichlorbenzaldehyde. Das erstarrte Destillationsproduct wird bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur nach und nach in die 15fache Gewichtsmenge eines Gemisches von 1 Thl. Salpetersäure, 1·5 spec. Gew., und 2 Thln. Schwefelsäure, 1·848 spec. Gew., eingetragen. Aus der Lösung scheiden sich Krystalle des nitrirten Aldehyds aus. Der Mononitrodichlorbenzaldehyd (Schmelzp. 136 bis 138°) wird mit Aceton und

\*) Techn.-chem. Jahrb. 5, S. 491.

\*\*\*) Techn.-chem. Jahrb. 3, S. 367; 4, S. 347.

verdünnter Natronlauge nach dem Verfahren des Hauptpatents behandelt. Der Tetrachlorindigo unterscheidet sich von dem Indigoblau hauptsächlich nur durch seine grössere Widerstandsfähigkeit gegen Reduktionsmittel und Schwefelsäure.

H. MÜLLER in Hersfeld hat das Verfahren zur Herstellung von substituirten Benzaldehyden und von substituирtem Indigo weiter ausgebildet. Dasselbe steht im Zusammenhang mit dem D. P. 19768 der Bad. Anilin- und Sodafabrik. \*) Wenn man Benzaldehyd bei Gegenwart von wasserentziehenden Körpern, z. B. Schwefelsäure mit oder ohne Jod chlorirt, so erhält man Metachlorbenzaldehyd, der durch Ueberdestilliren mit Wasserdampf oder nach Ueberführung in die Bisulfitverbindung rein zu erhalten ist. Derselbe siedet bei 210 bis 213 °.

Beim Nitriren dieses Metachlorbenzaldehyds mit Salpetersäure oder Salpeter und Schwefelsäure entsteht vorzugsweise Metachlororthonitrobenzaldehyd, der aus der Nitrimischung mit Eiswasser ausfällt und wiederholt aus Alkohol krystallisirt, gelbliche Nadeln bildet, die bei 60 ° schmelzen. Löst man diesen Metachlororthonitrobenzaldehyd in Aceton, versetzt diese Lösung mit etwas Wasser und dann mit verdünnter Natronlauge, so scheidet die Lösung nach kurzer Zeit Chlorindigo ab, der sich wie gewöhnlicher Indigo in Form der Sulfosäuren oder Leukoverbindung zum Färben benutzen lässt und durch Wasserstoff im Entstehungszustande in Indigo übergeht. (D. P. 30329.)

Nach H. MÜLLER's Zusatzpatent (D. P. 33064) entstehen beim Nitriren des Metachlorbenzaldehyds zwei isomere Metachlororthonitrobenzaldehyde, die durch Krystallisation aus Benzol von einander zu trennen sind. Das Hauptproduct schmilzt bei 78 °, der in geringer Menge entstehende isomere Körper bildet ein dickes Oel. Beim Chloriren einer Mischung von Benzaldehyd mit wasserentziehenden Mitteln entsteht ausser dem Mono- auch noch ein Dichlorbenzaldehyd vom Siedep. 240 bis 243 °. Derselbe bildet beim Nitriren einen bei 134 bis 137 ° schmelzenden Dichlororthonitrobenzaldehyd. In analoger Weise wird Metabrombenzaldehyd (S. P. 233 bis 236 °) erhalten, welcher zwei isomere Metabromorthonitrobenzaldehyde (Sch. P. 73 bis 74 ° und dickes Oel) liefert. Wenn diese Aldehyde in Aceton und Wasser gelöst werden, so scheidet sich nach Zusatz von verdünnter Natronlauge alsbald Chlor- bzw. Bromindigo aus.

W. Löw hat eine Indigodicarbonsäure dargestellt. Terephthaldehyd wurde durch partielle Oxydation und Nitrirung in o-Nitro-p-Carboxylbenzaldehyd  $C^6H^3(NO^2)(COH)(COOH)$  umgewandelt. Dieser Körper geht durch Behandlung mit Aceton und Natronlauge in Indigodicarbonsäure über. Dieselbe Säure entsteht auch durch Reduction der o-Nitro-p-Carboxylphenylpropionsäure  $C^6H^3(NO^2)(COOH)C^2COOH$  mittelst Traubenzuckers. Die Indigodicarbonsäure gleicht äusserlich dem Indigo. Ihre Salze sind grün bis blau

\*) Techn.-chem. Jahrb. 5, S. 491.

gefärbt. Das Silbersalz ist sepiabraun; es enthält 4 Atome Silber im Molecül.

## 7. Pyridin- und Chinolinfarbstoffe.

Die CHEMISCHE FABRIK AUF ACTIEN VORM. E. SCHERING in Berlin hat im D. P. 24317 die Darstellung der Oxychinaldine beschrieben.\*) Nach dem D. P. 28919 derselben Fabrik werden die Chinaldinmonosulfosäuren, welche zur Darstellung der Oxychinaldine dienen, nach zwei verschiedenen Methoden gewonnen.

I. Chinaldin wird in einen Ueberschuss (etwa die zehnfache Menge) rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäurechlorhydrin eingetragen und das Gemisch erhitzt, bis sich in einer Probe kein Chinaldin mehr nachweisen lässt. Die Reaction geht innerhalb weiter Temperaturgrenzen vor sich, sie erfolgt schon unter 100°; die Temperatur kann indess auch auf 150° und höher gesteigert werden, jedoch ist die angewendete Temperatur auf das Mengenverhältnis der entstehenden Producte von Einfluss. Es bilden sich nämlich hierbei drei isomere Chinaldinmonosulfosäuren  $C^{10}H^8N(SO^3H)$ , die Ortho-,  $\beta$ - und Parasulfosäure, von denen die eine oder die andere je nach der angewendeten Temperatur vorherrschend entsteht. Die Ortho- und Parasulfosäure werden vorzugsweise bei niederer Temperatur gebildet, die  $\beta$ -Sulfosäure ist namentlich bei höherer Temperatur das Hauptproduct.

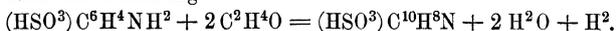
Aus dem bei dem beschriebenen Verfahren entstehenden Gemisch dieser Säuren werden dieselben durch Wasser getrennt, in welchem die  $\beta$ -Säure schwer, die Orthosäure leichter und die Parasäure am leichtesten löslich ist. Die Umwandlung dieser Chinaldinmonosulfosäuren in die entsprechenden Oxychinaldine durch Schmelzen mit Aetzkalkalien geschieht, wie in der Beschreibung zum Haupt-Patent näher angegeben. Die Orthosulfosäure liefert beim Schmelzen mit Alkali das bei 74° schmelzende Orthooxychinaldin  $OHC^{10}H^8N$ , die Parasulfosäure das bei 213° schmelzende Paraoxychinaldin, die schwer lösliche  $\beta$ -Sulfosäure liefert dagegen ein bei 230° schmelzendes Oxychinaldin. Ausser diesen charakteristischen Unterschieden der drei Sulfosäuren, nämlich ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser und ihrem verschiedenen Verhalten in der Kalischmelze, sind dieselben auch auf das bestimmteste in ihrer Krystallform verschieden. Die Orthosäure krystallisirt in langen, flachen Prismen des asymmetrischen Systems, die  $\beta$ -Säure in blaugelben, glänzenden, prismatischen Krystallen des monosymmetrischen Systems, die Parasäure in kleinen, nach der Basis tafelförmigen Krystallen des monosymmetrischen Systems.

Mittelst desselben Verfahrens werden auch die aus Toluidin, Xylidin und Cumidin dargestellten Methylchinaldine in Sulfosäuren übergeführt.

II. Ein zweites Verfahren zur Darstellung der Sulfosäuren des Chinaldins und der Methylchinaldine besteht darin, dass analog der Darstellung des

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 457.

Chinaldins aus Anilin die Sulfosäuren des Anilins bezw. des Ortho- und Paratoluidins mit Aldehyd und Salzsäure erhitzt werden. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung



150 Teile Sulfanilsäure, 120 Teile Paraldehyd, 150 Teile rohe Salzsäure werden erhitzt, das Product wird durch Eindampfen zur Trockne von der Salzsäure befreit und die Chinaldinsulfosäure durch heisses Wasser, in welchem sie leicht löslich ist, aufgenommen: Durch Ueberführung in das Kalksalz und des letzteren in das Natronsalz wird sie gereinigt. Beim Schmelzen mit Aetzkalk liefert sie Paraoxychinaldin  $\text{OHC}^{10}\text{H}^8\text{N}$  (Schmelzpunkt  $213^\circ$ ); sie ist daher identisch mit der beim Verfahren I. beschriebenen Parachinaldinsulfosäure.

Statt der Salzsäure können bei dieser Methode auch andere wasserentziehende Agentien, statt Paraldehyd gewöhnlicher Aldehyd, Acetal, Aldol, Milchsäure verwendet werden.

Wenn man Pyridin, Chinolin, Naphtochinolin, Anthrachinolin und ihre Homologen in salzsaurer Lösung mit einer Flüssigkeit behandelt, welche Chlorjodchlorwasserstoff enthält, so erhält man nach dem D. P. 30358 der CHEMISCHEN FABRIK AUF ACTIEN (VORM. E. SCHERING) in Berlin, in Krystallen sich ausscheidende Verbindungen der Basen mit Chlorjod, mit Hilfe von Chinolin z. B. nach dem Waschen mit kaltem Wasser einen schwefelgelben Körper von der Zusammensetzung  $\text{C}^9\text{H}^7\text{N}\text{JCl}$ , der beim Kochen in wässriger Lösung Jod abscheidet. Chlorjodsalzsäure wird durch Einleiten von Chlor in Wasser, worin Jod suspendirt ist, hergestellt, oder dadurch, dass man eine Jodverbindung in salzsaurer Lösung mit einem Oxydationsmittel behandelt.

Analoge Verbindungen werden erhalten, wenn man statt Pyridin und Chinolin ihre Homologen anwendet, und zwar beim Chinolin sowol diejenigen, welche im Benzolkern (z. B. Toluchinolin), oder im Pyridinkern (z. B. Chinaldin) allein, als auch diejenigen, welche in beiden Kernen gleichzeitig alkylirt sind (z. B. Toluchinaldin). Derartige Verbindungen werden ausserdem erhalten, wenn man die Chlormethylate der vorgenannten Basen, sowie die Chlormethylate ihrer Hydro- und Oxyderivate anwendet.

Durch Einwirkung gleicher Molecüle der angeführten chlorjodirten Basen auf aromatische Amine erhält man rote, violette und blaue Farbstoffe.

Setzt man beim Schmelzen aromatische Chloride z. B. Benzylchlorid hinzu, so resultiren grünstichige, blaue Farbstoffe.

Wenn man auf erwärmte Lösungen von salzsaurem Anilin in Gegenwart von Salzsäure Aldehyd einwirken lässt, so entsteht salzsaures Chinaldin.

Lässt man jedoch 3 Molecüle Aldehyd auf eine wässrige oder alkoholische Lösung von 2 Molecülen salzsauren Anilins bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so entsteht, wie die ACTIENGESSELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION in Berlin im D. P. 28217 angiebt, nicht das salzsaure Salz des

flüssigen Chinaldins:  $C^{10}H^9N$ , sondern das Salz einer neuen festen Base, welche nach der Analyse die Formel  $C^{18}H^{20}N^2$  besitzt.

Diese Verbindung, welche auch von den von SCHIFF (Ann. Suppl. 3, 343) beschriebenen, aus Anilin und Aldehyd gebildeten Basen: Aethylidendiphenylamin und Diäthylidendiphenylamin verschieden ist, wird in folgender Weise dargestellt.

Man löst 8 kg salzsaures Anilin in 16 l Wasser auf, kühlt diese Lösung mit Eis ab und lässt dieselbe dann in eine gleichfalls stark abgekühlte und verdünnte Lösung von 5 kg Aldehyd einlaufen. Das Gemenge färbt sich unter Temperaturerhöhung, welche man durch Abkühlung mit Eis herabdrücken muss, anfangs gelb, dann bräunlich und verdickt sich allmählig. Die Reaction ist nach 3 bis 4 Tagen beendigt. Durch Abdampfen der Lösung wird das salzsaure Salz der neuen Base als eine braunrote, in Wasser leicht lösliche Masse erhalten. Versetzt man eine Lösung dieses Salzes mit Alkali, so scheidet sich die Base in weissen Flocken ab. Sie bildet in trockenem Zustande ein weisses, amorphes Pulver, das unlöslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol ist, von Benzol oder Amylalkohol aber in der Hitze leicht aufgenommen wird.

Beim Kochen der Base mit Salzsäure entsteht nicht Chinaldin. Wird aber das salzsaure Salz dieser Base, für sich oder in Gegenwart von Metallchloriden, z. B. Eisenchlorid, zum Schmelzen erhitzt, so entsteht salzsaures Chinaldin. Glatter lässt sich die Umwandlung der Base in Chinaldin durch Schmelzen des salzsauren Salzes mit Chlorzink bewerkstelligen, und entsteht in diesem Falle das Chlorzink-Doppelsalz des Chinaldins.

Dieses neue Verfahren zur Darstellung von Chinaldin ist vorteilhafter als das im Pat. 24317\*) angegebene, weil man nach demselben grössere Ausbeuten erhält und mit der grössten Sicherheit jede beliebige Quantität der Base erzeugen kann.

Zur Darstellung der neuen Base können an Stelle von gewöhnlichem Aldehyd auch die entsprechenden Mengen von Paraldehyd, Aldol oder Acetal, an Stelle des Anilinchlorhydrats auch andere Anilinsalze genommen werden.

Lässt man Aldehyd etc. auf die Salze anderer primärer aromatischen Basen, z. B. auf Orthotoluidin oder Naphtylamin einwirken, so entstehen Verbindungen, welche sich der Base  $C^{18}H^{20}N^2$  vollständig analog verhalten und dementsprechend auch in Chinaldine übergeführt werden können.

Ein Trimethylchinolin  $C^{12}H^{13}N$  hat L. BEREND mittelst der SKRAUP'schen Synthese aus dem bei  $63^\circ$  schmelzenden Pseudocumol dargestellt. Dasselbe schmilzt bei  $42$  bis  $43^\circ$  und siedet bei  $285$  bis  $287^\circ$ . (Ber. 18, 376.)

W. LA COSTE in Aachen hat ein Verfahren zur Darstellung von Chinolindisulfosäure, Oxychinolinsulfosäuren und Dioxychinolinen

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 457.

angegeben. (D. P. 29920.) Zur Darstellung der bisher noch nicht bekannten Chinolindisulfosäuren erhitzt man das Gemenge der beiden isomeren Chinolinmonosulfosäuren, die bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Chinolin entstehen, mit dem anderthalbfachen bis doppelten Gewicht rauchender Schwefelsäure auf eine Temperatur von 200 bis 240°.

Das Reactionsproduct enthält neben freier Schwefelsäure zwei isomere Chinolindisulfosäuren, und zwar entsteht die als  $\alpha$ -Säure bezeichnete Verbindung in grösserer Menge als die  $\beta$ -Säure. Die beiden isomeren Säuren sind in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren namentlich in unreinem Zustande sehr schwer.

Man trennt die Säuren in Form ihrer Kaliumsalze. Das der  $\alpha$ -Säure ist in Wasser leicht, das der  $\beta$ -Säure schwer löslich.

$\alpha$ -chinolindisulfosaures Kalium,  $\text{NC}^9\text{H}^5(\text{SO}^2 \cdot \text{OK})^2 + 3\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ . Die heiss bereiteten Lösungen des Salzes erstarren beim Erkalten zu einem aus feinen Nadelchen bestehenden Krystallbrei, der nach dem Absaugen der Mutterlauge eine weisse, perlmutterglänzende Masse bildet.

$\beta$ -chinolindisulfosaures Kalium,  $\text{NC}^9\text{H}^5(\text{SO}^2 \cdot \text{OK})^2 + 1\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$  scheidet sich aus seinen Lösungen als körnig krystallinische Masse ab, die beim Trocknen etwas verwittert.

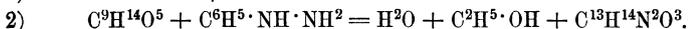
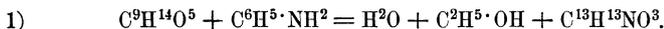
Werden diese Salze mit etwa 3 Teilen Kali- oder Natronhydrat bei 180 bis 200° einige Stunden geschmolzen, so wird zunächst nur ein Sulfosäurerest durch Hydroxyl ersetzt, und es entstehen die hellgelb gefärbten, in verdünntem Alkohol löslichen Salze der entsprechenden Oxychinolinsulfosäuren =  $\text{NC}^9\text{H}^5 \cdot \text{SO}^2\text{H} \cdot \text{OH}$ , die aus der mit Salzsäure oder Schwefelsäure neutralisirten Lösung der Schmelze auskrystallisiren.

Nimmt man beim Schmelzen mit Kali oder Natron eine grössere Menge Alkali, etwa 5 Teile auf 1 Teil des betreffenden Salzes der Chinolindisulfosäure, und erhitzt auf eine Temperatur von 290 bis 310°, dann entstehen Dioxychinoline =  $\text{NC}^9\text{H}^5(\text{OH})^2$ .

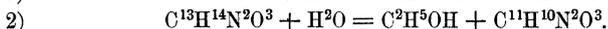
$\alpha$ -Dioxychinolin,  $\text{NC}^9\text{H}^5(\text{OH})^2$  krystallisirt aus Aether als gelblich gefärbte Masse, die aus heissem Benzol krystallisirt, fast farblose, bei 143° schmelzende Nadeln bildet. Die Verbindung ist in Alkalien und Säuren leicht löslich; mit Salzsäure, Oxalsäure, Weinsäure bildet sie gelb gefärbte, gut krystallisirende Salze.

Im D. P. 32277 beschreiben die Farbwerke vorm. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING in Höchst die Darstellung von Oxychinolin- bzw. Oxychinolin-derivaten durch Einwirkung von Acetondicarbonensäuren und deren Estern auf Amine bzw. Hydrazine. Analog der Einwirkung von Acetessigäthern auf Amine und Hydrazine (L. KNORR, Ber. 17, 546 u. f.; s. ferner S. 395 u. 396)\*) reagiren auch die Acetondicarbonsäureester mit Aminen und Hydrazinen. Es entstehen hierbei die Aether von Carbonensäuren von Oxychinaldinen und von Oxychinuzinen nach folgender Gleichung:

\*) Vgl. auch Tech.-chem. Jahrb. 6, S. 459.



Durch Verseifung dieser Aether mit Alkalien oder Säuren entstehen die freien Carbonsäuren:



Aus diesen Säuren lässt sich durch Hitze Kohlensäure ahspalten, und man erhält die Oxychinaldine bezw. Oxychinizine, welche nach KNORR durch Einwirkung von Acetonmonocarbonsäureester (Acetessigäther) auf Amine bezw. Hydrazine entstehen.

Zur Darstellung von Methyloxychinizincarbonsäureäthylester wird ein Gemisch von Acetondicarbonsäureäthyläther mit Phenylhydrazin im Verhältnis gleicher Molecüle im Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu weissen Krystallen des Körpers  $\text{C}^{13}\text{H}^{14}\text{N}^2\text{O}^3$ . Derselbe schmilzt bei  $85^\circ$ , löst sich in kohlensauren Alkalien und in concentrirten Säuren. Beim Verseifen dieses Esters entsteht eine Carbonsäure  $\text{C}^{11}\text{H}^{10}\text{N}^2\text{O}^3$ ; dieselbe bildet farblose, bei  $134^\circ$  schmelzende Krystalle. Beim Erhitzen entweicht Kohlensäure, und es entsteht Methyloxychinizin. Alle oben genannten Körper färben sich mit Eisenchlorid braun.

Beim Erhitzen des Methyloxychinizincarbonsäureäthyläthers mit Jodmethyl und Methylalkohol entsteht der Dimethyloxychinizincarbonsäureäther, ein in farblosen Blättchen krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt ca.  $247^\circ$  (wird schon bei  $220^\circ$  weich). Er ist leicht löslich in kaltem Wasser.

Die Verseifung zu Dimethyloxychinizincarbonsäure und zu Dimethyloxychinizin (Antipyrin) geschieht in analoger Weise wie bei dem Methyloxychinizincarbonsäureäthyläther.

In gleicher Weise wie Phenylhydrazin giebt Anilin mit Acetondicarbonsäureäthern ein Condensationsproduct, das durch weitere Behandlung mit einem Condensationsmittel, conc. Schwefelsäure, in ein Chinaldinderivat umgewandelt werden kann. Durch oxydirende Agentien, wie Eisenchlorid, oder durch überschüssig angewendetes Hydrazin entstehen aus den Chinizincarbonsäureäthern Dichinizincarbonsäureäther. Dieselben sind in den meisten Lösungsmitteln schwer lösliche, krystallisirte Körper.

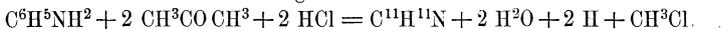
Wie durch Alkylierung der Tetrahydroverbindungen der Oxychinoline Oxyhydroalkylchinoline erhalten werden,\*) so können homologe Basen durch Alkylierung der Oxyhydromethylchinoline oder durch Reduction der Halogenalkylate der Oxymethylchinoline gewonnen werden. Ein darauf begründetes Patent der Farbwerke vorm. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING (D. P. 29123) erstreckt sich auf derartige Körper, soweit sie Derivate der unten beschriebenen Oxymethylchinoline aus Orthotoluchinolin, Paratoluchinolin und Methylchinolinen von der Formel



\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 457.

sind. Diese alkylierten Hydroverbindungen werden zur Darstellung von Farbstoffen und als Arzneimittel gebraucht. Die Oxymethylchinoline können hergestellt werden, entweder durch Verschmelzen der Sulfosäuren genannter Methylchinoline mit Natronhydrat (analog dem D. P. 24317) oder durch Diazotiren der Amidomethylchinoline und Zersetzen der Diazoverbindungen mit Wasser in der Hitze. Nach letzterer Methode werden z. B. Oxymethylchinoline von der Formel  $C^6H^3\cdot OH[C^3H^2(CH^3)N]$  hergestellt, indem man das Methylchinolin nitriert, das Nitromethylchinolin reducirt und die Amidogruppe in die Hydroxylgruppe überführt. Die so erhaltenen Oxytoluchinoline bezw. Oxymethylchinoline werden nun nach zwei Methoden auf die methylirten oder äthylirten Oxyhydrotoluchinoline bezw. Oxyhydromethylchinoline verarbeitet. Man reducirt entweder die Oxychinoline zu Oxyhydrochinolinen und addirt Halogenalkyl, oder man lagert zunächst Halogenalkyl an die Oxychinoline an und reducirt sie dann. Die Oxymethylchinoline werden z. B. durch Behandlung mit 1 Molecül Jodmethyl oder Bromäthyl und 1 Molecül Natronhydrat in die Methyl- bezw. Aethyläther übergeführt. Letztere sowie die Oxymethylchinoline selbst geben (vgl. Pat. 24317) bei der Reduction Hydroverbindungen, die entweder durch Behandlung mit Halogenalkylen oder durch Erhitzen ihrer halogenwasserstoffsäuren Salze mit Alkoholen alkyliert werden. Man erhält so die bislang unbekanntenen Alkylderivate der Oxyhydromethylchinoline und ihre Methyl- bezw. Aethyläther. Diese können auch durch directe Reduction der Halogenalkylate der Oxymethylchinoline bezw. ihrer Aether erhalten werden.

Die Farbwerke vorm. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING in Höchst a. M. stellen Chinolinderivate aus den Salzen von aromatischen Amidokörpern und Aceton oder dessen Condensationsproducten folgendermassen her. (D. P. 32961.) Z. B. Anilin (3 Mol.) wird mit Aceton (6 Mol.) und Nitrobenzol (1 Mol.) in einer Retorte gemischt, und in die Mischung wird Salzsäuregas eingeleitet. Nach der Sättigung wird unter andauerndem Einleiten von Salzsäuregas die Retorte erhitzt. Unter fortwährendem Entweichen von Chlormethyl tritt die Reaction ein. Nach Beendigung derselben wird der Retorteninhalt mit Wasser verdünnt, und zunächst wird mittelst Wasserdampfes überschüssiges Nitrobenzol, unangegriffenes Aceton und gebildetes Mesityloxyd abgetrieben; dann werden die Basen durch Alkali ausgefällt. Beim Rectificiren des Basengemisches erhält man neben Anilin eine tertiäre Base vom Siedep. 257 bis 258°. Dieselbe zeigt chinolinartigen Geruch, hat die Zusammensetzung  $C^{11}H^{11}N$  und ist ein Homologon des Chinolins. Dieselbe entsteht nach der Gleichung:



Das Nitrobenzol kann fortgelassen werden, statt Salzsäure können andere Condensationsmittel, statt Aceton dessen Condensationsproducte, Mesityloxyd etc. angewendet werden. Diese Chinolinkörper sollen zur Farbstoffbildung verwendet werden.

Nach dem D. P. 28324 der BADISCHEN ANILIN- UND SODA-FABRIK in

Ludwigshafen lässt sich die SKRAUP'sche Synthese<sup>\*)</sup> der Oxychinoline auch zur Darstellung ihrer Aether anwenden. Zur Darstellung des Parachinanisols (Methyläther des Paraoxychinolins) werden 1 kg Paraamidolanisol, 0·8 kg Paranitroanisil, 5 kg Glycerin von 1·25 spec. Gew. und 2·8 kg Schwefelsäure von 1·848 spec. Gew. gemischt und am Rückflusskühler längere Zeit auf 140 bis 150 ° C. erwärmt; bei weiterem Steigern der Temperatur auf 155 ° C. vollzieht sich die Reaction. Man verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und treibt durch Kochen den unverbrauchten Nitrokörper ab, übersättigt sodann den sauren Destillationsrückstand mit Aetznatron in geringem Ueberschuss und erhält das daraus gebildete Chinanisil durch Destillation im Wasserdampfstrom. Das Destillat enthält die neue Base in wässriger Lösung, woraus dieselbe nach dem Absättigen mit Salzsäure durch Eindampfen als salzsaures Salz erhalten wird. Zur vollständigen Reinigung des Chinanisols fällt man dasselbe durch Versetzen seiner verdünnten salzsauren Lösung mit einer Lösung von Kaliumbichromat als schwerlösliches chromsaures Salz; in Spuren beigemengte andere Basen, z. B. Anisidin, werden dabei oxydirt. Durch Destillation mit Wasserdampf gewinnt man die aus dem Chromat mit Alkali in Freiheit gesetzte Base in völlig reinem Zustande.

Das Paranitroanisil lässt sich durch die äquivalente Menge von Nitrobenzol oder einer anderen Nitroverbindung ersetzen, da bekanntlich die Wirkung der Nitrokörper bei der Synthese der Chinolinverbindungen vorzüglich in der Oxydation des durch die Wechselwirkung des Amidokörpers mit Glycerin und Schwefelsäure frei werdenden Wasserstoffes besteht.

Das Parachinanisol ist bei gewöhnlicher Temperatur eine ölige Flüssigkeit von schwachem Chinolingeruch. Dasselbe ist schwerer als Wasser und löst sich in demselben. Die wässrigen Lösungen seiner Salze zeigen eine blaue Fluorescenz, ähnlich den Lösungen der Chininsalze. Mit Chlorwasser und Ammoniak versetzt, werden sie grün gefärbt, dann grün gefällt, ähnlich wie unter denselben Umständen Chininsalze.

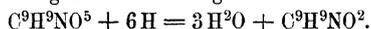
Das salzsaure Parachinanisol ist sehr leicht in Wasser löslich, ebenso das Sulfat; schwer löslich ist das Tartrat und das saure Oxalat. Das Pikrat ist eine in Wasser beinahe unlösliche Verbindung, welche als hellgelber Niederschlag beim Vermischen verdünnter Lösungen von Pikrinsäure und der Base erhalten wird. Beim Vermischen der Lösungen von salzsaurem Chinanisil und Chlorzink erhält man die Chlorzinkdoppelverbindung dieser Base in feinen Nadeln, die namentlich in stark salzsäurehaltigem Wasser schwer löslich sind. Das Parachinanisol dient für sanitäre Zwecke und zur Herstellung von Farben.

Das so dargestellte Parachinanisol lagert beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure oder anderen zur Hydrirung geeigneten Reagentien Wasserstoff an und geht in eine tetrahydrirte Base, das „Tetrahydroparachinanisol“,

<sup>\*)</sup> Techn.-chem. Jahrb. 5, S. 518.

von der Zusammensetzung  $C^{10}H^{13}NO$  über. Das Zinndoppelsalz wird in das Zinkdoppelsalz umgewandelt. Die aus diesem als Oel abgeschiedene Base krystallisirt allmählig; sie ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem etwas leichter löslich; Alkohol, Aether, Petroleumbenzin lösen leicht. Die Base schmilzt bei 42 bis 43° und siedet bei 282 bis 283°. Mit Säuren bildet sie gut krystallisirende Salze. Bei der Einwirkung von Halogenalkylen, sowie von Benzylchlorid bilden sich alkylierte bzw. benzylierte Substitutionsproducte. Durch Eisenchlorid, Kaliumbichromat, Chlorwasser wird die Lösung des Tetrahydrochinanisols und seiner Salze intensiv grün gefärbt. Diese charakteristische Reaction hat zu dem Namen „Thallin“ geführt. (D. P. 30426 der BAD. ANILIN- UND SODAFABRIK). Diese Substanz spielt als Antipyreticum und Anaestheticum bereits eine nicht unbedeutende Rolle in der Heilkunde (vgl. S. 396).

ALFRED EINHORN in München hat ein Verfahren zur Darstellung von im Pyridinkern substituirt und reducirt Chinolinderivaten aus Orthonitrophenylmilchsäure oder aus Orthonitrophenylalanin angegeben. (D. P. 28900.) Bei der Reduction der Orthonitrophenylmilchsäure, ihrer Homologen, Substitutionsproducte und Alkylderivate entstehen durch Wasserabspaltung aus den intermediär gebildeten Orthoamido-derivaten Chinolinabkömmlinge; so entsteht z. B. aus der Orthonitrophenylmilchsäure durch Reduction mit Eisenvitriol und Ammoniak das Dioxidihydrochinolin nach folgender Gleichung:



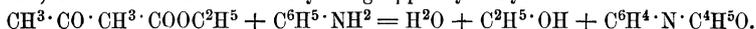
Reducirt man in analoger Weise das Orthonitrophenylalanin, seine Homologen und Substitutionsproducte, so spaltet das Reductionsproduct nicht allein Wasser ab, sondern es wird ausserdem noch eine Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt; so entsteht aus dem Orthonitrophenylalanin z. B. Dioxidihydrochinolin. Dieser Körper krystallisirt mit 2 Mol. Wasser und schmilzt bei 149 bis 150°. Beim Schmelzen, Kochen der wässrigen Lösung oder durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien geht es in Carbostryl über.

W. MAJERT stellt gelbe Farbstoffe durch Ueberführung aromatischer Amidine in Chinolinderivate nach dem D. P. 28323 in folgender Weise her. Aethenyldiphenylamidin,  $CH^3C \begin{matrix} \text{NH} \cdot C^6H^5 \\ \text{N} \cdot C^6H^5 \end{matrix}$  liefert mit Chloracetyl (oder Essigsäure oder Essigsäureanhydrid) ein Acetoprodukt; erhitzt man dieses längere Zeit mit einem wasserentziehenden Mittel, z. B. Chlorzink, auf hohe Temperatur, so bildet sich unter Wasseraustritt und Umlagerung ein gelber basischer Farbstoff, dessen Eigenschaften denselben als ein Derivat des Chinolins charakterisiren.

Zu 20 Theilen Aethenyldiphenylamidin lässt man unter guter Kühlung 7·5 Theile Chloracetyl fließen. Es bildet sich unter starker Erwärmung salzsaures Aethenylacetyldiphenylamidin. Alsdann giebt man 40 Theile Chlorzink hinzu und erhitzt während 8 Stunden auf 260 bis 270°. Die Masse ver-

flüssigt sich und färbt sich tief dunkelbraun, in dünnen Schichten scheint sie jedoch rein gelb durch. Man kocht die Schmelze mit salzsäurehaltigem Wasser, in welchem sie sich fast ohne Rückstand löst, lässt erkalten und filtrirt. Das Filtrat sättigt man mit Kochsalz, wodurch eine geringe Menge eines harzigen Körpers gefällt wird, während die Lösung fast farblos ist. Der Farbstoff befindet sich als farbloses zweifachsaures Salz in Lösung. Man versetzt die Lösung, nachdem sie vom Harz abfiltrirt ist, mit Natronlauge, bis eine geringe Trübung entsteht, und fällt nun aus der tief gelb gefärbten Flüssigkeit den Farbstoff vollends mit essigsauerm Natron. Er fällt in hellgelben Flocken aus, die das einfachsaure Salz des Flavanilins sind, welche sehr bald krystallinisch und tief gelb durchscheinend werden. Man reinigt den Farbstoff durch Lösen und Wiederfällen.

LUDWIG KNORR in Erlangen hat ein Verfahren zur Synthese von Chinolinderivaten durch Einwirkung von Carboketonsäureestern oder deren Substitutionsproducten und Homologen auf aromatische Amidkörper angegeben (D. P. 26428).\*) Wenn Acetessigäther mit Anilin und wasserentziehenden Mitteln, z. B. concentrirter Schwefelsäure, auf 120° erhitzt wird, so entsteht ein in der Pyridingruppe hydroxyliertes Chinolin



Dieses mit Schwefelsäure erwärmte und aus der verdünnten Lösung durch Alkali gefällte Oxychinolin schmilzt bei 221°.

Dieses und auf analoge Weise hergestellte Oxychinoline sollen als Farbstoffe und als Medicamente Verwendung finden. (D. P. 26428; vgl. S. 396 u. 449.)

In dem Zusatzpat. 32281 beschreiben die Farbwerke, MEISTER, LUCIUS & BRÜNING in Höchst ein Verfahren zur Darstellung von Chinolinderivaten (alkylirten Pseudochinoxylen) durch Einwirkung von Carboketonsäureestern auf secundäre aromatische Amine. Alkylirte Pseudochinoxyle sind Chinolinderivate, welche am Stickstoff methylyrt bzw. äthylirt etc. sind und in Parastellung zu diesem die CO-Gruppe besitzen.

Diese Körper entstehen durch Einwirkung von Acetessigäther und dessen Substitutionsproducten auf secundäre aromatische Aminbasen nach folgender Gleichung:

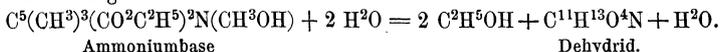


Methylanilin und Acetessigäther werden im Verhältnis gleicher Moleküle auf 150°, am besten bei Luftabschluss, erhitzt. Die Condensationsmasse wird mit concentrirter Schwefelsäure oder mit anderen condensirenden Mitteln einige Zeit kalt digerirt, dann mit Wasser verdünnt, mit Alkali übersättigt und unangegriffenes Methylanilin mit Wasserdampf abgetrieben. Aus der Mutterlauge krystallisirt dann der Körper  $\text{C}^{11}\text{H}^{11}\text{NO}$  in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 132°. Er krystallisirt aus Wasser und aus Aether.

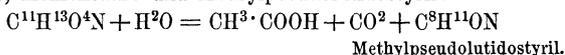
Farbwerke vorm. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING in Höchst a. M. Dar-

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 418.

stellung von am Stickstoff alkylierten Pseudostyriolen aus den Ammoniumverbindungen von Metacarbonsäureäthern der Pyridin-, Chinolin- etc. Basen. (D. P. 32280.) Pseudostyriole werden die den Orthooxy-pyridin- (und Chinolin-) Basen isomeren Verbindungen genannt, welche statt der Atomgruppe  $N=C(OH)$  die Imidgruppierung  $CO=NH$  enthalten. Einen solchen Körper, das Methylpseudolutidostyryl, hat HANTZSCH (Ber. 18, 1019) aus dem Collidindicarbonsäureäther dargestellt. Das Methylammoniumsalz desselben giebt mit Alkalien ein Dehydrid nach der Gleichung:

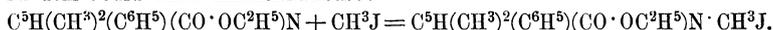


Das Dehydrid zerfällt beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in Essigsäure, Kohlensäure und Methylpseudolutidostyryl:

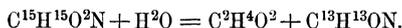


Zur technischen Darstellung derartiger Pseudostyriole, die zu technischen Zwecken Verwendung finden sollen, eignen sich wegen leichter Additionsfähigkeit an die Halogenverbindungen der Alkoholradicale (Methyl, Aethyl etc.) angeschlossen die Monocarbonsäureäther der Pyridin- und Chinolinbasen, sobald sie nur die  $COOC^2H^5$  Gruppe in der Metastellung zum Stickstoff enthalten. Nur an diese addiren sich leicht die Halogenalkyle.

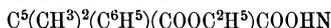
Phenyllutidinmonocarbonsäureäther verbindet sich leicht mit Jodmethyl zu dem Jodid einer Ammoniumbase:



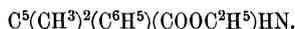
Beim Behandeln dieses Salzes mit Alkali entsteht das Dehydrid von der Zusammensetzung  $C^{15}H^{15}O^2N$ . Dieses zerfällt beim Erwärmen mit concentrirten Mineralsäuren in Essigsäure und das methylierte Pseudostyryl des Phenylpicolins:



Der Phenyllutidinmonocarbonsäureäther wird aus dem Dicarbonsäureäther dargestellt. Man kocht 1 Mol. derselben mit 1 Mol. KHO in alkoholischer Lösung und fällt mit Wasser unveränderten Dicarbonsäureäther. Aus dem Filtrate wird durch Zusatz von 1 Mol. Salzsäure der saure Aether



gefällt. Dieser giebt bei der Destillation  $CO^2$  aus und wird zu Monocarbonsäureäther



Dieser bildet ein dickes Oel vom Siedep. 315 bis 320° und vereinigt sich schon bei 100° vollständig mit Jodmethyl.

## 8. Anthracen und Acridin.

A. H. ELLIOT hat in der bei 210° bis 230° siedenden Fraction des Wassergas-Teers (aus leichter Petroleumnaphta) 5·8 Proc. Anthracen

gefunden, in noch höher siedenden Anteilen 2·08 Proc. (Amer. chem. Journ. **6**, 248.)

H. KÖHLER hat bemerkt, dass bei der Destillation von über 205° siedenden Anteilen der rohen Carbonsäure eine heftige Reaction eintrat, und die dicken weissen Dämpfe sich zu einer Masse verdichteten, welche 35 Proc. Anthracen enthielt. Er schliesst daraus, dass aus den Phenolen Anthracen und überhaupt Teer-Kohlenwasserstoffe gebildet werden. (Ber. **18**, 859.)

Einige Oxyanthrachinone färben die Beizen an, andere nicht; zu letztern gehören die Monooxyanthrachinone und die Dioxanthrachinone mit Ausnahme des Alizarins. Dieses enthält die Hydroxylgruppen in demselben Kern in der  $\alpha$ - $\beta$ -Stellung. LIEBERMANN und v. KOSTANECKI kommen nun zu dem Schluss, dass nur diejenigen hydroxylierten Anthrachinone Farbstoffe sind, welche zwei OH-Gruppen in der  $\alpha$ - $\beta$ -(Alizarin-)Stellung enthalten (Ber. **18**, 2145).

Nach A. G. PERKIN und W. H. PERKIN zersetzt sich anthrachinonmonosulfosaures Natrium bei der Destillation zum grossen Teil. In dem etwa 20 Proc. betragenden Destillat lässt sich Anthrachinon und m-Oxyanthrachinon nachweisen; ferner ein Körper von der Zusammensetzung  $C^{29}H^{14}O^6$ , den die Verf. für ein Dioxydianthrachinon halten. (Journ. chem. soc. **47**, 679.)

Anthragallol wird nach einer Mitteilung von BOURCART (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, 140) durch Erhitzen von Gallussäure und Benzoesäure oder von Pyrogallussäure und Phtalsäureanhydrid mit Schwefelsäure erhalten. Es ist ein Trioxyanthrachinon  $C^{14}H^8O^5$ . Mit Thonerdebeizen erzeugt es ein lebhaftes Braun, während die drei industriell verwendeten Purpurine, Krapppurpurin, Anthrapurpurin und Flavopurpurin, damit rote Farben ergeben. Concentrirte Eisenbeize färbt sich mit Anthragallol schwarz, gemischte Eisenthonerdebeize flohbraun. Die Farben sind von derselben Seifen- und Chlorbeständigkeit wie Alizarinfarben.

Wenn Anthragallol mit Ammoniaklösung gekocht und zur Trockne gebracht wird, so erhält man nach GEORGIEVICZ (Monatsh. f. Ch. **6**, 754) Anthragallolamid  $C^{14}H^9O^4N$ , dessen rotbraune Nadeln mit Säuren oder Alkohol reine rote, mit Alkalien eine blaue Lösung giebt.

K. E. SCHULZE hat das Anthrapinakon, ein bei der Reduction des Anthrachinons mittelst Zinkstaub und Ammoniak neben Dihydroanthranol entstehendes Product dargestellt. Der Körper hat die Zusammensetzung  $(C^{14}H^{11}O)^2$  oder  $CH^2(C^6H^4)^2C(OH) - C(OH)(C^6H^4)^2CH^2$  und schmilzt bei 182° unter Wasserentwicklung. Ferner hat K. E. SCHULZE ein neues Oxydationsproduct des Anthracens, das  $\beta$ -Oxanthranol, erhalten. Durch Anwendung von Bleisuperoxyd vermag man die Oxydation des Anthracens in Eisessig-Lösung vor der Bildung von Anthrachinon zu unterbrechen. Das neue Oxanthranol  $C^{14}H^{10}O^2$  krystallisirt in Nadeln, die sich in Alkali mit tief roter Farbe lösen und sich ausserordentlich leicht oxydiren. Wenn die

alkalische Lösung mit Luft geschüttelt wird, so scheidet sich sofort Anthrachinon aus. (Ber. 18, 3034.)

H. BRUNNER und E. CHUARD haben gefunden, dass andere mehratomige Alkohole, Erythrit, Mannit, Glycose, nicht wie Glycerin aus dem Alizarinorange bei Gegenwart von Schwefelsäure Alizarinblau erzeugen, sondern dass dadurch das  $\beta$ -Nitroalizarin zu  $\beta$ -Amidoalizarin reducirt wird.

EWER und PRICK in Berlin haben ein Verfahren zur Darstellung von Chrysanilin und anderen Farbstoffen der Phenylacridingruppe angegeben. (D. P. 29142.)\*) Durch Einwirkung von Paranitrodiphenylamin auf Paranitrobenzoylchlorid, Erhitzen auf 220° bis keine Salzsäure mehr entweicht, erhält man Paranitrobenzoylparanitrodiphenylamin, Nadeln von gelber Farbe. Dasselbe Product erhält man durch Nitriren von Paranitrobenzoyldiphenylamin, ferner, indem man Paranitrobenzoyldiphenylamin in Nitrobenzol einträgt und dem Gemenge allmählig Salpetersäure von 1:52 Vol. Gew. zusetzt, wobei die Temperatur von 30° nicht überschritten werden soll. Durch Reduction wird der Körper in die Amidoverbindung übergeführt. Durch Erhitzen auf 250—290° mit Chlorzink, Chloraluminium oder besser einem Gemisch dieser Verbindungen erhält man Chrysanilin. Dieses wird auch gebildet, wenn man das Paranitrobenzoylparanitrodiphenylamin mit Chlorzink und Chloraluminium erhitzt und das durch Reduction aus dem Einwirkungsproduct erhaltene Leukochrysanilin oxydirt.

Aehnliche Farbstoffe erhält man aus den Nitroderivaten des Benzoyldiphenylamins, welche aus Benzoylchlorid, Para-, Meta- oder Ortho-nitrobenzoylchlorid und Diphenylamin, Paranitro-, Paradinitro- oder Orthodinitrodiphenylamin entstehen. Doch ist hierbei zu bemerken, dass aus dem Benzoyl- oder Nitrobenzoylorthodinitrodiphenylamin der Weg durch die Amidoverbindungen nicht eingeschlagen werden kann, weil sich durch Reduction der Benzoyldinitrodiphenylamine, welche sich von dem Orthodinitrodiphenylamin ableiten lassen, keine Benzoylamidodiphenylamine bilden, sondern direct sauerstofffreie Basen, welche beim Erhitzen mit Chlorzink keine Farbstoffe liefern.

Die Phenyl- oder Nitrophenylacridine-, -mono- oder binitroacridine werden auch durch directe Condensation von Benzoësäure oder den Nitrobenzoësäuren mit Diphenylamin, Paranitrodiphenylamin, Paradinitrodiphenylamin oder Orthodinitrodiphenylamin erhalten.

Endlich erhält man Nitro-, Bi- oder Trinitrophenylacridine noch durch Nitriren von Phenylacridin. Diese Farbstoffe färben alle gelb in verschiedenen Nuancen.

## 9. Verschiedene Farbstoffe.

H. O. MILLER in Moskau hat ein auf den neuen gelben Farbstoff, das in neuerer Zeit viel genannte Canarin, bezügliches Patent erhalten. (D. P.

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 461.

32356.) Dasselbe entsteht bekanntlich durch Oxydation der Sulfocycansäure, durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf Rhodankalium. Die Darstellung des Canarins ist aber nicht patentirt, sondern nur die Abscheidung desselben aus dem Rohproduct. Eine Lösung von 3 kg Rhodankalium in 6 kg Wasser wird mit 300 g Kaliumchlorat und 2400 g Salzsäure versetzt. Wenn die Reaction begonnen hat, stellt man das Gefäß in kaltes Wasser und fügt noch 1200 g Kaliumchlorat und 3600 g Salzsäure in kleinen Anteilen hinzu. Die Temperatur wird dabei bis auf 80° gesteigert. Der Niederschlag wird ausgewaschen und getrocknet. Zur Reinigung wird derselbe in Kalilauge gelöst (1 Tl. Rohproduct, 1 Tl. Kaliumhydrat, 20 Tle. Wasser) und die filtrirte Lösung mit 20 Tln. Alkohol von 90° versetzt. Nach 24 Stunden wird die ausgeschiedene orangefarbene Kaliumverbindung abfiltrirt. Das Filtrat wird nach Abdestillation des Alkohols auf Rhodankalium verarbeitet. Das Kalisalz wird in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt.

Das Canarin bildet einen schweren, dunkelrotbraunen glänzenden Körper und ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Von concentrirter Schwefelsäure wird es allmählig unter Bildung von schwefliger Säure aufgelöst. Das Canarin zeigt das chemische Verhalten einer Säure, zersetzt kohlen saure Alkalien und die kohlen sauren Salze der alkalischen Erden unter Bildung von Salzen, von denen die der Alkalien in Wasser löslich sind, während die Salze der alkalischen Erden und Schwermetalle als farbige Niederschläge erhalten werden. Auf Grundlage angestellter Analysen wird die Zusammensetzung des Canarins durch die Formel  $C^6N^4O^2H^4S^5$  ausgedrückt, die der Salze durch die allgemeine Formel  $C^6N^4O^2M^2H^2S^5$ .

Die Alkalisalze des Canarins sind wasserlöslich; zum Färben dient die verdünnte Kaliumsälzlösung.

Ueber die Bereitung des Persulfocycans  $C^2H^2N^2S^3$  (Canarin) und über dessen Bildung und gleichzeitige Befestigung auf Pflanzen- und Tierfasern auf elektrolytischem Wege hat E. GOPPELSRÖDER Versuche angestellt. Beim Durchleiten des galvanischen Stromes durch eine heisse Lösung von Rhodankalium bildet sich auf der positiven Elektrode ein gelber, amorpher Niederschlag, der sich ganz wie Persulfocyan verhält, und durch Abfiltriren und Waschen mit Wasser rein erhalten wird. Der Körper ist unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig und löst sich nur wenig in kochendem Alkohol. Aetzkali löst ihn in der Wärme mit gelber Farbe. Concentrirte heisse Schwefelsäure nimmt ihn ebenfalls mit gelber Farbe auf, kochende Salpetersäure verändert ihn nicht. Dieser Farbstoff, der demnach mit Persulfocyan identisch zu sein scheint, lässt sich aber nicht nur aus Rhodankalium auf elektrolytischem Wege gewinnen, sondern kann auf diesem Wege auch auf der pflanzlichen und tierischen Faser erzeugt und befestigt werden. Zu diesem Zweck wird Baumwolle — Wolle — oder Seidenzeug mit einer wässerigen Lösung von Rhodankalium getränkt und mit einer 1—16fachen mit derselben Lösung getränkten Zeugunterlage auf die negative Elektrode

gebracht und dann mit der die positive Elektrode bildenden Platinplatte in Berührung gebracht. Das Zeug wird an den berührten Stellen sofort canariengelb bis dunkelorange. Verf. hält diese Bereitung und Fixirung des Farbstoffes für die einfachste und zweckentsprechendste und ist mit Versuchen zur weiteren Ausbildung dieser Methode beschäftigt. (Dingl. **254**, 83, Chem. Ind. 1884, 13.)

Auf der Londoner „International Inventions Exhibition“ 1885 hatte die BADISCHE ANILIN- UND SODA-FABRIK eine grosse Anzahl ihrer Erzeugnisse in einer Weise ausgestellt, welche nicht nur ein hohes technisches, sondern auch wissenschaftliches Interesse beanspruchte. Durch ausgesucht schöne Präparate war die Entwicklung der wichtigsten Teerfarbstoffe zur Anschauung gebracht unter Hinweis auf die Patent- und Zeitschriften-Litteratur. Die erste Gruppe enthält Triphenylmethanderivate, die zweite die mittelst Chlorkohlenoxyd synthetisch hergestellten Rosanilinkörper, die dritte Phthaleine, die vierte bezog sich auf das künstliche Alizarin, die fünfte auf Chinolin, die sechste auf künstlichen Indigz, die siebente auf Methylenblau, die achte betraf Azokörper, die neunte Naphtolderivate.

### Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt die

| Waarengattung.                                                                                           | Einfuhr                                           |                                               | Ausfuhr                                           |                                               |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
|                                                                                                          | vom<br>1. Januar<br>bis Ende<br>December<br>1884. | vom 1. Juli<br>1884<br>bis Ende<br>Juni 1885. | vom<br>1. Januar<br>bis Ende<br>December<br>1884. | vom 1. Juli<br>1884<br>bis Ende<br>Juni 1885. |
| an Teer aller Art . . . . .                                                                              | 344 682                                           | 347 091                                       | 166 058                                           | 172 893                                       |
| „ Pech . . . . .                                                                                         | 28 914                                            | fehlt 1885                                    | 111 994                                           | fehlt 1885                                    |
| „ Asphalt, Asphaltplatten,<br>Röhren aus Asphalt und<br>Kies . . . . .                                   | 214 816                                           | 171 333                                       | 113 826                                           | 122 934                                       |
| „ Anilin und andere Ueber-<br>gangsproducte zu den Teer-<br>farben, anderw. nicht ge-<br>nannt . . . . . | 1 539                                             | 3 239                                         | 6 560                                             | 11 363                                        |
| „ Anilinfarben und anderen<br>Teerfarbstoffen, anderw.<br>nicht genannt . . . . .                        | 4 801                                             | 4 846                                         | 48 222                                            | 45 846                                        |
| „ Bleiweiss (Zinkweiss) . . . .                                                                          | 29 858                                            | 29 970                                        | 171 529                                           | 167 790                                       |
| „ Cochenille . . . . .                                                                                   | 1 052                                             | fehlt 1885                                    | 316                                               | fehlt 1885                                    |
| „ Farbholz (Blauholz, Gelbholz,<br>Rothholz . . . . .                                                    | 544 578                                           | 576 588                                       | 106 125                                           | 101 375                                       |
| „ Indigo . . . . .                                                                                       | 19 336                                            | 18 844                                        | 6 173                                             | 6 157                                         |
| „ Krapp, auch gemahlenem . .                                                                             | 6 212                                             | fehlt 1885                                    | 2 768                                             | fehlt 1885                                    |
| „ Farbholzextracten . . . . .                                                                            | 49 407                                            | 48 743                                        | 9 167                                             | 10 103                                        |

Hier mögen noch einige auf Steinkohle, Braunkohle, Graphit und Asphalt bezügliche statistische Angaben Platz finden.

| Production an Steinkohlen im Deutschen Reich im Jahre | Menge in Tonnen zu 1000 kg | Wert in Mark |
|-------------------------------------------------------|----------------------------|--------------|
| I. Preussen.                                          |                            |              |
| Prov. Schlesien . . . . .                             | 14 863·8                   | 65 502       |
| „ Sachsen . . . . .                                   | 29·0                       | 258          |
| „ Hannover . . . . .                                  | 514·8                      | 3 382        |
| „ Westfalen und Hessen-Nassau*) . .                   | 18 897·1                   | 90 071       |
| „ Rheinland . . . . .                                 | 16 306·3                   | 96 110       |
| Zusammen Preussen . .                                 | 50 611·0                   | 255 323      |
| II. Bayern.                                           |                            |              |
| Reg.-Bez. Oberbayern . . . . .                        | 287·8                      | 2 594        |
| „ Pfalz . . . . .                                     | 183·8                      | 1 491        |
| „ Oberfranken . . . . .                               | 45·3                       | 391          |
| Zusammen Bayern . . .                                 | 516·9                      | 4 476        |
| III. Sachsen . . . . .                                | 4 088·7                    | 28 232       |
| IV. Elsass-Lothringen . . . . .                       | 606·6                      | 4 590        |
| V. Uebrige Deutsche Staaten*) . . . . .               | 119·8                      | 1 007        |
| Zusammen Deutsches Reich . .                          | 55 943·0                   | 293 628      |

| Production an Braunkohlen im Deutschen Reich im Jahre | Menge in Tonnen zu 1000 kg | Wert in Mark |
|-------------------------------------------------------|----------------------------|--------------|
| I. Preussen.                                          |                            |              |
| Prov. Brandenburg . . . . .                           | 1 985·3                    | 4 627        |
| „ Posen . . . . .                                     | 26·9                       | 92           |
| „ Schlesien . . . . .                                 | 410·3                      | 1 413        |
| „ Sachsen . . . . .                                   | 8 983·3                    | 24 396       |
| „ Hannover . . . . .                                  | 0·5                        | 2            |
| „ Hessen-Nassau . . . . .                             | 193·9                      | 879          |
| „ Rheinland . . . . .                                 | 226·4                      | 350          |
| Zusammen Preussen . .                                 | 11 826·6                   | 31 759       |
| II. Bayern . . . . .                                  | 18·0                       | 73           |
| III. Sachsen . . . . .                                | 648·0                      | 1 985        |
| IV. Hessen . . . . .                                  | 49·3                       | 288          |
| V. Braunschweig . . . . .                             | 336·4                      | 1 011        |
| VI. Sachsen-Altenburg . . . . .                       | 781·6                      | 1 336        |
| VII. Anhalt . . . . .                                 | 796·0                      | 2 401        |
| VIII. Uebrige deutsche Staaten . . . . .              | 43·7                       | 153          |
| Zusammen Deutsches Reich . .                          | 14 499·6                   | 39 006       |

\*) Die Production des schaumburgischen Steinkohlenwerks zu Obernkirchen, welches zur Hälfte dem Fürstlich schaumburg-lippischen Familienfideicommiss zur Hälfte Preussen gehört, ist zur einen Hälfte bei „I. Preussen, Westfalen und Hessen-Nassau“, zur andern aber unter „V. Uebrige deutsche Staaten“ enthalten.

| Production an Graphit im Deutschen Reich<br>im Jahre | Menge in<br>Tonnen zu<br>1000 kg | Wert in Mark |
|------------------------------------------------------|----------------------------------|--------------|
| Deutsches Reich . . . . .                            | 2 945                            | 196 770      |

| Production an Asphalt im Deutschen Reich<br>im Jahre | Menge in<br>Tonnen zu<br>1000 kg | Wert in Mark |
|------------------------------------------------------|----------------------------------|--------------|
| I. Preussen.<br>Prov. Hannover . . . . .             | 20 411                           | 134 419      |
| II. Uebrigendeutsche Staaten . . . . .               | 22 519                           | 126 320      |
| Zusammen Deutsches Reich . .                         | 42 930                           | 260 739      |

## XXXVII. Gespinnstfasern, Cellulose, Bleichen, Färben und Drucken.

Ueber die Veränderung der Baumwoll- und Leinenfaser durch elektrochemische Einwirkung, besonders die Bildung von Oxy- und Chloro-Cellulose auf elektrochemischem Wege hat FR. GOPPELSRÖDER Versuche mitgeteilt.

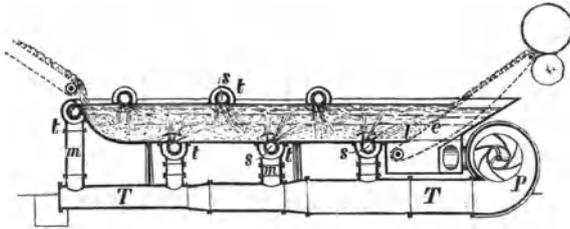
Wenn man ein Stück Baumwoll- oder Leinenzeug mit einer neutralen oder alkalisch gemachten Lösung von Salpeter oder Kochsalz oder chloresaurem Kalium tränkt, dann dasselbe auf eine 8—16 fache ebenfalls getränkte Zeuglage legt, welche ihrerseits auf einem als negative Electrode dienenden Platinbleche ruht, so wird, wenn das Zeug mit einem als positive Electrode dienenden Platinbleche berührt wird, die Pflanzenfaser dadurch je nach der Dauer der Einwirkung des Stroms mehr oder weniger in der Weise verändert, dass die berührten Stellen gewisse Farbstoffe begierig anziehen, wie wenn die Faser an den betreffenden Stellen einer Beize unterworfen worden wäre. So kann man in einem Bade von Methylenblau oder Anilingrün oder Fuchsin nach diesem Verfahren dunkelfarbige Muster auf hellerem Grunde erzeugen.

Auch beim Aetzen von Türkischrot und Indigblau auf elektrolytischem Wege ist die Cellulose an den geätzten Stellen so verändert, dass diese Stellen die Farbstoffe stärker anziehen, als das gewöhnliche weisse Zeug. Es können deshalb bei nachherigem Färben hellere Färbungen auf türkischrotem oder indigblauem Zeuge dargestellt werden, wenn dieselben vorher auf elektrolytischem Wege geätzt werden. (Dingl. **254**, 429; Chem. Ind. 1885, 14.)

R. BAUR empfiehlt die Salzsäure oder Chlor-Röste für pflanzliche Textilstoffe. Die Gespinnstfaserpflanzen werden zunächst mit klarem Wasser

und dann mit verdünnter Salzsäure ausgelaugt. Nach vollständigem Abtropfen werden dieselben mit calciumcarbonathaltigem Wasser ausgewaschen und sodann nötigenfalls noch mit einer Chlorkalk- oder einer ähnlichen Hypochloritlösung behandelt (D. P. 29646.)

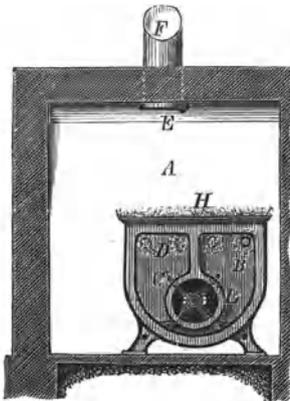
Die an **GOTTFR. MEYER** in Schaffhausen patentirte Wollwaschkufe mit Wasserspülung reinigt die Wolle durch eine Anzahl im Tröge verteilter Wasserstrahlen, bewegt sie vorwärts und legt sie mit Zuhilfenahme der Saugwirkung einer Pumpe *P* auf einen endlosen Tisch. Die Wasserentnahme erfolgt seitlich oder unterhalb der Kufe ihrer Länge nach durch eine Rotationspumpe *P*, welche das Wasser in die an der Kufe angebrachten Rohre



*T m t s* treibt. Die an verschiedenen Stellen über und unter der Waschlafte angeordneten Ausspritzöffnungen lassen teils senkrecht, teils schräg in der Bewegungsrichtung der Wolle Wasserstrahlen unter Ueberdruck austreten. Die Ausspritzrohre *s* sind in den sie umhüllenden Mantelrohren *t* drehbar gelagert und treten aus schlitzartigen, der Waschlafte zugewendeten Oeffnungen der Mantelrohre heraus. Die Anordnung des Zuführtisches *l* zur Waschpresse und eines zwischen Zuführtisch und Saugkammer geschobenen gelochten Bleches *e* ermöglicht die Mitbenutzung der Saugwirkung der Pumpe zur Auflegung der Wolle auf den Zuführtisch (D. P. 27290.)

**FR. W. SCHREITERER** in Reichenbach hat folgenden Trocken- und Carbonisationsofen für Wolle construiert.

Fig. 212.

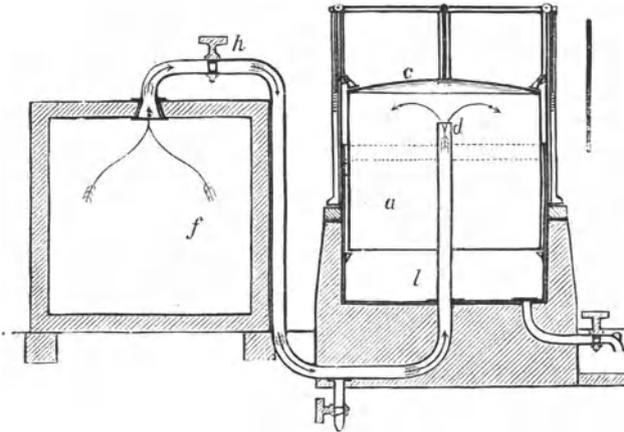


Auf das Drahtgeflecht *H*, welches die Decke des Gehäuses *B* bildet, wird die zu trocknende Wolle ausgebreitet, in die Heizrohre *D* wird Dampf eingelassen. Die Windflügel *C*, deren Welle aus dem geschlossenen Raum *A* herausreicht, werden in schnelle, rotirende Bewegung gesetzt. Hierdurch wird Luft bei den Oeffnungen *L L* eingesaugt, gegen die Ummantelung des Gehäuses *B* und zwischen die Heizrohre *D* getrieben, nimmt die von denselben ausströmende Wärme auf und gelangt so durch das Drahtgeflecht *H* in die darauf liegende Wolle. Die mit Wasser geschwängerte Luft wird bei *E* durch den Exhaustor *F* aus dem Raum *A*

ausgesaugt. Ist die Wolle auf diese Weise getrocknet, so wird zum weiteren Process des Carbonisirens die Oeffnung *E* geschlossen und der Exhaustor ausser Thätigkeit gesetzt, während die Windflügel *C* in Bewegung bleiben und das Einströmen des Dampfes in die Rohre *D* fortbesteht. Die warme Luft bleibt jetzt im Raum *A*, wird an den Oeffnungen *L L* wieder eingesaugt und fortgesetzt zwischen die Heizrohre durch die Wolle getrieben. (D. P. 30741.)

H. SCHIRP in Barmen-Ritterhausen. Condensator für Carbonisirräume. Die Glocke *a* ist in das mit Wasser gefüllte Bassin *l* hineingesetzt, so dass die Kuppel *c* fast auf der Mündung der Röhre *d* liegt. Wird die Glocke *c* gehoben, so entsteht in derselben ein luftverdünnter Raum. Oeffnet man gleichzeitig Hahn *h*, so werden die Säuredämpfe aus dem Carbonisirraum *f* in die Glocke gesaugt. Wird nun Hahn *h* geschlossen, so condensiren sich die Dämpfe bezw. Gase und vermischen sich mit dem im Bassin *l* befindlichen Wasser. (D. P. 31419.)

Fig. 213.

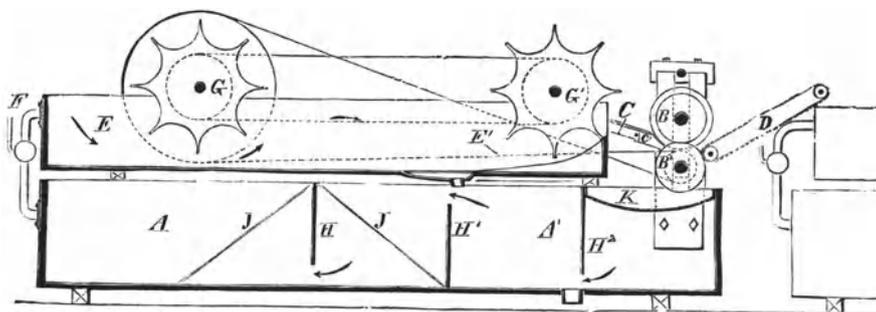


Ein von ED. PATRY in Genf angegebenes Entfettungs- und Reinigungsverfahren besteht darin, dass die Wolle in einem geschlossenen Cylinder mit dampfförmigem Toluol, welches von oben her eingeführt wird, entfettet wird. Das am untern Ende des Cylinders abfließende fetthaltige Toluol wird nach dem Verdampfungskessel geleitet, von welchem es wieder dampfförmig nach dem Entfettungscylinder strömt. Ist die Wolle genügend entfettet, so behandelt man dieselbe in gleicher Weise mit Wasserdampf. Das condensirte Wasser führt aus der Wolle die letzten Reste Lösungsmittel sowie die in Wasser löslichen Substanzen aus der Wolle ab.

E. TREMSAL in Loth, Belgien, entfettet Wolle folgendermaassen: Die Wolle wird mit dem Entfettungsbad durch eine Reihe von Behältern *E E*<sup>1</sup> geführt, zwischen welchen sich Unterstützungen *C C*<sup>1</sup> *D* und Presswalzen

$B B^1$  befinden. In den Behältern wird die Strömung des Bades dadurch hervorgerufen, dass dasselbe durch eine Hebevorrichtung  $F^1$  von einem tiefer stehenden Kasten  $A A^1$  gehoben wird, um in den letzteren am Ende  $E^1$  des Behälters  $E E^1$  durch  $C C^1$  und ein Sieb  $K$  zurückzulaufen, welches die vom Tuche oder den Presswalzen herunterfallende Wolle aufnehmen soll. Je zwei Räder  $G G^1$  mit Abteilungen sind in jedem der Behälter  $E E^1$  angeordnet. Die Räder  $G$  tauchen die Wolle in das Bad ein, und das Rad  $G^1$  nimmt dieselbe in seine Abteilungen auf, um sie auf  $C C^1$  zu bringen. In dem unteren Kasten des Entfettungsbades  $A A^1$  befinden sich Scheidewände  $H H^1 H^2$ , welche bestimmt sind, auf dem Boden des genannten Kastens die von der Wolle, entfernten Unreinigkeiten zurückzuhalten. Filter  $J J$  befördern die Klärung des Bades. (D. P. 25599.)

Fig. 214.



Nach dem Zus.-Pat. 31166 sind die Räder  $G G^1$  nicht mit Abteilungen und tiefen Riffelungen, sondern mit kleinen Schaufeln oder Zähnen versehen, und unter denselben ist eine wellenförmig gebogene perforirte Laufrinne angebracht.

G. FERNAU & Co. in Brügge verfahren zur Reinigung von Faserstoffen folgendermaassen. Die in Form von Bändern vorhandenen Faserstoffe werden zunächst zu einem Vliess von gleichmässiger Stärke vereinigt und zwischen Walzen durch ein Säurebad hindurchgeführt, dessen Säuregrad automatisch constant erhalten wird. Zwischen Presscylindern hindurch gelangt das Vliess von oben in einen Carbonisator, in welchem von unten her die abziehenden Rauchgase eines Coksofens einströmen. Ein Metalltuch ohne Ende trägt das Vliess im Zickzack-Wege durch den Carbonisator und weiter zwischen cannelirte Walzen, welche im Verein mit Reibern, Hecheln, Ausstäubern u. s. w. dasselbe von den verkohlten vegetabilischen Verunreinigungen befreien, worauf das Vliess auf eine Spule aufgewickelt wird. (D. P. 27794.)

DEPOUILLY in Paris und die SOCIÉTÉ C. GARNIER ET FRANCISQUE VOLAND in Lyon bringen Muster auf Geweben durch partielle Contraction ihrer Fäden mittelst chemischer Mittel hervor. Gewebe, welche aus vegetabilischen und animalischen Stoffen bestehen, werden mit alkalischen Lösun-

gen (Natronlauge u. s. w.), welche nur den vegetabilischen Stoff contrahiren, behandelt, während Gewebe, welche nur aus vegetabilischen Stoffen bestehen, entweder mit verdickter alkalischer Lösung bedruckt oder an bestimmten Stellen mit Schutzpappe bedeckt und dann der alkalischen Lösung ausgesetzt werden. (D. P. 30966.)

Edson in Adams, Mass., stellt künstliches Elfenbein aus Xylonit oder Verbindungen des Pyroxylin her. Man bringt dies in Form von Platten, presst eine Anzahl solcher Platten von verschiedener Färbung und Dichte zu einem Stücke zusammen und zerschneidet dieses in senkrechter Richtung zu den einzelnen Platten wieder in Scheiben. Diese Scheiben zeigen alsdann annähernd die Structur des natürlichen Elfenbeins. (D. P. 27918.)

Lockwood in Albany, New-York, imitirt dagegen Elfenbein aus Knochenmehl, das mit Ammoniumphosphat behandelt wird. Ein Zusatz von Zinkvitriol soll die Auflösung des in dem Knochenmehle enthaltenen Leimes verhüten. (D. P. 27659.)

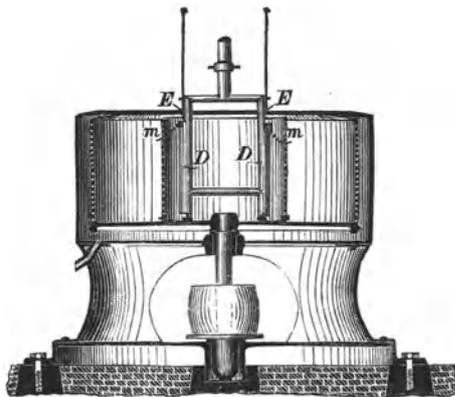
Baron in Rixdorf bei Berlin stellt Korkteppiche (Linoleum) her, indem die kleinen Stückchen aus Korkmehl und oxydirtem Leinöl, ehe man sie auf das Gewebe bringt und mit letzterem vereinigt, zwischen zwei horizontal angeordneten, fast dicht an einander liegenden Walzen hindurchgeführt und dadurch in schmale, dünne Streifen ausgewalzt werden. Diese werden dann auf das Gewebe gebracht und mit letzterem vereinigt. (D. P. 30776.)

**Bleichen.** Fischer in Göppersdorf hat eine Schleudermaschine zum Bleichen und Färben angegeben (D. P. 29702). Die Flüssigkeit wird mittelst der Zuleitungs-

rohre *D* in den inneren Mantel des Schleudermaschinenkessels eingeführt. Diese Rohre sind an ihrem unteren, nach aussen gerichteten Teil mit einem Ausströmschlitz versehen, in welchem behufs Reinigung je ein mit Ansatz *m* versehener Schieber *E* auf- und abschiebbar angebracht ist.

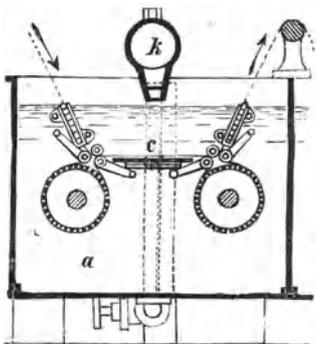
Nach dem D. P. 31755 stellt Fischer in Göppersdorf die innere Wandung des Schleudermaschinenkessels aus einem gazeförmigen Sieb her, welches durch verticale oder schräge Stützen festgehalten wird.

Nach dem D. P. 28050 von J. Farmer in Salford und Aug. Lalancé in Mülhausen wird das zu behandelnde Zeug über perforirte, durchlässige Cylinder oder perforirte, durchlässige Platten geführt, welche in einem mit der Bleichflüssigkeit gefüllten Behälter angeordnet sind. Die Flüssigkeit



wird durch Saug- oder Druckpumpen, Schraubenflügel oder andere derartige Hilfsmittel in continuirliche Circulation versetzt und durch die Zwischenräume des passirenden Zeuges hindurch gesaugt oder gedrückt.

Fig. 216.



Das Zusatzpatent 31352 beschreibt die Anordnung eines Rohres *k*, dessen Ausflussmündung sich vertical über dem Reservoir *a* befindet und so angebracht ist, dass die Flüssigkeit in Stralen sich auf das über eine perforirte Platte *c* geführte Gewebe ergießt, sowie die Ausführung der perforirten Cylinder, bei welchen jedes Loch mit einer in der Cylinderoberfläche angebrachten Versenkung versehen ist.

Der Apparat soll nicht nur zum Bleichen, sondern auch zum Waschen, Färben und Appretiren benutzt werden.

C. A. MARTIN in Wildenfels kocht zum Bleichen von Leinen und Jutefaser diese Stoffe zunächst in einer aus Soda und Terpentinöl bestehenden Lauge aus und unterwirft sie dann einer zwei- oder mehrmaligen Kochung in einer aus Soda und Benzin bestehenden Lauge. Nach jeder Kochung werden die Stoffe mit einem mit schwefelsaurer Thonerde versetzten Chlorbade und einem schwach sauren Wasserbade behandelt. (D. P. 31413.)

J. BAYNES THOMPSON und J. PELLATT RICKMAN in London kochen die zu bleichenden Gewebe aus Pflanzenfasern zunächst zum Zwecke der Verseifung und Entfernung der auf den Fasern befindlichen Fett- und Harzstoffe wiederholt 3 Stunden lang in einem Cyankalium- oder Cyannatriumbade aus. Die ausgewaschenen Gewebe gelangen dann kurze Zeit in ein luftdicht verschliessbares Gefäß, in ein Chlorkalkbad, worauf das letztere durch eine Kohlensäure-Atmosphäre ersetzt wird. Um ein vollendetes Weiss zu erzeugen, werden die nunmehr ausgewaschenen Gewebe zunächst in ein Bad von Anilinviolet mit Oxalsäure und schliesslich in ein solches von Oxalsäurelösung allein gebracht. (D. P. 26839.)

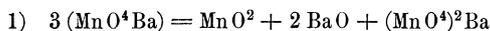
Anstatt das mit Bleichkalklösung befeuchtete Gut lediglich mit reiner Kohlensäure in einem geschlossenen Gefässe zu behandeln, kann man nach dem Zus.-Pat. 30830 dasselbe nach Belieben auch mit atmosphärischer Luft von gewöhnlichem oder höherem Kohlensäuregehalt in einem geschlossenen oder in einem offenen Gefässe oder mit reiner Kohlensäure in einem offenen Gefässe behandeln.

Nach G. LUNGE in Zürich soll beim Bleichen vegetabilischer Stoffe mit Chlorkalk zur Verstärkung der Wirksamkeit den Chlorkalklösungen Essigsäure oder Ameisensäure oder eine ähnliche schwache Säure zugesetzt werden. Man gebraucht nur wenig davon, weil die Säure immer wieder regenerirt wird. Zunächst entsteht aus Essigsäure und Chlorkalk freie unterchlorige Säure und essigsaures Calcium. Jene giebt ihren Sauer-

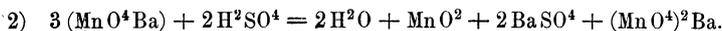
stoff ab und wird zu Salzsäure, welche mit dem essigsaurem Kalk sofort Chlorcalcium und freie Essigsäure bildet. Dies ist wichtig, da Essigsäure nicht wie Salzsäure die Faser bei längerer Berührung angreift. Da keine unlöslichen Kalksalze zugegen sind, so brauchen die Stoffe nach dem Bleichen nicht mit Säuren behandelt und nochmals ausgewaschen zu werden. Die bisher angewendeten Activierungsmittel, Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure scheiden aus dem Chlorkalk auch freies Chlor ab, welches die Fasern zu heftig angreift und dem Arbeiter und der Maschinerie schädlich ist. Kohlensäure setzt zwar auch nur unterchlorige Säure in Freiheit, allein die Gasform erschwert ihre Anwendung. (D. P. 31741.)

Ein Patent von G. KASSNER in Breslau (D. P. 31666) bezieht sich auf die Anwendung des pulverisirten mangansauren Baryts  $\text{BaMnO}^4$  als Bleich- bzw. Oxydationsmittel für Flüssigkeiten von neutraler, alkalischer oder saurer Reaction; ferner auf die Regeneration des mangansauren Baryts durch Glühen bei Luftzutritt aus der Verbindung von Mangansuperoxyd mit Baryt  $\text{MnO}^2\text{BaO}$ .

Der mangansaure Baryt wird durch einen Ueberschuss von Wasser in Manganoxyd (bezw. Hyperoxyd) und in löslichen, roten, übermangansauren Baryt zerlegt. Leichter geht diese Zerlegung mit Hilfe von Kohlensäure oder einer Mineralsäure vor sich. Z. B.:



oder:



Der übermangansaure Baryt geht aber selbst wieder durch Reduction in  $\text{MnO}^2$  und in  $\text{BaO}$  über. Versetzt man die reine Lösung des übermangansauren Baryts mit der äquivalenten Menge freier Schwefelsäure, so bildet sich freie Uebermangansäure, welche ihrerseits ebenso leicht in  $\text{MnO}^2$  und freien Sauerstoff zerfällt. Dieser aus der Uebermangansäure, sei sie in Form ihres Salzes oder in freiem Zustande vorhanden, ausgetriebene Sauerstoff ist es, welcher besonders kräftige oxydirende und bleichende Eigenschaften besitzt und sich in Gestalt des mangansauren Baryts technisch verwerten lässt.

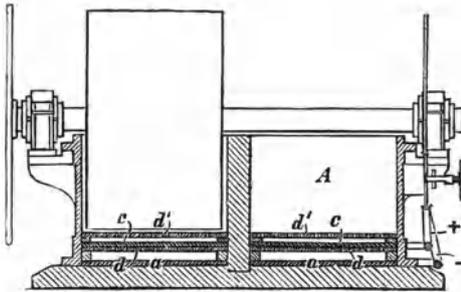
HORACE KOEHLIN in Lörrach setzt bei seinem Verfahren zum Bleichen und Entfetten von vegetabilischen Textilstoffen (mittelst Alkalien unter Anwendung von Dampf oder heisser Luft\*) um die Oxydation der Baumwolle durch die dem Dampfe beigemischte Luft zu verhindern, dem kaustischen Alkali Natriumsulfit oder -bisulfit zu. (D. P. 27745.)

EUGÈNE HERMITE in Rouen benutzt beim Bleichen von Textilstoffen, besonders von Papierzeug, die Elektrizität. Ein elektrischer Strom wird durch zwei als positive und negative Elektrode dienende, in einer mit Kochsalzlösung gefüllten Kufe aufgestellte Bleicylinder geleitet, welche durch eine poröse, ebenfalls mit Kochsalzlösung gefüllte Zelle getrennt sind. Es resultirt Natronlauge, welche zum Vorbleichen des Bleichgutes (Papierzeug) und

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 427.

Chlorbleilösung, welche zum Bleichen selbst dient. Man bringt die Natronlauge in einen Holländer, mit einer Bodenplatte *a* aus Blei, welche mit dem

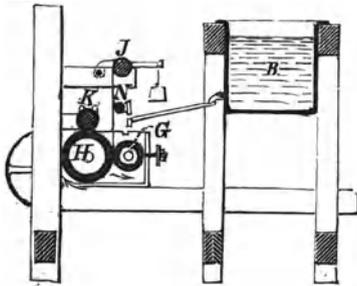
Fig. 217.



negativen Pole eines Stromerzeugers verbunden ist, während der positive Pol mit der aus Kohle oder Platin bestehenden Platte *e* in leitender Verbindung steht. Zwischen Blei- und Kohle-, bzw. Platinplatte ist die durchlochte Thonplatte *d*, über der Kohleplatte eine ebensolche *d'* angebracht. Das zu bleichende Papierzeug befindet sich über der letzteren und wird durch das freiwerdende Chlor gebleicht, während Blei an der Bleiplatte *a* niedergeschlagen wird und wieder zur Gewinnung neuer Mengen Chlorbleilösung dient. (D. P. 30790.)

**Färben, Beizen und Appretur.** Die SOCIÉTÉ ANONYME DES TEINTURES ET APPRÊTS DE TARARE in Tarare, Rhone, lässt zum Färben der Gewebe

Fig. 218.



in Stücken dieselben durch ein Bad gehen, welches zwischen den Mantelflächen zweier rotirender Cylinder *G* und *H* gebildet wird. Die Maschine zum Färben der Gewebe besteht aus den heizbaren gegen einander gepressten Cylindern *G* und *H*, Zuführungswalze *J*, Breithalter *N*, Aufwickelwalze *K*, Farbreservoir *B* und einer Farbverteilungsvorrichtung, welche die Farbflüssigkeit dem Cylinder *G* gleichmässig über die ganze Länge

desselben verteilt zuführt. (D. P. 30160.)

Ueber ein neues Verfahren der Chromoxydbeizung macht H. KÖCHLIN Mitteilungen. Das Verfahren beruht darauf, dass mit Alkali übersättigte Chromoxydsalzlösungen durch bloße Berührung mit der Faser ihr Chromoxyd an diese abgeben, ohne dass Trocknung nötig ist. Der Stoff wird in einem Bade von 2 Raumteilen Chromacetat von 16°, 2 Natronlauge von 36° und Wasser geklotzt, 12 Stunden ruhig sich selber überlassen und schliesslich gründlich gewaschen. Fast alles Chromoxyd bleibt in einer sehr wirksamen, Farbstoffe kräftig anziehenden Form unlöslich zurück. Je alkalischer das Mordant ist, desto beständiger sind die Lösungen und desto besser beizen dieselben. Ein Zusatz von noch 5 Teilen Natronlauge würde ein noch ausgiebigeres Mordant geben, aber die Gefahr der Zu-

sammenziehung des Gewebes unter der kaustischen Einwirkung würde vermehrt. Werden anstatt 2 nur 1·5 Teile Natriumhydrat genommen, so trübt sich das Bad bald und gelatinisirt nach kurzer Zeit. Auch Eisenoxyd lässt sich in ähnlicher Weise auf der Pflanzenfaser befestigen, wenn man sich einer Mischung von 2 Ferrinitrat von 40°, 2 Natronlauge von 36°, Glycerin von 28° bedient. (Dingl. 254, 133; Chem. Ind. 8, 14).

ED. CREBASSA und BARON P. CALNET ROGNAT in Paris wollen beim Färben von Pflanzen- und Tierstoffen nach dem Engl. P. 5670 vom 7. December 1883 die Anwendung von Wärme bei den Färbeoperationen (Dämpfen) vermeiden und glauben dies durch eine besondere Beize zu erreichen. Dieselbe besteht aus 100 Tln. Wasser, 5 Tln. Soda, 1·5 Tln Calciumhypochlorit und 0·1 Tl. Bariumsuperoxyd. Nach dem Aufkochen lässt man absetzen, decantirt die Flüssigkeit und versetzt dieselbe mit  $\frac{1}{10}$  Liter Glycerin. Diese Beize soll noch verschiedene ausserordentliche Vorzüge besitzen.

Abbé FRANÇOIS CHEVALIER in Paris. Beize für Faserstoffe (D. P. 27486). Das Verfahren zum Waschen und Reinigen von Wolle, Seide, Flachs, Ramie und anderen Gespinnststoffen, sowie zum Entschälen der Seide und Abhaspeln der Cocons ist wesentlich gekennzeichnet durch die Anwendung von Bädern von gewöhnlicher Temperatur unter Zuhilfenahme einer Beize, welche folgendermaassen zusammengesetzt ist: Auf 20 hl Wasser 70 kg Salzsäure; zu dieser Mischung kommen 3 kg eines Jurakalksteines, welcher reich an Kohlenwasserstoffen ist und ausser dem kohlen-sauren Kalk auch kohlen-saure Magnesia etc. enthält; 5 kg thon- oder kalkhaltige Erde, 3 kg reiner kohlen-saurer Kalk und 3 kg Phosphat, auch wird Knochen-erde zugesetzt. Auf 20 hl Flüssigkeit nimmt man 200 kg Wolle, welche bereits vorher durch ein Wasserbad von den alkalihaltigen Substanzen gereinigt war, nach  $\frac{1}{2}$  Stunde nimmt man die Wolle aus dem Bade und setzt das Waschen in den gewöhnlichen Seifen- und Sodabädern fort. Hierdurch werden alle der Wolle schädlichen Substanzen angegriffen, während die nützlichen, wie z. B. namentlich die öligen Substanzen, unangegriffen bleiben. Diese Bäder können unbegrenzt oft benutzt werden und ist nur die Menge zu ersetzen, um die das Bad durch den Absatz der unreinen Stoffe, die entfernt werden müssen, kleiner wird.

Der Ersatz des Brechweinsteins durch andere antimonhaltige Substanzen wird vielfach versucht. Auch einige darauf sich beziehende Patente sind veröffentlicht worden.

M. B. VOGEL in Lindenau bei Leipzig versetzt nach dem D. P. 30194 eine wässrige Traubenzuckerlösung mit 20 Proc. Kalk enthaltender Kalkmilch und überlässt die Masse vier Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst. Dann wird der überflüssige Kalk ausgefällt und abfiltrirt und die mit Salzsäure sauer gemachte Lösung bei 40° mit Antimon digerirt. Anstatt die Zuckerlösung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst zu überlassen, wird vorteilhaft eine grössere Menge Kupfervitriol hinzugefügt und

anfänglich bei 25°, zuletzt, allmählig steigend, bei 40° C. Luft hindurch geblasen. Das Kupferoxyd soll die Gelbfärbung der Masse verhindern.

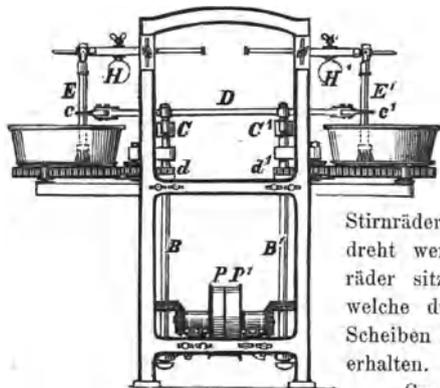
**DITTLER** in Höchst löst Antimonoxyd oder die Salze desselben in einer Lösung der Alkalien, alkalischer Erden oder der Carbonate der ersteren in Glycerin. Die Lösung wird mit Wasser nach Belieben verdünnt und filtrirt und das überschüssige Alkali durch Zusatz einer Säure neutralisirt. (D. P. 31688.)

**E. JACQUET** empfiehlt eine Mischung von basischem Antimonoxalat und Ammoniumoxalat als einen Ersatz für Brechweinstein bei der Fixirung von Gerbsäure und derjenigen Farben, welche die Gerbsäure-Beize erfordern, z. B. Methylenblau. Das basische Salz wird aus Antimonkaliumoxalat durch Fällen mit Ammoniak bereitet und wird in der Form eines Teiges zusammen mit dem doppelten Gewicht oxalsäurem Ammonium der Mischung von Farbstoff, Gerbsäure u. s. w. in gebräuchlichem Verhältnis zugesetzt. Nach dem Dämpfen wird das Zeug in einem kalkhaltigen Bade gewaschen, so dass die Oxalsäure neutralisirt wird. (Bull. soc. Mulh. 1885, 318.)

**WENDEL ZWICK** in Neumühle-Albersweiler, Rheinpfalz. Verfahren zur Herstellung von Glanzstärke. 1 kg Wachs und 1 kg Stearin, auch einige Tropfen eines ätherischen, wohlriechenden Oeles werden in einem Topf bis zum Schmelzen erhitzt. Der heissen Flüssigkeit werden unter sorgfältigem Umrühren 250 g 10gradige Aetznatronlauge zugesetzt, wodurch sofort eine dicke, weiche Masse entsteht. Bei weiterem Erhitzen wird dieselbe wieder dünnflüssig, worauf sie mit ca. 20 l siedendem Wasser verdünnt, mit ca. 100 kg Stärke vermischt und in Formen gegossen wird. (D. P. 29975.)

**CHARLES MATTER** in Mülhausen i. E. hat eine Farbesiebmaschine construiert. (D. P. 29855.) Die durch die Schiebengewichte  $HH^1$  nach Be-

Fig. 219.



lieben gegen ihre Siebe ausrückbaren Pinsel  $EE^1$ , werden durch die mit den Oesen  $e$  und  $e^1$  versehene Führungsstange  $D$  mittelst der Parallelkurbeln  $CC^1$  in eine kreisende Bewegung versetzt, während gleichzeitig die Siebe durch Stirnräder  $d$  und  $d^1$  entgegengesetzt gedreht werden. Die Kurbeln und Stirnräder sitzen auf den Achsen  $B$  und  $B^1$ , welche durch Kugeldertriebe von den Scheiben  $P$  und  $P^1$  aus ihre Bewegung erhalten.

**CHARLES COLLIN** und **LUCIEN BENOIST**

in Paris benutzen als Reductionsküpe für Indigo und Blauschwarz eine Gärungsküpe. Um für das Gärungsferment möglichst günstige Wachstumbedingungen zu erzeugen, werden der Küpe gekochtes Stärkemehl,

Glucose und Ammoniaksalze zugefügt. Die bei der Gärung entstehenden Säuren werden ausser durch Natronlauge noch durch in der Küpe suspendirte, gebrannte Magnesia neutralisirt. (D. P. 30449.)

Bekanntlich kommen gegenwärtig das Alizarin und ähnliche Farbstoffe in Wasser suspendirt im Handel vor; dieselben werden für Druckfarben mit Stärkeverdickung (mit oder ohne Oel), Thonerde-, Eisen-, Chrom- und Kalksalzen gemischt und, um feurige und echte Farben zu erzielen, auf mit Oel-emulsion imprägnirten Stoff aufgedruckt.

Eine Erfindung von GUSTAV JAGENBURG in Rydboholm, Schweden und Dr. C. LEVERKUS & SÖHNE in Leverkusen bei Köln (D. P. 29958) hat den Zweck die kostspielige und umständliche Oelimpregnirung der Waare zu umgehen. Die betreffenden Farbstoffe werden vor ihrer Verwendung als Druckfarbe in trockenem Zustande mit Oel, Fett oder Fettbestandteilen verrieben und dann erst in üblicher Art zur Anwendung gebracht.

Der ausgepresste und getrocknete Farbstoff wird auf einer Farbmühle zwischen Mühlsteinen mit etwa 4 Thn. seines Gewichtes Oel- oder Fettbestandteilen angerieben, wodurch das Alizarin wieder in eine voluminöse 20 proc. Paste verwandelt wird. Um noch vorhandene, nicht aufs feinste gemahlene Farbstoffpartikel zu entfernen, wird der präparirte Farbstoff auf einer MATTER'schen Siebmaschine gesiebt (s. oben) und ist nun zur Anwendung von Druckproben fertig.

Man nimmt z. B. für Rot:

|                                      |                                   |
|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 2750 g Verdickung,                   | 548 g essigsäure Thonerde 10° B., |
| 470 g präparirtes Alizarin 20 Proc., | 280 g essigsäuren Kalk 17° B.     |
| 30 g Zinnchlorid 24° B.,             |                                   |

Die Verdickung besteht aus:

|                      |                       |
|----------------------|-----------------------|
| 6000 g Weizenstärke, | 60 l Wasser,          |
| 6000 g Weizenmehl,   | 10 l Essigsäure 8° B. |

An Stelle der essigsäuren Thonerde kann Rhodanaluminium oder je nach der erforderlichen Nüance jedes andere Mordant genommen werden.

Für Nitroalizarin, Alizarinblau sind die bekannten Farbenmischungen zu nehmen.

G. H. UNDERWOOD in Manchester hat Neuerungen im Indigo-Zeugdruck angegeben. (Engl. P. 421 v. 2. Jan. 1884.) Der zu bedruckende Stoff wird gebeizt mit Schwefelarsen, entweder verdickt mit Stärke oder gelöst in Alkali oder Alkalicarbonat. Das so gebeizte Zeug wird mit folgendem Präparat bedruckt. Von dem Indigo wird nun nicht eine Küpe hergestellt, sondern derselbe wird mit Wasser oder Alkalilösung zu einem Brei vermahlen. Dieser wird mit Stärke oder einem andern Verdickungsmittel versetzt. Darauf wird noch starke Natronlauge zugemischt, und die Masse ist fertig zum Drucken. Durch die Operation des Dämpfens wird der Indigo zu Indigweiss reducirt. Bei den folgenden Processen, Verweilen der Zeuge in den Oxydirräumen, Waschen u. s. w. wird durch Sauerstoffaufnahme das

Indigoblau zurückgebildet. (Die Erzeugung des Indigblaus auf der Faser wird schon lange ausgeübt.)

La Société P. BONNET & Co. in St. Jons, Rhône, erzeugt braune Farben auf Webstoffen in folgender Weise. (Engl. P. 5730 v. 13. Dez. 1883.) Das Gewebe wird zuerst in eine warme wässrige Lösung eines Paradiaminsalzes (vorzugsweise Paraphenylendiamin) getaucht, und dann dem Oxydationsproceſse mittelst der „Anilinschwarz-Mischung“, d. h. Kaliumchlorat und ein Vanadinsalz oder Bichromat, unterworfen.

E. B. YOUNG und Jos. RUDOLF in Chemnitz haben einen Apparat zur Messung des Indigotingehaltes von Indigo und Indigolösungen construiert. Derselbe besteht aus einem oberen cylindrischen



Glasgefäß *a*, dessen oberer Teil mit Metallschraubchen und darüber eingeschliffenem Hut geschlossen und dessen unterer Teil mit einem Hahn *d* versehen ist. Der untere Teil besteht aus einer langen Glasröhre *f*, von einem durchbrochenen Metallrohr geschützt, genau calibriert, das sich an ein cylindrisches Gefäß *g* anschliesst, welches wieder mit einem Rohr mit Hahn *h* versehen und mit einem offenen Gefäß *i* verbunden ist.

Ein gewisses Quantum fein geriebenen aufgelösten und reducirten Indigos wird in das obere Gefäß *a* schnell hineingeschüttet, worauf dasselbe sofort gut verschlossen und eine Zeit lang gut geschüttelt wird, damit der Indigo von der im Gefäß vorhandenen Luft oxydirt wird. Nach einer gewissen Zeit schraubt man die Röhre *f* an, öffnet den oberen Hahn *d*, während der untere Hahn *h* geschlossen bleibt. Die Lösung tröpfelt ganz langsam durch das ganze Rohr *f* in das untere Gefäß *g* und wird auf diesem langen Wege so innig mit der Luft in Berührung gebracht, dass der Indigo ganz oxydirt ist. Wenn die Flüssigkeit völlig im unteren Gefäß ist, öffnet man den unteren Hahn *h*, nachdem das kleine Gefäß *i* mit Wasser gefüllt ist. Da durch die Oxydation der Luft Sauerstoff entnommen ist, ist ein Vacuum im Apparat entstanden und die Flüssigkeit wird in dem engen Rohr von dem atmosphärischen Luftdruck hinaufgetrieben.

Das Rohr ist entsprechend graduirt, damit

bei einer gewissen Menge Indigolösung der Indigotingehalt des Indigos in Procenten sofort genau abgelesen werden kann. (D. P. 30485.)

Der auf S. 437 erwähnte Azofarbstoff aus Tetrazodiphenyl und  $\beta$ -Naphthylaminsulfosäure wird von der ACTIENGESSELLSCHAFT FÜR ANILINFABRIKATION dargestellt und als „Kongo“ in den Handel gebracht. Derselbe zeichnet sich dadurch aus, dass er von der Pflanzenfaser direct ohne Anwendung

von Beize aufgenommen wird und der Faser eine lebhaft rote dem Türkischrot sehr ähnliche Farbe erteilt. Lose Baumwolle färbt man, wie C. A. MARRIUS mitteilt (Verh. des Ver. f. Gew.-Fleiss 1885, 56) in kochendem Wasser mit 2 Proc. Farbstoff ohne jede Beize, lässt zwei Stunden stehen und trocknet. Nach dem Trocknen wird die Baumwolle im Seifenbade (4 bis 5 Proc. Schmierseife) behandelt und so lange geseift, bis die Farbe klar geworden ist und den Ton eines gelblichen Türkischrot angenommen hat. Garne und Stückwaren trocknet man nicht vor dem Seifen, sondern bringt sie direct in das Seifenbad. Bisweilen empfiehlt sich die Anwendung von etwas Beize; man setzt dann dem Färbebade eine Lösung von 1 Proc. Kalialaun und 4 Proc. Borax zu. Ferner wird folgender Weg empfohlen. Auf 50 kg lose Baumwolle löst man im Färbekessel 1½ kg zinnsaures Natrium, setzt 2 kg Kaliseife zu, dann kocht man auf, schäumt abgeschiedene Unreinigkeiten ab, setzt dann 1 kg Farbstoff zu, bringt nach dessen Lösung die Baumwolle ein, kocht 2 Stunden lang, lässt längere Zeit stehen und schleudert die Baumwolle in der Centrifuge ab. Wichtig ist es, mit dem Kongo bei Siedehitze zu färben.

Eine interessante Schilderung der neuesten chemischen Fortschritte in der Kattundruckerei gab O. WIRTZ im Verein für Gewerbeleiß in Berlin (Verh. des Ver. f. Gewerbefl. 1885, 63). Es sei einiges daraus hervorgehoben.

In Bezug auf das Dämpfen der Gewebe empfiehlt W. als Ersatz des bekannten Continudämpfers den sog. Schnelldämpfer von MATTER und PLATT in Manchester. Dieser Apparat arbeitet mit gespanntem Dampf und bewirkt so eine vorläufige Fixirung der meisten Farben, welche erst später in den grossen Dämpfapparaten zu Ende geführt wird. Der Augenblicksdämpfer dient zur Entwickelung von Anilinschwarz, zum Verjagen überflüssiger Essigsäure, deren Dämpfe in den gewöhnlichen geschlossenen Dampfkästen nicht entweichen könnten und daher die richtige Entwickelung der Farben stören würden; er dient auch zur Befestigung vieler Beizen, wie z. B. der alkalischen Chrombeize; kurz er ist ein wesentliches Hilfsmittel der Druckerei geworden und hat die Verbindung von Farben ermöglicht, die früher ganz unverträglich waren.

Wichtig ist die von WIRTZ in Rouen zuerst erwähnte Umwandlung der Cellulose in Oxycellulose für die Aufnahme von Farbstoffen.

Durch den Einfluss oxydirender Agentien, besonders der Oxyde des Chlors wird Cellulose in eine neue Substanz, über deren chemische Natur die Ansichten noch sehr geteilt sind, übergeführt, die von WIRTZ Oxycellulose, von CROSS, der sich um das Studium dieser Substanzen ebenfalls sehr verdient gemacht hat, Hydrocellulose genannt wird, und welche im Gegensatz zur Cellulose grosse Affinität zu Farbstoffen besitzt.

Gespinnstfasern, welche oberflächlich in Oxycellulose verwandelt sind, färben sich in Lösungen von Anilinfarbstoffen direct an, während reine Cellulose dies nicht thut. Dies ist der Grund, weshalb Papier, welches stets

mit Chlorkalk behandelt ist, Farbstoffe aus ihren Lösungen anzieht, und zwar um so mehr, je stärker es gebleicht ist.

Interessant ist ferner die neuerdings beobachtete Thatsache, dass die vegetabilische Faser gewisse alkalische Metallsalze zu zersetzen und sich den einen ihrer Componenten anzueignen vermag.

Legt man Baumwolle in eine wässrige Lösung von Chromoxydnatron, so wird dieselbe zersetzt; Natronlauge wird regenerirt und Chromoxyd schlägt sich in der Faser nieder. Eine so vorbereitete Faser ist für sehr viele Farbstoffe empfänglich und färbt sich in den Auflösungen derselben waschrecht an. Dieses Beizverfahren ist einer sehr ausgedehnten Anwendung fähig; in der Praxis gestaltet sich das Verfahren so, dass man den Stoff mit einer glycerinhaltigen Lösung von Chromoxydnatron tränkt, dann eine Minute lang dämpft, wäscht und färbt (vgl. oben S. 468).

Schon RUNCÉ hat auf das Chromoxyd als Beize hingewiesen, aber erst in allerjüngster Zeit hat man den ganzen Wert dieser Beize erkannt. Viele der wertvollsten Farbstoffe, wie Coerulein, Alizarinblau, Gallein, Gallocyanin lassen sich nur mit Hilfe des Chroms fixiren; das neu entdeckte Victoria-blau (vermuthlich ein  $\alpha$ -Naphthyltetramethylrosanilin) wird so am echtsten und schönsten befestigt; so fixirtes Victoriablau lässt sich seifen, ohne von der Faser abzufallen, und man hat daher weiter Methoden aufgesucht, um das Chromoxyd auf der Faser zu fixiren. Eine der elegantesten besteht im Aufdruck einer Mischung von doppelchromsaurem Kalium und unterschwefligsaurem Natrium mit essigsaurer Magnesia auf das Gewebe. Diese Salze wirken bei mässiger Wärme und möglichstem Ausschluss von Licht nicht auf einander ein. Dämpft man aber den so bedruckten Stoff, so findet Reduction des Chromates und, unter Einfluss des Magnesiumsalzes, Abscheidung von Chromoxyd in der Faser statt.

Ueber die Türkischrotölbeize aus Ricinusöl sagt WIRT, dass der wirksame Bestandteil derselben nicht Ricinusölschwefelsäure sei. Die Beize lässt sich ebenso gut mit Salzsäure oder Natronlauge aus Ricinusöl bereiten, und das Wirksame an derselben ist nur die Ricinusölsäure selbst. Fast alle Gewebe werden jetzt vor dem Druck in der Weise vorbereitet, dass man sie mit einer ammoniakalischen Auflösung von Ricinusölsäure imprägnirt, dann trocknet. Die auf solchem Gewebe gedruckten Farben besitzen einen Glanz und eine Widerstandsfähigkeit, welche den auf nicht präparirtem Gewebe gedruckten Farben mangeln.

Viele fertige Farben können als Beize für andere Farben dienen. So wirkt z. B. das MILLER'sche Canarin (vgl. S. 457) als Beize für fast alle Anilinfarbstoffe. Ein Gleiches thun alle Alizarinfarben. Man kann dieses Verhalten benutzen, indem man z. B. Alizarinrot durch nachträgliches Anfarben mit Safranin, Alizarinviolet mit Methylviolet verschönert.

WIRT bespricht dann die hauptsächlichsten Farben. Während die Verwendung des künstlichen Indigo's aus Orthonitrophenylpropionsäure eine

sehr beschränkte ist, hat ein anderes Verfahren zur Bildung des Indigo auf dem Gewebe Anspruch auf höchste Beachtung.

Es ist dies eine rationelle Methode der örtlichen Küpenbildung, deren Auffindung SCHLIEFER und BAUM in Elberfeld gelungen ist; das Verfahren besteht ungefähr in folgendem: man imprägnirt das Gewebe vor dem Druck mit Traubenzucker, Glycose, einer Substanz, welche in Berührung mit Alkalien heftig reducirend wirkt. Dann trocknet man scharf, bedruckt die Gewebe mit einer Farbe, die aus fein gemahlenem Indigo, Natronlauge und Verdickungsmitteln besteht, und so dick ist, dass sie auf dem Gewebe haftet, nicht aber in dasselbe eindringt; das Gewebe wird nun alsbald getrocknet und gedämpft. Bei dieser letzteren Operation verflüssigt sich die Farbe, dringt in das zuckerhaltige Gewebe ein und nun beginnt die Reaction. Der Indigo wird zu Indigoweiss reducirt, welches sich mit dem Gewebe fest verbindet. Nach dem Dämpfen sehen die gedruckten Stellen graugrün aus, es ist dann kein Indigo mehr vorhanden. Im Contact mit der Luft aber entsteht derselbe, beim Waschen fallen die löslichen Nebenproducte der Reaction ab, während der Indigo, mit der Faser fest verbunden, zurückbleibt. Der grosse Vorteil dieser Methode besteht darin, dass man Indigo nur einseitig auf die Faser aufbringt, während die Färberei unter allen Umständen beide Seiten des Gewebes mit Farbstoff bedeckt; man braucht daher, um „uni“ blaue Gewebe zu erzielen, nur halb so viel Indigo als man bei Anwendung der Küpe brauchen würde; ein anderer Vorteil ist der, dass man so befestigten Indigo auch ätzen kann, gerade wie das Küpenblau.

Besonders wichtig ist das von PРUDНОММЕ entdeckte, von BRUNCK zuerst technisch verwertete Alizarinblau. So lange dasselbe als solches in den Handel gebracht und nur durch essigsäures Chrom befestigt wurde, war seine Anwendung eine beschränkte, und erstreckte sich nur auf jene Fälle, in denen ein absolut seifenechtes Blau verlangt wurde.

Man erkannte bald, dass ein Zusatz von Natriumbisulfit die Farbe wesentlich verbesserte. Wirklich bedeutsam wurde ihre Verwendung erst, als es BRUNCK gelang, eine in Wasser leicht lösliche Doppelverbindung des Alizarinblaus mit Natriumbisulfit herzustellen, welche patentirt wurde und unter dem Namen Alizarinblau S sich im Handel befindet.\*) Seine Befestigung erfolgt durch Zusatz einer aus essigsäurem Chrom und essigsäurem Nickel bestehenden Beize zur Druckfarbe und nachfolgendes Dämpfen.

Ein Indigoersatz, von dem man sich bei seinem Erscheinen sehr viel versprach, ist das Indophenol. In seiner Nüance und all seinen Eigenschaften gleicht dasselbe dem Indigo so vollständig, dass man beide Farbstoffe sehr leicht verwechseln kann. Nur im Verhalten gegen Säuren sind beide verschieden. Indigo ist indifferent gegen alle Säuren, mit Ausnahme von Salpetersäure, welche ihn unter Gelbfärbung zerstört. Indophenol ist ziemlich empfindlich fast gegen alle Säuren und färbt sich dabei unter

---

\*) Techn.-chem. Jahrb. 4, S. 344 und 5, S. 489 f.

Zersetzung rot. Dies ist der Grund, weshalb die im Anfang auf dieses Product gesetzten Hoffnungen nur unvollständig in Erfüllung gingen. Indophenol bildet genau wie Indigo ein farbloses Reductionsproduct, welches in alkalischer Lösung begierig Sauerstoff absorbiert und wieder zu Indophenol wird. In saurer Lösung, namentlich in Gegenwart von Zinnverbindungen, ist dagegen dies Product sehr beständig; darauf gründet sich auch seine Anwendungsweise. Man übergiesst Indophenolblau mit essigsauerm Zinn, wobei es in Indophenolweiss übergeht. Die so erhaltene Paste wird verdickt und gedruckt. Beim Dämpfen verfliegt die Essigsäure und eine Oxydation zu Indophenolblau findet statt, welches nunmehr wasch- und lichtecht fixirt zurückbleibt.

Das Indophenol in seinem reducirtem Zustande ist ein gutes Aetzmittel für Azofarbstoffe, namentlich Azoponceau auf Wolle.

Unter den neueren violeten Farbstoffen ist das Gallocyanin zu erwähnen, ein gleichzeitig basischer und saurer Körper, welcher durch die Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure entsteht. Dieser Körper lässt sich nur mittelst Chromoxyd auf dem Gewebe fixiren und ist durch seine ausserordentliche Licht-, Luft- und Seifenechtheit zweifellos dazu berufen, eine grosse Rolle in der Druckerei zu spielen. In Verbindung mit Kreuzbeeren lässt er sich ebenfalls zum Ersatz des Indigo benutzen.

Von ganz besonderem Interesse für die Druckerei sind ferner das Gallein und Coerulein, zwei durch BAEYER entdeckte Farbstoffe, welche lange Zeit technisch unbeachtet blieben, jetzt aber eine um so wichtigere Rolle spielen.

Das Coerulein findet im Druck täglich ausgedehntere Verwendung, fast alle die jetzt so beliebten olivgrünen Töne auf den Geweben werden mit demselben erzeugt; Coerulein ist ebenso licht-, luft- und waschecht wie Alizarin und Indigoblau, und leicht zu fixiren, indem man es mit essigsauerm Chrom und Natriumbisulfit aufdruckt; auch kann man dasselbe, ebenso wie Alizarinblau, unter Alizarinrot reserviren. Die von BRUNCK, gleichzeitig mit dem Alizarinblau S entdeckte und patentirte, wasserlösliche Bisulfitverbindung des Coeruleins hat sich bis jetzt nicht einzubürgern vermocht.

Unter den roten Farbstoffen findet im Druck nach wie vor das Alizarin die ausgedehnteste Verwendung. Dasselbe dient fast ausschliesslich zur Erzeugung aller Nüancen vom zartesten Rosa bis zum tiefsten Braunrot. Neuerungen in der Art seiner Verwendung liegen nicht vor; die alten, ursprünglich für die natürlichen Krappfarbstoffe ausgearbeiteten Recepte sind heute noch gültig. Da indessen bei der Verwendung des Alizarins das zur Erzielung schöner Nüancen unumgänglich nötige Seifen mitunter lästig fällt, die Alizarin-Druckfarben auch weniger bequem und billig herzustellen sind als für andere Farbstoffe, so hat man sich schon mehrfach bemüht, auch einen Ersatz für das Alizarin zu finden. Grosse Hoffnungen setzt man in dieser Beziehung auf das ganz neuerdings eingeführte Azarin, die Bisulfit-

verbindung eines Azofarbstoffes, welcher aus Didiazodioxysulfobenzid einerseits und Beta-Naphthol andererseits bereitet wird; das Originelle dieser Erfindung liegt in der Einführung der Sulfongruppe, durch deren Anwesenheit die den Azofarbstoffen sonst eigene Sublimirbarkeit vernichtet wird. Das Azarin fixirt sich leicht und schön mit essigsaurer Thonerde, scheint ziemlich echt zu sein und wird seine Hauptanwendung wahrscheinlich zur Erzielung heller Farbentöne finden.

Man hat angefangen, in jüngster Zeit derartigen Körpern, die sich ohne Beize mit der vegetabilischen Faser verbinden, eine grössere Beachtung zu schenken. Man glaubte früher, dass derartige Körper nicht recht nützlich seien; man wusste ja, dass z. B. Bismarckbraun sich mit der Faser direct verbindet, doch hielt man derartige Färbungen nicht für echt; in neuerer Zeit hat man indessen gefunden, dass es doch Farbstoffe giebt, die sich vollkommen fest mit der Faser verbinden, wie z. B. das Flavophenin, das Canarin und das Kongorot. Das Canarin hat noch die Eigenschaft, anderen Farbstoffen gegenüber die Rolle einer Beize zu spielen.

Die sonstigen Neuerungen auf dem Gebiet der gelben Farben sind für den Kattundruck weniger wichtig. Es wären als solche neue gelbe Farbstoffe zu nennen das Auramin, ein Ammoniakderivat des Tetramethyldiamidobenzophenons, ein sehr glänzender, aber etwas licht- und säureempfindlicher Farbstoff; das Flavanilin, ein neues basisches Gelb aus der Chinolinreihe; ferner die Erzeugung von Cadmiumgelb auf der Faser durch Dämpfen eines Gemisches von Cadmiumnitrat und Natriumhyposulfit, endlich das sogenannte schwefelfeste Chromgelb, ein Chromgelb, welches etwas Cadmiumnitrat enthält und daher mit Albumin befestigt werden kann, ohne durch den Schwefelgehalt des letzteren gebräunt zu werden. An den Aufdruck des Chromgelbs in Form seiner Lösung in citronensaurem Ammoniak und Entwicklung der Farbe durch Dämpfen mag endlich ebenfalls erinnert werden.

---

## XXXVIII. Papier.

~~~~~

**Allgemeines.** Das Papier unserer Zeit, Vortrag von C. Hofmann (Pap.-Ztg. 1885, 856.)

Hartig untersuchte den Einfluss von mineralischen Zusätzen auf die Qualität des Papiers. (Pap.-Ztg. 1884, 358.) Harzgeleimtes Strohpapier ohne mineralische Zusätze enthielt 2·05 Proc. Asche, 1 qm wog 259 g. Wurde das Papier satinirt, so wog es 264 g pro qm. Das Papier, mit 15 Proc. Gyps versetzt und satinirt, hatte 17·2 Proc. Asche und wog 239 g pro qm. Durch das Satiniren nahmen zu die absolute Festigkeit um 9·4 Proc., die Zähigkeit um 6·6 Proc., der Arbeitsmodul des Zerreisens um 16·5 Proc. Dagegen verliert das Papier durch den Zusatz von 15 Proc. (genau 15·15 Proc.)

Gyps an absoluter Festigkeit 31·2 Proc., an Zähigkeit 23·1 Proc., an spezifischer Zerreibungsarbeit um 47·1 Proc.

Die letzte Ziffer zeigt die grosse Verminderung der Widerstandsfähigkeit des Papierses durch den Zusatz von 15 Proc. Gyps.

CROSS und BEVAN besprechen Journ. Soc. chem. Ind. **4**, 7 die Fähigkeit der Cellulose, Wasser aufzunehmen. Die Verf. verwerfen die Theorie der „Incrustation“ und nehmen in den Pflanzen die Existenz bestimmter Verbindungen an, so von „Bastose“ in der Jute und von „Lignocellulose“ im Holze. Diese Verbindungen sollen unter Wasseraufnahme Cellulose abspalten. So wird in der Papierfabrikation die Lignocellulose hydrolysiert (unter Wasseraufnahme gespalten) zur Gewinnung von Cellulose. Die hierfür benutzten Prozesse gehen theils unter 100°, theils über 100° vor sich. Von ersteren wird praktisch benutzt das PICTET'sche Verfahren\*) der Behandlung von Holz mit concentrirter schwefliger Säure in geschlossenen Gefässen bei 80 bis 90° und 4 bis 5 Atm. Druck. Die Reaction der Säure ist nach den Verf. eine lediglich hydrolytische, sodass die ganze Säuremenge sich nach der Reaction noch vorfindet. — Die Spaltung der Lignocellulose durch verdünnte Salpetersäure bei 60 bis 80° ist anscheinend einfacher, in Wirklichkeit aber durch die begleitenden Oxydationserscheinungen complicirter. Dies gilt auch für SCHULZE's Verfahren, die Lignocellulose bei noch niedrigerer Temperatur längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure und Kaliumchlorat zu kochen. In den drei Fällen spaltet sich die Lignocellulose durch Wasseraufnahme in unlösliche Cellulose und lösliche Derivate der sogenannten incrustirenden Substanz, wobei ausser bei der schwefligen Säure, noch Oxydationsprocesse auftreten. Andere Prozesse verlaufen über 100°. — Die Lignocellulose wird wie die Cellulose selbst von Wasser bei 160 bis 170° angegriffen. Wenn hierbei auch im ersten Stadium eine Wasserabspaltung stattfinden mag, so tritt hierauf doch eine Spaltung des Molecüls unter Wasseraufnahme ein, deren Product eine braune, structurlose Masse ist. Der Zusatz von manchen normalen, aber wenig stabilen Salzen erleichtert und vervollständigt die Reaction, indem sich die Salze mit den löslichen Spaltungsproducten verbinden. Zu diesen Salzen gehören die Sulfitte der Alkalien und alkalischen Erden, welche zugleich die Oxydation verhindern.\*) Die Wirkung dieser Salze ist hiernach nur eine indirecte; die Sulfitte spalten sich vermutlich in Base und saures Salz, von denen die erstere mit den Hydroxylgruppen der Reactionsproducte reagirt, und das letztere sich mit den aldehydartigen Substanzen verbindet. Sie wirken so gleichsam wie die Alkalien bei dem bekannten Verfahren und gleichzeitig wie die sauren Sulfitte bei den neueren Verfahren (MITSCHERLICH etc.). Bei diesen beiden letzteren Verfahren ist die Reactionstemperatur niedriger, weil die freien Alkalien und Säuren stark hydrolytisch wirken. Die Spaltungsproducte

\*) Techn.-chem. Jahrb. **6**, S. 467.

verbinden sich mit den Alkalien bezw. den sauren Sulfiten; im ersteren Falle treten Oxydationserscheinungen begleitend auf.

Zur Unterscheidung der Oxycellulose von Lignose benutzen CROSS und BEVAN (Chem. News 49, 257) eine Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin, welche beim Erwärmen die Oxycellulose tiefgelb, die Lignose nur undeutlich gelb färbt.

GOPPELSRÖDER beschreibt die Bildung von Oxy- und Chloro-Cellulose auf elektrochemischem Wege (Dingl. 254, 42). Lässt man Baumwolle oder Leinen, welche mit einer neutralen oder alkalisch gemachten Lösung von Salpeter, Kochsalz oder Kaliumchlorat getränkt ist, mit dem positiven Pol einer galvanischen Zelle innerhalb der Flüssigkeit sich berühren, so nehmen die berührten Stellen gewisse Farbstoffe, z. B. Methylenblau, Anilingrün, Fuchsin, begierig auf, wie wenn die Faser gebeizt wäre. Wenn man türkischrot oder indigblau gefärbte Stoffe an gewissen Stellen auf elektrolytischem Wege weiss ätzt, so ist die Cellulose gleichfalls an diesen Stellen so verändert, dass sie ein stärkeres Anziehungsvermögen für Farbstoffe hat, als die gewöhnliche weisse Cellulose.

**Strohpapier.** BUROT, die Herstellung von französischem gelbem Strohpapier, Pap.-Ztg. 1885, 775.

**Stoff aus altem Papier.** GUICHARD in Paris stellt nach D. P. 31171 Papierstoff aus bedrucktem und beschriebenem Papier her, indem er dieses mit einer Mischung aus Terpentinöl, JAVELLE'schem Bleichwasser und Seifenwasser in einer innen mit Erhöhungen besetzten Trommel, bei deren Drehung eingebrachte flache oder kugelige Körper eine reibende und quetschende Wirkung ausüben, behandelt.

**Holzstoff.** Zur Erkennung von Holzschliff im Papier wird nach Pap.-Ztg. 1884, 697, das Papier mit einem Tropfen alkoholischer Phloroglucinlösung und hierauf die so angefeuchtete Stelle mit einem Tropfen reiner Salzsäure betupft. Bei Anwesenheit von Holzschliff tritt sofort eine intensiv rote Färbung ein.

ROTH in Regenstein (D. P. 26718). Vorrichtung zur Herstellung von Holzstoff aus Sägespänen.

KNIRSCH in Johannesberg bei Gablonz (D. P. 30131) hat eine Holzzerfaserungstrommel mit verstellbaren Sägesegmenten angegeben. Auf dem Umfang der Trommel befinden sich in der Richtung der Krümmung Schlitzte, in welchen Sägen aufgestellt sind. Die Sägenreihen sind abwechselnd nach rechts und links geneigt und dadurch im Stande die ganze Fläche des vorgelegten Holzes zu bearbeiten.

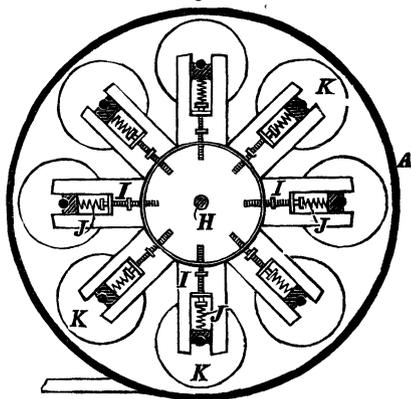
Sortirapparate für Holzstoff sind angegeben in D. P. 28095, GERLACH in Kloster-Buch; D. P. 29417, RICHTER in Obermittweida; D. P. 30030, K. K. L. FILIAL-MASCHINENFABRIK VON ESCHER, WYSS & Co. in Leerdorf; D. P. 30706, SCHMIDT in SCHINDLER's Werk bei Bockau; D. P. 31162, VEREIN. WERKSTÄTTEN ZUM BRUDERHAUS in Reutlingen.

Schachttrockenapparat für Holzstoff u. dgl. zum Trocknen in einem warmen Luftstrom (D. P. 28979), MÜNZIGER in Olten, Schweiz.

**Dämpfen von Holz.** Da beim Dämpfen des Holzes namentlich die oberen Teile des eisernen Kochers durch die beim Kochen entstehenden Säuren angegriffen werden, so will SARRES in Buchholz (D. P. 28837) zur Verhinderung dessen den in den Kessel eingeführten Dämpfen von Zeit zu Zeit Ammoniak beimengen. Das SARRES'sche Verfahren wird vom Erfinder zum Dämpfen für braunen Holzstoff empfohlen. Hierzu bemerkt MÜLLER, Pap. Ztg. 1884, 1435, dass beim Dämpfen von Holz sich viel Ameisensäure bilde, welche mit dem Ammoniak ameisensaures Ammoniak giebt. Dieses zerfällt bei dem Druck von 4 bis 5 Atm. in Blausäure und Wasser, wodurch die Gesundheit der Arbeiter gefährdet wird. Verfasser meint, dass eiserne Dämpfer durch einen Anstrich von Kalk oder besser von einem Gemisch aus Natronwasserglas und Graphit sich länger conserviren würden, dass aber im allgemeinen kupferne Dämpfer die besten und auf die Dauer die billigsten sind.

POND in Giens Falls, New-York, und MORSE in Rutland, Vermont, stellen nach D. P. 30273 Papierstoff aus Holzspänen und dgl. her, indem sie die Späne mit Wasser oder Lauge tränken und dann in einem geschlossenen Behälter zunächst der Einwirkung von hochgespanntem Dampf unterwerfen. Das Dampfrohr mündet links tangential in den Kessel ein. Der Dampf versetzt den Kesselinhalt in eine rotirende Bewegung, wodurch

Fig. 221.



die Fasern geschmeidig werden. Die Masse wird dann in demselben Behälter durch vertical gelagerte Walzen oder Kugeln zerfasert, welche durch die bei ihrer Rotation entstehende Centrifugalkraft gegen die innere Wandung des Behälters gepresst werden.

Der Apparat zur Ausübung des vorbezeichneten Verfahrens, welchen Fig. 221 im Horizontalschnitt darstellt, besteht aus einem dicht verschliessbaren, mit einem Dampfbehälter in Verbindung stehenden Behälter A, in welchem eine centrale Achse H rotirt, die Arme J trägt, zwischen welchen in federnden, verstellbaren Lagern eine Reihe von Walzen K gelagert ist.

Nach Pap. Ztg. 1885, 1090, bildet sich beim Dämpfen von Holz als Nebenproduct leichtes Holzöl, welches man gewinnt, indem man das Condensationswasser aus dem Dämpfer sammelt oder den Abblas-Dampf kühlt, und das Condensat auffängt. Man gewinnt so ein Rohöl, welches nach Reinigen mit Alkalien und Säure durch Wasserdampf destillirt und

nach dem Absetzen durch gebrannten Gyps getrocknet wird. Das reine Oel ist wasserhell, hat ein spec. Gew. von 0.85 und siedet bei 166° C. Dasselbe eignet sich gut zum Ersatz des Terpentinöls.

**Holzzellstoffbereitung mit Alkalien und Schwefelalkalien.** In Pap. Ztg. 1884, 400, ist die Darstellung von Halbcellulose aus Sägespänen beschrieben. Die Späne werden erst mit Aetznatron ausgekocht, dann mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure gewaschen, hierauf zweimal mit verdünnter Oxalsäurelösung gekocht und schliesslich mit kaltem Wasser gewaschen. Die Späne werden gemahlen und im Abtropfkasten gesammelt.

Nach dem Verfahren von SELLNICK in Leipzig (D. P. 28590) zur Gewinnung von Papier wird das zu behandelnde Holz in eiserne Körbe gepackt und in die Lauge (Alkalien) gebracht, worin ein vorläufiges Einweichen stattfindet. Dann wird das Holz mit dem Korb herausgehoben, der Korb zunächst in warmes Wasser getaucht und in einen offenen Kochof gebracht, worin das Holz mit Wasser gekocht wird. Damit eine gute Circulation der Lauge stattfindet, ist in dem Korb ein Speirohr angebracht, sodass in diesem die Flüssigkeit in die Höhe steigt und sich über den Holzstoff ergiesst.

Die Gewinnung von Zellstoff mittelst Schwefelnatrium\*) hat nach Pap. Ztg. 1884, 357 wesentliche Vorteile gegenüber der Anwendung von Natron. Es genügt ein Druck von 6—7 Atm. beim Kochen. Etwa 60 Proc. des Schwefelnatriums gehen in Sulfat über; der Ueberschuss von Schwefelnatrium greift die Faser nicht an, weshalb 20—22 Proc. mehr Cellulose genommen werden, als beim Natronverfahren. Ausserdem sind die gewonnenen Fasern wesentlich besser. Unter dem Mikroskop zeigt die Natronfaser mehr Aehnlichkeit mit der Baumwollfaser, während die Schwefelnatriumfaser mehr der Leinenfaser gleicht. An Festigkeit gleicht letztere der Sulfitfaser, und daraus gefertigtes Papier hat ebensoviel Klang, Griff und Festigkeit, als aus Sulfitstoff hergestelltes. — Die Laugen werden wieder in Schwefelnatrium umgesetzt. Der Verlust an Schwefelnatrium beträgt 6 bis 8 Proc. und wird vor dem Regeneriren durch Sulfat ersetzt.

Ofen zur Wiedergewinnung der Soda bei der Holzzellstoffbereitung, DIXON, Dingl. 251, 310.

ANGERMAIR, in Ravensburg, Württemberg. Holzzerkleinerungsmaschine für Zellstofffabrikation. (D. P. 28148.)

HENSELING in Delligsen, (D. P. 28720). Circularstampfwerk mit veränderlichem Hube. (Zus. zu D. P. 25509.)

**Holzzellstoffbereitung mit Sulfiten.** Zur Geschichte der Gewinnung von Cellulose mittelst Sulfiten teilt SCHINDLER, Pap. Ztg. 1884, 1927, mit, dass B. TILGHMAN in den Jahren 1866—69 in der Fabrik von W. HARDING in Manayunk b. Philadelphia versuchsweise Cellulose aus Holz mittelst saurem schwefligsaurem Kalk hergestellt und dann eine

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 465.  
Biedermann, Jahrb. VII.

grosse Anlage daselbst kurze Zeit in Betrieb gehabt habe. Die Anlage wurde aber ausser Betrieb gesetzt, weil sich zur Zeit der Preis der Soda sehr verringerte, und weil TILGHMAN dann das Sandgebläse erfand und seine Bemühungen der Ausbeutung dieser Erfindung zuwendete.

FRANKE verwendet nach Pap. Ztg. 1884, 664 Kocher für die Sulfit-holz-zellstoffgewinnung, welche drehbare Cylinder von 12·5 m Länge und 1·2 m Durchmesser sind; dieselben sind auf der Innenfläche mit hervorragenden Stiften versehen zum Mitnehmen und Umwerfen des Holzes. Die Kochflüssigkeit, eine Auflösung von schwefligsaurem Kalk von 130° und 4° bis 5° B, wird erhalten, indem man in einem Turme heisse Schwefligsäure auf Kalk bei Gegenwart von wenig Wasser einwirken lässt.

Das Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff mit Sulfiten von KELLNER-RITTER ist nach Papier-Ztg. 1884, 109 folgendes. In Kiesöfen werden Schwefelkiese abgeröstet; die Röstgase werden in gemauerten Canälen und Rohrleitungen gekühlt und passiren dann zwei Glovertürme nach einander. Diese Türme sind angefüllt mit 2000 Metercentner Kalkstein, welcher von Wasser berieselt wird. In den Türmen bildet sich eine Lösung von doppelt-schwefligsaurem Kalk (5<sup>1</sup>/<sub>2</sub>° B.). Die dem zweiten Turme entweichende Luft ist mit etwas Kohlensäure geschwängert, jedoch von schwefliger Säure vollständig befreit. (Letzteres wurde bei der Fabrik von v. ZAHONY in Podgora durch zwei Gerichtschemiker constatirt.) Das Holz wird, nachdem es entrinde und zerkleinert ist, in den Kochkesseln mit der wässerigen Lösung von doppelt-schwefligsaurem Kalk bei 4—5 Atm. Druck gekocht. Das Abblasen der Gase und Dämpfe aus den Kochkesseln geschieht mittelst einer grossen Bleischlange, welche durch Wasser fortwährend gekühlt wird. Aus der Bleischlange tritt eine wässerige schweflige Säure aus, welche durch Kalkzusatz wieder in doppelt-schwefligsauren Kalk verwandelt wird. Die Kochlauge, welche abfliesst, wird durch kohlen-sauren Kalk neutralisirt und enthält dann schwefelsauren Kalk, Pflanzenleim und Harzteile. Sie wird als unschädlich in den Fluss geführt. (Näheres s. auch Pap. Ztg. 1884, 597.) Nach Pap. Ztg. 1884, 1359 ist das Verfahren im allgemeinen dem MITSCHERLICH-schen gleich und unterscheidet sich nur im speciellen durch mehrere Einrichtungen, welche die vollständige Condensation der schwefligen Säure erleichtern.

Für die Einrichtung einer nach diesem Verfahren arbeitenden Fabrik in Weissenborn sind folgende Bedingungen vorgeschrieben worden. Die Abbrände aus den Kiesöfen sind in einen Fallraum unter dem Roste überzuführen und dürfen erst nach dem vollständigen Erkalten aus diesem Raume entfernt werden. Der zur Abkühlung der Röstgase dienende Canal, bezw. die Flugstaubkammer, ist gas- und säuredicht aus gut geteertem Ziegel-mauerwerk oder aus Bleiblech, welches einer Kühlung zu unterwerfen ist, herzustellen. Zur Absorption der schwefligen Säure sind nicht zwei, sondern drei Absorptionstürme anzulegen. Es sind drei Klärbassins anzulegen und sämtliche Abwässer diesen zuzuführen. Die Abwässer sind nicht

mit Kreide, sondern mit Kalkhydrat zu neutralisiren. Die Laugen aus dem Kocher werden noch heiss unmittelbar bei ihrem Austritt aus dem Kocher mit Kalk versetzt; sie klären sich dann rasch. Der Schlamm aus den Klärbassins wird sich als Düngemittel verwenden lassen. Die neutralisirte, vollständig geklärte und abgekühlte Flüssigkeit aus dem Klärbassin ist in einem continuirlich fließenden und gleichmässigen Strale dem Flusse (der Mulde) zuzuführen. Die festen Abfallstoffe (bes. auch die arsenhaltige Flugasche der Kiesöfen) sind in zweckentsprechender Weise zu bergen bezw. zu verwerten. — Die aus dem Kocher fließende Lauge der Fabrik in Podgora enthielt nach Prof. WINKLER in 1000 cbcm an schwefelsaurem Kalk 2 g, an saurem schwefligsaurem Kalk 23 g, an saurer schwefligsaurer Magnesia 4 g, an organischen Stoffen 46 g. Die organischen Substanzen bestehen hauptsächlich aus Gerbsäuren, Gummiarten, Harzen und sonstigen unter dem Einfluss der schwefligen Säure veränderten Extractivstoffen.

FLODQURST (Pap. Ztg. 1884, 1436) verbindet mit dem Sulfitverfahren ein Verfahren zur Verarbeitung von Knochen. Zur Herstellung der Kochlauge wird Schwefligsäure über mit Wasser benetzte, vorher entfettete Knochen geleitet, sodass man eine Lösung von saurem schwefligsaurem und phosphorsaurem Kalk erhält. Der zur Laugenbereitung dienende Apparat besteht aus 10 Türmen, von denen 2 mit Knochen und 8 mit Kalkstein gefüllt sind. Die Materialien liegen auf hölzernen Rosten und werden theils mit Wasser, theils mit verdünnter Lauge berieselt. Die Gase strömen erst in die mit Knochen gefüllten Türme, dann zur völligen Absorption der Schwefligsäure in die Kalkstein enthaltenden Türme. Man stellt eine Lauge von 5° B. für Holz und etwa 2·5° B. für Stroh her. Aus den Knochen wird ein Leimgut erhalten, welches in üblicher Weise weiter verarbeitet wird, wobei ein durchsichtiger, weisser, sehr feiner Leim gewonnen werden soll.

Zur Papierstoffgewinnung werden die Materialien in einem Kugelmischer mit directem Dampf unter Druck gekocht. Um Sägespäne zur Zellstoffgewinnung vorzubereiten, sind dieselben zunächst von Rinden und Schmutzteilen zu befreien. Dann wird der Kessel zur Hälfte damit und mit der Lauge gefüllt, gedreht und allmähig directer Dampf eingeleitet, bis der Druck etwa 4·7 Atm. beträgt. Dieser Druck wird ca. 8 bis 9 Stunden aufrecht erhalten. Der nun in Brei verwandelte Rohstoff fliesst in eine Grube mit durchlässigen Wänden, vermöge derer die Lauge abfließt. Die Masse wird hierauf in einem Holländer durch Waschen und Mahlen in Ganzzeug verwandelt. — Um Holz zur Papierstoffbereitung vorzurichten, wird es entrinde und von schadhafte oder sonst störenden Theilen befreit. Dann wird es im Winkel von etwa 45° zur Faserrichtung in Scheiben von ungefähr 6 mm Dicke geschnitten, welche wie vorstehend gekocht werden. — Bei der Anwendung von Stroh als Rohstoff wird dasselbe von fremden Beimengungen, Kräutern etc. befreit und dann in einem Häckselschneider zu Längen von ungefähr 12 mm geschnitten, hiernach wie vorstehend, jedoch mit Lauge von 2·5° und nur gegen 6 Stunden lang gekocht. — Der in dieser Weise

erhaltene Papierstoff soll eine besondere Zartheit und Weisse besitzen und sich sehr lange in der Farbe halten, ohne ins Rote zu laufen.

FRIGEL und COHN in Berlin (D. P. 30072) wollen die vegetabilischen Stoffe mittelst einer Lösung von schwefliger Säure behandeln, welche zur Erhöhung der Wirksamkeit mit Salzsäure (bezw. Schwefelsäure) und Essigsäure (bezw. Oxalsäure) versetzt wird.

RATH in Plettenberg (D. P. 27639) stellt Zellstoff mittelst schwefliger Säure her, wobei während des Kochens die sich entwickelnde gasförmige Säure vom Kocher mittelst eines Dampfstralapparates abgesaugt und dann wieder in dieselbe oder in eine andere Kochflüssigkeit eingeführt wird.

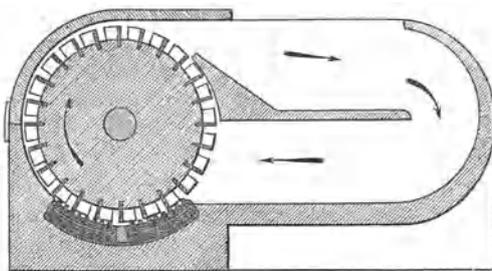
Das im D. P. 23718 von GRAHAM beschriebene Verfahren zum Verbleien von Eisen\*) wird besonders verwendet, um bei dem Sulfitverfahren die Kessel innen zu schützen. MOLL (der Vertreter von GRAHAM) teilt (Pap. Ztg. 1884, 1717) mit, dass ein so verbleiter Versuchskocher 1 Jahr lang gut functionirt habe.

Die Lösung, welche beim Kochen von Holz u. dgl. mit Sulfiten entsteht, fällen CROSS und BEVAN, nach Engl. P. 1548, 1883 nach dem Ansäuern mit Gelatine oder Eiweiss. Der ausfallende Körper wird Lignosin genannt und als Appreturmasse, als Mordant und als Fixationsmittel für Farbstoffe verwendet.

**Holzzellstoff nach neuem Verfahren.** Nach BEHR in Cöthen (D.P. 28219) werden zur Gewinnung von Zellstoff und Glycose aus Holz etc. die Holzspäne stark getrocknet und dann mit Fuselöl in einem geschlossenen Behälter behandelt. Der Behälter wird durch Dampf geheizt. Ist das Holz hinreichend extrahirt, so wird es nach einem mit Rührwerk versehenen Behälter gebracht, daselbst mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und hierdurch Glycose gewonnen. Gleichzeitig wird durch das Rühren die Faser von anhängenden Incrustationen befreit; die Faser wird dann gewaschen.

**Holländer.** Der Holländer von HOYT in Manchester, V. St. A.

Fig. 222.



(D. P. 31424), besteht aus einem Kasten, einer auf horizontaler Achse montirten Walze oder Messertrommel und einer horizontalen Wand, welche den Kasten in eine obere und eine untere Abteilung teilt, so dass die Masse aus der unteren Abteilung zwischen

die Messer gelangt und über den höchsten Punkt der Walze oder Trommel in die obere Abteilung befördert wird.

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 45.

Bei dem Holländer von KORSCHILGEN in Dorsten, Westfalen (D. P. 31575), ist das Grundwerk *A* in dem Boden des Holländertroges vertieft angeordnet.

Die verstellbaren Winkel *B* und *T* dienen zur Erleichterung der Circulation und ebenso Flügelräder *C* mit waagerechten Wellen, deren Tourenzahl regulirbar ist, und welche ganz in die Papiermasse eintauchen.

Damit die Messer *a* der Walze des Holländers auch bei starker Abnutzung genügend tiefe Zwischenräume haben, werden nach BRANDENBURG in Lendersdorf bei Düren (D. P. 28845) die Zwischenlagen *b* nicht massiv ausgeführt, sondern mit Vorsprüngen *c* versehen.

KREIS in Heinrichsthal, Mähren. Papierstoff-Mühle. (D. P. 30126.) Ein horizontales Mahlscheibenpaar *d c* ist mit einem oder mehreren Bottichen *A* combinirt, welche mit Rührwerken *k* versehen sind, durch welche der Stoff in Bewegung versetzt wird.

H. SELLNICK in Leipzig. Papierstoff-Mühle. (D. P. 28829.)

**Bleicherei.** Bei dem Bleichen des Holzzellstoffes ist nach KNÖSEL (Pap. Ztg. 1884, 322) zu beachten, dass der osmotische Process durch Erwärmen beschleunigt wird und dass man den freien Kalk im Chlorkalk gleich im Anfang durch Säure abstumpft. Der Farbstoff besteht nämlich zum Teil aus gerbsaurem Eisenoxydul, welches durch Kalk zersetzt wird unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat, das sich auf die Faser schlägt und dieselbe missfarbig macht. Bei gutem Chlorkalk gebraucht man noch nicht einmal 1 Proc. englische Schwefelsäure, die in sehr verdünntem Zustande in den Holländer gegeben wird. Man setzt soviel zu, dass ein schwacher Geruch nach Chlor auftritt. Sobald die Säure gut durchgemischt ist, wird mit Dampf so heiss als möglich erwärmt. — Bei schlechtem Chlor-

Fig. 223.

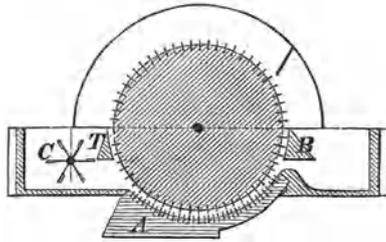


Fig. 224.

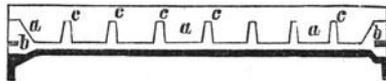
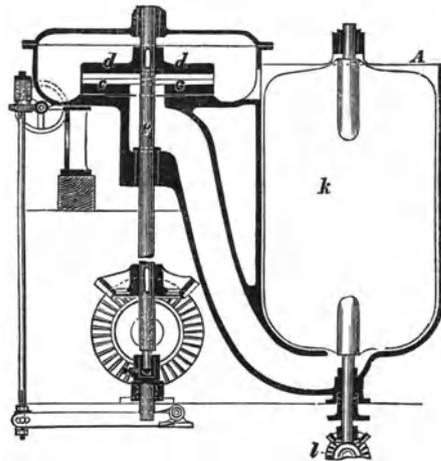


Fig. 225.



kalk, welcher viel unzersetzten Kalk enthält, verbraucht man viel mehr Säure und erreicht trotzdem keine gute Bleiche.

Das von REICHLING in Bernburg (D. P. 30636) angegebene Verfahren zum Bleichen von Papierhalbstoffen besteht darin, dass man wiederholt den in den geschlossenen Bleikammern enthaltenen Stoff zunächst von unten her mit Bleichflüssigkeit durchtränkt, dann an der Decke der Kammern Kohlensäure einströmen lässt, welche die Bleichflüssigkeit wieder nach unten verdrängt, und dann die letztere unter Druck wieder von unten einpumpt, so dass nun die Kohlensäure nach oben entweichen muss u. s. f., zu dem Zweck, eine möglichst weitgehende Ausnutzung der Bleichflüssigkeit und gleichmässige Wirkung derselben auf das Bleichgut zu erzielen.

SCHMIDT in Freiburg i. B. will nach D. P. 30978 auf mechanischem Wege hergestellten Faserstoff für die Papierfabrikation bleichen, indem er denselben mit einem Gemenge von gasförmiger schwefliger Säure und Schwefelkohlenstoffdämpfen behandelt.

Nach FESSY in St. Etienne (D. P. 29892) werden zwei das Bleichmittel bildende Flüssigkeiten durch einen Injector innig gemischt und auf das Bleichgut aufgespritzt. Das Bleichmittel wirkt so in fein zerteiltem Zustande auf den zu bleichenden Stoff.

**Leimung.** Zur Leimung von Papier mittelst Albuminaten hat MUTH in Karlsruhe (D. P. 29392) einige Modificationen des in D. P. 25757\*) beschriebenen Verfahrens angegeben. Das zur Herstellung der alkalischen Lösung des Albuminats dienende Casein wird statt mit Ammoniumcarbonat und -phosphat mit einem Gemisch dieser Salze und den Carbonaten von Kalium oder Natrium behandelt. Diese Lösung kann im Holländer an sich oder in Verbindung mit Harzseife verwendet werden. In letzterem Falle setzt man dem Albuminat weniger Alkali hinzu. Die Albuminate werden durch schwefelsaure Thonerde, Alaun, schwefelsaures Zink oder salpetersaures Blei unlöslich gemacht und auf die Faser niedergeschlagen.

Zur Prüfung der Leimfestigkeit des Papieres bezw. um zu untersuchen, ob Schreib- oder Copirtinte durchschlägt, zieht A. LEONHARDI nach Pap. Ztg. 1884, 625, auf der einen Seite des Papieres Striche mit einer Lösung von neutralem Eisenchlorid (1·531 Proc. Eisen enthaltend) und giesst nach dem Trocknen auf die Rückseite etwas gesättigte ätherische Tanninlösung. Ist das Papier genügend undurchlässig, so zeigt die Rückseite nach dem fast augenblicklichen Trocknen der Tanninlösung keine Veränderung, während andernfalls die Striche mit ziemlich schwarzer Farbe sichtbar werden. Die Methode hat sich als völlig zuverlässig erwiesen.

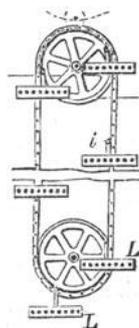
**Papiermaschinen.** Neuerungen an Papiermaschinen finden sich in D. P. 26274, MARSDEN & SHOFIELD in Sheffield. D. P. 28145, HELMERS in Emden. D. P. 28228, KAPP und WIGGER in Unna. D. P. 28330, MEHNER in Nossen. D. P. 30685, BLANCHET FRÈRES & KLÉBER in Rives, Frankreich.

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 470.

D. P. 30842, WAGNER & Co. in Köthen. D. P. 31647, FISTIÉ VALLE in Major, Portugal. Maschine zur Erzeugung von geschöpftem Bogenpapier, D. P. 26580, SEMBRITZKI in Schlöglmühl. Knotenfänger sind beschrieben in D. P. 28507, TIDCOMBE JR. in Watford, England. D. P. 31584, HEMMER in Neidenfels.

**Trocknen von Papier.** In D. P. 30534 beschreibt GRAFFIGNA in Vasto, Italien einen Heissluft-Trockenapparat. Rahmen  $L$  mit parallelen Stäben dienen zur Aufhängung der zu trocknenden Papierbogen. Diese Rahmen  $L$  werden in Löcher der Kettenglieder  $i$  einer doppelten endlosen GALLE'schen Kette eingehängt, so dass sie bei ihrer Bewegung stets parallel zu sich selbst bleiben und die Bogen nicht mit einander in Berührung kommen.

Fig. 226.

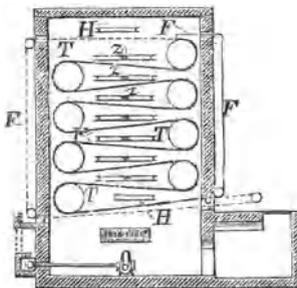


WAGNER & Co. in Cöthen haben sich einen combinirten Cylinder und Luft-Trockenapparat für Pappen patentiren lassen (D. P. 28895).

Die Führung des zu trocknenden Materials geschieht in der Weise, dass dasselbe zunächst einmal um einen grossen Cylinder geleitet wird und dann behufs Nachrocknens eine Bandführung passirt, so dass die Luft von allen Seiten auf die Papptafeln einwirken kann.

FRÖBEL in Constantinhütte bei Freiberg i. S. hat eine Pappendeckel-Trockenmaschine angegeben (D. P. 27249). Im Trockenraum  $T$  sind Filztuchscheiben so angeordnet, dass zwei über einander liegende Tücher  $F F$  über dieselben laufen, zwischen sich die zu trocknenden Pappendeckel tragen und letztere an den im Trockenraum eingeschalteten geraden, mit Scheidezungen  $z$  versehenen Heiztaschen  $H$ , welche durch einen Canal mit einander communiciren, vorbeiführen. (Zusatz zu D. P. 18874).

Fig. 227.



RULLMANN in Zittau. (D. P. 28393.) Centrifugal Pappen-Trockenapparat. FLINSCH in Offenbach. (D. P. 29232.)

Maschine zum Trocknen von Papierbogen, Pappen u. s. w.

**Pergamentpapier.** WRIGHT will Papier oder Pappe pergamentisiren, indem er sie in Kupfer- resp. Kupferzink-Ammoniumlösung taucht, bis die äusseren Fasern ganz gelatinisirt sind, und dann auf Dampftrommeln trocknet. Man kann das Verfahren auch auf Stricke, Segeltuch und dergl. anwenden. Bei vorsichtigem Trocknen verbindet sich das Kupfer mit der Faser zu einer grünen Verbindung, welche die Stoffe vor Insecten und Schwämmen schützt. Die Lösung wird durch Einwirkung von starker

Ammoniakflüssigkeit auf Kupfer oder Messing in Gegenwart von Luft bereitet (Dingl. 253, 37.\*)

Pergamentpapier wird nach Pap. Ztg. 1884, 356, gegen Oel undurchdringlich gemacht durch Eintauchen in eine heisse Lösung von Gelatine, zu welcher man  $2\frac{1}{2}$  bis 3 Proc. Glycerin hinzugefügt hat, und Trocknen. Zum Wasserdichtmachen wird das Papier in eine Lösung von 1 Proc. Leinöl und 4 Proc. Kautschuk in Schwefelkohlenstoff getaucht.

FARRSCH in Prag beschreibt in D. P. 29395 eine Maschine zur Herstellung von Pergamentpapier. Dieselbe stellt Pergamentpapier in einer von der Papierrolle bis zum Rollcalander ununterbrochenen Papierbahn her. Das unter Benutzung einer Bremsvorrichtung ablaufende Papier geht durch die folgenden hinter einander angeordneten Apparate: Pergamentirtrog, zweiten Säurekasten, Spülvorrichtung, alkalisches Bad, zweite Spülvorrichtung zum Trockencylinder und den Glättwalzen. Die pergamentirte Papierbahn geht vor dem Eintritt in den zweiten Säurekasten und in das alkalische Bad, sowie vor dem Auflaufen auf den Trockencylinder jeweilig durch regulirbare Kautschuk- oder Gummiwalzenpaare, von denen die Flüssigkeit abgepresst wird.

Nach FRANCIS (Journ. soc. chem. ind. 4, 244) wird Filtrirpapier durch Eintauchen in Salpetersäure von 1·42 spec. Gew. und Auswaschen wesentlich fester. Das Product ist für Flüssigkeiten durchlässig und gänzlich von mit Schwefelsäure erhaltenem Pergamentpapier verschieden. Das Papier kann wie Leinen gewaschen und gerieben werden. Bei der Umwandlung vermindert sich die Grösse des Papiers, die Asche vermindert sich, das Gewicht nimmt etwas ab, jedoch enthält das Papier keinen Stickstoff. Während ein Streifen schwedischen Filtrirpapiers bei 100—150 g Belastung riss, war dies bei dem mit Salpetersäure behandelten Papier erst bei 1·5 kg Belastung der Fall. Das Papier kann zum Filtriren mit der Vacuumluftpumpe gut benutzt werden. Man kann auch statt des ganzen Filters lediglich die Spitze desselben durch Eintauchen in Salpetersäure und Auswaschen fest machen.

**Sicherheitspapier.** NOWLAN in London (D. P. 28224, Zusatz-P. zu No. 16595\*\*) stellt Sicherheitspapier her, indem er ein Blatt präparirtes Papier an der unteren Seite an den für die Wertangabe bestimmten Stellen mit kräftigen Linien oder Verzierungen aus unlöslichem Farbstoff (z. B. gemahlener Kohle oder Indischrot), der mit einem löslichen Bindemittel (z. B. Gummiarabicum) angerieben ist, versieht. Dies wird auf ein Blatt wasserdichten Papiers so geklebt, dass die mit Farbstoff behandelten Stellen nicht mit dem Klebstoff in Berührung kommen, also nur die nicht behandelten Stellen zusammen geklebt werden. Wird nun behufs Entfernens der Schrift

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 52.

\*\*) Techn.-chem. Jahrb. 4, S. 359.

Flüssigkeit auf die Fläche gebracht, so muss dieselbe während des Löschens der Schrift eine Reaction auf die im Papier enthaltenen Chemikalien ausüben. Wenn man diese Reaction durch eine geeignete Flüssigkeit entfernen will, so dringt diese durch das Papier, wodurch der Klebstoff der Farbe gelöst wird, was zur klebsartigen Verbreitung derselben und Entstellung des Documentes führt.

MEYER in Paris (D. P. 28133) stellt feuerbeständiges Papier unter Benutzung von Asbest als Grundbestandteil und mineralischer Leimung durch Natron- oder Kalisilicat im Stoff oder am fertigen Papier her. Als feuerfeste Druckfarbe oder Tinte wird eine Vermischung von Mineralfarbenauflösung mit flüssigen Silicaten angewendet.

**Imprägniren von Papier, Papiererzeugnisse.** Nach HERRE, in Firma W. HERRE & Co. in Potsdam (D. P. 28139) werden zur Herstellung von wetter- und feuerfestem Papier und Pappen die zu benutzenden Faserstoffe zunächst während der Bearbeitung im Holländer mit einer Lösung von schwefelsaurem Zink oder Zinkchlorid oder endlich von verdünnter Schwefelsäure mit Zusatz von salzsaurem und essigsauerm Kalk behandelt. Dieser Stoff erhält einen Zusatz von Talg- oder einer anderen Seife, Leim und Alaun. Die aus diesem Stoff hergestellten Papiere werden nochmals durch eines der genannten Bäder geführt, um die Verluste an Imprägnirungsstoff während des Bearbeitens auf der Papier- oder Pappmaschine zu ersetzen und dann mittelst Catechu behandelt.

Gasleitungsrohren aus Papier (Chem. Ztg. 1884, 865) werden in Amerika hergestellt, indem man Hanfpapier durch geschmolzenen Asphalt laufen und sich dann um einen Eisenkern wickeln lässt. Man unterwirft dann die Röhre einem starken Druck, bestreut die Aussenseite mit Sand und kühlt in Wasser. Nachdem der Eisenkern herausgezogen, wird die Innenseite des Rohres mit einer wasserdichten Composition versehen.

Papierfässer und deren Herstellung. (Dingl. polyt. Journ. **252**, 503.)

Mehlsäcke aus Papier. (Pap. Ztg. 1884, 1887.)

ULFERS in Berlin stellt nach D. P. 24837 Zapfenlager aus Pergamentpapier her.

**Tapeten.** Auftragen von pulverisirten Farben auf Papier u. dgl. TOYE (Ind. Blätt. 1884, 300).

Goldtapeten stellt KOCH in Neuffen nach D. P. 28744 her, indem er die Tapeten mit einer Lösung von Gummi, Guttapercha und Colophonium in Benzol bedruckt und die bedruckten Stellen mit Goldpulver bestreut. Das überschüssige Gold wird abgeschüttelt, und die Tapeten werden auf einem heissen Cylinder oder überhaupt einem heissen Eisen schnell getrocknet und erhitzt, wobei die Kittmasse schmilzt und die Goldfläche blank wird.

Eine Maschine zur Herstellung von flockigem Papier ist von MILLIEN und Mc. ADAMS in New-York erfunden worden. (D. P. 29233.) Das Papier wird über eine Klebstoffvorrichtung geführt, gelangt unter einen Trichter, aus welchem die flockige Masse herabfällt, und wird dann auf die

Abklopfvorrichtung geleitet. Letztere besteht aus einem endlosen Tisch, auf welchen von unten her Abklopfstäbe schlagen.

ARTHUR LEHMANN.

### Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt die

Waarengattung	Einfuhr		Ausfuhr	
	vom 1. Januar bis Ende December 1884.	vom 1. Juli 1884 bis Ende Juni 1885.	vom 1. Januar bis Ende December 1884.	vom 1. Juli 1884 bis Ende Juni 1885.
an Holzstoff, Strohstoff . . .	41 001	51 423	256 668	272 556
„ grauem Löschpapier, Packpapier . . . . .	9 273	8 901	118 769	126 307
„ Pappe aller Art und Pressspäne . . . . .	16 480	—*)	243 547	—*)
„ Pappen mit Ausnahme von Dach- und Asphalt- pappen, Papiermaché- masse und Pressspäne .	—	4 412**)	—	74 063**)
„ Schreib-, Druck- und Zeichenpapier aller Art; Papier für schriftliche Ausfüllungen vorgerich- tet . . . . .	—	7 173**)	—	115 910**)
„ anderem Papier . . . . .	19 394	—*)	307 981	—*)
„ Papiertapeten . . . . .	1 216	1 220	25 705	25 582

## XXXIX. Photographie.

Ueber die Photographie nach farbigen Gegenständen in den richtigen Tonverhältnissen hat H. W. VOGEL eine Schrift veröffentlicht.\*\*\*) Bei dem heliochromischen Verfahren von DUCOS DU HAURON werden durch violetes, grünes und orangefarbenes Glas drei Negative aufgenommen; nach jedem wird eine Lichtdruckplatte copirt, die mit den Complementär-farben der betreffenden Glasfarbe abgedruckt werden. VOGEL schlägt eine Modification dieses Verfahrens vor, welche darin besteht:

1. dass anstatt eines einzigen Sensibilisators (wie bei Ducos) deren mehrere angewendet werden und zwar jeder für sich in besonderer Platte, so z. B. ein Sensibilisator für Rot, einer für Gelb, einer für

\*) Pro 1885 anders classificirt.

\*\*) Diese Zahl bezieht sich auf den Zeitraum vom 1. Januar bis Ende Juni 1885.

\*\*\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 472.

- Grün, einer für Blaugrün (für Blau ist keiner nötig, da Bromsilber ohnehin blauempfindlich ist);
2. dass die optischen Sensibilisatoren zugleich die Druckfarbe für die damit gewonnenen Platten bilden, oder aber, wenn die Sensibilisatoren selbst nicht als Druckfarbe dienen können, eine ihnen spectroscopisch möglichst ähnliche genommen wird.

Die letzte Bedingung wird verständlich, wenn man in Betracht zieht, dass die Druckfarbe die Farbenstrahlen reflectiren muss, welche von betreffender farbenempfindlicher Platte nicht verschluckt werden, oder umgekehrt die Farben nicht reflectiren darf, welche von der farbengestimmten Platte absorbiert werden.

Nehmen wir eine mit Eosin gefärbte Platte an, die durch Vorsetzen eines passenden Mediums (gewisse Chromgläser würden sich hierzu eignen; ebenso mit Methylrosanilinpícat gefärbte Schichten) vor das Objectiv nur von den Stralen getroffen wird, welche Eosinsilber absorbiren, so würden die grünen und grüngelben Stralen am stärksten zur Wirkung gelangen und demnach eine Platte liefern, die auf Lichtdruck copirt zu drucken ist mit einer Farbe, die gedachte Stralen nicht reflectirt. Das ist aber Eosin selbst.

Aehnlich verhält es sich mit Cyanin, das als optischer Sensibilisator für die hinter rotem Medium (Rubinglas) aufzunehmende Platte dient. Dieselbe liefert die Lichtdruckplatte für eine Farbe, welche alle Stralen reflectirt ausser den von Cyanin absorbirten. Dieser Körper ist aber Cyanin selbst.

Demnach ist mit Cyaninbromsilber hinter rotem Glase aufgenommene Platte, für Lichtdruck copirt, mit Cyanin zu drucken. Also jede Platte, die mit einem gegebenen optischen Sensibilisator empfindlich gemacht worden ist, muss mit der Farbe, die als optischer Sensibilisator dient, vervielfältigt werden.

Cyanin lässt sich sehr gut ersetzen durch ein Anilinblau, dessen Absorptionsstreif mit dem des Cyanin an derselben Stelle liegt, Bromsilber durch ein anderes Gelb in entsprechender Verdünnung, z. B. Methylorange. Grün wird erhalten durch Uebereinanderdruck der beiden Platten, auf welche die grünen Stralen nicht gewirkt haben.

EDER hat „Studien über das Verhalten der Haloidverbindungen des Silbers gegen das Sonnenspectrum und die Steigerung der Empfindlichkeit derselben gegen einzelne Teile des Spectrums durch Farbstoffe“ veröffentlicht (Wien. Akad. Ber. **110**, 1120; im Auszuge Phot. Mitt. **22**, 12, 25, 133, 168). Die umfangreiche Arbeit beschäftigt sich im wesentlichen mit dem Verhalten der Gelatine-Emulsionen und der Teerfarbstoffe.

Der NEWTON'sche Blutlaugensalz-Entwickler wird sehr empfohlen. No. 1 besteht aus 285 g Wasser, 30 Soda, 30 gelbem Blutlaugensalz, 10 schwefligsaurem Natrium; No. 2 aus 270 g Wasser, 31 Salmiak, 1 Tropfen von 1:30 verdünnter Schwefelsäure, 27·5 g Pyrogallussäure. Für Momentaufnahmen nehme man: 11 g Wasser, 5·5 g Lösung No. 1, ferner 14 Wasser

und 2 Lösung No. 2. Die Platten zeigen nie Grünschleier. (Phot. News 85, 211; Phot. Mitt. 22, 76.)

EDER einerseits und JACOBSEN andererseits haben Phenylhydrazin als Trockenplattenentwickler vorgeschlagen. (Phot. Mitt. 22, 94.)

Zu kurze oder zu lange Zeit exponirt gewesene Gelatinesilbernegative werden nach H. ANDERS in Dresden mit einer Flüssigkeit, bestehend aus einer Lösung von 4 Tln. rotem Blutlaugensalz in 250 Tln. Wasser und einer solchen von 4 Tln. Eisenchlorid und 1 Tl. oxalsaurem Ammoniak in 250 Tln. Wasser übergossen, wodurch die betr. Negative sofort eine verstärkte blaue oder violette Färbung annehmen. Diese blaue oder violette Verstärkung kann man auch auf einzelne Stellen der Negative beschränken. (D. P. 27996.)

G. SUTHERLAND in Adelaide, Süd-Australien, stellt Druckplatten von photographischen Negativen für typographische Zwecke folgendermaassen her. Von einem photographischen Chromgelatinerelief wird zunächst eine Gypsform erzeugt, welche nach dem Trocknen gefirnisset und auf deren noch klebrige Oberfläche ein mit erhaben eingepprägten Punkten, Strichen u. s. w. versehenes bildsames Blatt aus Stanniol oder anderem geeigneten Material sanft aufgedrückt wird. Hierauf werden mit einem flachen ebenen Lineal oder dergleichen die erhabensten Punkte und Striche mehr oder weniger niedergedrückt. (D. P. 31823.)

Um photographische Platten mit gekörntem oder schraffirtem Untergrunde für directe Uebertragung auf Metalle, Steine u. s. w. zu erhalten, wird nach EDWARD KUNKLER in St. Gallen und JACQUES BRUNNER in Winterthur eine Emulsions- oder Collodiumplatte unter einer eingeschwärzten diaphanen Lichtdruckplatte belichtet, entwickelt, fixirt, gewaschen und nach erfolgter Trocknung mit einer zweiten lichtempfindlichen Schicht — Gelatineemulsion oder Collodium — zur Aufnahme des Bildes überzogen, oder an Stelle der ersten belichteten Schicht wird ein mit Korn oder Schraffirung bedrucktes feines Diaphanpapier auf eine Spiegelglasplatte aufgeklebt und diese dann mit lichtempfindlicher Schicht übergossen. Soll ein schon vorhandenes Negativ verwendet werden, so wird entweder eine zweite lichtempfindliche Schicht auf dasselbe aufgebracht und auf derselben wie oben durch Belichten unter einer eingeschwärzten diaphanen Lichtdruckplatte eine Körnung erzielt, oder aber ein wie oben bedrucktes Diaphanpapier aufgeklebt. (D. P. 31537.)

J. HUSNIK hat neue Angaben über den Asphaltprocess gemacht. Danach ist nur der in Aether unlösliche Teil des Asphalts lichtempfindlich, weshalb der Asphalt pulverisirt und mit Aether behandelt wird. Der unlösliche Teil wird in Benzol gelöst. Besser ist es, den Asphalt in Terpentingöl zu lösen und die dickflüssige Lösung mit Aether zu versetzen, bis sich ein Niederschlag ausscheidet. Der Rückstand wird mit Aether ausgewaschen, getrocknet, pulverisirt und in Benzol gelöst. Mit dieser Lösung wird eine Zinkplatte überzogen. Die Exponirzeit unter einem klaren Negativ beträgt in der Sonne 10 Min., im zerstreuten Licht 1 bis 2 Stunden. Zur

Entwicklung wird die Platte mit Terpentinöl, sodann mit Benzin gewaschen. Nachdem man die Ränder und die Rückseite gedeckt hat, erfolgt die Aetzung. (Phot. Mitt. 22, 75.)

MANDEL in Astoria, New-York, stellt transparente Zeichnungen auf Leinwand her. Eine Glasplatte wird mit einer lichtempfindlichen Schicht überzogen und mit der zu reproducirenden Zeichnung exponirt. Hierauf wird die exponirte Fläche mit Lampenruss überstrichen, mit verdünnter Salpetersäure gewaschen und mit einer Gelatinelösung überzogen, auf welche man, bevor sie trocknet, ein Blatt Pausleinwand presst. Nach dem Trocknen haftet die ganze Schicht an der Leinwand, so dass sie mit derselben von der Glasplatte abgezogen werden kann. (D. P. 28779.)

BROWN, BARNES und BELL in Liverpool verfahren zum Zweck der Vervielfältigung auf photographischem Wege folgendermaassen. Um Druckplatten mit liniirter oder schraffirter Oberfläche von Photographien herzustellen, werden die letzteren selbst mit einer gekörnten oder punktirten Oberfläche versehen, indem man auf dieselbe eine gekörnte oder gerippte Gelatine-Reliefplatte oder ein Stück Drahtgeflecht oder eine Platte aus gelochtem Metallblech oder eine gekörnte oder gerippte Platte von Stahl, Stein oder einem anderen Material aufpresst. (D. P. 27829.)

EUGEN ALBERT in München stellt Radirungen ohne Aetzung her und vervielfältigt dieselben mittelst eines photographischen Druckverfahrens. Es wird ein Zeichen- bezw. Radirgrund hergestellt, indem man eine schwarz grundirte Platte mit einer dünnen weissen Farbschicht bedeckt, so dass jeder Strich, der mit der Nadel gemacht wird, das oben liegende Weiss entfernt und der schwarze Untergrund zum Vorschein kommt, dass also jeder Strich der Nadel anscheinend einen schwarzen Strich auf weissem Grunde erzeugt. Dieses Original kann dann mittelst irgend eines bekannten photographischen Reproductionsverfahrens vervielfältigt werden. (D. P. 30493.)

EUGEN HIMLY in Berlin giebt der künstlichen Beleuchtung für photographische Aufnahmen folgende Anordnung. Der mit Lichtquellen  $a$

und  $a_1$ , Reflectoren  $b$  und  $b_1$ , Nischenwänden  $f$  und  $f_1$  und drehbarer Klappe  $d$  versehene Belichtungsschirm wird an

einem drehbaren Krane oder auf einer halbkreisförmigen Bahn vor dem zu photographirenden Object während der Dauer der Expositionszeit vorbeigeführt. (D. P. 30453.)

THOM. SAMUELS in Monken Hadley, London, hat eine Camera mit beliebig verstellbarer Objectivlinse construirt. (D. P. 31170.) Der Rahmen  $b$  des die Objectivlinse tragenden Gehäuses ist mittelst Schrauben  $c$  in dem Bügel  $a^1 a^1 a$  drehbar aufgehängt. Innerhalb der Schlitzes  $e$  im

Fig. 228.

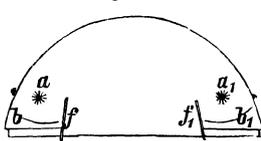


Fig. 229.

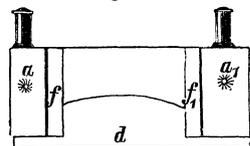


Fig. 230.

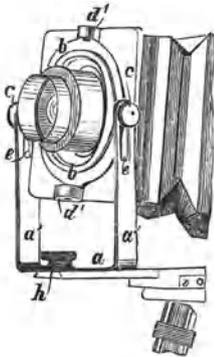


Fig. 231.

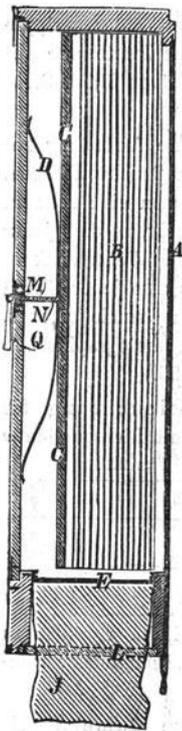


Fig. 232.



nach Oeffnung der Thüren *L* und *E* die belichtete Platte hinein, und bringt sie an die Stelle der letzten Platte, löst die Arretirung der Feder *D*, dieselbe schiebt die Platten wieder nach vorn und eine neue Platte ist zur Belichtung bereit. (D. P. 29109.)

## XL. Apparate.

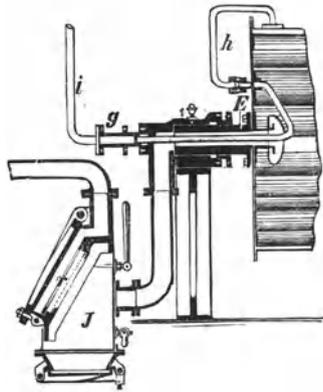
### I. Trockenvorrichtungen.

EMIL PASSBURG in Moskau hat ein Verfahren und Apparate zum Trocknen von Farbwaaren und anderen stark wasserhaltigen festen oder breiigen Körpern angegeben. Danach werden Farbwaaren, dickbreiige, gallertartige und zähflüssige Körper im Vacuum dadurch getrocknet, dass ein Wärmemagazin, namentlich heisser Sand oder erhitzte Lösungen in den Vacuumapparat mit eingeführt und mit den zu trocknenden Körpern in thunlichst nahe Berührung ge-

bracht werden. Der Apparat besteht aus einem Vorwärmofen mit Schienengeleisen zur Aufnahme der mit den Wärmemagazinen event. fächerförmig beladenen Schlitten und dem mit dem Ofen durch Schienen verbundenen horizontal gelagerten, zur Aufnahme der beladenen Schlitten eingerichteten Vacuumapparate.

Ein zweiter, ebenfalls zum Trocknen im Vacuum dienender rotirender Vacuumapparat besteht aus einem in hohlen, stutzenförmigen Wellen sich drehenden, durch Wasser oder Dampf-

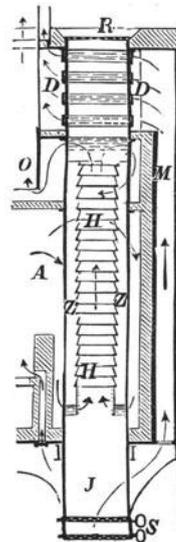
Fig. 233.



mantel geheizten Cylinder, der durch die Wellen einerseits mit einer Luftpumpe, andererseits mit der Heizleitung verbunden ist. An demselben ist die Welle *E* gegen das Lager durch eine Stopfbüchse drehbar abgedichtet, während der Dampf mittelst eines festen Rohres *i* und eines mit dem Apparat rotirenden, durch den hohlen Stutzen *E* geleiteten Dampfrohres *h* in den Heizmantel eintritt, und die Heizleitung gegen die Vacuumleitung durch die an das feste Rohr *i* angeschraubte Stopfbüchse *g* abgedichtet wird. Zwischen dem Vacuumapparat und der Luftpumpe ist ein Stofffänger *J* eingeschaltet, in welchem Staub oder mechanisch fortgerissene Stofftheilchen der zu trocknenden Substanzen vermittelt eines Siebes oder eines mit Tuch oder dergleichen überspannten Rahmen *r* abgefangen werden. (D. P. 28971.)

Fig. 234.

FICHER in Paris hat einen Ofen zum Trocknen, Darren und Rösten körniger und pulverförmiger Materialien construiert. (D. P. 30593.) Der Ofen soll beispielsweise zum Rösten von Korn, Caffee, Cacao u. dergl., zum Darren von Malz, Trocknen von nass gewordenem oder havaritem Getreide, Brennen von Gyps, Calciniren von Alaunsteinen oder Ocker, Carbonisiren der Knochen und Wiederbeleben der Knochenkohle benutzt werden. Er hat Aehnlichkeit mit einem Braunkohlen-Trockenapparate mit Gleitblech-Colonnen. Das Trockengut passirt auf seinem Wege abwärts durch den Ofen zunächst ein Sieb *R*, welches die zu grossen Stücke und Fremdkörper zurückhält, darauf eine Trockenzone *D*, welche von siebartig durchlöchernten Röhren oder umgekehrten Rinnen durchzogen wird, mittelst deren die durch Canal *M* aufsteigende warme Luft das Material gleichmässig durchdringt und es am Zusammenballen verhindert, gelangt alsdann in die Gleit-

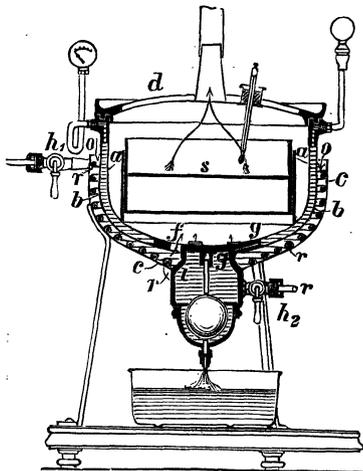


blech-Colonnen *H*, welche aus ineinander geschachtelten konischen Ringen und einem Cylinder bestehen, deren Zwischenraum *Z* das Trockengut anfüllt, und passirt schliesslich eine Abkühlungszone, bestehend aus zwei Rohren *J*, in welche die Colonnen sich verzweigen. Diese Rohre werden allseitig von Luft umspült und dadurch gekühlt; die sich dabei erwärmende Luft geht durch Canal *M* zur Trockenzone *D*. Das Ablassen des fertig getrockneten Gutes geschieht mittelst zweier Schieberventile *S*. Die einer Kohlenoxydgasfeuerung entstammenden Verbrennungsgase steigen im Centrum *A* des Ofens empor, ziehen abwärts um den Mantel der Colonne, steigen in letzterer hinauf und entweichen dann durch Rohr *o* zum Kamin.

EDUARD THEISEN in Lindenau-Leipzig umgibt die Trockenmulden oder Trockencylinder an seinem Trockenapparat (D. P. 23591)\*), welche wellenförmige Oberfläche haben und in welchen Schaufelrührwerke rotiren, ganz oder teilweise mit einem Mantel, in welchem sich eine geringe Menge Wasser befindet, das durch die die Mäntel umspülenden abziehenden Feurgase (oder heisse Luft) fortwährend in Verdampfung erhalten wird, so dass die Wände der Trockencylinder nur mit Dampf in Berührung kommen und somit vor Ueberhitzung geschützt sind. Oder es wird in die Ummantelungen direct Dampf aus einem Dampfkessel eingeleitet, welcher sich dann durch die umgebende heisse Luft überhitzt.

Die Trocken-Cylinder oder -Mulden werden auch nur mit einem Mantel oder Kasten umgeben, und die von denselben eingeschlossene Luft, welche sich durch die von den Cylindern ausstralende Wärme vorwärmt, wird durch die Mulden oder Cylinder zur directen Einwirkung auf das Trockengut geleitet. (D. P. 29035).

Fig. 235.



Bei dem Trockenapparat von ERNST KIRCHNER in Aschaffenburg a. M. wird die Erwärmung des inneren Kessels auf  $100^{\circ}$  C. nicht durch kochendes Wasser, sondern durch Dampf von geringer Spannung bewirkt. Derselbe tritt aus einem Dampfschlange Rohr *r* durch den Hahn *h*<sub>2</sub> in den Condensationskopf *i* und von da durch eine Anzahl Oeffnungen *g* zwischen die Mäntel *a* und *b*. Die zum Trocknen dienende Luft, welche bei *o* zwischen die Wände *b* und *c* tritt und bei *f* in den Trockenraum einströmt, wird, statt durch die abströmenden Heizgase eines besonderen Ofens, durch

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 480; ferner 4, S. 389.

den nach Oeffnung des Hahns  $h^1$  das Schlangenrohr  $r$  füllenden Dampf auf  $100^\circ \text{ C.}$  erwärmt. (D. P. 27334.)

Ed. THEISEN in Lindenau-Leipzig hat eine Einrichtung angegeben, um flüssige, halbflüssige und dickflüssige Massen in trockene Masse zu verwandeln. (D. P. 31580.) Beim Eintrocknen von Faecalien in einem mit rotirenden Scheiben versehenen Verdunstungsapparate werden die sich entwickelnden übelriechenden Dämpfe zur Absorption durch einen halb mit Wasser gefüllten Behälter gesaugt, in welchem ihnen, gleichfalls durch rotirende halb eintauchende Scheiben, eine sehr grosse Flüssigkeitsoberfläche geboten wird, und darauf zur Beseitigung der letzten Reste übelriechender Stoffe unter den Rost der Feuerung geleitet. Befindet sich bei der Trockenanstalt fließendes Wasser, so kann man die Behälter mit rotirenden Scheiben bequem auf einem Flosse montiren. Die in dem Verdunstungsapparate zu zähen Brei eingedickte Masse tritt über deren Rand in eine Rinne, welche sich in ihrer Höhenlage verstellen lässt, um den Zähigkeitsgrad der Masse zu reguliren. Aus der Rinne wird sie durch eine Transportschnecke zu dem Knetapparate und dem Apparate zum vollständigen Trocknen weiter geschafft.

Der von PAUL REUSS in Artern construirte continuirliche Trockenapparat hat Aehnlichkeit mit einem Tellerofen. Die Teller oder Colonnenringe stehen fest und haben einen doppelten Boden, welcher durch mehrere Einschnitte von der Form eines Kreissectors durchbrochen ist, und zwar in der Weise, dass diejenigen des einen über den vollen Feldern des nächstfolgenden stehen. Die Heizgase durchziehen diese Doppelböden in Schlangenwindungen. Aus der Mitte des doppelten Bodens ist ein Cylinder ausgeschnitten und in die Oeffnung eine Düse eingesetzt. In der Achse des Apparates dreht sich eine wie gewöhnlich durch Räder angetriebene Welle, mit harkenförmigen Mitnehmern, welche das Trockengut durch die Ausschnitte der Colonnenringe allmählig nach unten befördern. Die sich bildenden Dämpfe werden durch den Düsencanal mittelst eines Exhausters abgezogen. (D. P. 26532.)

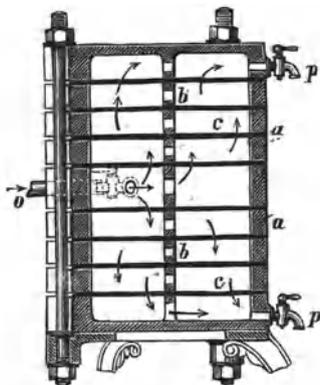
Die Transportschnecke, welche dem Tellerofen das Trockengut zuführt, besitzt nach dem Zus. Pat. 29597 ein doppelwandiges Gehäuse, welches von der durch eine Luftpumpe mit Condensator abgesaugten warmen feuchten Luft des Ofens durchzogen wird, um das Trockengut vorzuwärmen. Der untere Teil des Trockenraumes wird von einem Konus oder Trichter gebildet. In demselben befindet sich eine seiner Form sich anschließende verticale Schnecke zu dem Zwecke, das aus dem untersten Colonnenringe fallende Material ein wenig zusammenzupressen, um dadurch den Zutritt der Luft zum Colonnenapparate zu erschweren. Von den zwei Mitnehmern, welche in jedem Colonnenringe kreisen, ist der eine, welcher das Trockengut von demselben auf den nächstfolgenden Ring befördert, fest und mit Metalldrahtbürsten besetzt; der andere dagegen, welcher die gleichmäßige Verteilung des Materials besorgt, ist harkenähnlich gezahnt und in Scharnieren auf-

Biedermann, Jahrb. VII.

gehängt und wird an den Öffnungen des Ringes, damit er nicht auch wie der erste Mitnehmer wirkt, durch mehrere Anschlagstifte horizontal gehalten.

## II. Filter und Filterpressen.

Fig. 236.



Ein zerlegbarer Filtrirapparat von CARL PIEPER in Berlin setzt sich aus einer dem Bedarfe entsprechenden Anzahl von Rahmen  $a a \dots$  zusammen, die mit Stegen  $b b \dots$  zur Unterstützung der zwischen ihnen liegenden Filtrirmédien  $cc \dots$  (Tücher oder Pappen aus geeigneten Filtrirmaterialien) ausgerüstet sind. Die zu filtrierende Flüssigkeit tritt bei  $o$  ein und filtrirt von der Mitte des Apparates nach beiden Enden, wo sie bei  $p$  und  $p$  heraustritt (D. P. 28086.)

Der Filtrirapparat von Maignen in London besteht aus einzelnen Filterrahmen  $A$ , in einem gemeinschaftlichem Gehäuse  $B$  angeordnet und mit Filtertuch bespannt, welches durch untergeschobene gelochte Metallbleche beim Filtriren unter Druck nötigenfalls auseinander gehalten wird. Mittelst Schlangenrohre  $C$  kann sowohl die un-

Fig. 237.



Fig. 238.



filtrirte Flüssigkeit in  $B$ , als auch die filtrirte in den einzelnen Filtern  $A$  geheizt, resp. gekühlt werden. Die gelochte Schutzplatte  $G$  ist angebracht, um ein Auflockern oder gar Wegwaschen des Filtermaterials bei unvorsichtigem Ein-

giessen der zu filtrierenden Flüssigkeit zu verhindern. Der dargestellte Apparat lässt sich auch in Form eines transportablen sogenannten Taschenfilters verwenden. (D. P. 26662.)

JOH. KROOG in Halle a. d. Saale hat Neuerungen an Rahmenfilterpressen zur Herstellung homogener Kuchen angebracht. (D. P. 30921.) Vor dem Einlassen des Schlammes in die Presse werden zunächst die Ablaufhähne  $h$  der Filterplatten geschlossen und gleichzeitig die Lufthähne  $l$  der Filterrahmen geöffnet; dann lässt man den zu filtrierenden Schlamm in die Rahmen eintreten und dieselben anfüllen, ohne dass dabei eine Filtration stattfindet; hierauf sperrt man den Schlammzutritt, sowie die Lufthähne ab,

Fig. 239. öffnet die Ablaufhähne der Platten und lässt nun wieder den Schlamm in die Rahmen strömen, worauf die Filtration und die Kuchenbildung erfolgt. Zur Ausführung des Verfahrens werden fein geriefte Filterplatten *p* in ihren Dichtungsrändern an beiden Seiten mit vertieft liegenden offenen Seitencanälen *o* und Verbindungsöffnungen *n* versehen, wodurch die Abführung des Filterguts, sowie die Einführung von Flüssigkeiten und Gasen vermittelt wird. Auf dem Schlammrahmen *r* ist ein Lufthahn mit Kelch *l* angebracht, um die Verdrängung der Luft aus dem Rahmen durch den vor Beginn des Filtrirens in denselben eingeführten Schlamm gestatten und nach erfolgter Füllung die äussere Luft von dem Innern des Rahmens absperrern zu können.

FR. KIRCHER in Grünstadt, Pfalz, hat eine Filterpresse mit ausfahrbaren Rahmen construiert. Die mit der Kopfplatte *a* und den Stützen *f* fest verbundenen Spann- stangen und Gleit- schienen *e* sind von solcher Länge, dass der Verschlussmechanismus *x*, ohne die Gleitschienen zu verlassen, auf Fahrschienen *g* soweit zurückgefahren werden kann, dass sämtliche Filterplatten *i* und Hohlrahmen *b* auf den Gleitschienen *e*, ohne von denselben entfernt zu werden, behufs ihrer Entleerung nach einem Punkte, dem Wagen *d*, gefahren werden können. (D. P. 30032.)

Bei der Filterpresse von HUGU BECKMANN in Solingen sind die Rahmen diagonal auf den Längsträgern *a b* aufgelagert, sodass die in den Ecken der Rahmen angeordneten Canäle *m n* für den Zu- und Abfluss senkrecht unter einander liegen. Die Anordnung eines Spaltes *q* oder einer anders gestalteten Oeffnung in den Abflussplatten ermöglicht die Durchstechung des Filtermittels zum Ablassen des letzten Restes von filtrirter Flüssigkeit. (D. P. 30136.)

Der Filterpressen-Verschluss von BLANCHE & Co. in Merseburg besteht aus zwei conaxial in einander beweglichen Spindeln *a b*. Die Spindel *a* ist mit stark steigendem Gewinde behufs schneller Rück- und Vorwärtsbewegung versehen, während die Spindel *b* ein sehr feines Gewinde zum festen Verschliessen der Presse hat, wobei sich der Stift *f* in einem Bogenschlitz der Nabe des Handrades *c* bewegt. (D.P. 28754.)

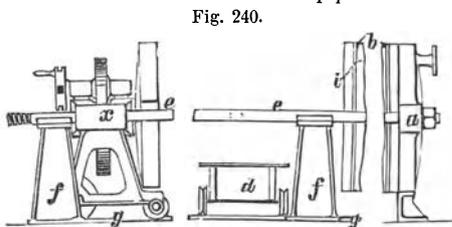


Fig. 240.

Fig. 241.

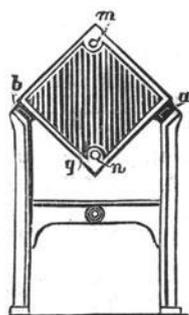
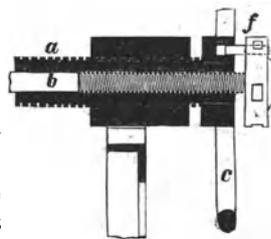


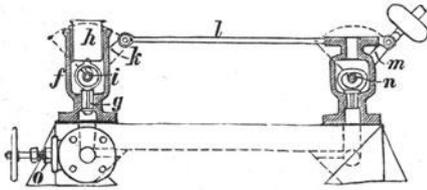
Fig. 242.



32\*

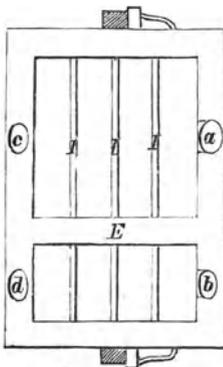
WEGELIN & HÜBNER in Halle haben eine automatische Entluftungs-  
vorrichtung mit Arretirung für Filterpressen construiert (D.

Fig. 243.



P. 27553). Wird durch Linksdrehung des Hebels *m* das Einlassventil durch den Daumen *n* geöffnet, so dreht die Stange *l* den Hebel *k* mit der Daumenwelle *i*, das Entluftungsventil *g* wird frei und schliesst sich selbstthätig nicht eher, als bis alle Luft ausgetrieben ist und die nach *f* steigende Flüssigkeit den Schwimmer *h* hebt. In der gezeichneten Lage sind beide Ventile geschlossen, so dass durch *o* Dampf oder verdichtete Luft in den Pressraum gelassen werden kann.

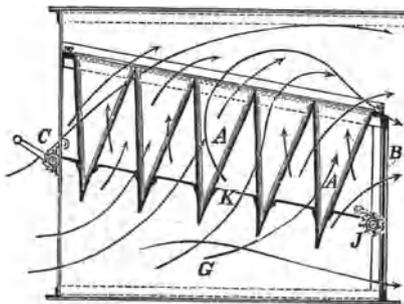
Fig. 244.



OSCAR PUVREZ in Leuze, Belgien. Filtrir-Apparat mit getheilten Rahmenräumen. Die Rahmenräume sind durch eine oder mehrere Querrippen *E* in zwei oder mehr Abteilungen zerlegt. Die oberen Canäle *a b* stehen mit den geradzahlgigen, die unteren *c d* mit den ungeradzahlgigen Rahmen in Verbindung, und ein Rohr im beweglichen Holm verbindet *c* mit *b*, so dass der zu filtrierende Saft auf den Weg *a c b d* durch die Vorrichtung fließen muss. Schmale, geflochtene Stäbe *I* dienen zur Versteifung benachbarter Filtrirtücher (D. P. 27584).

Ein für viele Zweige der Technik und in hygienischer Beziehung wichtiges Gas-, Luft- und Dampffilter hat K. MÖLLER in Kupferhammer b. Brackwede angegeben (D. P. 26663). Zur Gewinnung einer

Fig. 245.

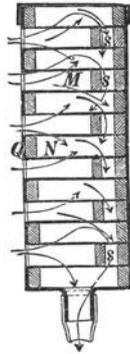


möglichst grossen Filterfläche in einem kleinem Raum ist das filtrierende Medium *A* innerhalb des Gehäuses *G* in eine Anzahl von Abteilungen in Taschenform geteilt, welche durch die Spannvorrichtung *K J H* von einander abgehalten werden. Die Klappe *B* ist aus demselben filtrierenden Stoffe, wie das übrige Filter gemacht; die zu filtrierenden Gase strömen in der Richtung der Pfeile.

Ein Luftfilter in Säulenform zeigt Fig. 246. Das Filtermaterial in Scheibenform wird durch Zwischenlagen *M* und *N* getrennt und das ganze

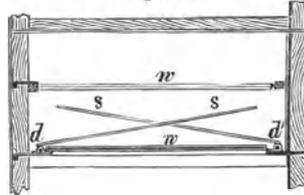
durch eine Schutzhülle  $Q$  zusammengehalten. Die zu filtrierenden Gase treten in der Richtung der Pfeile in die Kammern  $M$  und werden durch den Canal  $S$  und das Rohr  $P$  abgeführt.

Fig. 246.



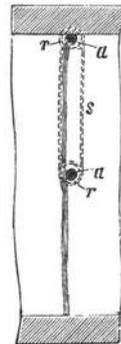
Auch von FRIEDR. PELZER in Dortmund ist ein Luft- und Gasfilter angegeben. (D. P. 25450.) Um zu verhüten, dass sich die Poren der Filterwände  $w w$  verstopfen, ist eine Klopfvorrichtung angebracht. Dieselbe besteht aus Stäben  $s$ , welche auf den Achsen  $d$  und  $d_1$  in regelmässigen Abständen befestigt sind. Bei der plötzlichen Arretirung der in schnelle Schwingung versetzten Achsen  $d d_1$ , schwingen die Stäbe  $s$  vermöge ihrer Elasticität über ihre Ruhelage hinaus und üben eine Klopfwirkung gegen die Filterwand aus.

Fig. 247.



Nach dem D. P. 30896 wendet PELZER statt der bisher gebräuchlichen Gewebe Fransen an, welche aus neben einander hängenden Fäden oder Fasern gebildet sind. Das Abstäuben dieser Filter erfolgt durch Anwendung der Rollen  $r$  in Verbindung mit der Schnur  $s$  an dem einen und der Federn an dem anderen Ende der Stangen  $a$ , die an beiden Seiten durch die Wände des Luftcanals ragen. Durch Drehen der Stangen werden die Spiralfedern gespannt. Beim Loslassen schnellen die Federn zurück, und die Stangen  $a$  kommen mit plötzlichem Ruck in die ursprüngliche Lage.

Fig. 248.

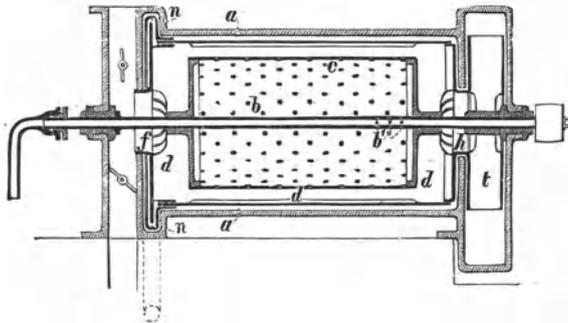


FRANZ WINDHAUSEN in Berlin hat ein Verfahren, Luft oder Gase von Staub, Bacterien, Sporen und anderen darin suspendirten Substanzen zu befreien, angegeben, welches darin besteht, dass man die Luft etc. innerhalb einer fließenden Schicht Wassers oder anderer Flüssigkeit in Drehung versetzt und dadurch der Einwirkung der Centrifugalkraft unterwirft,

Fig. 249.

so dass die suspendirten Substanzen in die Flüssigkeit geschleudert und von dieser weggeschwemmt werden.

Zur Ausführung dieses Verfahrens dient ein

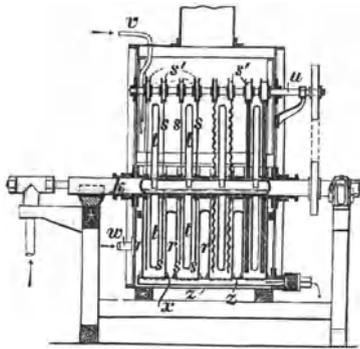


Apparat, welcher aus der mit den Oeffnungen  $f$  und  $h$  versehenen rotirenden Trommel  $a$ , der in letzterer eingeschlossenen Trommel  $c$ , den Scheidewänden  $d$ , dem Ventilator  $t$ , der mit Löchern versehenen hohlen Welle  $b$  zum Einlass von Flüssigkeit und dem siphonartigen Abflussschlitz  $n$  für den Ablauf der Flüssigkeit aus der Trommel  $a$  besteht. (D. P. 26843.)

### III. Verdampfen und Destillation.

Ed. THEISEN in Lindenau-Leipzig hat folgenden Verdampfungs- oder Condensationsapparat erfunden. (D. P. 28241.) In dem Apparate rotirt

Fig. 250.



eine mit Dampf-Zu- und Ablass versehene hohle Welle  $k$ . Dieselbe ist mit hohlen Scheiben  $t$  besetzt, in welche der Dampf eintritt und aus denen das Condensationswasser in bekannter Weise in die Welle zurückfließt. Die Scheiben rotiren in den durch die schmalen halbkreisförmigen Körper  $r$  gebildeten und von verticalen Seitenflächen begrenzten Vertiefungen, so dass sie die Flüssigkeit in einem verhältnissmäßig engen Raume durchschneiden und in dünnen Flächen in den Verdunstungsraum emporheben. Neben jeder

Scheibe  $t$  tauchen in die Wellentiefen die aus glatten oder gewelltem Bleche gebildeten Scheiben  $s$ , welche auf der hohlen Welle  $k$  lose sitzen. Diese Scheiben  $s$  erhalten von den Frictionsscheiben  $s_1$  durch Contact Drehung und zwar in entgegengesetzter Richtung wie die Scheiben  $t$ . Die durch das Rohr  $v$  eintretende Flüssigkeit wird demnach auch von den Scheiben  $s$  aus den Wellentiefen in dünnen Schichten emporgehoben und der Einwirkung des in den Scheiben  $t$  befindlichen Dampfes noch mehr ausgesetzt. Die Wellentiefen sind in ihrer Breite am tiefsten Punkte geschlitzt und durch ein gemeinschaftliches Rohr  $z$  verbunden, welches durch einen in ihm liegenden massiven Kolben  $x$  so abgeschlossen wird, dass sich noch nicht eingedickte Flüssigkeit in ihm nicht ansammeln kann. (Vgl. auch S. 496.)

Nach dem Zus.-Pat. 31101 werden die rotirenden Scheiben, welche die zu concentrirende flüssige oder dickflüssige Masse fortwährend emporheben und dadurch mit der durchstreichenden Luft in innige und vielseitige Berührung bringen, ersetzt durch rotirende Flügelräder mit Kettenguirlanden, durch mit Schöpfbechern oder Schöpfrippen besetzte Scheiben, durch gezahnte Räder, welche durch endlose Ketten verbunden sind, oder durch senkrecht auf und ab bewegte glatte oder gewellte Platten oder mit Tellern oder Winkelstücken besetzte Stäbe.

CALLIBOURCÈS in Paris ersetzt an seinem Apparat zur pneumatischen Abdampfung und Destillation von Flüssigkeiten \*) den früher benutzten Luftreiniger durch mehrere röhrenartige Filter, welche durch ein centrales Rohr mit dem Ventilator in Verbindung stehen. An Stelle des Zerstäubungsapparates kann auch ein mit einem Rührwerk versehener Kessel eingeschaltet werden, durch welchen die erwärmte Luft hindurchgepresst wird. (D. P. 30197.)

Ein von CH. BURCHARDT in Manchester erfundener Condensator enthält ein aus mehreren ringförmigen Stücken *aa* (Fig. 251) zusammengesetztes Gehäuse, welches von dem das Kühlwasser oder eine andere Flüssigkeit enthaltenden Behälter *cc* umgeben ist. Zwischen den einzelnen auf einander gestellten Stücken *aa* sind dampf- und wasserdicht die Zwischenwände *bb* angebracht, welche aus einem oder mehreren Drahtgeweben oder durchlöchernten Blechplatten bestehen, die so gross sind, dass ihr Rand ausserhalb des Condensationsgehäuses in die Kühlflüssigkeit hineintragt, wodurch also die Zwischenwände selbst abgekühlt werden. Der zu condensirende Dampf wird am unteren Ende durch das Rohr *d* eingeführt oder mit Luft gemischt eingeblasen oder auch durch Verbindung des Rohres *e* mit einem Exhaustor angesogen. Die durch die Condensation erzielte Flüssigkeit fliesst durch das Rohr *f* in den Behälter *g*, welcher auch noch durch ein zweites Rohr *h* mit dem Condensator verbunden werden kann, um die in *g* sich etwa entwickelnden Dämpfe in den letzteren zurückzuführen.

Solcher Condensatoren können auch mehrere zu einer Batterie vereinigt sein, so dass die Dämpfe die Condensatoren nach einander passiren, während die Condensationsflüssigkeit eines jeden durch ein gemeinschaftliches Rohr nach aussen abgeführt wird. Das Condensationsgehäuse kann auch in horizontaler Lage abgeordnet sein (Fig. 252), wobei die siebartigen Zwischenböden *bb* senkrecht stehen. Je drei Abteilungen *a* erhalten ein gemeinschaftliches Abflussrohr *f<sub>1</sub>, f<sub>2</sub>, f<sub>3</sub>*, wodurch eine Trennung des Condensationsproductes nach Reinheit und Siedepunkt erreicht wird (D.P. 29155).

Fig. 251.

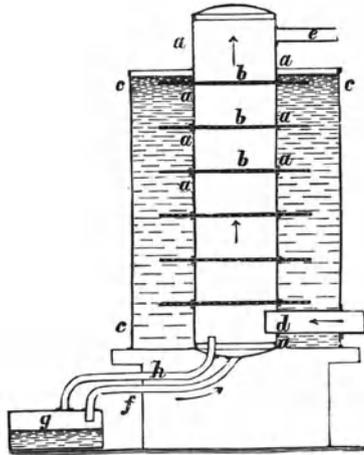
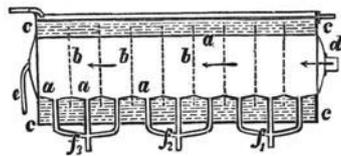


Fig. 252.



\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 487.

#### IV. Centrifugen.

Die Centrifuge für continuirlichen Betrieb von JOH. HUNDHAUSEN in Hamm besteht aus einem langgestreckten, horizontalen, schwach konischen, weiten Rohre (Trommel) *B*, welches auf Gleitrollen *E* gelagert ist und mittelst eines Riemenkranzes *C*, welcher seine Mitte umgiebt, in rasche Rotation versetzt wird. Die auszuschleudernden Stoffe, z. B. Stärke, Zucker oder Garn, werden auf Wagen *H*, welche eine im Verhältnis zur Centrifuge äusserst geringe Grösse haben, fast tangential in die engere Oeffnung des Trommelrohres eingeleitet, bewegen sich an der Innenseite derselben, mit dem Rohre im Kreise herumgeschleudert und zugleich wegen seiner Conicität seinem weiteren Ende zugeedrängt, in spiralförmiger Bahn, verlieren in einer feststehenden konischen Verlängerung *F* des Rohres allmählig die erlangte grosse Geschwindigkeit und treten durch eine Seitenrinne *G* tangential aus. Die abzuschleudernde Flüssigkeit soll sich über den Rand der Seitenwände des Wagens oder durch einen durchlöcherten Bodeneinsatz des Wagens in die Trommel ergiessen. (D. P. 29374.)

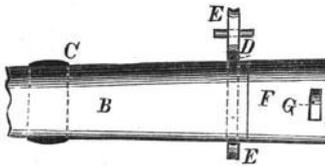
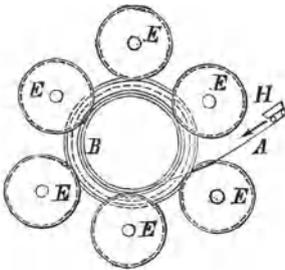


Fig. 254.



Die Trommel der continuirlichen Centrifuge von ED. RÖRTGER in Braunschweig besteht aus zwei flach konischen Teilen, dem Deckel und dem Boden, welche siebartig perforirt sind und einen linsenförmigen Raum einschliessen, in welchen das zu centrifugirende Material, Zucker, Rübenschnitzel, Kohlen u. dergl., durch eine centriscche Oeffnung einfällt, und welchen es nach Entfernung der anhaftenden Flüssigkeit durch die Sieböffnungen durch den zwischen Boden und Deckel bleibenden Ringspalt verlässt. (D. P. 29606.)

Die Trommel der continuirlichen Centrifuge von ED. RÖRTGER in Braunschweig besteht aus zwei flach konischen Teilen, dem Deckel und dem Boden, welche siebartig perforirt sind und einen linsenförmigen Raum einschliessen, in welchen das zu centrifugirende Material, Zucker, Rübenschnitzel, Kohlen u. dergl., durch eine centriscche Oeffnung einfällt, und welchen es nach Entfernung der anhaftenden Flüssigkeit durch die Sieböffnungen durch den zwischen Boden und Deckel bleibenden Ringspalt verlässt. (D. P. 29606.)

Eine an M. M. ROTTEN in Berlin patentirte Centrifuge, welche hauptsächlich zur Herstellung von Zuckerplatten und dergl. bestimmt zu sein scheint, besitzt statt eines Mantels deren zwei oder mehrere, um eine grössere Anzahl Formen für die zu centrifugirenden Massen, besonders wenn die Formen flach sind, unterbringen zu können. Die inneren Mäntel sind entweder perforirt oder nicht. Die aus ihnen austretende Flüssigkeit durchdringt im ersten Falle auch die Füllung des äusseren Mantels, im anderen Falle wird sie durch Rohre im Boden der Trommel abgeleitet. Die Zuckerformen bestehen aus viereckigen Rahmen, an welchen eine Seite teilweise oder ganz beseitigt ist, um die Oeffnung zum Füllen zu benutzen. Diese

Formen werden unter Zwischenlegen von Blechen in einen aus zwei Winkelteilen bestehenden Rahmen eingeschlossen, welcher beim Aufbauen der einzelnen Formen auf einem Gestell mit schräger Auflagefläche lagert. (D. P. 30381.)

Nach dem Zus.-Pat. 30731 werden statt der doppelten inneren Mantelflächen gerade Siebplatten benutzt, welche an winkligen Zwischenstücken befestigt oder lose in sie eingeschoben werden. Die radiale Seite der Zwischenstücke kann auch treppenförmig gestaltet sein, so dass die Zuckerformen gegen einander verschoben liegen. Das Füllgestell ist durch einen Füllwagen (Fig. 255) ersetzt. Derselbe trägt eine um eine Achse  $A$  drehbare Tischplatte  $T$ , auf welcher die Zuckerformen  $F$  in einem Umschlussrahmen aufgebaut werden. Nach dem Aufbauen

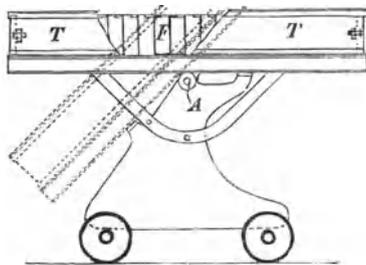


Fig. 255.

der Formen wird die Platte horizontal festgestellt und der Wagen zur Füllung der Formen unter einem Füllapparate hindurchgeschoben, nach dem Erstarren der Füllmasse dagegen die Platte wieder schräg gestellt, um eine grosse Anzahl Füllwagen auf einem kleinen Raume neben einander unterbringen zu können. Der Füllapparat (Fig. 256) besteht aus einem horizontalen Füllrohre  $F_1$  mit trichterförmiger Unterseite und einem walzenförmigen Durchgangshahne  $D$  zum Verschluss der Ausflussöffnung. Zwischen letzterer und den Formen hängt die Füllrinne  $F_2$  an Hebeln mit kleinen Rollen  $R$ , welche auf den Rändern des Rahmens laufen und so die Rinne stets in gleichem Abstände von den Formen halten. Durch einen mit Gewichtshebel versehenen Abstreicher  $A_1$  hinter der Füllrinne wird die überflüssige Füllmasse glatt abgestrichen.

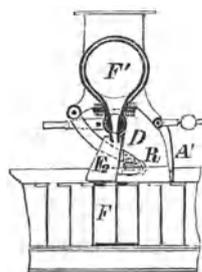


Fig. 256.

SCHUNKE und IWAND in Görlitz stellen das Centrifugengefäss aus Guttapercha her. Dasselbe soll besonders zur Beseitigung der Feuchtigkeit aus animalischer Wolle, Kunstwolle und Wollstoffen jeder Art dienen, welche mit verdünnter Schwefelsäure, Chloraluminium, Chlormagnesium u. s. w. behufs Carbonisation der darin enthaltenen vegetabilischen Bestandteile behandelt wurden, anstatt der bisher üblichen leicht oxydirbaren Centrifugengefässe aus Kupfer, Stahl oder Eisen. Es besteht aus einem metallischen Gerippe, welches mit Guttapercha allseitig überzogen ist. (D. P. 25731.)

Nach dem Zus.-Pat. 27867 wird an Stelle der Guttapercha Gummi verwendet, das entweder auf die Wandungen des Gefässes in Platten und in bereits vulcanisirtem Zustande aufgekittet oder roh aufgeklebt und auf dem Centrifugengefäss selbst erst vulcanisirt wird. Oder die Centrifugen-

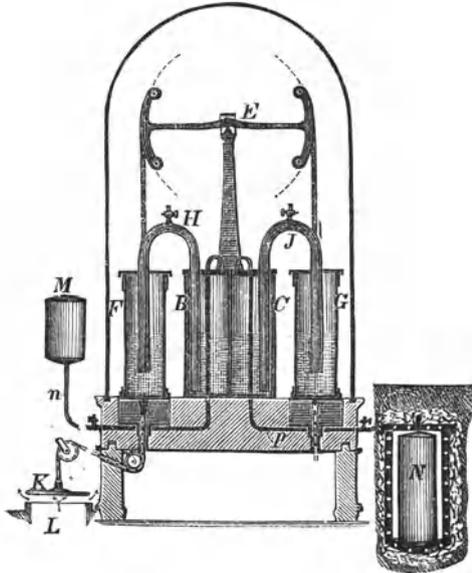
gefäße werden mit einer Lösung von Guttapercha oder Kautschuk in Schwefelkohlenstoff oder einem anderen Lösungsmittel bestrichen.

## V. Thermometer, Wärmeregulatoren.

Bei dem Contact-Thermometer von **KNADE** in Breslau sind durch die obere Oeffnung eines Quecksilber-Thermometers zwei isolirte Platindrähte eingeführt, durch welche, sobald ihre Spitzen vom Quecksilber erreicht werden, Stromschluss bewirkt wird. Der Contact kann mittelst einer Zahnstange und eines Triebes verstellt werden. Es ist also nicht, wie gewöhnlich, ein Platindraht beständig im Quecksilber. (D. P. 31928.)

**BECHER & POST** in Hagen i. W. haben einen selbstthätigen pneumatischen Wärme-Regulator construirt (D. P. 28521.) Es ist ein

Fig. 257.

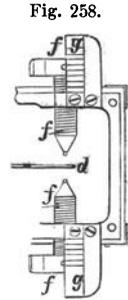


Windkessel *N* in der Erde gelagert und gegen den Temperatur-Einfluss der äusseren Luft geschützt; ein anderer, *M*, befindet sich im Heizraum. Der in *M* und *N* herrschende Luftdruck pflanzt sich mittelst Leitungsröhre *n* bzw. *p* fort in die festen Cylinder *B* und *C*. Das in diesen befindliche Quecksilber wird durch die Heberöhre *H* bzw. *J* in die am Waagebalken *E* hängenden Cylinder *F* bzw. *G* gedrückt. Durch Hebung oder Senkung des mit der Klappe *K* des Heizcanals *L* durch eine über Rollen laufende Kette verbundenen Cylinders *F* wird eine

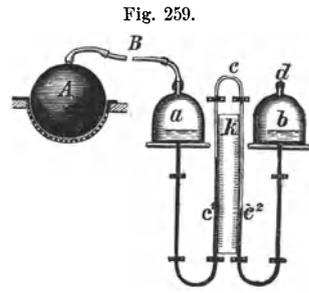
Vermehrung oder Verminderung der Wärmezufuhr bewirkt.

**RAAB** in Kaiserslautern benutzt bei seinem elektrischen Apparat zur Signalisirung von verschiedenen Temperaturen eine bei zu- bzw. abnehmender Temperatur nach verschiedenen Seiten sich krümmende Feder, die aus Stahl und Messing hergestellt ist, oder bei welcher diese beiden Metalle durch ähnliche Metalle und Metalllegirungen ersetzt sind. Um diesen Apparat für die verschiedensten Durchschnittstemperaturen anwenden zu können, bringt der Erfinder eine doppelte mit den Mechanismen zur Contactverstellung combinirte Scala an. Diese Combination wird auf verschiedene

Art, z. B. durch Verbindung der graduirten Schrauben  $f$  mit den Scalen  $g$  oder mit Zeigern und mit Scalen am Gehäusedeckel, oder mit Zeigerhebeln und mit ebenfalls auf dem Gehäusedeckel befindlicher Scala oder einer Drehscheibe mit einer Scala, oder endlich bei feststehenden Contactstiften durch Verbindung der Scalen mit der regulirbar gemachten Feder erreicht. (D. P. 28578.)



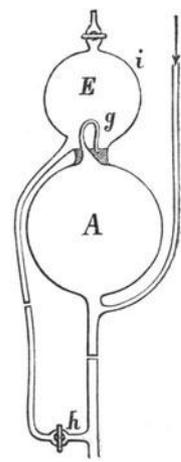
Bei dem elektro-pneumatischen Wärmetelegraph von BECHEM und POST in Hagen i. W. sind die beiden gleich grossen Glasgefäße  $a$  und  $b$  durch eine Glasröhre  $c^1 c^2$  dertart verbunden, dass beim Füllen derselben mit Quecksilber bei  $c$  ein Luftsack entsteht. Der in einem entlegenen Raume befindliche Luftkessel ist pneumatisch mit  $a$  verbunden. Der Behälter  $b$  ist durch einen Stöpsel  $d$  hermetisch verschlossen. Durch Erwärmung bezw. Abkühlung von  $A$  steigt das Quecksilber in  $c^1$  und fällt in  $c^2$  bezw. umgekehrt. In dem Rohre  $c^1$  wird bei erreichter Maximal-, in dem Rohre  $c^2$  bei erreichter Minimaltemperatur ein elektrischer Stromkreis geschlossen, in welchem ein Läutewerk eingeschaltet ist. (D. P. 29602.)



### VI. Luftpumpen und Barometer.

SIEMENS & HALSKE in Berlin haben eine Neuerung an Quecksilberluftpumpen angegeben. Die Luftpumpe wird so angeordnet, dass die bei jeder Füllung des Stiefels  $A$  durch das Quecksilber verdrängte Luft durch ein kurzes mit seinem Ende nach unten gebogenes und unter Quecksilber mündendes Capillarröhrchen  $g$  unter dem Drucke des nachfliessenden Quecksilbers ausgetrieben wird, und zwar entweder in einen luftverdünnten Vorraum  $E$  oder in einen luftefüllten Raum, in welchem letzteren Falle jedoch ein Teil des Quecksilbers in der zwischen zwei Füllungen des Stiefels verstreichenden Zeit in diesen unter Einwirkung des Luftdruckes zurückfliesst. (D. P. 28579.)

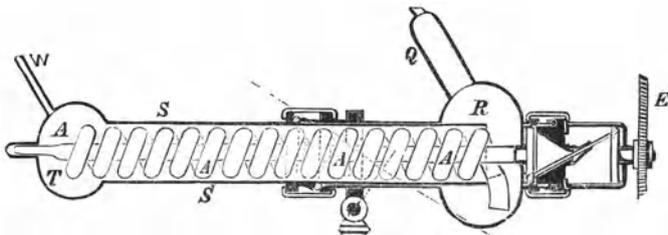
Fig. 200.



Eine Luftpumpe eigentümlicher Art hat C. H. STEARN in London construiert. Die Luft steht in der hohlen Spirale oder Schraube  $A$ , welche in Quecksilber oder einer andern Flüssigkeit mit Hilfe von Kegelrädern so rotirt, dass die obere Mündung der Spirale während eines Teiles ihrer

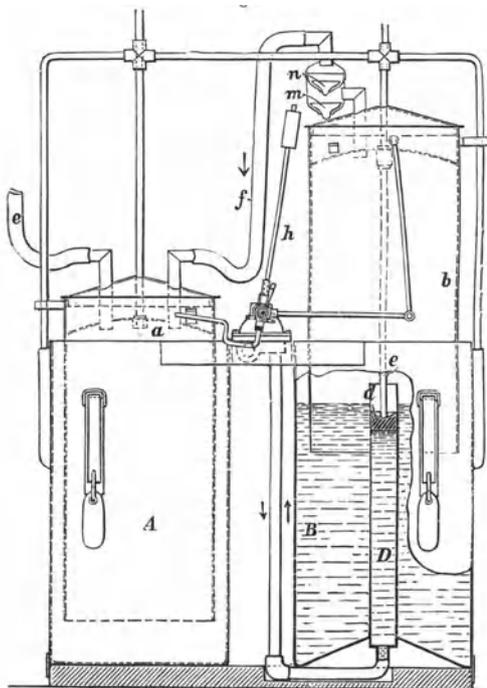
Umdrehung von Quecksilber nicht bedeckt ist. Mit dem zu entleerenden Gefäss ist die Spirale durch die Erweiterung *T* des Mantels *S* und die Röhre *W* so verbunden, dass sie bei jeder Umdrehung eine Quantität der in *T* enthaltenen Luft erfasst und nach Art einer Transportschnecke fort-schafft nach der unteren Kammer *R*, von wo die Luft durch das Rohr *Q* mittelst einer Hilfspumpe abgeführt wird. (D. P. 31023.)

Fig. 261.



Eine von der Firma WM. CAMPBELL & Co. Nachfolger in Hamburg construierte Gebläsepumpe ist folgendermassen beschaffen. In zwei Blech-cylindern *A* und *B* sind die Blechglocken *a* und *b* eingehängt und durch

Fig. 262.



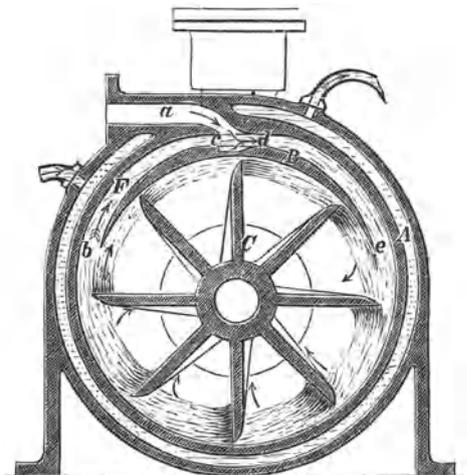
Wasserabschluss unten gedichtet. Innerhalb des Cylinders *B* ist der eigent-liche Pumpencylinder *D* angebracht, in welchem sich ein Kolben *d* verschiebt, der durch Stange *e* die Glocke *b* hebt, so-bald Wasser unter den Kolben tritt. Beim Heben der Glocke *b* tritt durch Ventil *m* atmosphärische Luft in *b* ein. Sobald Glocke *b* gehoben ist, tritt die Umsteuerung (durch Ueberwerfen des belasteten Hebels *h*) in Wirk-ung. Das Wasser ent-weicht unter Kolben *d* und die belastete Glocke sinkt, wobei die eingeschlossene Luft durch Ventil *n* und Schlauch *f* in die Glocke *a* über-gedrückt wird, welche, da

dieselbe geringer belastet ist als  $b$ , steigt, während zugleich die gespannte Luft durch Schlauch  $e$  zu der nach den Brennern führenden Luftleitung gelangt. Ist Glocke  $b$  in tiefster Stellung angelangt, so findet durch abermalige Umsteuerung wieder Wasserzutritt zum Kolben  $d$  statt und die Glocke  $b$  steigt, während nun zugleich  $a$  fällt, da das Ventil  $n$  sich beim Aufwärtsgange von  $b$  schliesst. (D. P. 28443.)

Die rotirende Luftpumpe von FRANZ WINDHAUSEN in Berlin besteht aus einem Gehäuse  $A$  mit in demselben angebrachtem sichelförmigen Segmentstück  $B$  zur Bildung eines Canales  $b c d e$

und einem von aussen drehbaren Schaufelrade  $C$ . Durch Drehung desselben wird eine im Gehäuse  $A$  befindliche Flüssigkeitsmasse in Rotation gesetzt, welche, in geschlossenem Kreislauf den Canal  $b c d e$  durchströmend, Luft, Gase oder Dämpfe durch den Canal  $a$  ansaugt, comprimirt und in den von dem geschlossenen Flüssigkeitsringe eingeschlossenen Raum verdrängt. (D. P. 28893.)

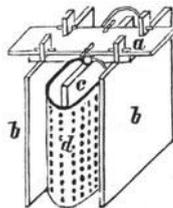
Fig. 263.



## VII. Galvanische Elemente und andere elektrotechnische Vorrichtungen.

Um bei constanten Elementen eine kräftige Thätigkeit zu erzielen, wendet VELLONI in Paris an Stelle des Bichromats eine Flüssigkeit an, welche man erhält, indem man 10 l einer bei  $80^\circ$  gesättigten Kaliumbichromatlösung mit 70 cbem Salpetersäure bei  $40^\circ$  versetzt und die ausgeschiedenen Krystalle löst und mit Schwefelsäure vermischt. Die Zinkplatte  $c$  taucht in ein poröses und perforirtes Gefäss  $d$ , welches mit den Krystallen des erregenden Stoffes gefüllt ist, deren Auflösung durch die bei der Zersetzung des Zinkes auftretende Wärme befördert wird, stets auf dem gleichen Sättigungsgrade bleibt und durch Absorption des Wasserstoffs in statu nascendi jegliche Polarisation verhindert. Zwei Kohleplatten  $b$  von möglichst poröser Oberfläche sind zu beiden Seiten des Gefässes an der Ebonitplatte  $a$  befestigt. (D. P. 27522.)

Fig. 264.



Das Element von **SENER** in Paris besteht aus einem Gefäß aus Thon zur Aufnahme des mit  $\frac{1}{10}$  seines Gewichtes Säure angesäuerten Wassers; aus einem Zinkcylinder, welcher in dieses Gefäß eingesetzt wird; einer porösen Zelle, in welcher die Kohle sich befindet, und der in dieser porösen Zelle befindlichen erregenden Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit ist eine gesättigte Lösung von Kalium-Eisen-Sulfat, gemischt mit Salpetersäure und Schwefelsäure. Sie enthält auf 1 l 500 g Eisenalaun, 500 g Schwefelsäure und 40 g Salpetersäure. (D. P. 30286.)

Bei dem zweizelligen galvanischen Element von **ALF. DUN** in Frankfurt a. M. enthält die eine Zelle Kohle und concentrirtes Königswasser, die andere Zelle Eisen und auf 1:20 bis 1:10 verdünntes Königswasser. Bei Neubeschickung dieses Elementes, welches 20 Stunden constant bleiben soll, ist nur für die Kohlenzelle neue Erregungsflüssigkeit erforderlich, während für die Eisenzelle die aus der Kohlenzelle entnommene Flüssigkeit nach entsprechender Verdünnung benutzt wird. (D. P. 31064.)

Ein galvanisches Element von **J. A. LIGHTHIE** in Berlin besteht aus einem Gefäß aus Glas oder emaillirtem Gusseisen, welches in seinem Innern einen Hohlcylinder aus Eisendrahtgewebe oder gelochtem Eisenblech aufnimmt. In diesen Hohlcylinder wird der von der Innenwand durch Gummiringe isolirte Zinkkolben placirt, während in den zwischen dem Hohlcylinder und der Gefäßwand verbleibenden Raum Eisenspäne eingefüllt werden. Das Gefäß wird sodann mit einer gesättigten Natronlauge angefüllt. (D. P. 30086.)

**ADOLF GUTENSOHN** in London überzieht die Zinkelektrode entweder ganz oder bis auf einen schmalen Streifen am unteren Ende mit Blei. Als Erregungsflüssigkeit für die Zinkelektrode dient salpetersaures Bleioxyd, während die (positive) Kohlenelektrode in eine poröse, mit genügend starker Salpetersäure gefüllte Zelle taucht. Anstatt die Zinkelektrode mit Blei zu überziehen, kann man sie auch mit einem Brei aus Zinkoxyd und verdünnter Schwefelsäure umgeben und in ähnlicher Weise kann die Kohlenelektrode mit einem Brei überzogen werden, welcher aus Zinkoxyd und verdünnter Salpetersäure angerührt wird. (D. P. 28344.)

**PRZIBRAM, SCHOLZ** und **WENZEL** in Wien haben folgendes constante Element angegeben. In einem aus Glas oder anderem passenden Material hergestellten Gefäß befinden sich zwei concentrisch zu einander eingestellte poröse Gefäße oder Diaphragmen, sodass drei Abteilungen oder Zellen gebildet werden. In der innersten Abteilung, welche mit Salpetersäure gefüllt ist, befindet sich die positive Elektrode (Kohle oder Platin), die nächste Abteilung ist nur bis etwas über die Hälfte mit Schwefelsäure gefüllt, um Raum zu lassen für die Volumenvermehrung, die hier durch das begierige Ansaugen der Salpetersäure einerseits und des Wassers andererseits stattfindet. In der dritten, mit einer Lösung von Kochsalz oder einer alkalischen Lösung gefüllten Abteilung befindet sich die negative Elektrode (Zink).

Zur Erhöhung der Constanz des Elementes wird das innerste poröse Gefäß, welches die Salpetersäure von der Schwefelsäure trennt, etwas

niedriger gehalten als das äussere, oder es wird mit Löchern oder Einschnitten am oberen Rande versehen, um beim Steigen des Schwefelsäureniveaus (was ein Sinken des Salpetersäureniveaus bedingt, da die erstere von der letzteren begierig angesogen wird) ein Ueberlaufen dieses entstehenden Gemenges von Salpeter- und Schwefelsäure zur positiven Elektrode hervorzurufen, wodurch diese stets mit Säure in einem genügend hohen Niveaustand umgeben bleibt und die Wirkung des Elementes daher von sehr langer Dauer wird. (D. P. 28371.)

Eine von HOLMES, EMMENS und BURKE in London angegebene Erregungsflüssigkeit für die Kohlezelle eines Zink-Kohle-Elementes besteht aus einem salpetersauren Salz und Schwefelsäure in äquivalentem Verhältnis, so dass immer nur so viel Salpetersäure frei wird, als zur Oxydation des von der Zinkzelle stammenden Wasserstoffs nötig ist. Dadurch wird das schädliche Durchsickern freier Salpetersäure zur Zinkzelle vermieden. (D.P. 29898.) (Es wird von vornherein freie Salpetersäure vorhanden sein.)

Um den Säuregehalt etc. von galvanischen Elementen constant zu erhalten wird nach VELLONI in Paris durch ein mit den Elementen verbundenes Ampèremeter

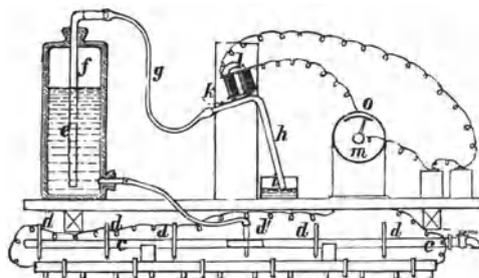


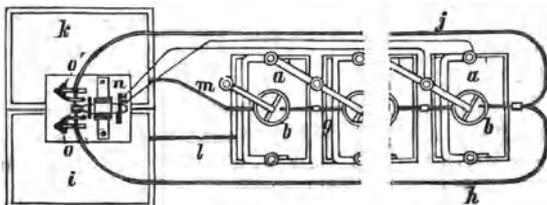
Fig. 265.

*m* bei einer bestimmten Verminderung der Stromstärke bei *o* ein elektrischer Contact hergestellt und dadurch ein Elektromagnet erregt, der den Luftzufuss nach einem, frische Erregerflüssigkeit enthaltenden Gefäss *e* derart beeinflusst, dass ein passendes Quantum frischer Flüssigkeit in das Element einfliesst. Der Elektromagnet *l* zieht den an dem Knierohr *h* sitzenden Anker *k* an und hebt das Rohr *h* aus dem Quecksilber *i*, so dass Luft durch das Rohr *h*, Schlauch *g* und Rohr *f* nach *e* eintreten kann und Flüssigkeit aus *e* durch das Rohr *d'*, Hauptrohr *c* und Verteilungsröhren *d* treibt. (D. P. 27523.)

OLIPHANT, BURR und GOWAN in London bewirken die Circulation der Flüssigkeiten in galvanischen Batterien dadurch, dass die äusseren Zellen

Fig. 266.

*a* einmal untereinander durch die Rohre *f* (Fig. 267) und andererseits mit einer Pumpe *o* und einem Sammelbehälter *i* durch das Rohr *h*, und die inneren Zellen *b* untereinander durch Rohre



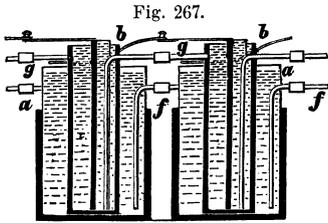


Fig. 267.

*g* und mit einer zweiten Pumpe *o'* und einem zweiten Sammelbehälter *k* durch ein Rohr *j* verbunden sind. Die circulirenden Flüssigkeiten werden aus den Sammelbehältern *i* und *k* den Zellen *a* und *b* durch Rohre *l* und *m* wieder zugeführt. *n* ist der die Pumpen *o* und *o'* treibende Motor. (D. P. 28346.)

**Secundärbatterien.** — **SOMZÉE** in Brüssel stellt die Elemente für Accumulatoren folgendermaassen her. Die Bestandteile der Elementenplatten, Mennige, Bleioxyd oder Bleisalz, werden zuerst mit Graphit vermischt, um eine gute Leitungsfähigkeit zu erzielen und dann abwechselnd mit zerkleinerter Kohle oder verkohlbaren Stoffen auf mit Harz gummi oder einem anderen Klebmittel getränkte Gewebe geschichtet und zusammengepresst. (D. P. 27203.)

**S. KALISCHER** in Berlin stellt Accumulatoren durch Elektrolyse einer Bleisalzlösung her, wobei Kohle oder Eisen in activem oder vorher passiv gemachtem Zustande als Anode, oder Platin oder ein platinirtes Metall oder Gold oder ein vergoldetes Metall als Anode und Blei als Kathode angewendet werden. Durch die Elektrolyse scheidet sich auf der Anode Bleisuperoxyd in dichter Form ab. (D. P. 28568.)

**EM. PFEIFER** in Antwerpen stellt Bleischwammplatten für Accumulatoren folgendermaassen her. In einem Rahmen von gelochtem Zink werden Bleidrähte so angebracht, dass die Endstücke der Drähte auf der einen Seite durch den Rahmen hervortreten, um später den Anschluss der Platten an die Leitung zu bilden. Der Rahmen wird mit schwefelsaurem Blei ausgefüllt und, nachdem er auf beiden Seiten mit Zink- oder Eisenplatten bedeckt ist, in eine Lösung von Kochsalz oder einer anderen passenden Chlorverbindung gelegt. Das schwefelsaure Blei wird in Bleischwamm verwandelt und der Zinkrahmen löst sich auf. Wird an Stelle von schwefelsaurem Blei Chlorblei im Innern des Rahmens angewendet, so wird dieser dann in reines anstatt in gesalzenes Wasser gelegt. (D. P. 30052.)

**WILL. VIRGO WILSON** in London bereitet ein Isolirmaterial für elektrische Leitungen, indem etwa 200 Tle. Holzteer bis ungefähr 90° C. erhitzt und dann mit 100 Tln. aufgelöster Nitrocellulose versetzt werden. Beide Stoffe werden sodann mit oder ohne Zusatz feuerbeständiger Materialien, wie Bariumsulfat, Kreide, Talk, Calciumsulfat, Thonerde, Magnesia, Kieselsäure oder Zinkoxyd zu einer homogenen Masse verarbeitet. (D. P. 28972.)

Ein Patent von **MAX MÜTHEL** in Berlin betrifft die Herstellung leuchtender Bügel für Glühlampen ohne Vacuum. Man formt ein Gemenge von Magnesiumoxyd, oder Magnesiumsilicat mit Kaolin zu feinen bügelförmigen Fäden und glüht diese in einem Muffelofen. Diese Fäden werden sodann mit einer Platin-Iridiumlösung getränkt und hierauf nochmals einem

allmöglichen Glühen unterworfen, in Folge dessen das Platin-Iridium reducirt und in höchst feiner Form auf die Thonerde niedergeschlagen wird. Die Reduction des Platin-Iridium kann auch mit Hilfe des elektrischen Stromes erfolgen. Die Verbindung der Bügel mit den zu Spiralen gewundenen Enden der Platindrähte geschieht mittelst Platinsalmiak, welcher in breiiger Form auf die Bügelenden gebracht und durch Glühen in Platinschwamm verwandelt wird, der nun unter Anwendung eines Gebläses die Enden des Bügels und der Platindrähte zusammenschmilzt. Die Bügel können auch noch mit einem Ueberzug von Chrom versehen werden, indem man dieselben in einem Bade von Chromchlorid als negativen Pol einer Electricitätsquelle dem Strome aussetzt. (D. P. 31065.)

### VIII. Analytische Apparate.

FISCHER & STIEHL in Essen a. d. Ruhr haben Apparate zur fortlaufenden Bestimmung und Registrirung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten construirt. Der im D. P. 27922

beschriebene Apparat besteht aus den Senkkörpern  $B_1$  (Fig. 268) und  $B_2$ , dem Becher  $C$  und dem Waagebalken  $A$  mit Gewicht  $G$ , welches eine Gegenwirkung gegen die Gewichts differenzen ausübt, die entstehen, wenn das specifische Gewicht der den Kasten  $K$  durchströmenden Flüssigkeit sich ändert. Statt des Gewichtes  $G$  kann auch

ein an dem Waagebalken hängender Eisenstift  $p$  angewendet werden, welcher in das in dem feststehenden Becher  $D$  enthaltene Quecksilber eintaucht. Die Bewegungen des Waagebalkens werden durch die geführte Stange  $d$  auf die Markirnadel  $n$  übertragen.

Durch die Anordnung des zweiten Senkkörpers  $B_2$ , welcher in eine Flüssigkeit eintaucht, die mit der zu bestimmenden gleichen Temperatur und gleichen Ausdehnungscoefficienten hat, werden die Angaben des Apparates von der wechselnden Temperatur der Flüssigkeit unabhängig gemacht derart, dass nicht das wirkliche, sondern das auf die Normaltemperatur reducirt specifische Gewicht angezeigt wird.

Der Registrirmechanismus besteht aus der Registrirtrommel (Fig. 269), welche durch die Welle  $c$  mittelst der Schnecke  $s$  und des Zahnrades  $R$  in stetige Umdrehung versetzt wird. Die Entfernung der Trommel  $B$  von der

Biedermann, Jahrb. VII.

Fig. 268.

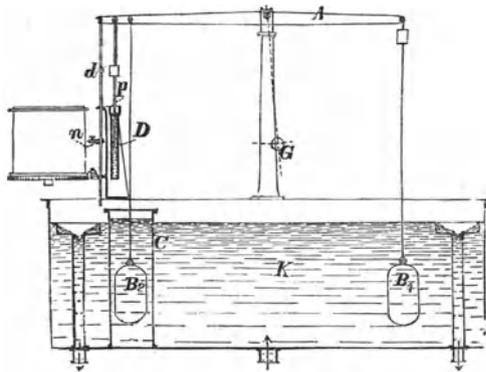
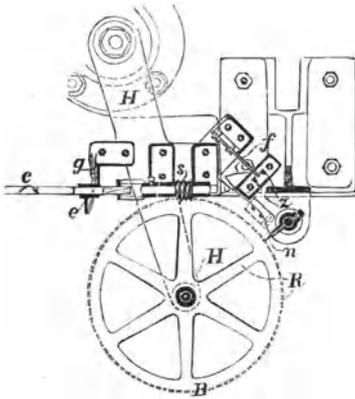


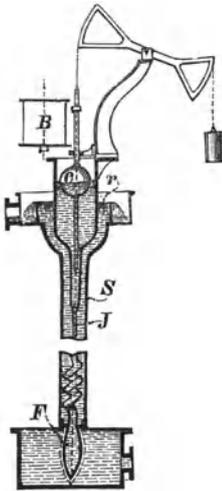
Fig. 269.



Markirnadel  $n$  geschieht durch die Schraubenfläche  $e$ , welche an  $c$  befestigt ist, indem  $e$  gegen den Knaggen  $g$  des die Trommel tragenden Dreharms  $H$  drückt. Die Trommel wird, nachdem  $e$  den Knaggen  $g$  losgelassen, durch die einerseits am Dreharm  $H$  befestigte, andererseits zwischen den feststehenden Knaggen  $z$  liegende Feder  $f$  zurückgeschnellt, gegen die Markirnadel  $n$  gedrückt und so das spezifische Gewicht der den Apparat durchströmenden Flüssigkeit auf der Trommel registriert.

Der durch D. P. 27928 geschützte Apparat besteht aus dem Standrohr  $S$  mit Ueberlauftrand  $r$ , mit welchem unter Zwischenschaltung eines dehnbaren Gefäßes  $F$  oder einer Membran oder eines leicht verschiebbaren Kolbens ein Standrohr  $J$  in Verbindung steht. Letzteres enthält eine Flüssigkeit von bekanntem spezifischen Gewicht, das Rohr  $S$  die Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht ermittelt werden soll. Der Schwimmer  $c$  und die Trommel  $B$  dienen zur Registrierung der Angaben.

Fig. 270.



Die Eigentümlichkeit des Apparates besteht darin, dass das unbekannte spezifische Gewicht einer Flüssigkeit durch die Höhe einer Flüssigkeitssäule von bekanntem spezifischen Gewicht gemessen wird, welche einer Säule von constanter Höhe der zu bestimmenden Flüssigkeit das Gleichgewicht hält, und dass beide Flüssigkeitssäulen stets auf gleicher Temperatur erhalten werden, wodurch bewirkt wird, dass die Angaben des Apparates von der Temperatur der Flüssigkeit unabhängig werden, derart, dass nicht das wirkliche, sondern das auf eine bestimmte Normaltemperatur reducirte spezifische Gewicht angezeigt wird.

PAUL BINSFELD in Gent hat einen Apparat zur Bestimmung des Procentgehaltes von Gasen in der atmosphärischen Luft angegeben. Derselbe kann u. a. zur Untersuchung auf schlagende Wetter dienen; er ist auf die Diffusion der Gase begründet. Durch die Luftdruckveränderung, welche infolge einer Auswechslung der innerhalb und ausserhalb der porösen Cylinderwand  $b$  befindlichen Luftarten (Leuchtgas, Grubengas, Kohlensäure) stattfindet, wird eine elastische Platte  $d$  gehoben und gesenkt, deren Bewegung mittelst der Zahnstange  $e$  und Welle  $h$  auf den Zeiger  $i$  übertragen

werden, welcher auf einer Scala den Procentgehalt anzeigt. Durch Stellzeiger *l*, mit welchen *i* an gewissen Teilstrichen in Berührung kommt, kann der Apparat so gestellt werden, dass bei einem bestimmten Procentsatz von Gasen ein elektrischer Läuteapparat u. dergl. in Thätigkeit gesetzt wird. (D. P. 27487.)

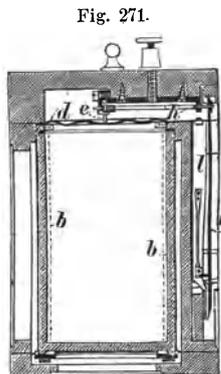
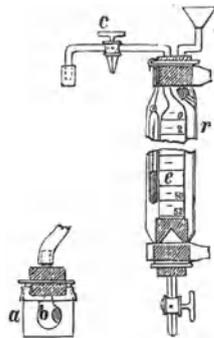


Fig. 272.

R. BAUR in Blaubeuren hat den SCHEIBLER'schen Apparat zur quantitativen Untersuchung kohlen-saurer Salze modificirt. Das Kugelrohr *b*, welches zur Aufnahme der Zersetzungssäure dient, ist im Gefäss *a* angebracht, in welches das zu untersuchende kohlen-saure Salz hineingebracht wird, und in welchem sich das Gas entwickelt. Die kalibrierte Röhre *e* wird von der Gasdruck-Controlröhre *r*, in welcher sich auch ein Thermometer befindet, concentrisch umfasst. Diese Einrichtung des Apparates ermöglicht eine durch drei Flüssigkeitsmenisken hindurchgehende Ablesung, ferner der Herstellung eines luftverdünnten Raumes im Entwickler (Wegfall der Correction für Absorption), eine vollkommene Ausgleichung des inneren und äusseren Luftdrucks bei Anfang und Ende der Untersuchung und schliesslich eine gleichmässigeren Temperatur im Innern des Apparates.

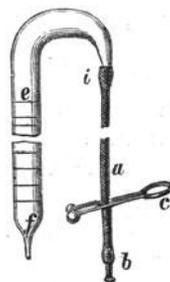


OTTO LICHT in Sudenburg-Magdeburg giebt den Büretten einen seitlichen Abfluss an der Einstellmarke. Hier wird eine offene nach unten geneigte Glasröhre so angeschmolzen, dass der untere Teil der in die seitliche Glasröhre führenden Oeffnung genau mit der Marke zusammenfällt. (D. P. 27125.)

Nach dem Zus. Pat. 30942 wird an stelle des äusseren seitlichen Abflusses im Innern der Bürette ein Röhrrchen angebracht, dessen waagerechte Oeffnung mit der Einstellmarke zusammenfällt. Dieses Röhrrchen ist nach unten durch die Wandung der Bürette geleitet.

Fig. 273.

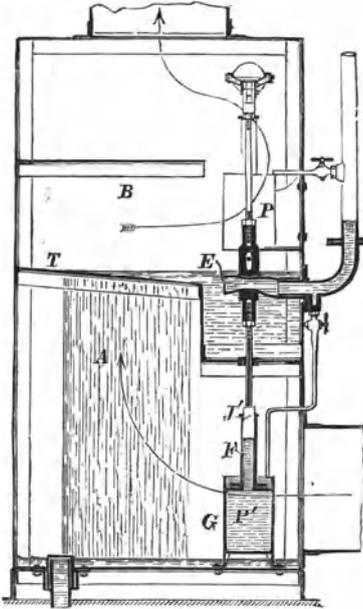
Ein von R. HÜBNER in Jena erfundenes Instrument, Pipett-Bürette, kann als Bürette wie als Pipette benutzt werden. Zu dem Ende ist das mit einer Scala versehene Glasrohr *ef* unten zu einer feinen Oeffnung ausgezogen, durch welche die zu titrende Flüssigkeit eintreten kann, und an seinem oberen Ende über der Einstellmarke *e* mit einem gekrümmten Fortsatz *ei* versehen, an welchem ein zum Ansaugen dienender Gummischlauch *a* mit Mundstück *b* und Quetschhahn *c* befestigt werden kann. (D. P. 27505.)



## IX. Verschiedene Apparate.

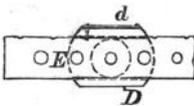
**Hygrometer.** — Ein Apparat zur Regulirung des hygrometrischen Zustandes der Luft in einem beliebigen Raume von DE DIETRICH & Co. in

Fig. 274.



Niederbronn i. Elsass besteht aus den Abteilungen *A* und *B*, welche durch die mit Löchern versehene, schräg gestellte Tafel *T* von einander getrennt sind. In die obere Abteilung *B* gelangt aus einem Behälter eine gewisse Menge Wasser, welches die Blechtafel mehr oder weniger bedeckt. Dieses über die Tafel *T* fallende Wasser befeuchtet die aus der unteren Abteilung *A* in die obere *B* eindringende Luft in um so höherem Grade, je mehr die Tafelfläche mit Wasser bedeckt ist. Die Regulirung des Wasserzufflusses geschieht durch die beiden Psychrometer *P* und *P*<sup>1</sup>. Jedes derselben besteht aus einem cylindrischen mit Alkohol gefüllten Kupfergefäß *S*, auf dem ein cylindrischer Hals *F* von geringerem Durchmesser mittelst Flantsche befestigt ist. Eine elastische Kautschukhaut ist zwischen *F* und *G* eingeklemmt. Der auf dieser Haut ruhende Kolben *I* bzw. *I*<sup>1</sup> wird durch die mit der Temperaturschwankung verbundene Volumenänderung des Alkohols gehoben oder gesenkt und infolgedessen die Kautschukröhre *E* geschlossen bzw. geöffnet. Die in *A* eindringende trockene Luft streicht über das durch einen Wasserstrom befeuchtete Psychrometer *P*<sup>1</sup>, wodurch Kolben *I*<sup>1</sup> sinkt und dadurch die Kautschukröhre öffnet. Wird die Luft nun bei ihrem Durchzuge durch *T* nicht hinreichend feucht, so wirkt sie in demselben Sinne auf das zweite Psychrometer *P*, welches die Kautschukröhre *E* noch weiter öffnet. Hat dagegen die Luft den bestimmten Sättigungsgrad beim Hindurchgehen durch *T* überschritten, so dehnt sich der Alkohol des Psychrometers *P* aus, der Kolben *I* steigt, und Kautschukröhre *E* wird entsprechend geschlossen.

Fig. 275.



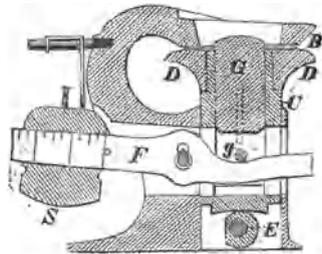
**Photometer.** — Bei dem Photometer von LEONID SIMONOFF in St. Petersburg wird die Stärke des Lichts an der Grösse der das Licht durchlassenden Oeffnung der Platte *E* (Fig. 275) gemessen, welche in Falzen des Deckels *D* verschoben werden kann, indem man,

die durchsichtige mit Zeichen (Buchstaben, Zahlen) versehene Bildplatte *c* (Fig. 276) durch ein Ocular beobachtend, durch Verschiebung von *E* diejenige der verschiedenen Lichtöffnungen *b* zu ermitteln sucht, bei welcher man das Zeichen auf *c* nicht mehr erkennen kann. Verschiedene runde Glasscheiben, Milchgläser *f* (Fig. 276) und *g* und biconcave Linsen *b* dienen dazu, das Licht zu zerstreuen, um eine gleichmässige Beleuchtung der Bildplatte *c* herbeizuführen. (D. P. 28213.)



Fig. 277.

**Prüfungsmaschinen.** — Bei Benutzung des von MORRISON und J. HERRON in Washington erfundenen Apparats zur Prüfung der Festigkeit von Materialien wird zwischen zwei Ringzangen *B* und *D* eine vollständig umgrenzte Fläche eines Stoffes gefasst und auf diese der Druck ausgeübt. Zum Einklemmen des Stoffes wird das Excenter *E* benutzt, welches den Cylinder *C* mit dem Ring *D* vertical verschiebt. Innerhalb des Cylinders *C* ist der Druckstempel *G* verschiebbar. Der Druck wird durch einen Hebel *F* und ein Schiebegewicht *S* erzeugt und gemessen. *g* ist eine Rolle. (D. P. 28491.)



Die Materialien-Prüfmaschine von EMERY in New-York besteht im wesentlichen aus einem Paar starker Schraubenspindeln *a*, auf welchen einerseits ein Querhaupt *n* mit hydraulischer Presse, andererseits aber zwei mit einander verkuppelte Querhäupter *i* und *h* verstellbar aufgeschoben sind. Diese letzteren nehmen zum Messen bezw. Wägen des auf ein Versuchsstück ausgeübten Druckes etc. dienende hydrau-

Fig. 278.

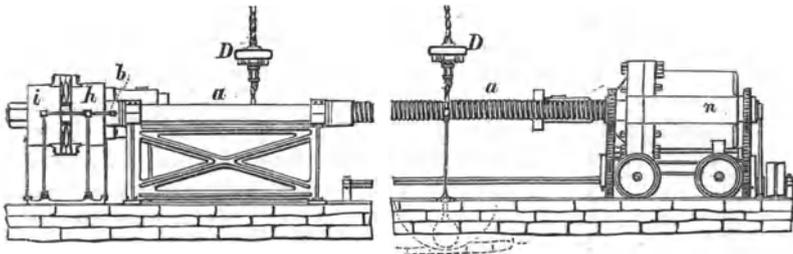
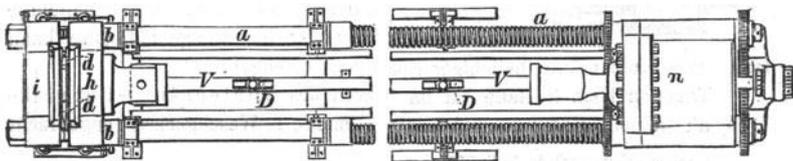


Fig. 279.

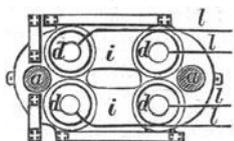


lische Druckstützen zwischen sich auf. Von den Querhäuptern  $i$  und  $h$  wird immer eines auf den Schraubenspindeln festgestellt, um den hydraulischen Stützen als festes Lager zu dienen, während dasjenige, mit dem jeweilig das Versuchsstück verbunden ist, beweglich bleibt und gleichsam die Plattform des Wägearrates bildet.

Die Maschine ist in der Figur so dargestellt, um ein Versuchsstück  $V$  auf Druck zu prüfen. Bei der Prüfung auf Zug liegen die Bunde  $b$  fest am Querhaupt  $h$  an.

Der auf ein Versuchsstück ausgeübte Zug oder Druck wird von den Querhäuptern  $i$  und  $h$  auf die zwischen denselben angeordneten hydraulischen

Fig. 280.

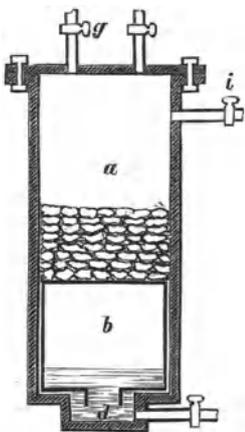


Druckstützen  $d$  (Fig. 280, Schnitt zwischen den beiden Querhäuptern) und von diesen mittelst Druckrohrleitung  $l$  auf einen passenden Wägearrat übertragen.  $D$  sind Kranwagen, an denen das Versuchsstück aufgehängt wird, um die Wirkung seines Eigengewichtes aufzuheben.

Die Patentschrift beschreibt Modificationen dieser Maschine, Einrichtung derselben zur Prüfung auf Torsionsfestigkeit, ferner eine ganze Reihe von Details, z. B. Accumulatoren, Druckmultiplicatoren, Rohrkuppelungen, eine Vorrichtung, um dem Kolben der Presse Rotationsbewegung zu erteilen, behufs Verminderung der Reibung des Kolbens etc. (D. P. 27590.)

**Gasentwicklung.** — M. SCHROEDER in Berlin hat einen Apparat zur Entwicklung von Kohlensäure von beliebiger constanter Spannung angegeben. (D. P. 28087.) Durch Rohr  $i$

Fig. 281.



lässt man das abgemessene Quantum Salzsäure bei zunächst offenem Hahn  $g$  auf die in  $a$  befindlichen Kalksteinstücken fließen; die Säure gelangt zwischen den Wandungen der beiden Gefäße  $a$  und  $b$  hindurch nach der Vertiefung  $d$  des ersten, vermag aber nicht in  $b$  einzudringen, weil die in diesem Cylinder befindliche Luft nicht entweichen kann. Somit bleibt die Salzsäure auch in Berührung mit den Kalksteinstücken und veranlasst eine starke Kohlensäureentwicklung, welche bei nunmehr geschlossenem Hahn  $g$  und  $i$  erst dann aufhört, wenn der Druck der Kohlensäure stark genug wird, um die Luft in  $b$  soweit zusammenzudrücken, dass die Salzsäure, die Kalksteinstücken freigebend, in  $b$  eintreten kann. Durch beliebige Annahme der zugeführten Menge Salzsäure kann

man somit Kohlensäure beliebiger Spannung erzeugen.

THEODOR KEIL in Halle hat im Innern des Kohlensäure-Entwicklers an seinem Sodawasser-Apparat\*) mehrere Waschgefäße angebracht

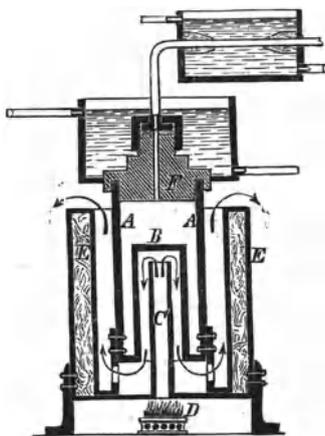
\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 358.

(aufgehängt), welche mit dem Entwickler und untereinander in Verbindung stehen. (D. P. 29845.)

HENDRIK BEINS und JAN BEINS in Groningen haben nebenstehenden Apparat zur Erzeugung flüssiger Kohlensäure angegeben (D. P. 30192).

Um für die mit Natriumcarbonat gefüllte Retorte *A* eine möglichst grosse äussere Heizfläche zu gewinnen, hat dieselbe die dargestellte Form erhalten. Die von *D* ausgehenden Heizgase steigen durch Rohr *C* in die Höhe, an den inneren Wandungen des Theiles *B* der Retorte *A* herab und zwischen deren äusseren Wandungen aus dem Mantel *E* wieder hinaus und zur Esse. Die durch *F* entweichende mit Wasserdampf vermischte Kohlensäure wird durch Condensatoren, Reinigungsgefässe und schliesslich nach einem äusserlich gekühlten Condensator geleitet, in welchem sich dieselbe unter ihrem eigenen Druck verflüssigt. Der letztere Condensator hängt an dem einen Ende eines Waagebalkens, so dass die Zunahme an flüssiger Kohlensäure direct gewogen werden kann.

Fig. 282.



Eine Gaswaschflasche mit doppelt wirkender Vorrichtung von F. ALLIHN besteht aus einem inneren cylindrischen Waschgefäss, welche am Zuleitungsrohr angeschmolzen ist und der eigentlichen Waschflasche. Das Zuleitungsrohr ist an seinem unteren Ende offen, hat aber einige Millimeter höher zwei Reihen feiner Oeffnungen, durch welche das Gas, in kleine Bläschen zerteilt, in die innere Waschflasche eintritt. In dieser geht es zuerst durch die Waschflüssigkeit und kommt durch kreisförmig in der halben Höhe derselben angeordnete Löcher wiederum in feiner Verteilung in das Hauptwaschgefäss. Der Apparat ist im Original durch Zeichnung wiedergegeben und ist von der Firma WARMRUNN, QUILTZ & Co. in Berlin zu beziehen. Die Flasche eignet sich besonders zum Waschen starker Gasströme. (Dingl. 254, S. 118.)

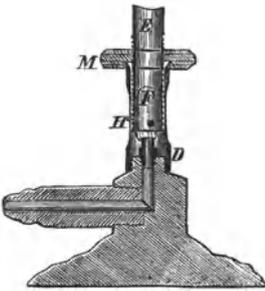
**Säuregefässe.** — H. ANGERSTEIN in Schalke hat ein Druckgefäss für stark saure Flüssigkeiten, besonders Salzsäure erfunden. Dasselbe wird gebildet durch ein oben offenes cylinderförmiges Steingutgefäss, welches in ein starkes gusseisernes Gefäss von ähnlicher Form, aber weiterem Durchmesser eingesetzt ist. Der zwischen beiden Wandungen existirende Raum kann mit Asphaltpech ausgefüllt werden oder auch leer bleiben. Im ersteren Falle, der für sehr grosse Dimensionen geeignet ist, kann das Steingutgefäss aus mehreren über einander stehenden Teilen gebildet werden. Die obere Oeffnung des Gussgefässes wird mit einem gusseisernen Deckel versehen, welcher

Fig. 283. die Stutzen zur Verbindung an die Füll-, Druck- und Steigeleitung trägt und auf seiner inneren Seite asphaltirt ist. (D. P. 27731.)



Gefässe für Salpetersäure u. dgl., welche E. POHL in Dortmund angegeben hat, bestehen aus eisernen Mänteln mit eingelegten Böden, welche im Innern mit paraffingetränkter Asbestpappe ausgekleidet sind. Die Mäntel werden in der durch die Zeichnung dargestellten Weise bei *n* seitlich zusammengenietet, so dass die Säure nirgends mit dem eisernen Mantel in Berührung kommen kann. (D. P. 30188.)

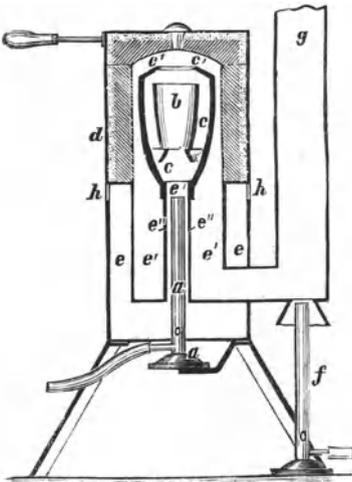
**Laboratoriumsapparate.** — Bei einem von ROV. MUECKE in Berlin construirten Gasbrenner wird die Luftregulirung durch die senkrechte Führung der mit mehrgängigem Gewirde versehenen Brennerröhre *E* in dem Luftcylinder *D* mittelst einer an *D* festgehaltenen, um sich selbst drehbaren Mutter *M* und des an der Röhre *E* innerhalb eines Längsausschnittes *F* angebrachten kleinen Zapfens *H*, der die Drehung der Brennerröhre um sich selbst verhindert, bewirkt. (D. P. 28295.)



Die deutsche Gold- und Silber-Scheidanstalt vorm. ROESSLER in Frankfurt a. M. hat einen Laboratoriums-Ofen für hohe Temperaturen angegeben. Die kalte Luft tritt bei *h* ein, erwärmt sich in dem äusseren Canal *e* durch die durch den mittleren Canal *e'* abziehenden Verbrennungsgase, tritt in den BUNSEN'schen Brenner *a* und, so viel als zur vollkommenen Verbrennung nothwendig, auch noch um denselben herum durch den inneren Canal *e''* und mit dem Gasegemisch durch den Brenner gemeinsam in den Mantel *c* unter den Tiegel *b*, woselbst die Verbrennung stattfindet.

Die Verbrennungsgase treten durch das durchlochte Deckelchen *c'* aus dem inneren Mantel *c* und umspülen denselben ganz, indem sie zwischen ihm und dem äusseren Mantel *d* hinabsteigen. Sie treten alsdann in den Vorwärmeapparat *e'*, wo sie einen Teil ihrer Wärme durch die innere Wand des Luftcanals an die bei *h* eintretende frische Luft und

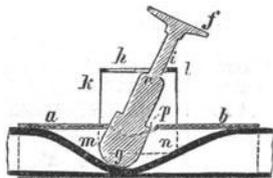
Fig. 285.



durch die äussere Wand des inneren Cylinders  $e''$  an das Gasmengende abgeben, und entweichen schliesslich durch den Schornstein  $g$ . Der Brenner  $f$  saugt die zur vollständigen Verbrennung notwendige Luft in den Apparat. (D. P. 30208.)

W. ELGÉS in Berlin hat einen Quetschhahn patentirt (D. P. 28631). Der im Schlitz  $hi$  lose bewegliche und bei  $p$  durch das Rohr  $ab$  geführte Stempel  $gef$  dient zur Zupressung des Schlauches. In einer Abänderung ist am Stiel  $ef$  ein elastisches Glied, und zur Druckregulirung eine Verschraubung am dem Rahmen  $klmn$  angebracht.

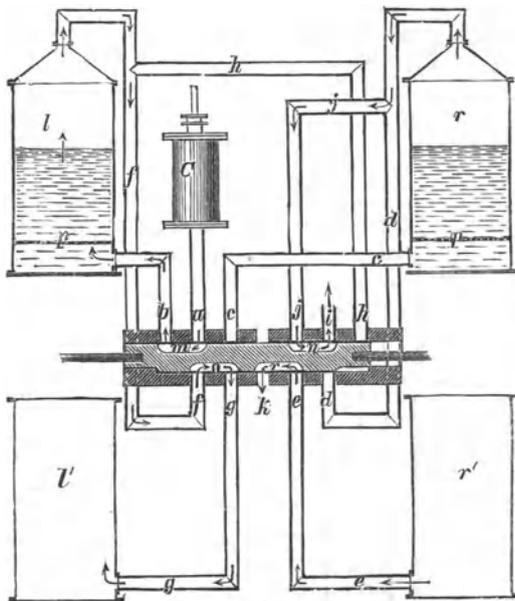
Fig. 286.



Die von J. C. WATERHOUSE in Wakefield benutzte Masse zur Fabrication von Tiegeln besteht aus 3 Thn. feuerfestem Thon,  $2\frac{1}{2}$  Graphit, 2 gepulvertem Asbest,  $\frac{1}{4}$  Magnesia und  $\frac{1}{2}$  Quarz. Dieselbe wird mit Natronwasserglas angemacht und geformt. (Engl. P. 1628/1883.)

**Verschiedenes.** — Ein von ANTON STAMM in Leadville, Colorado, erfundener Apparat zur Darstellung sauerstoffreicher Luft hat folgende Einrichtung. Die Compressionspumpe  $C$  presst Luft abwechselnd durch Rohr  $a$ , Schiebercanal  $m$  und Rohr  $b$  in den Wasserbehälter  $l$  und bei der in Fig. 288 gezeichneten Stellung des Schiebers durch Rohr  $a$ , Schiebercanal  $m$  und Rohr  $c$  nach dem zweiten Wasserbehälter  $r$ . Die Luft steigt durch die feinen Löcher des Siebbodens  $p$  nach oben, wobei Sauerstoff von dem Wasser absorbt wird, dessen Menge in directem Verhältnis zu dem Druck, der gerade am Ende der ersten

Fig. 287.



Periode in dem Wasserreservoir herrscht, steht. Der nicht absorbirte Teil der Luft, zumeist Stickstoff, entweicht durch Rohr  $f$ , Schiebercanal  $o$  und Rohr  $g$  nach dem Stickstoffbehälter  $l'$ , während bei der Stellung des Schiebers Fig. 288 der nicht absorbirte Teil der Luft aus Behälter  $r$  durch

Rohr *d*, Schiebercanal *r* und Rohr *e* nach dem zweiten Stickstoffbehälter *r*<sup>1</sup> gelangt.

Bei der Stellung Fig. 288 entweicht der absorbirte Sauerstoff aus dem Wasser des Behälters *l*, und wird durch Rohr *h*, Schiebercanal *n* und Rohr *i* in geeignete Behälter geleitet, wohingegen bei der Stellung Fig. 287 der Sauerstoff aus dem Wasser des zweiten Behälters *r* durch Rohr *j*, Schiebercanal *n* und Rohr *i* nach dem Behälter geleitet wird.

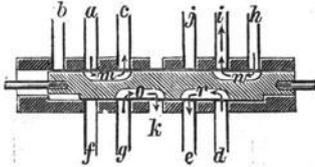
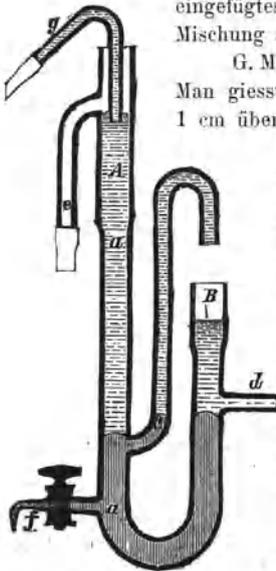


Fig. 289.



Fig. 290.



Rohr *g*, Canal *o* und Rohr *k* ins Freie, während dies für den Stickstoff aus Behälter *r*<sup>1</sup> bei der Stellung Fig. 287 durch Rohr *e*, Canal *r* und Rohr *k* geschieht. (D. P. 29847.)

JOH. RÜHLING in Berlin hat einen Mischapparat für Flüssigkeiten verschiedener Natur oder Temperatur angegeben (D. P. 29157). Die bei *E* eintretenden verschiedenen Flüssigkeiten stossen gegen die Wand *A A*, mischen sich in Kammer I, treten seitlich durch die Oeffnungen und strömen nach der Kammer II. Dort stösst die Strömung auf die Wand *B B*; es findet infolge dessen eine Ablenkung und zweite Mischung statt und die Flüssigkeiten treten nunmehr durch einander gemischt in die Kammer III. Ein dort eingefügtes Thermometer zeigt die Temperatur der Mischung an.

G. MERLING in Marburg. Wasserstandsregulator. Man gießt in *B* so viel Quecksilber, dass dasselbe etwa 1 cm über der Mündung von Rohr *e* in *a* steht, und lässt in *A* mittelst eines an einem Gummischlauch befestigten hakenförmig gebogenen Glasröhrchens *g* einen dünnen continuirlichen Strahl Wasser fließen. Das ebenfalls mit Schlauch versehene Rohr *e* dient zum Abfluss des überschüssigen Wassers. Nachdem der Wasserbadkessel bis zu beliebiger Höhe mit Wasser gefüllt ist, dessen Stand sich in dem mit dem Kessel durch Gummischlauch und Rohr *d* communicirenden Gefäß *B* zu erkennen giebt, lässt man durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes *f* so viel Quecksilber ausfließen, bis Wasser durch *c* in *B* zu tropfen beginnt.

In dem Maasse nun, als das Wasser des Kessels verdampft, tropft durch Rohr *e* neues hinzu. Bei sehr raschem Verdampfen des

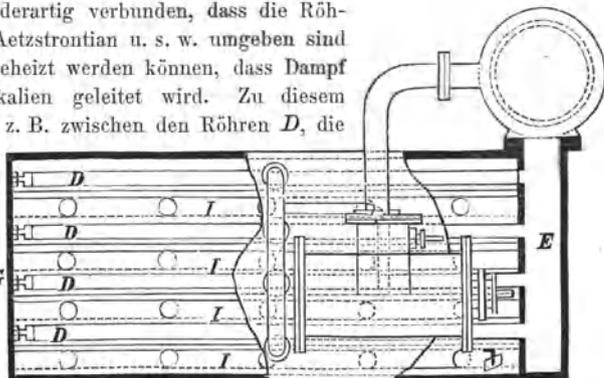
Wassers sinkt das ursprüngliche Niveau um etwa 1 bis 1·5 cm, hält sich aber dann völlig constant. (D. P. 29305.)

CHRISTIAN HEINZERLING in Frankfurt a. M. Apparat zur Erzeugung gespannter Dämpfe mittelst Einleitens von Abdampf in Aetzstrontian oder Aetzbaryt.\*) Ein Röhrenkessel wird mit einem Behälter, welcher Aetzstrontian oder Aetzbaryt oder Aetz-

Fig. 291.

kalk enthält, derartig verbunden, dass die Röhren von dem Aetzstrontian u. s. w. umgeben sind und dadurch geheizt werden können, dass Dampf in die Erdalkalien geleitet wird. Zu diesem Zweck können z. B. zwischen den Röhren *D*, die

von einem gemeinsamen Wasserkasten *E* ausgehen, auf Rollen laufende Kasten *I* angebracht werden. In



dieselben wird der Abdampf durch einzeln absperrbare Röhren eingeführt, um sie einzeln entleeren und wieder füllen zu können, ohne den Betrieb zu unterbrechen. (D. P. 30221.)

MAX GEHRE in Hannover will feuerlose Maschinen unter Benutzung poröser Körper zum Verdichten der abziehenden Dämpfe oder Gase betreiben. Der Abdampf wird durch Holzkohle oder andere poröse, feste Körper condensirt, und die hierbei frei werdende Wärme wird zu Heizungszwecken, insbesondere für den Betrieb feuerloser Maschinen benutzt. Abgase, welche in Motoren thätig waren, sollen in gleicher Weise aufgesaugt und verdichtet werden, um die frei werdende Wärme zur Ausdehnung der Betriebsgase zu benutzen. (D. P. 31670.)

## XLI. Bücherschau.

### I. Physik.

*Abendroth, W.*, Leitfaden der Physik mit Einschluss der einfachsten Lehren der Chemie und mathematischen Geographie. 2 Bde. (Unter- und Oberprima.) Leipzig, Hirzel. M 4.

*Blum, L.*, Lehrbuch der Physik und Mechanik für gewerbliche Fortbildungsschulen. 3. Aufl. 80. Leipzig, C. F. Winter. M 5.

\*) Vgl. HONIGMANN in Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 93.

*Bouant, E.*, Cours de physique et de chimie. 2 édit. 589 p. avec fig. Paris, Delalain frères.

— Premiers éléments des sciences expérimentales. 3 édit. 144 p. Paris, Delalain frères. fr. 1,25.

*Cadiat, E., et L. Dubost*, Traité pratique d'Electricité industrielle. 8°. 204 figures. Paris, Baudry & Co. fr. 15.

*Cauchy, Augustin*, Sept leçons de physique générale. Avec une préface sur la vie et les travaux de Cauchy, par l'abbé de *Moigno*. Paris, Gauthier-Villars.

*Chevallier und Müntz*, Problèmes de Physique. Deuxième édition par *Ch. de Villevéuil*. Paris, Gauthier-Villars. 1885. 8°. 205 S.

In Frankreich, dem Lande der Examina, giebt es viele Sammlungen von Aufgaben und deren Lösungen. Unter diesen muss man dem vorliegenden Buche einen hervorragenden Platz einräumen. Es ist zunächst für die höheren Schulen und die Candidaten des Baccalaureats bestimmt. Die Aufgaben betreffen Lehren der Mechanik (Schwere, specifisches Gewicht, Barometer), Wärme, Akustik und Optik. Mit Recht legen die Verfasser weniger Gewicht auf die Resultate der Rechnungen, als auf die Einzelheiten der Rechnung selbst. Die Lösungen sind immer möglichst klar und einfach entwickelt und für jeden, der die Kenntnis der elementaren Physik besitzt, leicht verständlich. Die Probleme sind zum grössten Teil so gewählt, dass sie als typische gelten können und zugleich auf praktische Anwendungen hindeuten. Die Abteilung über Optik enthält nur einige wenige auf Reflexion und Brechung bezügliche Aufgaben. Hiervon abgesehen, wird aber Derjenige, der dies nützliche Buch durchstudirt hat, vor keiner Frage aus den genannten Gebieten der Physik hülflos dastehen.

*Clausius, R.*, über den Zusammenhang zwischen den grossen Agentien der Natur. 8°. Bonn, Cohen & Sohn. M 1.

*Colson, R.*, Traité élémentaire d'électricité avec les principales applications. Paris, Gauthier-Villars. 1885, 272 S.

*R. Colson* hat es mit Glück unternommen in dem verhältnismässig geringen Raum von 17 Bogen einen Leitfaden durch das Gebiet der Electricitätslehre und deren Anwendung in der Praxis, d. h. der Elektrotechnik zu schaffen, welcher nach dem Plane des Verfassers den Zweck erfüllen soll, Denjenigen, welcher mit dem Studium der Electricitätslehre beginnt, soweit zu fördern, dass er im Stande ist, sich über die interessanten und vielseitigen Erscheinungen auf diesem umfassenden Gebiete zu orientiren. Der Autor hat bei seinen Darstellungen einen, von dem bei ähnlichen Werken bisher häufig üblichen abweichenden Weg eingeschlagen, indem er nicht mit einer wissenschaftlichen Erörterung über das Wesen der Electricität beginnt, sondern den Leser direct in medias res einführt und erst auf Grund der ergäuterten Erscheinungen es versucht, eine theoretische Erklärung der Fundamentalgesetze zu entwickeln. Dieser der Empirik sich anschmiegende Gang der Darstellung will uns als ein für den vorliegenden Zweck recht glücklich gewählter erscheinen.

C. B.

*Michaut et Gillet*, Leçons élémentaires de télégraphie électrique. Paris, Gauthier-Villars. 1885.

Dies Buch verdient eine ganz besondere Aufmerksamkeit des Technikers, da die Verfasser selbst Praktiker auf dem Gebiet der Telegraphie sind und daher ganz natürlich eine Form der Darstellung wählen, wie sie sich für den Praktiker am besten eignet. Die Verfasser behandeln von allen den bekannt gewordenen Telegraphenapparaten und Telegraphensystemen nur den Morseapparat und das Morsesystem, natürlich unter Berücksichtigung der zum Verständnis erforderlichen Grundlagen der Electricitätslehre, Stromentwicklung, -Leitung u. s. w. Aber gerade in dieser Specialisirung auf

das älteste, und doch heute noch verbreitetste System der elektrischen Telegraphie, das leider in den meisten bisher erschienenen Lehrbüchern und Monographien nur zu kurz behandelt wurde, liegt eine Gewähr für die gründliche und allen Verhältnissen Rechnung tragende Behandlung des gewählten Stoffes. So scheint uns denn auch dieses Buch im besten Sinne des Wortes das zu sein, was die Verfasser nach ihrer Vorrede damit zu geben beabsichtigten, ein Vademecum für den mit dem Morseapparat Arbeitenden, das ihm auch in unerwarteten Fällen schnelle und sichere Aufklärung bietet. C. B.

*Deschanel's Natural Philosophy*: au Elementary Treatise. Translated and extended by *J. D. Everett*. 8 edit. 8<sup>o</sup>. Londn, Blackie. sh. 18.

*Drion, C.* et *E. Fernet*, Traité de physique élémentaire. 10 édit. 876 p. avec 728 fig. Paris, Masson. fr. 8.

*Fechner, G. Th.*, über die Frage des Weber'schen Gesetzes und Periodicitätsgesetzes im Gebiete des Zeitsinnes. gr. 8<sup>o</sup>. Leipzig, Hirzel. M 2,80.

*Fernet, E.*, Notions de physique et de chimie. 2 édit. 263 p. avec 192 fig. Paris, Masson.

*Fleury, J.*, et *G. Duquet*, Eléments de physique à l'usage des écoles moyennes, des écoles industrielles etc. 275 p. Mont Uranceaux. fr. 2,50.

*Garnet, W.*, an Elementary Treatise on Heat. 3 edit. 246 p. London, Bell. sh. 3,6.

*Gladstone, J. H.*, und *A. Tribe*, die chemische Theorie der secundären Batterien (Accumulatoren) nach Planté und Faure. 8<sup>o</sup>. Wien, Hartleben. M 1.

*Gossin, H.*, Cours élémentaire de physique. 7 édit. 284 p. avec 217 fig. Paris, Hachette et Co. fr. 3.

*Gratz, L.*, die Elektrizität und ihre Anwendungen zur Beleuchtung, Kraftübertragung, Metallurgie, Telephonie und Telegraphie. 2. Aufl. gr. 8<sup>o</sup>. Stuttgart, Engelhorn. M 7.

*Grawinkel, C.*, Lehrbuch der Telephonie und Mikrophonie. 2. Aufl. gr. 8<sup>o</sup>. Berlin, Springer. M 5.

*Hagen, E.*, die elektrische Beleuchtung mit besonderer Berücksichtigung der in den Verein. Staaten Nordamerikas zu Centralanlagen vorwiegend verwendeten Systeme. gr. 8<sup>o</sup>. Berlin, Springer. M 8.

*Handl, A.*, Lehrbuch der Physik für Pharmaceuten, Chemiker und Angehörige ähnl. Berufszweige. gr. 8<sup>o</sup>. Wien, Hölder. M 4.

*Heap, D. P.*, Electrical Appliances of the Present Day: being a Report of the Paris Electrical Exhibition of 1881. With Illustrations. 8<sup>o</sup>. New-York. sh. 10,6.

*Heen, P. de*, Essai de physique comparée. 166 p. et 4 pl. Bruxelles, impr. Hayer. fr. 5.

*Hofmeister, R. H.*, Leitfaden der Physik. 4. Aufl. gr. 8<sup>o</sup>. Zürich, Orell, Füssli & Co. M 4.

*Hoppe, E.*, Geschichte der Elektrizität. gr. 8<sup>o</sup>. Leipzig, Barth. M 13,50.

*Hospitalier, E.*, la Physique moderne. L'Electricité dans la maison. 311 p. avec 1 planche et 159 grav. Paris, Masson. fr. 10.

*Jacquier, E.*, Problèmes de physique, de mécanique, de cosmographie, de chimie. 271 p. Paris, Gauthier-Villars.

*Kahlbaum, G. W. A.*, Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen. gr. 8<sup>o</sup>. Leipzig, Barth. M 10.

*Kempe, H. R.*, Handbook of Electrical Testing. 3 edit. 500 p. London, Spon. sh. 15.

*Küttler, E.*, Handbuch der Elektrotechnik. 1 Bd. 1 Hälfte. gr. 8<sup>o</sup>. Stuttgart, Enke. M 9.

- Krumme, W.*, Lehrbuch der Physik für höhere Schulen. 2. Aufl. gr. 8<sup>o</sup>. Berlin, Grote. *M* 3,50.
- Lagande, H.*, Recherches photométriques sur le spectre de l'hydrogène. In-4<sup>o</sup>, 136 p. et pl. Paris, Gauthier-Villars.
- Liveing, D.*, Chemical Equilibrium the Result of the Dissipation of Energy. 8<sup>o</sup>. Cambridge, Deighton, Bell & Co. sh. 2,6.
- Lockwood, T. D.*, Electricity, magnetism and electric telegraphy: a practical guide and handbook. 377 p. (New-York, Westermann & Co. *M* 10.
- Lynn, W. T.*, the First Principles of Natural Philosophy. 2 edit. 12<sup>o</sup>. London, Van Voorst. sh. 3.
- Mascart, E.*, Handbuch der statistischen Elektrizität. Deutsch von *J. G. Wallentin*. 1 Bd. 2 Abtl. gr. 8<sup>o</sup>. Wien, Pichler's Wwe. & Sohn. *M* 9.
- Michelet, L.*, Traité de physique élémentaire. T. II. In-8<sup>o</sup>. 252 p. avec gravures dans le texte. Namur, Wesmael-Charlier. fr. 3.
- Moutier, J.*, la Thermodynamique et ses principales applications. Paris, Gauthier-Villars. 1885. 8<sup>o</sup>. 568 S.
- Es ist nicht zu verkennen, dass die Thermodynamik, eine Wissenschaft, welche ebenso wichtig für das Studium der Naturerscheinungen wie für die Ingenieurtechnik ist, in ihren theoretischen Grundprincipien und auch in ihren Anwendungen nur wenig verbreitet ist. Schreckt das mathematische Rüstzeug, in welches sich die meisten Bücher über Theorie der Wärme kleiden, so viele von eingehendem Studium derselben ab? Der Herr Verfasser, Professor an der École polytechnique in Paris, hat es Jedermann erleichtert, einen Einblick in diese Wissenschaft zu gewinnen, ohne erst die für manche so steilen Pfade der mathematischen Entwicklung wandeln zu müssen. Der täglich wachsende Einfluss, den die Theorie der Wärme auf die benachbarten Wissenszweige ausübt, lässt sein Werk als ein sehr verdienstvolles erscheinen. Streng wissenschaftlich, aber in ausgezeichneter Klarheit, unter Beschränkung der Rechnung, aber häufiger Anwendung der graphischen Darstellung werden die Sätze entwickelt. Der Inhalt des Buches gliedert sich in Thermometrie, Ausdehnung der Gase, Calorimetrie, mechanisches Wärmeäquivalent, Umwandlungswärme, vollkommene Gase, isodynamische Umwandlungen, Carnot's Gesetz, Verdampfung, spezifische Wärme, Dampfmaschinen, Schmelzen, Auflösung, Dissociation; der zweite Teil dringt in die Tiefen der physikalischen Wissenschaft, er handelt von der Natur der Wärme, der Gastheorie, Atomvolumen u. s. w. — Wir können das vortreffliche Buch jedem Chemiker auf's angelegentlichste empfehlen.
- Munro, J.*, and *A. Jamieson*, Pocket-Book of Electrical Rules and Tables, for the use of Electricians and Engineers. 2 edit. oblong 32<sup>o</sup>. 480 p. London, Griffin. sh. 7,6.
- Neumann, C. E. O.*, Repertorium der Physik. 12<sup>o</sup>. Dresden, Axt. *M* 2,50.
- Poloni, G.*, Manuale di magnetismo ed elettricità. 12<sup>o</sup>. Milano, Hoepli. L. 2,50.
- Reynier, Emile*, les Accumulateurs, étudiés au point de vue industriel. Avec 24 fig. Gr. in-8<sup>o</sup>. Paris, Michelet.
- Scherling, Ch.*, Grundriss der Experimentalphysik für höhere Unterrichtsanstalten. 4. Aufl., bearb. unter Mitwirkung von *W. Schaper*. gr. 8<sup>o</sup>. Leipzig, Haessel. *M* 4.
- Schiff, Fr.*, degli equivalenti capillari dei corpi semplici. Turin, Loescher. fr. 4.
- Schreiber, P.*, Beitrag zur Frage der Reduction von Barometerständen auf ein anderes Niveau. 4<sup>o</sup>. Leipzig, Engelmann. *M* 1,20.
- Secchi, A.*, die Einheit der Naturkräfte. Ein Beitrag zur Naturphilosophie. Uebersetzt von *R. L. Schulze*. 2. Aufl. Leipzig, Froberg.
- Siemens, Sir W.*, über die Erhaltung der Sonnen-Energie. Uebersetzt von *C. E. Worms*. gr. 8<sup>o</sup>. Berlin, Springer. *M* 4.

- Sprague, J. F.*, Electricity; its Theory, Sources and Applications. 2 edit. Post-8<sup>o</sup>. 646 p. London, Spon. sh. 15.
- Stewart and W. W. H. Gee*, Lessons in Elementary Practical Physics. Vol. I. General Physical Processes. 298 p. London, Macmillan. sh. 6.
- Sumpf, K.*, Schulphysik. 2. Aufl. gr. 8<sup>o</sup>. Hildesheim, Lax. *M* 4,50.
- Tait, P. G.*, Lectures on some recent Advances in Physical Science, with a special Lecture on Force. 3 edit. Post-8<sup>o</sup>. 384 p. London, Macmillan. sh. 9.
- Wärmelehre. Deutsche Ausgabe, besorgt von *E. Lacher*. gr. 8<sup>o</sup>. Wien, Töplitz & Deuticke. *M* 8.
- Thalén, Rob.*, sur le spectre du fer obtenu à l'aide de l'arc-électrique. Upsala, Academ. Buchhandlung. *M* 4.
- Thomson, W.*, les Unités électriques de mesure. Traduit par *G. Richard*. In-18 jésus. 45 p. Paris, Gauthier-Villars.
- Thompson, S. P.*, Elementary Lessons on Electricity and Magnetism. New edit. 12<sup>o</sup>. 450 p. London, Macmillan. sh. 4,6.
- Urbanitzki, A. Ritter von*, die Elektrizität im Dienste der Menschheit. Wien, Hartleben. 10.—22. Lieferung à 60 Pf.
- Verdet, E.*, Vorlesungen über die Wellentheorie des Lichtes. Deutsche Bearbeitung von *K. Exner*. 2. Bd., 1. Abtl. gr. 8<sup>o</sup>. Braunschweig, Vieweg & Sohn. *M* 4,80.
- Violle, J.*, Cours de physique. T. I. Physique moléculaire. Paris, Masson.
- Waeber, R.*, Leitfaden für den Unterricht in der Physik mit besonderer Berücksichtigung der Mineralogie. 4. Aufl. Leipzig, Hirt & Sohn. *M* 1,25.
- Wiedemann, G.*, die Lehre von der Elektrizität. 4. Bd. 1. Abtl. gr. 8<sup>o</sup>. Braunschweig, Vieweg & Sohn. *M* 15.
- Wittwer, W. C.*, Grundzüge der Molecularphysik und der mathematischen Chemie. gr. 8. Stuttgart, Wittwer. *M* 5.
- Zetsche, K. E.*, Handbuch der elektrischen Telegraphie. 2. Bd. Die elektrischen Telegraphen im engeren Sinne. Berlin, Springer. *M* 6.

## II. Chemie.

- Arnold, C.*, Repetitorium der Chemie. Hamburg und Leipzig, Leop. Voss. 1885. 584 S.
- Das handliche Buch ist besonders für den Gebrauch der Studirenden der Medicin und Pharmacie bestimmt. Es entspricht seinem Zweck vollkommen. Seiner Bestimmung gemäs sind die physiologisch und therapeutisch wichtigen Verbindungen ausführlicher als die übrigen behandelt, aber auch die rein theoretische Chemie ist nicht vernachlässigt.
- Arena, F.*, Trattato di chimica clinica sull' analisi dell' urina. 8<sup>o</sup>. Napoli, Jovene. L. 16.
- Baumann, A.*, Tafeln zur Gasometrie. 8<sup>o</sup>. München, Rieger. *M* 4.
- Baumhauer, H.*, Leitfaden der Chemie insbesondere zum Gebrauch an landwirtschaftlichen Lehranstalten. 1. Tl. Anorganische Chemie. gr. 8<sup>o</sup>. Freiburg, Herder. *M* 1,50.
- Beilstein, F.*, Handbuch der organischen Chemie. 2. Aufl. 1.—7. Lfg. Hamburg, Voss. à *M* 1,80.
- Bernthsen, A.*, Studien in der Methylenblaugruppe. 8<sup>o</sup>. Heidelberg, Winter. *M* 4,40.
- Bowman, T. E.*, an Introduction to Practical Chemistry; including Analysis. 8 edit. 320 p. London, Churchill. sh. 5,6.
- Campani, G.*, Analisi chimica dell' urina, sedimenti e calcoli. 16<sup>o</sup>. Parma, Battei. L. 3,50.

*Carnelley, Thomas*, Physico-chemical constants. Melting and boiling point tables. Vol. I. London, Harrison and sons. 1885. gr. 4<sup>o</sup>. XXIV und 352 S.

Schmelzpunkt und Siedepunkt gehören zu den charakteristischsten Eigenschaften der chemischen Verbindungen. Zumal für die organischen Körper sind diese Constanten die wichtigsten Mittel zur Identificirung. Die Nützlichkeit eines Katalogs aller bekannten Schmelz- und Siedepunkte liegt daher auf der Hand. Der Herr Verfasser hat es unternommen, ein solches Riesenwerk zusammenzustellen. In dem ersten Bande sind 19 000 dieser Fixpunkte aufgezeichnet, das ganze Werk wird etwa 50 000 Daten enthalten. Der Herr Verfasser hat nicht nur durch mehrere Jahre einen erstaunlichen Fleiss auf diese Tabellen verwendet, sondern denselben auch eine höchst praktische Anordnung gegeben. Der erschienene erste Teil enthält die Elemente, alle unorganischen und diejenigen organischen Verbindungen, welche nicht mehr als drei Elemente enthalten. Die Angaben reichen bis zum Herbst 1884. Die Tabellen sind in folgende Rubriken geteilt: 1. Name der Verbindung; 2. Constitution derselben; 3. die Bruttoformel; 4. Siedepunkt; 5. Schmelzpunkt; 6. Name des Autors; 7. Litteraturangabe der Originalabhandlung; 8. Citat aus Watt's Dictionary und dem Journ. Chem. Soc. — Man sieht, das Werk bildet zugleich ein Register der Litteraturnachweise über die meisten chemischen Verbindungen. Die Verlagsbuchhandlung hat der typographischen Ausstattung die grösste Sorgfalt angedeihen lassen. Dies wertvolle Werk darf in keiner chemischen Bibliothek fehlen.

*Charles, T. C.*, the Elements of Physiological and Pathological Chemistry. Illustr. 8<sup>o</sup>. 463 p. Philadelphia, Lea Brothers & Co. D. 4,50.

*Christensen, C.*, uorganisk Kemi, udarbydet til Brug ved Folkehøjskoler og mindre Landboskoler. 3 Udgave. 8<sup>o</sup>, 106 S. Kjöbenhavn, Bang. Kr. 1,65.

*Classen, A.*, Handbuch der analytischen Chemie. 3. Aufl. 1. Tl. Qualitative Analyse. gr. 8<sup>o</sup>. Stuttgart, Enke. M 4.

*Classen, Alex.*, Handbuch der analytischen Chemie. II. Teil. Quantitative Analyse. Dritte Auflage. Stuttgart, Ferd. Enke. 1885. 8<sup>o</sup>. 410 S.

Das überaus sorgfältig ausgearbeitete Werk kann jedem Chemiker bestens empfohlen werden. Die glücklich gewählten Beispiele werden ihn bei keiner Untersuchung im Stich lassen. Die neue Auflage ist durch Abschnitte über allgemeine analytische Operationen, Titrirmethoden und organische Analyse bereichert worden. Dagegen sind die vom Verfasser mit so viel Erfolg ausgebauten und entdeckten elektrolytischen Methoden ausgeschieden; sie sind in einem besonderen Buche behandelt.

*Clowes, F.*, a Treatise on Practical Chemistry and Qualitative Inorganic Analysis. 4 edit. 370 p. London, Churchill. sh. 7,6.

*Cooke, J. P.*, the New-Chemistry. 8 edit. 420 p. London, Kegan, Paul & Trench. sh. 5.

*Debray, H. et A. Joly*, Cours de chimie. 4. édit. T. I. Metalloïdes, notes et problèmes. In-8<sup>o</sup>. 665 p. avec 183 fig. et 3 pl. Paris, Dunod.

*Delafosse, E.*, Procédés pratiques pour l'analyse des urines, des dépôts et des calculs urinaires. 3. édit. 176 p. et 25 pl. Paris, Baillièrè et fils.

*Delfos, C. F.*, Beginselen der scheikunde. 1. Anorganisch gedeelde. en 195 p. met houtsneden. Groningen, Wolters. fl. 1,25.

*De Walque, Fr.*, Manipulations chimiques. 8<sup>o</sup>. 205 p. avec nombr. figures. Louvain, Peeters-Ruelens. fr. 3.

*Ditte, Alfred*, Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie, gegründet auf die Thermochemie. Autorisirte deutsche Ausgabe von *H. Böttger*. Berlin, J. Springer. 1886. 8<sup>o</sup>. 318 S.

Dieses vortreffliche Lehrbuch ist bereits im vorigen Jahrgang besprochen worden (Techn.-chem. Jahrb. 6, S. 513). Es ist erfreulich, dass

unser damals geäußelter Wunsch nach einer deutschen Uebersetzung so bald in Erfüllung gegangen ist. Die deutsche Ausgabe hat einige Vervollständigungen erfahren und bedient sich der Atomgewichtsformeln.

*Durand-Claye, C. L.*, Chimie appliquée à l'art de l'ingénieur. 299 p. avec fig. Paris, Baudry et Co.

*Eder, J. M.*, über das Verhalten der Haloïd-Verbindungen des Silbers gegen das Sonnenspectrum und die Steigerung der Empfindlichkeit derselben gegen einzelne Teile des Spectrums durch Farbstoffe und andere Substanzen. gr. 80. Wien, Gerold's Sohn. // 1.

Encyklopädie der Naturwissenschaften. Breslau, Ed. Trewendt.

*Kenngott, A., A. von Lasaulx* und *F. Rolle*, Handwörterbuch der Mineralogie, Geologie und Paläontologie. 8.—11. Lieferung.

Von den vollständig auf der Höhe der Wissenschaft stehenden Aufsätzen seien erwähnt: Das Meer und seine geologische Bedeutung, Messen der Krystalle, Metamorphismus der Gesteine, Phosphate, Quarz, die Quellen, chemische Reactionen der Minerale, Silicate, Salze, Sulfate, Systematik der Minerale. Die Aufsätze bilden sowol wegen ihres Inhalts als auch wegen ihrer Darstellung eine Zierde unserer wissenschaftlichen Literatur.

*Ladenburg, A.*, Handwörterbuch der Chemie. 11.—16. Lieferung.

Auch dieses Buch ist von den Verfassern lebhaft gefördert worden. Der vierte Band ist begonnen. Der dritte beginnt mit dem Artikel „Chloroform“ und schliesst mit „Essigsäure“; vom vierten Band sind erschienen: Fäulnis, Farbstoffe organische, Fermente. Die häufige Anwendung der Illustration und die jedem Aufsätze höchst gewisshafte Aufzählung der Litteratur erhöhen den Wert des ausgezeichneten Handbuchs. Auch in der Bibliothek des technischen Chemikers sollte dies Werk nicht fehlen. Encyclopédie chimique, publiée sous la direction de *E. Fremy*. Paris, Dunod.

Während des Berichtjahres ist das grosse Werk um ein bedeutendes gefördert worden.

Tome II. Métalloïdes. *Urbain*, Charbon de bois. *Stan. Meunier*, Combustibles minéraux. 80. 509 S.

In dem Aufsätze über Holzkohle sind die neueren, besonders die transportablen Apparate zur Verkohlung des Holzes nicht völlig berücksichtigt. Der Aufsatz über mineralische Brennstoffe behandelt Torf, Braunkohle, Steinkohle, Anthracit, Graphit, bituminöse Schiefer, Asphalt, fossile Harze, Erdwachs, Petroleum, brennbare Gase. Die Vorkommen sind genau aufgezählt, und grosser Nachdruck wird auf die geologischen Charaktere gelegt. Mit Vorliebe ist die Steinkohle behandelt worden, die Capitel über Ozokerit und über Petroleum zeigen nicht dieselbe Ausführlichkeit wie die übrigen.

Tome II. Métalloïdes, 3. section. *H. Joly*, Bore; *Curie*, Sicilium. 80. 288 S.

Beide Abhandlungen sind mit grosser Gewissenhaftigkeit verfasst.

Tome III. Métaux. 1er cahier. *G. Rousseau*. Propriétés générales des métaux et des sels. 80. 480 S.

Diese höchst beachtenswerte Arbeit beginnt mit der Classification der Elemente. Nach Aufzählung der älteren Anordnungen, der Prout'schen Hypothese und den Arbeiten Dumas' und Stas' wird das periodische Gesetz genau erörtert. Der Verfasser, ein entschiedener Gegner der Lehre von der Atomicität, unterzieht dieselbe einer genauen Kritik, um dann mit Berthelot den richtigen Weg zur Erklärung der chemischen Erscheinungen zu betreten, der in der Erforschung der Beziehungen zwischen der chemischen Masse der Elemente und der Bildungswärme ihrer Verbindungen liegt. In diesem Sinne wird der weitere Inhalt des Buches abgehandelt. Derselbe bezieht sich auf die Metalle, die zunächst ihren physikalischen und chemischen

Eigenschaften nach betrachtet werden, ihre Legirungen, Oxyde, Sulfide, Chloride etc. Ein besonderes Capitel ist der chemischen Statik gewidmet. Tome III. Métaux. 6<sup>e</sup> cahier. *Sabatier*, Zinc, Cadmium, Thallium. 436 S.

Die Aufsätze zeigen Vollständigkeit und klare Einleitung; die einschlägigen Forschungen sind bis auf die neueste Zeit berücksichtigt und stets unter Quellenangabe mitgeteilt.

Tome III. Métaux. 8<sup>e</sup> cahier. *Parmentier*, Molybdène, Vanadium et Titane. 80. 244 S.

Die Ausführlichkeit dieser Abhandlungen erscheint uns etwas weit getrieben, insofern als von den meisten Salzen analytische Zahlen, berechnet und gefunden, aufgeführt sind. Die Wellenlängen sämtlicher Spectrallinien des Titans sind aufgezählt, auf vier Druckseiten. Es wäre vielleicht besser gewesen, statt dessen etwas mehr Raum der technischen Bedeutung, besonders des Vanads, zu widmen.

Tome III. Métaux. 14<sup>e</sup> cahier. *Rousseau*, le cuivre; *Joannis*, le mercure. 80. 312 S.

Die Chemie des Kupfers ist bis zu einem gewissen Zeitpunkt vollständig geschildert; allein mehrere neuere Arbeiten sind nicht erwähnt worden. So haben wir nach dem interessanten Cuprotetraammoniumverbindungen *Wright's* (Journ. soc. chem. ind. III) vergeblich gesucht. — Die Chemie des Quecksilbers ist sehr sorgfältig bearbeitet worden. Besonders ist anzuerkennen, dass die hierher gehörigen thermochemischen Daten mitgeteilt sind. Auch ein kurzer aus guten Quellen geschöpfter Abriss über die Metallurgie des Quecksilbers ist in dem Aufsätze enthalten.

Tome IV. Analyse chimique. *L. Prunier*, Tableaux d'analyse qualitative.

Die 22 Tabellen sind dem Praktikanten im Laboratorium ein bequemer und nützlicher Führer. Auch die Bunsen'schen Flammenreactionen sind berücksichtigt.

Tome IV. Analyse chimique. *J. Ogier*, Analyse des gaz. 80. 282 S.

Das Buch giebt mehr, als der Titel besagt; es lehrt nicht allein die Analyse der Gase, sondern auch deren Darstellung, Aufbewahrung, Umfüllung, kurz die mit denselben vorzunehmenden Manipulationen. Diesen ist der erste Teil gewidmet; ein zweites Capitel handelt von den Reagentien, deren Darstellung und Anwendung. Sodann werden die einzelnen Gase abgehandelt und schliesslich die analytischen Methoden zur Bestimmung eines Gases oder Gasgemisches. Die Apparate von *Bunsen*, *Frankland*, *Orsat*, *Hempel* und Andern sind genau beschrieben und abgebildet. Zahlreiche Tabellen machen das Buch praktisch höchst brauchbar.

Tome V. Applications de Chimie inorganique. *Dubreuil*, la Porcelaine. 531 S.

Der Herr Verf. ist Präsident der Handelskammer in Limoges, dem Centrum der französischen Kaolingewinnung und Porcellanindustrie, und als solcher wol in der Lage, vieles Neue und Authentische zu bringen. Er hat in der That ein höchst bemerkenswertes Werk geschaffen, welches besonders in den rein technischen Teilen auch für die deutschen Keramiker von grossem Nutzen sein wird. Das Buch ist eine wertvolle Ergänzung zu *Brongniart's* grossem Traité des arts ceramiques.

Tome VI. Chimie organique. 2<sup>e</sup> fascicule. *Prunier*, Alcools et Phénols. 80. 883 S.

Der ansehnliche Band enthält die Chemie der wichtigen Körperklassen der Alkohole und Phenole in übersichtlicher Classification. An einigen Stellen, z. B. bei den neuerdings technisch so wichtig gewordenen und genau studirten Naphtolen und deren Derivaten hätten wir wol eine etwas eingehendere Darstellung gewünscht. Da die Entwicklung der organischen Chemie wesentlich auf der Entdeckung und dem Studium der Alkohole, dieser der organischen Chemie ganz eigentümlichen Körperklasse beruht, so

ist mit Recht der historische Teil mit Gründlichkeit behandelt: die hierauf bezüglichen Abschnitte sind lehrreich und zeugen von gründlichem und kritischem Studium.

Tome VII. Chimie organique III. *E. Bourgoin*. Aldéhydes, 2<sup>d</sup> fascicule. 80. 237 S.

Dieser Band bildet Fortsetzung und Schluss der im vorigen Jahre erschienenen Abteilung der Aldehyde.\*) Er zeichnet sich, wie das erste Heft, durch Vollständigkeit aus und behandelt speciell die von Berthelot Carbonyle genannten Aldehyde, welche von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen deriviren (Allylenoxyd, Campher etc.), ferner die Chinone (auch Alizarin), Glycolaldehyd, Aldol, Furfurol, Phenolaldehyd (Salicylaldehyd z. B.), Aetheraldehyde (Piperonal z. B.) und Phosphinderivate der Aldehyde, welche durch Einwirkung von Jodphosphonium auf die Aldehyde entstehen.

Tome VIII. Chimie organiques. 6<sup>e</sup> fascicule. *Chastaing*, Alcalis organiques. 80. 690 S.

Auch die weniger bekannten, seltenen Alkaloide sind ausführlich abgehandelt. Die gemeinsamen Charaktere der Alkaloide, ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften sind in den einleitenden Capiteln übersichtlich zusammengestellt.

Tome X. Applications de Chimie organique. *Dehérain*, Nutrition de la plante. 80. 132 S.

Eine für den Agriculturchemiker wertvolle Monographie, welche in kurzen Zügen die Keimung, die Assimilation des Kohlenstoffs, des Stickstoffs, die Bedeutung des Bodens für den Stickstoff der Pflanzen, die Zusammensetzung der Pflanzenaschen und die Assimilation der Mineralstoffe durch die Pflanzen behandelt.

Tome X. Applications de Chimie organique. *Th. Schloesing*, Contributions à l'étude de la Chimie agricole. 80. 263 S.

Das Buch ist dadurch recht interessant, dass es alle die in den Comptes rendus zerstreuten auf Agriculturchemie bezüglichen Arbeiten *Schloesing's* im Zusammenhang bringt. Der Inhalt des Buches ist in drei Abschnitte gebracht: von der Atmosphäre; vom Boden; einige analytische Verfahren, welche bei agriculturchemischen Untersuchungen anzuwenden sind. Der letzte mit vielen Illustrationen versehene Teil wird sich dem Chemiker besonders nützlich erweisen.

Tome X. Applications de Chimie organique. *Dragendorff*, Analyse chimique des Végétaux, traduit par *Schlagdenhauffen*. 80. 296 S.

Dies ist eine wichtige Bereicherung der Encyclopädie, da die rein chemische Analyse der Pflanzen bisher nur selten bearbeitet worden ist. Die Arbeit, welche der deutschen Ausgabe gegenüber einige Vervollständigungen sowol seitens des Autors als auch seitens des Uebersetzers aufweist, verdient die höchste Beachtung der Pharmaceuten, Agriculturchemiker und technischen Chemiker. Was die Bücher von *Fresenius* oder *Rose* für die Mineralanalyse, von *Gorup-Besanez* oder *Hoppe-Seyler* für die physiologischen Analyse sind, ist dies Werk in Bezug auf die qualitative und quantitative Analyse der Pflanzen.

*Erlenmeyer*, *E.*, Lehrbuch der organischen Chemie. I. Teil, 5. Lieferung, redigirt von *O. Hecht*. II. Teil. Die aromatischen Verbindungen, 4. Lieferung von *Richard Meyer*. Leipzig, C. F. Winter. 1885.

Die erstgenannte Lieferung enthält die Geschichte der C<sup>4</sup>-Verbindungen; die zweite behandelt die Nitro-, Nitroso-, Cyanderivate der Benzolkohlenwasserstoffe, sowie deren Monamine. Wie von den rühmlichst bekannten Verfassern nicht anders zu erwarten war, haben sie Arbeiten geliefert,

\*) Techn.-chem. Jahrb. 6, S 518.

deren Vollständigkeit und Klarheit der Darstellung ihnen einen hervorragenden Platz anweisen.

*Fischer, R.*, Lehrbuch der Chemie für Pharmaceuten. 1. Hälfte. gr. 80. Stuttgart, Enke. M 6.

*Fleischer, Emil*, Die Titrimethode als selbständige quantitative Analyse. 3. Aufl. Leipzig, J. A. Barth. 1884. 80. 350 S. M 7,50.

Dieses den Analytikern wolbekannte Buch zeichnet sich vor vielen andern durch sein klares System aus. Statt einer grossen Menge verschiedenartiger Methoden sind wenige, aber typische Methoden mit aller nur wünschenswerten Klarheit und Ausführlichkeit angegeben. Ganz besonders wertvoll und charakteristisch für das *F.*'sche Buch ercheinen die maassanalytischen Trennungsmethoden. Das Streben nach Allgemeinheit macht das Werk höchst geeignet, als Unterrichtsmittel zu dienen, und der Lernende wird an der Hand dieses Führers auf sicherstem Wege zur Selbständigkeit gelangen. Dass der Autor es noch immer vorzieht, die Reactionen durch Aequivalentformeln anstatt durch Atomgewichtsformeln auszudrücken, müssen wir als einen Mangel ansehen.

*Frankland, E.*, and *F. R. Japp*, Inorganic Chemistry. With Illustrations. 814 p. London, Churchill. sh. 24.

*Fremy u. Terreil*, Le Guide du Chimiste. Paris, G. Masson. 1885. 80. VIII u. 988 S.

Dies Buch, welches in kurzer, conciser Form die hauptsächlichsten theoretischen und experimentalen Daten der Chemie enthält, soll wesentlich bei den Arbeiten im Laboratorium als Führer dienen. Zum leichten Auffinden des Gesuchten ist sowol für die anorganische Chemie, als auch für die organische die alphabetische Anordnung des Stoffes gewählt worden.

Zunächst werden die allgemeinen Verbindungsgesetze, die Aequivalentzahlen, Formelberechnungen und dergl. aufgeführt. Die Metalloide und Metalle werden in Gruppen gebracht, ebenso die Salze nach dem analytischen Verhalten ihrer Säuren, ferner die Gase in vier analytischen Gruppen. Es folgen Angaben über Spectralanalyse, Tabellen über qualitative Analyse organischer Stoffe, Verbrennungswärmen, Brechungscoefficienten, Polarisation.

In dem speciellen Teil enthält jeder einem Element gewidmete Abschnitt Angaben über 1. das Element, seine Geschichte, seine physikalischen und chemischen Eigenschaften; 2. die Hauptverbindungen mit Formeln und procentischer Zusammensetzung; 3. die Darstellung desselben und seiner Hauptverbindungen industriell und im Laboratorium; 4. Verhalten gegen Reagentien; 5. Quantitative Bestimmung; 6. Trennung von andern Körpern; 7. Factoren-Tabellen für analytische Berechnungen; 8. Beschreibung und Zusammensetzung der wichtigsten Legirungen; 9. Mineralien, welche das Element enthalten, und deren Zusammensetzung; 10. Beispiele der Analyse technisch wichtiger Verbindungen.

Die Gruppen der organischen Verbindungen, welche wiederum alphabetisch geordnet sind (Acetone, Aldehyde, Alkohole, Amide etc.), bringen das Wichtigste über 1. Definition der Bezeichnung und charakteristische Eigenschaften der Gruppe, Verhalten gegen Reagentien und derivate, welche durch deren Einwirkung entstehen; 2. die Verbindungen der Gruppe mit Formel, centesimaler Zusammensetzung und hauptsächlichsten physikalischen Eigenschaften; 3. Darstellung der wichtigsten Stoffe; 4. Unterscheidende Charaktere und analytische Methoden zur Erkennung und Bestimmung besonders der technisch und pharmaceutisch wichtigen Stoffe.

Dieser reiche Inhalt wird in kurzer Form, stellenweise unter Anwendung der Illustration, dargeboten. Dass zwei so ausgezeichnete Gelehrte, wie *Fremy* und *Terreil*, ein jeder billigen Anforderung entsprechendes Werk geschaffen haben, ist selbstverständlich.

- Fresenius, R.*, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. 15. Aufl. 1. Abtl. gr. 8<sup>o</sup>. Braunschweig, Vieweg & Sohn. *M* 7,50.
- Quantitative Analysis. Vol. 2. Part I. Translated by *Charles E. Groves*. 8<sup>o</sup>. 96 p. London, Churchill. sh. 2,6.
  - Traité d'analyse chimique quantitative. 5. édit. traduit de l'allemand par *C. Forthomme*. 1261 p. avec 239 fig. Paris, Savy. fr. 14.
  - Traité d'analyse chimique qualitative. 7. édit., traduit de l'allemand par *L. Gautier*. 528 p. avec figures. Paris, Savy. fr. 7.
- Graham, Otto*, Ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie. Neu bearb. von *A. Michaelis*. 5. Aufl. 3. Abtl. 2. Hälfte. gr. 8<sup>o</sup>. Braunschweig, Vieweg & Sohn. *M* 12.
- Ausführliches Lehrbuch der Chemie. I. Bd. In 3 Abteilungen. Physikalische und theoretische Chemie von *A. Horstmann*, *H. Landolt* und *A. Winkelmann*. 3. umgearb. Aufl. I. Abtl. *A. Winkelmann*, Physikalische Lehren. II. Abtl. *A. Horstmann*, Theoretische Chemie, einschliesslich der Thermochemie. X u. 709, XVIII u. 732 S. gr. 8<sup>o</sup>. Braunschweig, Vieweg. 1885. à *M* 13.

*Winkelmann's* Werk ist eine besonders für den Gebrauch von Chemikern bestimmte Physik und deshalb in der Auswahl des Stoffes etwas abweichend von den meisten physikalischen Lehrbüchern. Der Verfasser giebt zunächst eine kurze Uebersicht über die Krystallographie und führt seinen Lesern dann die Eigenschaften der festen, flüssigen und gasförmigen Körper vor. Die kinetische Theorie der Gase wird dabei berücksichtigt. Die Erscheinungen der Reibung der Gase und der Zusammenhang zwischen Volumen und Druck bei den Gasen werden mit Hilfe des von van der Waals gefundenen Ausdrucks für das Mariottesche Gesetz ausführlich erörtert. In der dann folgenden Wärmelehre wird alles dem Chemiker besonders Wichtige in hinreichend ausführlicher Weise vorgetragen. Es folgt dann ein Kapitel über Maass und Messen, in welchem die gebräuchlichen Methoden der Dampfdichtebestimmung eingehende Berücksichtigung finden. In der Lehre vom Licht sind Spectralanalyse und Polarisation mit hinreichender Ausführlichkeit vorgetragen. Das Buch schliesst mit der Lehre vom Magnetismus und der Elektrizität, wo die Elektrolyse natürlich eingehend erörtert wird. Akustik fehlt ganz. Einige Abteilungen hätten etwas ausführlicher sein können. Das über die galvanischen Elemente Gesagte scheint uns nicht ausreichend zu sein; besonders hätten die Mittel und Verfahren zur Depolarisation ausführlich besprochen werden müssen, da dies auch für den praktischen Chemiker sehr wichtige Dinge sind. Eine Entwicklung der elektrischen Maasseinheiten, wie sie durch den Pariser Congress festgestellt worden sind, wäre auch wol am Platze gewesen.

Von der Illustration ist ziemlich reichlicher Gebrauch gemacht. Die Abbildungen der veralteten Destillationsapparate auf S. 328 und 329, die einen ansehnlichen Raum fortnehmen, halten wir für entbehrlich.

*Horstmann* teilt seinen Stoff passend in zwei Abschnitte. Der erste derselben handelt von den chemischen Eigenschaften, der andere von den chemischen Vorgängen: jener umfasst die chemische Statik, dieser die chemische Dynamik.

Im ersten Abschnitte wird der Begriff der chemischen Verbindung ausführlich erörtert, die stöchiometrischen Gesetze, die Eigenschaften der Elemente, die Lehren über die Constitution der chemischen Verbindungen werden entwickelt und erleutert. Der Verfasser hat die Darstellung seines Gegenstandes „für solche Leser berechnet, die nur gelegentlich in den Fall kommen, sich mit den theoretischen Fragen der Chemie zu beschäftigen“. Wir wollen es deshalb nicht als tadelnswert hinstellen, dass die einleitenden Lehren, die Unterschiede zwischen physikalischen und chemischen Eigen-

schaften des Stoffes, zwischen Gemisch, chemischer Verbindung und Lösung etc. mit höchst breiter Ausführlichkeit behandelt werden, obgleich auch die entgegengesetzte Auffassung sich gegenüber dem angenommenen Leserkreise begründen liesse. Aber eine Bemerkung, die auch für andere deutsche Lehrbücher der Chemie gilt, wollen wir hier nicht zurückhalten. Bei der Entwicklung des sogen. Gesetzes der multiplen Proportionen wird, wie gebräuchlich, hervorgehoben, dass dasselbe zuerst von *Dalton* aufgestellt worden sei, während bei den vorausgehenden Gesetzen, dem der Verbindung nach festen Verhältnissen und dem der Neutralisation von Säuren und Basen keine Namen genannt werden. In Bezug auf die Constanz in den chemischen Verbindungen wird nur beiläufig der bekannte Streit zwischen Berthollet und Proust erwähnt. Warum werden in der grossen Mehrzahl der deutschen chemischen Lehrbücher jenen Gesetzen, die doch Ruhmestitel deutscher Wissenschaft sind, die Namen der Entdecker nicht beigefügt? Man nehme sich ein Beispiel an dem historischen Sinn der Franzosen, denen man — und häufig nicht mit Unrecht — eine Ueberschätzung der eigenen und Misachtung fremder wissenschaftlicher Leistungen vorwirft. Wir öffnen kein französisches Lehrbuch der Chemie, in dem wir nicht auf den ersten Seiten als Basis des ganzen chemischen Lehrgebäudes die Gesetze von *Wenzel* und von *Richter* entwickelt finden.

In eingehendster Weise wird die Constitution chemischer Verbindungen, besonders der Kohlenstoffverbindungen, behandelt. Hier schweigt der Verfasser förmlich auf über 150 Seiten in Structurformeln. Zu den wunderlichen Bezeichnungen, welche die Zeichner von Structurformeln erfunden haben, kommen ein paar hübsche hinzu, nämlich ein Molecülskelett mit Wurzelatomen, Aesten und Nebenästen (!). Die wirklich discutirbare Hypothese van't Hoff's über die Natur des Kohlenstoffatoms wird aber nur kurz erörtert.

Von grossem Werte scheint uns der zweite Abschnitt des Buches, die chemische Dynamik, zu sein. Hier ist besonders die Thermochemie ausführlich und gut dargestellt. Auch die wichtige Lehre der chemischen Massenwirkung ist anschaulich entwickelt. In dem Schlusskapitel wird die Einwirkung der Wärme auf chemische Verbindungen, besonders die Dissociation der letzteren, besprochen. In diesen Kapiteln wird man nicht nur viel Belehrung, sondern auch Anregung zu weiterer Forschung finden.

Handwörterbuch, neues der Chemie. Bearbeitet und herausgegeben von *H. von Fehling* und *C. Hell*. 46. u. 47. Lfg. gr. 8<sup>o</sup>. Braunschweig, Vieweg & Sohn. *M* 2,40.

*Houston, E. J.*, short Course in Chemistry. 12<sup>o</sup>. Philadelphia. sh. 6,6.

*Huth, E.*, das periodische Gesetz der Atomgewichte und das natürliche System der Elemente. gr. 8<sup>o</sup>. Berlin, Friedländer & Sohn. *M* 1,20.

*Jarmain, G.*, systematic Course of Qualitative Analysis, arranged in Tables. 5. edit. 8<sup>o</sup>, 76 p. London, Longmans. sh. 2.

*Johnson, G.*, on the various modes of testing for Albumen and Sugar in the Urine. 62 p. London, Smith & Elder. sh. 2.

*Joly, A.*, cours élémentaire de chimie et de manipulations chimiques. 303 p. avec 137 fig. Paris, Hachette et Co. fr. 3.

*Jungfleisch, E.*, manipulations de chimie. Guide pour les travaux pratiques de chimie. 800 p. avec 500 fig. Paris, Baillièrre et fils. fr. 20.

*Kreusler, U.*, Atomgewichtstafeln, enthaltend die neueren Atomgewichte der Elemente nebst multiplen Werten. gr. 8<sup>o</sup>. Bonn, Weber. *M* 0,40.

*Laache, S.*, Harn-Analyse. 8<sup>o</sup>. Leipzig, F. C. W. Vogel. *M* 3.

*Langer, C.*, und *V. Meyer*, pyrochemische Untersuchungen. gr. 8<sup>o</sup>. Braunschweig, Vieweg & Sohn. *M* 4.

- Leduc, A.*, Cours élémentaire de chimie. 267 p. avec figures. Paris, Ve. Belin et fils.
- Lordan, J.*, Cours élémentaire de chimie. 291 p. avec figures. Paris, Poussielgue frères.
- Ludwig, E.*, Medicinische Chemie in Anwendung auf gerichtliche, sanitäts-polizeiliche und hygienische Untersuchungen, sowie auf Prüfung der Arzneipräparate. gr. 8<sup>o</sup>. Wien, Urban & Schwarzenberg. *M* 10.
- Luff, A. P.*, an Introduction to the Study of Chemistry. 2. edit. 74 p. London, Dawe. sh. 3,6.
- Margottet, J.*, Cours élémentaire de chimie. 123 p. avec 42 fig. Paris, Hachette & Co. fr. 1,50.
- Masing E.*, Elemente der pharmaceutischen Chemie. gr. 8<sup>o</sup>. St. Petersburg, Ricker. *M* 3,60.
- Mermet, A.*, Manipulations du chimie; Métalloïdes. 846 p. avec 228 fig. Paris, Dupont. fr. 8.
- Metzger, S.*, Pyridin, Chinolin und deren Derivate. gr. 8<sup>o</sup>. Braunschweig, Vieweg & Sohn. *M* 4.
- Mitteregger, J.*, Lehrbuch der Chemie für Oberrealschulen. 2. Tl. Organische Chemie. 2. Aufl. 8<sup>o</sup>. Wien, Hölder. *M* 1,80.
- Muir, M. M. P.*, a Treatise on the Principles of Chemistry. 8<sup>o</sup>. 490 p. London, Cambrigde Warehouse. sh. 15.
- Neubauer, C.* und *J. Vogel*, Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns. 8. Aufl. 2. Abtl. Semiotischer Teil, bearb. von *L. Thomas*. 2. Hälfte. gr. 8<sup>o</sup>. Wiesbaden, Kreidel. *M* 2,80.
- Neumann, C. C. O.*, Repertorium der Chemie. 12<sup>o</sup>. Düsseldorf, Schwann. *M* 2.
- Novi, G.*, gl'idrocarburi liquidi e solidi. 4<sup>o</sup>. Neapel, Furchheim. L. 4.
- Otto's, F. J.*, Anleitung zur Ausmittelung der Gifte und zur Erkennung der Blutflecken bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen. 6. Aufl. 2. Hälfte. gr. 8<sup>o</sup>. Braunschweig, Vieweg & Sohn.
- Orschi edt, H. R.*, Lehrbuch der anorganischen Chemie und Mineralogie an der Hand des Experiments. 1. Bd. Nichtmetalle. Strassburg, Schmidt. *M* 2,80.
- Proost, A.*, Manuel de chimie agricole et de physiologie végétale et animale appliquée à l'agriculture. In-12<sup>o</sup>. 475 p. Louvain, Peters. fr. 5.
- Rammelsberg, C. F.*, Leitfaden für die qualitative chemische Analyse für Anfänger. 7. Aufl. gr. 8<sup>o</sup>. Berlin, Habel. *M* 3.
- Regodt, H.*, Notions de Chimie applicables aux usages de la vie. 25. édit. 258 p. avec fig. Paris, Delalain frères. fr. 1,75.
- Remsen, Ira*, Organic Chemistry. 12<sup>o</sup>. 368 p. cloth. Boston, Ginn, Heath & Co. \$ 1,50.
- Richter, V. v.*, Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organische Chemie. 4. Aufl. 8<sup>o</sup>. Bonn, Cohen & Sohn. *M* 13.
- Rivière, A.* et *Ch.*, Traité de manipulations de chimie. T. 2. 270 p. avec 129 fig. Paris, Dunod.
- Ross, W. A.*, the Blowpipe in Chemistry, Mineralogy and Geology. Containing all known methods of anhydrons analysis, many working examples, and instructions for making apparatus. With 120 Illustrations. Post-8<sup>o</sup>. 210 p. London, Lockwood. sh. 3,6
- Rüdorff, F.*, Grundriss der Chemie. Für den Unterricht an höheren Lehranstalten. 8. Aufl. gr. 8<sup>o</sup>. Berlin, H. W. Müller. *M* 3,70.
- Schorlemmer, C.*, Origine et développement de la Chimie organique. Traduit de l'anglais par *Claparède*. Paris, Reinwald. fr. 3,50.
- Schützenberger, P.*, Traité de chimie générale, comprenant les principales applications de la chimie aux sciences biologiques et aux arts industriels. T. 2—4. 560 p. avec 20 fig. Paris, Hachette & Co. fr. 12.

*Simon, W.*, Manual of Chemistry. 8<sup>o</sup>. 424 p. London, Baillière. sh 15.

*Strecker, A.*, Short Text-Book of Organic Chemistry by *Joh. Wislicenus*.

Translated and edited with extensive Additions by *W. R. Hodgkinson* and *A. J. Greenaway*. 2 edit. 8<sup>o</sup>. 808 p. London, Pau. sh. 12,6.

*Treadwell, F. P.*, and *V. Meyer*, Tabellen zur qualitativen Analyse. 2. Aufl. gr. 8<sup>o</sup>. Berlin, Dümmler. M 4.

*Thomsen, Jul.*, Thermochemische Untersuchungen. Vierter Band. Organische Verbindungen. Leipzig, J. A. Barth 1886. 8<sup>o</sup>. 429 S. M 12.

Mit diesem Bande ist ein Werk zum Abschluss gelangt, das auf dem Gebiete chemischer Forschung einen vornehmsten Platz beansprucht. Vorher sind erschienen: Band I, Neutralisation und verwandte Phänomene (Leipzig, J. A. Barth, 1882, 449 S., M 12); Band II, Metalloide (1882, 506 S., M 12); Band III, Wässrige Lösung und Hydratbildung; Metalle (1883, 567 S., M 15). In diesem grossen Werke hat einer der exactesten und geistreichsten Forscher der Gegenwart die Früchte seines mehr als 30jährigen Schaffens niedergelegt. Was diese Arbeiten, abgesehen von ihrem thatsächlichen Wert an sich, besonders wichtig macht, ist, dass sie nach einem planmässigen System nach denselben Methoden, mittelst derselben Apparate ausgeführt, und dass auch die Fundamentalgrössen von demselben Experimentator bestimmt worden sind. Sie erstrecken sich über das ganze Gebiet der Chemie.

Der erste Band enthält nach einer Beschreibung des Versuchsapparats als Vorbereitung des Feldes zunächst Untersuchungen über die spezifische Wärme der Lösungen und über den Einfluss der Temperatur auf die chemische Wärmetönung, sodann die Neutralisationsphänomene der Säuren und Basen. Im zweiten Bande werden die Bildungswärmen der wichtigsten metalloidschen Verbindungen, sowie Untersuchungen über Oxydations- und Reductionsmittel und die Constitution der wässrigen Lösungen einiger Säuren, Alkalien und Salze mitgeteilt.

Die Thermochemie der Metalle bildet den Inhalt des dritten Bandes. Im Besondern werden die Verdünnungswärmen wässriger Lösungen, die Constitution von Hydraten, und die Lösungswärmen untersucht; in einer zweiten Abteilung die Bildungswärmen der Oxyde, Sulfide etc.; ferner finden sich hier übersichtliche Tabellen und allgemeine Betrachtungen über die Affinitätserscheinungen der Metalle. Der vierte den organischen Verbindungen gewidmete Band enthält der Mehrzahl nach bisher unveröffentlichte Untersuchungen, welche das höchste Interesse beanspruchen. Hier werden als Fundamentalwerte die Verbrennungswärmen bestimmt. Es ist sehr wertvoll, dass die Methoden und Apparate, sowie die Arten der Berechnung so genau beschrieben sind, dass jeder Chemiker danach arbeiten kann. In der zweiten Abteilung des Bandes werden die Resultate einer theoretischen Betrachtung unterzogen. Die allgemeinen Schlussfolgerungen — Gesetze dürfen wir sie nennen — geben die wichtigsten Aufschlüsse über die Constitution der Verbindungen (beweisen z. B. die sogen. Prismenformel des Benzols, wie denn überhaupt eine doppelte oder dreifache Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen höchst unwahrscheinlich ist).

Die rund 3000 Bestimmungen in dem *Thomsen'schen* Werk bilden eine enge Verbindung zwischen Chemie und mechanischer Wärmetheorie. Hier ist der Weg, die Chemie zu einer Mechanik der Atome umzugestalten. Wie wichtig die Erkenntnis der Energieverhältnisse für die Ausführung eines jeden chemischen Processes ist, brauchen wir nicht wiederholt herzuheben. Wenn in dem akademischen Unterricht leider noch immer nicht seitens des Lehrers das nötige Gewicht auf diese Verhältnisse gelegt wird, so ist doch bei vielen technischen Chemikern diese Erkenntnis und das Bedürfnis nach Informirung über den Wechsel der Energie bei chemischen Reactionen vor-

handen. Deshalb sei besonders auch ihnen das Werk des eminenten Forschers zum Studium empfohlen. Diesem aber zollen wir unsere Bewunderung; er hat sich durch sein Lebenswerk ein Monumentum aere perennius errichtet.

**Troost, L.**, Précis de chimie 17. édit. 348 p. avec 222 figures. Paris, Masson.

**Tschirch, A.**, Untersuchungen über das Chlorophyll. gr. 8°. Berlin, Parey. M 8.

**Valentin, W. G.**, a Course of Qualitative Chemical Analyses. Revised and corrected by **W. R. Hodgkinson** and **H. M. Chapman**. 6. edit. 8°. 316 p. London, Churehill. sh. 8,6.

**Wäber, R.**, Leitfaden für den Unterricht in der Chemie. 5. Aufl. gr. 8°. Leipzig, Hirt & Sohn. M 0,80.

**Wilbrand, F.**, Grundzüge der Chemie nach inductiver Methode. gr. 8°. Hildesheim, Lax. M 1,50.

**Wilde, P. de**, Traité élémentaire de chimie générale et descriptive. T. II. Chimie organique. 3. édit. 519 p. avec fig. Bruxelles, Rozez.

**Wormley, Th. G.**, Micro-Chemistry of Poisons. Large-8°. Philadelphia, Lippincott & Co. \$ 7,50.

### III. Chemische Technologie.

Acetic Acid and Vinegar, Ammonia and Alum. 200 p. London, Churchill. 5 sh.

**Allen, A. H.**, Commercial Organic Analysis. 2. edit. Vol. I. 8°. 476 p. London, Churchill. M 14.

**Alessandri, P. E.**, infezione, disinfezione e desinfettanti. 12°. Milano, Hoepli. L. 2.

**Bauer, R. W.**, über den aus Agar-Agar entstehenden Zucker, über eine neue Säure aus der Arabinose, nebst dem Versuche einer Classification der gallertbildenden Kohlenhydrate nach den aus ihnen entstehenden Zuckerarten. 8°. Leipzig, Fock. M 1.

**Bell, J. L.**, principles of the Manufacture of Iron and Steel; with some Notes of the Economic Conditions of their Production. 8°. 758 p. London, Routledge. sh. 21.

**Bell, J.**, die Analyse und Verfälschung der Nahrungsmittel. Uebersetzt von **P. Rasenack**. 2. Bd. gr. 8°. Berlin, Springer. M 4.

**Benoît, E.**, du manganèse. 8°. 41 p. Paris, Savy. fr. 2.

**Benoît, L.**, étude sur la fermentation dans les cuves d'indigo et la constitution de la cuve théorique. 42 p. Paris, Collin.

**Bevenot, P. F.**, études, recherches et données sur le tannage en général. 150 p. Paris, „la Halle aux cuirs“.

**Bonneville, James, Paul, Salvetat**, les Arts et les Produits céramiques. 3 édit. 8°. 256 p. avec 29 fig. et 11 pl. Paris, Lacroix. fr. 10.

**Brannt, W. T.**, a Practical Treatise on the Raw Materials and the Distillation and Rectification of Alcohol, and the Preparation of Alcoholic Liquors. 12°. 330 p. Philadelphia, Baird & Co. \$ 2,50.

**Briant, L.**, Laboratory Text-Book for Brewers. 324 p. London, Briant. sh. 10,6.

**Carpenter, W. L.**, a Treatise on the Manufacture of Soap and Candles, Lubricants, and Glycerin. 350 p. with 87 illustr. London, Spon. sh. 10. 6 d.

**Cartuyvels, J., F. Renotte et E. Reboux**, de la diffusion et des procédés récents de fabrication du sucre au moyen de l'osmose ou de la séparation. In-8°. 291 p. et 11 pl. Louvain, Fonteyn. fr. 12,50.

- Chevron, L.*, les procédés nouveaux de l'industrie laitière. Gr. in-8°. 35 p. Bruxelles, Mertens. fr. 2,50.
- Commerson, E.*, et *E. Laugier*, Guide pour l'analyse des matières sucrées. 3 édit. In-8°. 248 p. avec fig. et tableaux. Paris, au bureau du Journal des fabricants de sucre.
- Cornulat, E.*, le Gaz à Paris et à Londres. In-8°. 16 p. Nancy, Berger-Levrault & Co.
- Counciler, C.*, Bericht über die Verhandlung der Commission zur Feststellung einer einheitlichen Methode der Gerbstoffbestimmung. Nebst einer kritischen Originaluntersuchung über die Löwenthal'sche Methode von *J. v. Schröder*. Gr. 8°. Cassel, Fischer. M 2,40.
- Davidson. M. M.*, Silk: its History and Manufacture, from the Earliest Age to the Present Time, including Instructions for Silk Culture on Osage, Orange or Mulberry. Illustrated. 8°. New-Orleans. sh. 5.
- Davis, Ch. Th.*, a practical treatise on the manufacture of bricks, tiles, terra cotta etc. Illustrated by 228 engravings and plates. 8°. Cloth. London. £ 1,5.
- Davis, C. T.*, the Manufacture of Leather being a description of all the processes for tanning, currying and finishing of leather, 350 engraving. 8°. London, Low & Co. sh. 52,6.
- Dubief, L. F.*, traité de la fabrication des Liqueurs françaises et étrangères dans distillation. 6 édit. In-18° jésus. 283 p. Paris, Hetzel & Co. fr. 4.
- Dürre, E. F.*, die Anlage und der Betrieb der Eisenhütten. 21.—23. Lfg. 4°. Leipzig, Felix. M 6.
- Eissler, Manuel*, the modern high explosives. Nitroglycerin and Dynamite; Gun-Cotton; the Fulminates, Picrates and Chlorates: Their manufacture, their use and their application to Mining and Military Engineering. New-York 1884, John Wiley & Sons.

Der Schwerpunkt dieses ziemlich umfangreichen Werkes liegt in dem von der praktischen Anwendung der genannten Explosivstoffe handelnden Teile. Der Verfasser teilt hier seine reichen praktischen Erfahrungen in grosser Ausführlichkeit mit. Auch über die Fabrikation der modernen Explosivstoffe weiss Verfasser manches Neue zu sagen. Weit weniger original dagegen zeigt sich Verfasser in den mehr geschichtlichen, theoretischen und analytischen Teilen seines Werkes, wo fast durchgängig eine starke Anlehnung an deutsche Werke und Arbeiten stattfand, ohne dass diese Originale citirt werden.

*Elsner, J.*, die Praxis des Nahrungsmittelchemikers. Dritte Auflage. Vierte (Schluss-) Lieferung. Hamburg und Leipzig, Leop. Voss, 1885. 8°. 120 S. M 1,25.

Dass seit 1880 drei Auflagen dieses Werkes erschienen sind, ist ein deutlicher Beweis von der Brauchbarkeit desselben. Die Vollständigkeit, die gute Anordnung, die vielen praktischen Ratschläge des Verfassers machen das 360 S. starke Buch in der That zu einem überaus nützlichen Führer für die Chemiker und Pharmaceuten. Die neue Auflage ist um einen höchst wichtigen Abschnitt über Bacteriologie bereichert worden. Man wird hier kein detaillirtes Eingehen in die Physiologie der Mikrozoen erwarten, aber das Wissenswerteste ist mitgeteilt, und unter Zuhilfenahme vorzüglicher Illustrationen wird dem Hygieniker jede einschlägige Untersuchung in klarer Weise erläutert.

*Erdmann-König*, Grundriss der allgemeinen Warenkunde, entworfen von *O. L. Erdmann*. Elfte Auflage von *Ch. R. König*. Erste Hälfte. Leipzig, J. A. Barth, 1885. 8°. 288 S.

Dies Buch unterscheidet sich von ähnlichen, meist lexikalisch ange-

ordneten Werken höchst vorteilhaft dadurch, dass es ein wirkliches Lehrbuch ist. Gerade die allgemeinen Teile über Ware, Mineral-, Pflanzen- und Tierkörper, physikalische und chemische Eigenschaften der Waren u. s. w. sind höchst instructiv und von einem erfahrenen Lehrer so verfasst, dass sie nicht nur dem Kaufmann, Techniker, Verwaltungsbeamten, sondern man darf sagen, für Jedermann von grösstem Nutzen sein werden. Der specielle Teil der Lieferung behandelt: Schmucksteine, Baumaterialien und Steingeschirre, Schleif- und Polirmittel, Mühlsteine, Zünd- und Brennstoffe, Schreib- und Farbmaterialien, Mineralsäuren, unorganische Salze, Thon- und Glaswaren, Berg- und Hüttenproducte, Nahrungsmittel und Gewürze. Stets sind ausser den Eigenschaften und Anwendungen der Ware auch die Fabrikation, Verunreinigungen und Verfälschungen berücksichtigt. Den deutschen Namen sind stets die englischen und französischen, hin und wieder auch die italienischen (warum nicht immer?) Bezeichnungen beigefügt. Auch an statistischen Notizen fehlt es nicht.

**Feichtinger, G.**, die chemische Technologie der Mörtelmaterialien. 2. Liefg. (Schluss). Braunschweig, F. Vieweg & Sohn, 1885. *M* 6.

Dies Werk bildet einen hervorragenden Teil des grossen Bolley-Birnbaum'schen Handbuchs der chemischen Technologie. Es bietet nicht nur eine genaue Schilderung der heutigen Mörtelindustrie dar, sondern berücksichtigt auch verwandte Industriezweige, wie die Fabrikation künstlicher Steine, der Gipsmassen, die Mineralmalerei u. dgl. Der Architekt und Ingenieur wird ebenso wie der Chemiker den Wert dieses vortrefflichen Buches schätzen.

**Figuier, L.**, le raffinage du sucre en fabrique et ses nouveaux procédés. 59 p. avec 8 fig. Paris, libr. agricole de la Maison rustique. fr. 2.

**Fleck, H.**, über Flussverunreinigungen, deren Ursachen, Nachweis, Beurteilung und Verhinderung. gr. 8<sup>o</sup>. Dresden, v. Zahn & Jaensch. *M* 3.

**Fodor, Etienne de**, das Glühlicht, sein Wesen und seine Erfordernisse. Wien 1885. A. Hartleben.

Das Erscheinen von Hartlebens' „Elektro-technischer Bibliothek“, welche der grossen Masse der Gebildeten die geistige Aneignung dieses neuen und teilweise recht schwierigen Wissensgebietes vermitteln will, war ein sehr zeitgemässes Unternehmen, was u. a. auch schon daraus hervorgehen dürfte, dass der erste Band der Bibliothek (magnetelektrische und dynamoelektrische Maschinen) in kurzer Zeit vier Auflagen, viele andere Bände bereits zwei Auflagen erlebten.

Der uns vorliegende, über das Glühlicht handelnde Band — das Bogenlicht, welches vorläufig weder die Vervollkommnung, noch die praktische Bedeutung des Glühlichtes erreicht hat, ist nicht berücksichtigt — konnte kaum einen kompetenteren Bearbeiter finden. Wir werden mit Beiseitlassung alles rein Theoretischen und unter steter Berücksichtigung des praktischen Standpunktes zunächst mit den Motoren der Dynamomaschinen, dann mit den Leitungen und der Dynamomaschine bekannt gemacht. Hierauf wendet sich Verf. zum Glühlichte, welches Kapitel den Chemiker besonders interessiren wird, und schliesst mit den Sicherheitsvorrichtungen und Lichthältern. β.

**Fontaine, H.**, Electrolyse: renseignements pratiques sur le nickelage, le cuivrage, la dorure, l'argenture, l'affinage des métaux et le traitement des minerais au moyen de l'électricité. 296 p. avec 34 fig. Paris, Baudry et Co. fr. 7,50.

**Fridolin, A.**, vergleichende Untersuchung der Gerbstoffe der *Nymphaea alba* und *odorata*, *Nuphar luteum* und *advena*, *Caesalpinia coriaria*, *Terminia Chebula*, und *Punica Granatum*. gr. 8<sup>o</sup>. Dorpat, Karow. *M* 2.

**Frühling, R.**, und *J. Schulze*, Anleitung zur Untersuchung der für die

- Zucker-Industrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Producte, Nebenproducte und Hilfssubstanzen. 3. Aufl. Braunschweig, Vieweg & Sohn. *M* 2,50.
- Gelbcke, E.*, der rationelle Branntweinbrenner oder die Spiritusfabrikation aus Kartoffeln und Getreide. gr. 8<sup>o</sup>. Reval, Kluge. *M* 7.
- Girard, A.*, Composition chimique et valeur alimentaire des diverses parties du grain de ferment. 71 p. et 3 pl. Paris, Gauthier-Villars.
- Godard, E.*, Traité pratique de peinture et dorure sur verre; Emploi de la lumière; Application de la photographie. Paris, Gauthier-Villars. fr. 1,75.
- Grothe, H.*, Katechismus für Färberei und Zeugdruck. 2. Aufl. 8<sup>o</sup>. Leipzig, Weber. *M* 2,50.
- Habich's, G. E.*, Vorschule der Bierbrauerei. 4. Aufl. Herausgeb. von V. Griessmayer. gr. 8<sup>o</sup>. Halle, Knapp. *M* 5.
- Heinzerling, Ch.*, die Conservirung des Holzes. Halle, Knapp.
- die Gefahren und Krankheiten in der chemischen Industrie und die Mittel zu ihrer Verhütung und Beseitigung. Heft 5. Petroleum und Leuchtgas. Halle a. S. 1885. Wilhelm Knapp.
- Entsprechend dem Zwecke dieses litterarischen Unternehmens, von welchem bisher ausserdem die Hefte „Blei“, „Zink“, „Abwässer“, „Eisen, Quecksilber und Kupfer“ erschienen sind, wird der hygienische Standpunkt und die Frage der Feuergefährlichkeit oder Explosionsgefahr in den Vordergrund gestellt. Demnach werden besprochen die Vorsichtsmaassregeln bei Anlage und Ausführung der Destillation, bei der Lagerung der Leuchtöle, dann die durch Einatmen der Dämpfe der Leuchtöle und des Leuchtgas hervorgerufenen mehr oder minder schweren Affectionen etc. Besonderes Interesse beanspruchen die Mittheilungen über die Abhängigkeit der Explosion von bestimmten Mischungsverhältnissen. Es gilt hier der auch dem Explosivstoff-Techniker wolbekannte Erfahrungssatz, dass die Detonationsfähigkeit mit der Zunahme des Kohlenoxyds in den Explosionsgasen abnimmt. Allgemeine Beachtung verdienen die bei Besprechung des Petroleumbenzins (S. 244 und 245) angegebenen Vorsichtsmaassregeln, da bekanntlich gerade die scheinbar von Benzin ganz befreiten Behälter die grössten Explosionsgefahren in sich bergen. Sehr ausführlich — für unseren Geschmack fast etwas zu eingehend — wird die Prüfung des Petroleums mit dem Abel'schen Apparate samt allen dazu gehörigen Verordnungen und Gebrauchsanweisungen besprochen. Freilich muss man sich gestehen, dass bei der leider nun einmal von Reichswegen erfolgten Wahl des Abel'schen Apparates, welcher eine so minutiöse Beobachtung zahlreicher Vorschriften verlangt, die Besprechung des Abel-Testes, wie er im Deutschen Reiche ausgeführt werden soll, nothwendiger Weise eine Masse zwar höchst unerquicklicher, aber trotzdem wichtiger Details nicht entbehren kann. Jedenfalls ist Allen, welche sich mit der Prüfung des Petroleums in genannter Richtung zu beschäftigen haben, diese Monographie zu empfehlen.
- Die Wahl des für die Fractionsdestillate des Leuchtpetroleums (S. 240) angeführten Beispiels hätte wol noch durch mehrere andere ergänzt werden sollen. Denn die allermeisten augenblicklich in Deutschland eingeführten Petroleumsorten enthalten weit mehr unter 150° und über 300° siedende Bestandteile, als dort angegeben ist. β.
- Hödl, E. J.*, die praktische Anwendung der Teerfarben in der Industrie. 8<sup>o</sup>. Wien, Hartleben. *M* 2,50.
- Hooper, E. G.*, the Manual of Brewing, Scientific and Technical. 3 edit. 266 p. London, Sheppard & St. John. sh. 7,6.
- Japiny, E.*, l'Electrolyse, la Galvanoplastie et l'Electrometallurgie. Traduit de l'Allemand par *Ch. Baye*, revue par *G. Fournier*. 241 p. avec 46 fig. Paris, Tignol.

- Jochum, P.*, die Bestimmung der technisch wichtigsten physikalischen Eigenschaften der Thone, wie Plasticität, Bindevermögen, Schwinden und Feuerbeständigkeit nach Zahlen. gr. 8<sup>o</sup>. Berlin, Horowitz. *M* 1,60.
- Jüptner von Jonstorff, H. Erhr.*, praktisches Handbuch für Eisenhütten-Chemiker, gr. 8<sup>o</sup>. Wien, Faesy. *M* 7,20.
- Kayser, R.*, chemisches Hilfsbuch für die Metall-Gewerbe. gr. 8<sup>o</sup>. Würzburg, Stuber. *M* 2.
- Kerpely, A.*, Ritter v., die Anlage und Einrichtung der Eisenhütten. 7 Lfg. gr. 8<sup>o</sup>. Mit Atlas in 4<sup>o</sup>. Leipzig, Felix. *M* 19.
- Korvin-Sakovicz, T. de*, la fabrication du sucre d'amidon cristallisé (glucose anhydre) et son importance industrielle. In 8<sup>o</sup>, 19 p. Paris, Ollendorff.
- Krüger, Wilhelm*, die Entwicklungsgeschichte, Wertbestimmung und Zucht des Runkelrübensamens. Mit 6 Blatt autograph. Tabellen und 4 Stein-drucktafeln. Dresden 1884. G. Schönfeld.

Eine sehr zeitgemässe, eingehende und bei aller Wissenschaftlichkeit gemeinverständliche Monographie, welche für den Botaniker und Pflanzenphysiologen, den Agriculturchemiker und Zuckertechniker, vor allem aber auch für den Rübensamenzüchter und Händler grosses Interesse hat. Eine sehr fleissige Arbeit ist der die Entwicklungsgeschichte des Rübensamens behandelnde erste Teil, in welchem Verf. grosse Belesenheit und eingehende botanische und pflanzenphysiologische Kenntnisse bekundet. Den analytischen Chemiker interessirt zumeist der von der Wertbestimmung handelnde Abschnitt, in welchem die Keimversuche mit allen Details der Ausführung beschrieben sind. Verf. berührt hierbei auch die jetzt vielfach discutirte Frage, ob grosse oder kleine Rübenknäuel sich am besten zur Aussaat eignen und kommt zu dem Schlusse, dass die Keimungsergebnisse entschieden zu Gunsten des mittelgrossen, möglichst gleichmässigen Saatmaterials sprechen, denn dieses vereinige eine hohe Samenzahl mit einem hohen Gewicht und einer guten procentischen Keimkraft der Samen. Den Schluss der Broschüre bildet die Mittheilung bewährter Regeln für die Zucht von gutem Rübensamen.

- β.
- Lauber's* Handbuch des Zeugdrucks. Unter Mitwirkung von *G. Doctor* und *M. Kohn*. 4. Lfg. gr. 8<sup>o</sup>. Leipzig, G. Weigel. *M* 3.
- Lauth, C.*, la manufacture nationale de Sèvres et la Porcellaine nouvelle. In-8<sup>o</sup>, 27 p. Paris, impr. Quantin.
- Lauth, C.*, et *C. Vogt*, Notes techniques sur la fabrication de la porcellaine nouvelle. In-8<sup>o</sup>, 48 p. Paris, impr. Unsinger.
- Ledebur, A.*, Handbuch der Eisenhüttenkunde. 3. (Schluss)-Abtl.: Das schmiedbare Eisen und seine Darstellung. gr. 8<sup>o</sup>. Leipzig, Felix. *M* 17.
- Le Docte, A.*, Contrôle chimique de la fabrication du sucre. Tableaux numériques supprimant les calculs des analyses. 6 fasc. Bruxelles, chez l'auteur, rue du Poinçon 16. Le fasc. Fr. 6.
- Lubarsch, O.*, die chemische Prüfung des comprimierten Pyroxyllins. Berlin, R. Gaertner. 1885.

Diese als wissenschaftliche Beilage zum Programm des Friedrichs-Realgymnasiums erschienene Broschüre bespricht zunächst die chemische Zusammensetzung der comprimierten Schiessbaumwolle und der Pyroxyline überhaupt, um alsdann die verschiedenen zur Bestimmung des Stickstoffs der durch Nitrirung erhaltenen Explosivstoffe existirenden Methoden kritisch zu besprechen. Nachdem Verf. dargethan hat, dass keine derselben sich für die Prüfung der comprimierten Schiessbaumwolle gut eigne, beschreibt er ein von ihm construirtes sogenanntes Reversions-Nitrometer\*), welches auf dem Principe des Lunge'schen Nitrometers fussend, die Auflösung des

\*) Vgl. S. 158.

Pyroxylin in Schwefelsäure innerhalb des vollständig geschlossenen Apparates und in einer Kohlensäureatmosphäre von bekanntem Volumen vorzunehmen gestattet. Den Schluss der Broschüre bilden Mitteilungen über die zweckmässige Bestimmung der übrigen Bestandteile des comprimierten Pyroxylin<sup>\*)</sup>. Das Ganze muss als ein recht schätzenswerter Beitrag zur Analyse der Sprengkörper betrachtet werden. β.

**Luhmann E.**, die Kohlensäure. Eine ausführliche Darstellung der Eigenschaften, des Vorkommens, der Herstellung und der technischen Verwendung dieser Substanz. Wien, 1885. A. Hartleben. M 4.

Wenige andere chemische Verbindungen fordern so zur monographischen Behandlung ihrer chemischen Eigenschaften und technischen Anwendungen heraus wie die Kohlensäure, welche nach beiden Richtungen hin ausserordentliches Interesse verdient. Der Verf. der vorliegenden Monographie beherrscht nicht nur die rein chemische und physikalische Seite seines Themas auf das Vollkommenste, sondern zeigt sich auch als ein Kenner der Praxis und in Sachen der praktischen Verwendung der flüssigen Kohlensäure als eine selbstthätige Autorität. Der theoretische Teil ist sehr ausführlich, und der Praktiker mag ihn immerhin teilweise überschlagen. Im technischen Teil wird besprochen die Herstellung der Kohlensäure in den Kalköfen, die fabrikmässige Herstellung der tropfbar-flüssigen Kohlensäure, die technische Verwendung der Kohlensäure in der Zuckerfabrikation, der Bleiweissfabrikation, der Fabrikation der Ammoniaksoda und als Conservierungsmittel. Sodann folgt die Mineralwasserfabrikation und die Verwendung der flüssigen Kohlensäure zur Fabrikation moussirender Getränke, zum Bierausschänken und zu Feuerlöschzwecken. β.

**Lux, Friedr.**, über elektrische Beleuchtung. Mainz 1885. J. Diemer.

Der Abdruck eines vom Verf. gehaltenen Vortrages, welcher mit viel Geschick und Sachkenntnis, zuweilen auch mit erfrischendem Humor ein übersichtliches Bild der Entwicklung und des augenblicklichen Standpunktes der elektrischen Beleuchtung entwirft. Die Schrift zerfällt in die drei Abschnitte: Geschichtliche Betrachtungen, die hauptsächlichsten Maschinen, Hilfsapparate und Lampen und die neuesten Erfindungen und Anwendungen der elektrischen Beleuchtung. β.

**Lux, Friedr.**, Luft und Wasser bei der Regeneration der Reinigungsmasse. Wien 1884.

Die in der modernen Gastechnik allgemein übliche Eisenreinigung (mit Lux'scher Masse etc.) wird nicht selten noch unrationell angewendet. Namentlich betrifft dies die Regeneration der Masse. Verf. zeigt, dass die rationelle Regeneration, wenn irgend möglich, behufs systematischer Zu- und Abfuhr der Luft in den Reinigern selbst, jedenfalls aber auf mindestens 10 cm vom Boden abstehenden Horden vorgenommen werden muss, und dass die Einwirkung der regenerirten Masse auf den Schwefelwasserstoff des Gases nur dann eine energische ist, wenn das Eisen als Eisenoxydhydrat vorhanden ist. Deshalb muss der regenerirten Masse vor dem Wiedereinbringen in die Reiniger so viel Wasser zugesetzt werden, dass sie, mit der Hand zusammengedrückt, sich anfangs ballt, beim weiteren Schliessen der Hand in kleinere zusammenhängende Bröckchen auseinanderfällt. β.

**Mierzinski, J.**, die Fabrikation des Aluminiums und der Alkalimetalle. 80. Wien, Hartleben. M 2.

**Mulder, G. J.**, le guide du brasseur, ou l'art de faire de la bière; traduit du hollandais et annoté par L. F. Dubie. 330 p. Paris, Hetzel & Co. fr. 4.

**Otto-Birnbaum**, Lehrbuch der rationellen Praxis der landwirtschaftlichen Gewerbe. 39. (Schluss-)Lieferung. General-Register. Zusammengestellt von K. Birnbaum. gr. 80. Braunschweig, Vieweg & Sohn. M 2.

**Quesneville, G.**, neue Methoden zur Bestimmung der Bestandteile der Milch und ihrer Verfälschungen. Deutsch von **V. Griessmayer**. gr. 8<sup>o</sup>. Neuburg a. D., Griessmayer'sche Buchhandlung. *M* 3.

**Rehwald, F.**, die Stärke-Fabrikation und die Fabrikation des Traubenzuckers. 2. Aufl. 8<sup>o</sup>. Wien, Hartleben. *M* 3.

**Riebe, O.**, das Brennerei-Betriebs-Verfahren. 2. Aufl. 8<sup>o</sup>. Cölleda, Brocke. *M* 15.

**Romen, C.**, Bleicherei, Färberei und Appretur der Baumwoll- und Leinewaren. Berlin, Burmester & Stempel. à Lief. *M* 1.

**Rossmässler, F. H.**, die Fabrikation von Photogen und Schmieröl aus Baku'scher Naphta. Mit 10 Holzschnitten. Halle a. S. 1884, Knapp.

Die Lectüre dieser anspruchslos und klar geschriebenen Monographie wird vorzugsweise den in Praxis stehenden Chemiker und Techniker fesseln, weil man den angenehmen Gesamteindruck erhält, dass alles Berichtete aus der eigenen Praxis heraus und ohne jede Wichtigthuerei — wozu die besondere Stellung des Verf. (Chemiker in Baku) Manchem wol Veranlassung gegeben hätte — mitgeteilt wird. Dabei versteht es Verf. vortrefflich, mit einigen wenigen Worten in der kurzen Einleitung und auch späterhin im eigentlich technischen Teil (z. B. S. 9 u. 11) uns mit der Geschichte und dem Wesen der Baku'schen Naphtaindustrie und ihrem charakteristischen äusseren Gepräge bekannt zu machen. Unbefangen teilt er auch die teilweise noch vorhandenen Schattenseiten mit, wie das grosse Misverhältnis zwischen erbohrter und verarbeiteter Naphta und das Forciren der Destillation. Deshalb kann diese Broschüre um so mehr den Anspruch erheben einen sehr schätzenswerten, objectiven und competenten Beitrag zur Kenntniss einer jungen und hoffnungsvollen, aber höchst verschieden beurteilten Industrie zu bilden. β.

**Roussel, E.**, la Teinture par les matières colorantes dérivées de la houille. 4 partie. Rocelline. In-8<sup>o</sup>. 7 p. avec échantillons. Lille, impr. Danel.

**Roux, V.**, Traité pratique de zincographie, photogravure, autogravure, reports etc. 44 p. Paris, Gauthier-Villars.

— **S. P.**, la fabrication de l'alcool; Production du rhum. 50 p. avec 9 fig. Paris, Masson. fr. 3.

**Rutz, O.**, Anleitung zur Prüfung von Trinkwasser und Wasser zu technischen Zwecken. 2. Aufl. 8<sup>o</sup>. Neuwied, Heuser. *M* 1.

— Verfälschungen der Nahrungs-Genussmittel und Consumartikel leicht und sicher nachzuweisen. 2. Aufl. 8<sup>o</sup>. Neuwied, Heuser. *M* 3.

**Sauzay, A.**, la Verrerie depuis les temps les plus reculés jusqu'à nos jours. 4. édit. 315 p. avec 66 fig. Paris, Hachette & Co. fr. 2,25.

**Schaeffler, Carl**, die Technologie der Fette und Oele des Pflanzen- und Tierreichs. Berlin, A. Seydel. 8<sup>o</sup> 1108 S. *M* 26.

Der Herr Verf. ist auf dem Gebiete der Fette und Oele eine wolbekannte Autorität. Neben dem vorhandenen wissenschaftlichen und technischen Material hat derselbe auch viele eigene Erfahrungen in dem ansehnlichen Bande niedergelegt. Nach interessantesten Angaben über Geschichte, Vorkommen und physiologische Bedeutung der Fette und Oele, werden deren physikalische und chemische Eigenschaften eingehend mitgeteilt. Sodann folgen Capitel über Anbau der Oelpflanzen, Gewinnung und Reinigung der Oele und des Talgs, und darauf werden Fette und Oele des Pflanzen- und Tierreichs im einzelnen besprochen. Dem Bleichen derselben ist noch eine besondere Studie gewidmet. Das Buch schliesst mit der Fabrikation der Seife, der Stearinsäure, der Kerzen und Kunstbutter. Ein sehr ausführliches Register erleichtert den Gebrauch des Buches wesentlich. Ferner finden sich sehr nützliche Tabellen über die chemischen Reactionen der Fette vor, deren Gebrauch bei Prüfung der letzteren auf Verfälschungen recht bequem ist.

Von grossem Wert sind die zahlreichen Illustrationen, welche theils Oelpflanzen mit botanischen Einzelheiten, theils Maschinen und Apparate darstellen. Die letzteren können dem konstruirenden Techniker direct als Vorbilder dienen. Weshalb der Herr Verf. bei Erklärung chemischer Vorgänge sich meistens der sog. Typenformeln bedient, ist nicht recht ersichtlich.

**Schaeidler, Carl**, die Technologie der Fette und Oele der Fossilien (Mineralöle) sowie der Harze und Schmiermittel. Leipzig, Baumgärtner. Lieferung 1 bis 3 à M 4.

Dies Werk bildet eine wertvolle Ergänzung des eben erwähnten. Die bis jetzt erschienenen Lieferungen haben folgenden Inhalt: I. Geschichtlicher Ueberblick. II. Begriff der Fossilien. Vorkommen des Erdöles, Bergteeres, Asphalt, Erdwachs und der Steinkohlen, Braunkohlen, bituminösen Schiefen, etc. in geologischer Hinsicht. III. Theorie über Ursprung und Bildung der Fossilien. IV. Allgemeine Betrachtungen über Fossilien. Physikalische Eigenschaften, chemische Zusammensetzung, Verhalten der Fossilien in der Hitze, trockne Destillation, fractionirte Destillation. V. Chemische Constitution der Mineralöle. Bildung der Kohlenwasserstoffe, Verhältnis der Mineralöle zu den Pflanzen- und Tierfetten. Einwirkung chemischer Agentien auf Mineralöle. VI. Physikalische Eigenschaften der Mineralöle. Consistenz, Farbe, Geruch, Veränderungen an der Luft; Entflammbarkeit, Entzündbarkeit, Brennbarkeit; Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt, Siedepunkt; specifisches Gewicht und dessen Bestimmung; Electricität und Lichtbrechungsvermögen.

Das Material ist mit aussergewöhnlichem Fleiss zusammengestellt worden; besonders zeugen die geschichtlichen und geologischen Angaben von eingehendem Quellenstudium. Indessen können wir nicht umhin zu bemerken, dass die Art des Vortrags häufig etwas flüchtig und auf den Stil nicht überall die wünschenswerte Sorgfalt verwendet ist; auch finden sich sehr viele Druckfehler vor.

**Schaeidler, C.**, Kurzer Abriss der Chemie der Kohlenwasserstoffe. Leipzig, Baumgärtner, 1885. 8°. 201. S.

Dies kurze Lehrbuch ist eine ausführlichere Bearbeitung des rein chemischen Abschnittes aus dem vorigen Werke. Dasselbe giebt eine gute Uebersicht über die wichtigsten Teile der organischen Chemie. Leider sind bei den Einzelbeschreibungen und Formeln einige Irrtümer unterlaufen; so ist z. B. das Dinitro- $\alpha$ -Naphtol nicht „eine ziemlich starksaure Flüssigkeit“, sondern ein fester krystallisirter Körper. Auch in diesem Buche wendet der Hr. Verf. bisweilen eine Satzbildung an, welche etwas ungewöhnlich klingt. **Schmidt, E.**, Analyse du beurre par le dosage des acides gras volatils. In-8° 9 p. Lille, impr. Danel.

**Schnablegger, J.**, Leitfaden der allgemeinen Hüttenkunde, nebst dem Wichtigsten aus der Hüttenmaschinenlehre. gr. 8°. Wien, Hölder. M 2.

**Schröder, G. v.**, und **J. v. Schröder**, Wandtafeln für den Unterricht in der allgemeinen Chemie und chemischen Technologie. 2. Lief. Fol. Kassel, Fischer. M 6.

**Spice, R. P.**, a Treatise on the Purification of Coal Gas and the Advantages of Cooper's Coal Liming Process. With Illustrations. gr. 8°. 78 p. London, Spon. sh. 7,6.

**Stohmann, F.**, Handbuch der Zuckerfabrikation. 2. Aufl. Berlin, P. Parey, 1885. 8°. 523 S.

Der ausgezeichnete Herr Verf. hat sein bekanntes Werk dem heutigen Stande der Zuckertechnik angemessen erweitert. Bei sorgfältiger und kritischer Berücksichtigung der vielen Neuerungen auf diesem Gebiete hat das Buch nicht an seiner lichtvollen Darstellung und Uebersichtlichkeit eingebüsst. Das überhaupt elegant ausgestattete Buch ist mit zahlreichen vorzüglichen Illustrationen versehen. Der Titel würde besser auf Rübenzuckerfabrikation

lauten, denn nur von dieser handelt das Buch. Es würde demselben unseres Erachtens zum Vorteil gereichen, wenn es in einer künftigen Auflage um Capitel über die Abwässer der Rübenzuckerfabrik und über die in der Fabrik auszuführenden Untersuchungsmethoden vermehrt würde.

*Szank, J. A.*, History of the Manufacture of Iron in all Ages. 8<sup>o</sup>. 428 p. Philadelphia, American Iron and Steel Assoc. \$ 5.

Tables de correction pour l'alcoomètre centésimal (dressées d'après la formule de Francoeur). In-8<sup>o</sup>, 8 p. Lille, impr. Danel.

*Tscheuschner, E.*, Handbuch der Glasfabrikation nach allen ihren Haupt- und Nebenzweigen. 5. Aufl. von Leng-Grägers Handbuch. gr. 8<sup>o</sup>. mit Atlas in 4<sup>o</sup>. Weimar, B. F. Voigt. *M* 18.

*Wagner, L. v.*, Handbuch der Stärkefabrikation. 2. Aufl. gr. 8<sup>o</sup>, mit Atlas in 4<sup>o</sup>. Weimar, Voigt. *M* 7,50.

*Wahl, Wm. H.*, die amerikanische Vernickelung. Deutsch mit Anmerkungen und einem Nachtrage von *H. Steinach*. gr. 8<sup>o</sup>. Leipzig, Quandt & Händel. *M* 1.

*Watt, A.*, the Art of Soap-Making: a Practical Handbook of the Manufacture of hard and soft Soaps, Toilette Soaps etc. 2 edit. Post-8<sup>o</sup>, 272 p. London, Lockwood. sh. 9.

— the Art of Leather Manufacture; being a Practical Handbook in which the Operations of Tanning, Currying, and Leather Dressing are fully described, the Principles of Tanning explained etc. Illustrations. 450 p. London, Lockwood. sh. 12,6.

*Wecks, J. D.*, Report on the Manufacture of Coke. Illustr. Squ. 8<sup>o</sup>, 118 p. New-York, Williams. cloth. \$ 2.

*Wedding, H.*, die Darstellung des schmiedbaren Eisens in praktischer und theoretischer Beziehung. 1. Ergänzungsband. Der basische Bessemer- oder Thomas-Process. gr. 8<sup>o</sup>. Braunschweig, Vieweg & Sohn. *M* 9.

*Wilfert, A.*, die Kartoffel- und Getreidebrennerei. 8<sup>o</sup>. Wien, Hartleben. *M* 5,40.

*Wiltner, F.*, die Seifen-Fabrikation. 2. Aufl. 8<sup>o</sup>. Wien, Hartleben. *M* 3,80.

*Winkler, C.*, Lehrbuch der technischen Gasanalyse. gr. 8<sup>o</sup>. Freiberg, Engelhardt. *M* 6.

*Wobbe, J. C.*, die Verwendung des Gases zum Kochen, Heizen und in der Industrie. Commissions-Verlag von Eduard Zenker in Troppau. 1885.

Von einer allgemeinen Anwendung des Leuchtgases zu Heizzwecken, wozu es sich bei richtigem Gebrauch vorzüglich eignet, ist man noch weit entfernt. Es fehlte bisher namentlich auch an brauchbaren Apparaten, sodass der allgemeine Glaube, das Kochen auf Gas sei zu teuer, hierin zum Teil seine Erklärung findet. Seit einigen Jahren trat der deutsche Verein von Gas- und Wasserfachmännern diesen Fragen näher und bildete eine besondere „Commission zur Verwendung des Gases zu Koch-, Heiz- und Industrie-Zwecken“, welche bei dem fühlbaren Mangel einer geeigneten das Publikum belehrenden Broschüre ihrem Mitgliede *Wobbe*, einem auf diesem Gebiete durch Erfindung sehr zweckmässiger Apparate bekannten Fachmanne, die Verfassung einer solchen populären Schrift antrug. *Wobbe* entledigte sich dieser Aufgabe mit grösstem Geschick. Dies wird Jeder anerkennen, welcher die Broschüre gelesen. Dieselbe bietet auch dem Fachmanne sehr viel Interessantes; beispielsweise wird der Chemiker sehen, dass viele der in chemischen Laboratorien gebrauchten Gaskochapparate (mit Champignon-Brenner u. s. w.) absolut unzweckmässig construirt sind.

56 Abbildungen bewährter Apparate nebst Anleitung zu deren Benutzung und Angabe des jeweiligen Gasverbrauchs sind der Broschüre beigegeben. *β*.

*Salomons, C. T.*, Praktische Winke für Gasconsumenten. Aus dem Holländischen übersetzt von *Friedrich Lux*. Vierte Auflage. Mainz 1885. J. Diemer.

Diese Broschüre, welche denselben Beweggründen ihre Entstehung verdankt, wie die *Wobbe'sche*, wendet sich in noch populärerer Form, als diese, an das Publikum. Nachdem zunächst die oft höchst einfältigen Meinungen und Anschuldigungen, welche sich das Publikum den Gasfabriken gegenüber erlaubt, als solche gekennzeichnet sind, werden in anregender Weise die Themata „Hausleitungen“, „Gasmesser“, „Regulatoren“, „Gaslampen“, „Brenner“, „Anwendungen des Gases zur Krafterzeugung, für Beheizung, für Kochzwecke etc.“ besprochen.

Der auf dem Gebiete der Gastechnik forschertätige Uebersetzer hat durch seine vollendete Uebersetzung und durch häufige erläuternde oder ergänzende Randbemerkungen sich den Dank des Lesers gesichert. *β.*  
*Wolff, H.*, die Beizen, ihre Darstellung, Prüfung und Anwendung. 80. Wien, Hartleben. *M* 3.

#### IV. Mineralogie und Geologie.

- Barnès, C. L.*, Rock History: a concise note book of Geology, having special reference to the English and Welsh formations. 126 p. London, Stanford. sh. 6.
- Geikie, A.*, Text-Book of Geology. With Illustrations. 2 edit. 8°. 986 p. London, Macmillan. sh. 28.
- Groth, P.*, physikalische Krystallographie und Einleitung in die krystallograph. Kenntnis der wichtigeren Substanzen. gr. 8°. Leipzig, Engelmann. *M* 16.
- Hatle, E.*, die Minerale des Herzogthums Steiermark. 1. Heft. gr. 8°. Leuschner und Lubensky. *M* 1.
- Hussak, E.*, Anleitung zum Bestimmen der gesteinbildenden Mineralien. gr. 8°. Leipzig, Engelmann. *M* 5.
- Jannetaz, E.*, les Roches; description et analyse au microscope de leurs éléments minéralogiques et de leur structure, gisements, emplois. 2 édit. 486 p. avec 215 fig. et 2 cartes géologiques. Paris, Rothschild. fr. 7.
- Keller, O.*, l'Industrie minérale en France et à l'étranger. In-8°. 17 p. avec dessins. Nancy, Berger-Levrault et Co.
- Köhler, G.*, Wörterbuch der bei Bergbau und Aufbereitung angewendeten technischen Ausdrücke. 12°. Clausthal, Grosse. *M* 2,80.
- Lange, C. F. B.*, der Abbau der Steinkohlenflötze. 8°. Saarbrücken, Klingebell. *M* 3.
- Lasaulx, A. v.*, Einführung in die Gesteinslehre. 8°. Breslau, Trewendt. *M* 3.
- Laube, G. C.*, geologische Excursionen im Thermalgebiet des nordwestlichen Böhmens, Teplitz, Carlsbad, Marienbad. 8°. Leipzig, Veit & Co. *M* 4,20.
- Lenz, H. O.*, das Mineralreich. 5. Aufl. Bearbeitet von *O. Wünsche*. 2 Tle. Spezielle Mineralogie. gr. 8°. Gotha, Thienemann. *M* 2,80.
- Lyll, Sir Ch.*, Student's Elements of Geology. 4 edit. revised by *F. Martin Duncan*. With a Table of British Fossils. 610 p. London, Murray. sh. 9.
- Niedzwiedzki, J.*, Beitrag zur Kenntnis der Salzformation in Wieliczka und Bochnia. Lemberg, Milikowski. *M* 1,80.
- Phillips, J.*, Manual of Geology, Theoretical and Practical. Edited by *Rob. Etheridge* and *H. G. Seeley*. 8°. 550 p. London, Griffin. sh. 18.
- Poleck, Th.*, chemische Analysen schlesischer Mineralquellen. 4. Forts. Die Thermen von Warmbrunn. gr. 8°. Breslau, Maruschke & Berendt. *M* 0,50.
- Suess, E.*, das Antlitz der Erde. 2 Abtl. Lex-8°. Leipzig, Freytag. *M* 16.
- Tschermak, G.*, Lehrbuch der Mineralogie. 2. Aufl. 1. Hälfte. gr. 8°. Wien, Hölder. Compl. *M* 18.

- Uhlig, V.*, über das Vorkommen und die Entstehung des Erdöls. Berlin, Habel. *M* 1.
- Vélain, C.*, les Volcans, ce qu'ils sont et ce qu'ils nous apprennent. 128 p. avec 43 fig. et gravure. Paris, Gauthier-Villars.
- Walton, T. H.*, Coal-Mining described and illustrated. 4<sup>o</sup>. London, Low. sh. 25.
- Weissbach, A.*, Synopsis mineralogica. Systematische Uebersicht des Mineralreiches. 2. Aufl. gr. 8<sup>o</sup>. Freiberg, Engelhardt. *M* 2.
- Wheeler, C. G.*, Outlines of determinative mineralogica for high schools, academies etc. Chicago, New-York, Westermann & Co. *M* 4.
- Zängerle, M.*, Lehrbuch der Mineralogie. 4. Aufl. gr. 8<sup>o</sup>. Braunschweig, Vieweg & Sohn. *M* 2.

## V. Verschiedenes.

- Cezh, C. O.*, Russlands Industrie auf der nationalen Ausstellung in Moskau 1882. gr. 8<sup>o</sup>. Moskau, Grossmann & Knöbel. *M* 6.
- Hjelt, Edv.*, Bruchstücke aus den Briefen J. Wöhler's an J. J. Berzelius. Berlin, R. Oppenheim. kl. 8<sup>o</sup>. 56 S. *M* 1,50.  
Diese Briefe gewähren einen herzerfreuenden Einblick in den Charakter der beiden grossen Männer.
- Hofmann, A. W.*, zur Erinnerung an Jean Baptiste André Dumas. gr. 8<sup>o</sup>. Berlin, Dümmler. *M* 3.
- Neumann, J.*, Verzeichnis der Rübenzuckerfabriken, Raffinerien und Candisfabriken im Deutschen Reiche, sowie in Oesterreich-Ungarn, Holland, Belgien, Dänemark, Schweden und England. gr. 8<sup>o</sup>. Magdeburg, Rathke *M* 4, mit Karte *M* 8.
- Pictet, R.*, nouvelles machines frigorifiques basées sur l'emploi de phénomènes physico-chimiques. 33 p. avec 1 planche. Basel, Georg. *M* 1,20.
- Scheurer-Kestner*, Charles Gerhardt et Laurent et la chimie moderne. In-8<sup>o</sup>. 12 p. Nancy, Berger, Levrault et Co.
- Wershoven, F. J.*, Technological Dictionary of the Physical, Mechanical and Chemical Sciences. English, French, German, Italian and Spanish. Part. 1. English-German. 18<sup>o</sup>. 222 p. London, Symons. Part. 2. German-English. 18<sup>o</sup>. 262 p. sh. 2,6.
- naturwissenschaftlich-technisches Wörterbuch. 2. Tl. Deutsch-Englisch. 16<sup>o</sup>. Berlin, Simion. *M* 1,80, compl. *M* 3,50.
- Wroblewsky, S. v.*, über den Gebrauch des siedenden Sauerstoffs, Stickstoffs, Kohlenoxyds, sowie der atmosphärischen Luft als Kältemittel. gr. 8<sup>o</sup>. Wien, Gerold's Sohn. *M* 1,20.

# NAMENREGISTER.

## A.

- Actiengesellschaft für Anilinfabrikation*, Farbstoffe aus tertiären aromatischen Aminen und ameisen-saurem Chlormethyl 424.  
— Chinaldin 447.  
— Kongorot 472.  
*Actiengesellschaft „Gasapparate und Maschinenfabrik“*, Gasdruck-Regulator 189.  
*Adair* u. *Thomlinson*, Aufschliessung von phosphorsäurehaltigen Stoffen 337.  
*Adams, A.*, Analyse von saurer Milch 350.  
— Fettbestimmung von Milch 349.  
*Ahlhorn*, moussirende Milch 352.  
*Aitken, H.*, Coksofen 198.  
*Akerblom, K. A.*, elektrolytische Probe für silberhaltige Erze 34.  
*Akermann*, Retortenverkohlung des Holzes 8.  
*Albert, Eugen*, Radirungen 493.  
*Allihn, F.*, Gaswaschflasche 519.  
*Altmann, P.*, Stärkesyrup 253.  
*Ammann* u. *Tafel, Ph.*, Biertreber 283.  
*Amthor*, Gelbfärbung des Weins mit Caramel 266.  
— *C.*, Caramel in alkoholischen Getränken 365.  
— *G.*, Waldhonige 364.  
*Anders, H.*, Gelatinesilbernegative 492.  
*André, A.*, Reinigung der Mineralöle 168.  
*Angerstein, H.*, Schwefelsäureanhydrid 68.  
— Verkohlung von Torf 201.  
— Druckgefäß für Säuren 519.

- Appert frères, Société*, Blasen von Glasgegenständen 108.  
*Archbutt*, Oele 358.  
*Armstrong, H. E.*, Oelgas 182.  
*Arnaud*, Bestimmung der Salpetersäure 344.  
*Arnold*, Eismaschine 328.  
*Arthur, W.*, Reduction des Eisens 8.  
— Eisendarstellung 11.  
— Schutzschichten auf Eisen 19.  
*Association of agricultural chemists*, Phosphorsäurebestimmung 342.  
*Atwood, E.*, Entphosphorung des Roheisens 11.  
*Aubry*, Feinheit des Malzschrotes 274.  
*Augustin, A.*, Muffelofen 130.  
*Avery, R. B.*, Wassergas 186.  
— *C. E.*, Milchsäurefabrikation 390.

## B.

- Bachmeyer, W.*, organische Substanzen im Wasser 324.  
*Badische Anilin- und Sodafabrik*, Parachinanisol 396. 451.  
— violete Farbstoffe aus Chlorkohlenoxyd und tertiären Monaminen 423.  
— Farbstoffe aus Benzophenonderivaten und tertiären aromatischen Aminen 424.  
— Auramin 425.  
— Tetrachlorindigo 444.  
— Inventions Exhibition 459.  
*Baginsky, A.*, Peccothee 404.  
*Balcke*, Abdarren von Malz 272.  
*Balland*, Mehl 360.  
*Barth, M.*, abnorme Mostgärung 262.  
— Honiganalysen 363.  
*Barton*, Linoleum 465.  
*Batho, W. F.*, Martinofen 16.

- Bauer, A.*, Stahlcomposition 44. 45.  
 — *R. W.*, Agar-Agar 247.  
 — *T.*, verticaler Coksofen 199.  
*Baujard, E. O.*, Glycerin 314.  
*Baum, H.*, Farbstoffe aus Anhydriden organischer Säuren und aromatischen Aminen 429.  
*Baur, R.*, Salzsäure-Röste 461.  
 — Kohlensäurebestimmungsapparat 515.  
*Bauschinger*, Wertbestimmung von Leim 388.  
 — *J.*, Festigkeit des Eisens 4.  
*Bechem & Post*, Wärmeregulator 506.  
 — Wärmetelegraph 507.  
*Becker*, Tanninbestimmung 375.  
 — *L.*, Conservirung von Nahrungsmitteln 358.  
*Beckert*, saure schwefligsaure Thonerde 222.  
*Beckmann, H.*, Filterpresse 499.  
*Beckurts, H. und Kander, E.*, Cichorienwurzel 366.  
*Behr*, Zellstoff und Glycose aus Holz 253.  
 — Zellstoff 484.  
*Behrend, P.*, Proteinsubstanzen 287.  
 — und *Stürcke, H.*, Keimung der Gerste 288.  
 — Einquellwasser zur Malzbereitung 289.  
*Behrmann, A. und Hofmann, A. W.*, substituirte Pyridine 394.  
*Beilstein*, Petroleumprüfung 170.  
*Beins, H. und J.*, Kohlensäureapparat 519.  
*Belcher, H. F.*, Glasmosaik 110.  
*Bell, C. E.*, Vercokungskammern 199.  
*Bender, P.*, Kellerkühlung 280.  
*Benedikt, R.*, Diazoessorufin 433.  
*Beneke, F.*, Kornradesamen 361.  
*Bensemman, R.*, Cacao 367.  
*Berend, L.*, Trimethylchinolin 448.  
*Berg- und Hüttenverwaltung in Königshütte*, zinkhaltige Kiesabbrände 43.  
*Berlin - Anhaltische Maschinenbau-Actien-Gesellschaft*, Retortenmundstücke 177.  
*Berliner, T.*, Reinigung von Knochen 387.  
*Berndorfer Metallwaaren - Fabrik*, Nickel und Kobalt 48.  
*Bertoni, G.*, Mineralquelle von Aquarossa bei Biasca 318.  
*Bertrand*, Glaswannenofen 106.  
*Beyer, C.*, Chinolin 395.  
*Beyer & Kegel, Leipziger Anilinfabrik*,  $\beta$ -Naphtholmonosulfosäure 417.  
*Biel, J.*, Kefir 352.  
*Billitz, G.*, Schwefel aus Schwefelwasserstoff 60.  
*Binsfeld, P.*, Apparat zur Untersuchung der Luft 514.  
*Binz, J.*, Kelterpresse 261.  
*Bischoff*, Conserven 370.  
*Bishop*, Salzgehalt des Meerwassers 317.  
*Blancke & Co.*, Filterpressen - Verchluss 499.  
*Blandin, C.*, Zuckerrohr 245.  
*Blath, F.*, Gasofen 204.  
*Blaufus-Weiss, F.*, Destillirapparat 297.  
*Bleininger*, Steinmasse 142.  
*Blüthgen, V.*, Malereien auf Glas 110.  
*Blyth*, Aprikosenconserven 370.  
 — *A. G.*, Bleiweiss 405.  
*Bock*, Reinigung von Abwässern 327.  
 — Entkalken der Abwässer 340.  
*Bocklisch, O.*, Fäulnisproducte 404.  
*Bodenbender*, Bestimmung des Invertzuckers 239.  
 — Invertzucker 241.  
*Böhm, H.*, Kunststein 140.  
*Böhringer, A.*, Chinolinbasen 395.  
*Bötger, H.*, Natriumsulfide 91.  
*Böttiger, P.*, Tetrazodiphenyl und Naphtylamin 437.  
*Böttinger*, Gerbstoffe 371.  
*Bogetti, M.*, Gasretortenöfen 175.  
*Bohlig und Dittenberger*, Reinigung von saturirtem Dünnsaft 219.  
*Bohlig und Heyne*, Reinigen von Wasser 321.  
*Boin*, Campechholzfarbstoff im Wein 266.  
*Boldt & Vogel*, Pasteurisir-Apparat 281.  
*Bonneth, C. P.*, Amalgamations-Verfahren 29.  
 Baron *Bornemisza* und *von Kopal, W.*, Briquettes 197.  
*Borsari, J. & Co.*, Cementfässer 141.  
*Bosse, R.*, Puzzolan-Cement 134.  
*Bothner, O.*, Nebelapparat für Malztennen 272.  
*Bouché*, Traubenpilz 260.  
*Boulicr*, Pyrometer 128.

*Bourcart*, Anthragallol 456.  
*Bower*, A. S., Rostschutzverfahren 19.  
*Brandenburg*, Holländer 485.  
*Brandenburger*, C., Leuchtgas-Generator 177.  
 — Gasbrenner 187.  
*Brasse*, L., Diastase 288.  
*Braun*, J., Aluminium 27.  
*Braunschweigische Maschinenbau-Anstalt vorm. Fr. Seele & Co.*, Knochenkohlen-Glühofen 226.  
 — Melasse - Entzuckerung mittelst Kalk 233.  
*Breithaupt*, Hopfen-Oel 270.  
*Breneman*, A. A., Ammoniak im Trinkwasser 325.  
*Brieger*, L., Neurin 404.  
*Briegleb, Hansen & Co.*, Räderformmaschine 17.  
*Brin*, L. Q. und A., Ammoniak 93.  
*Brockhof*, F. C., Bleisuperoxyd 41.  
*Browning*, F. W., chlorirende Röstung 32.  
*Brown*, F., Kaliumcarbonat und Soda 87.  
 — *Barnes* und *Bell*, Vervielfältigungsverfahren 493.  
 — *H. P.* und *Morris*, Maltose 288.  
*Browne*, hochgespannte Gase 182.  
*Brüggemann*, L., Trauben-Abbeermaschine 261.  
*Brunck*, F., Hohlplanirung der Coks-ofenfüllung 201.  
*Brunner*, J., photographische Platten 492.  
 — *H.* und *Robert*, W., Azoresorufin 433.  
 — und *Chuard*, E., Amidoalizarin 457.  
*Brustlein*, H. A., Giessmethode 18.  
*Brzezowski*, F., horizontaler Coks-ofen 199.  
*Buchka*, K. und *Erck*, A., Brasilin 413.  
*Büttner*, W., Entfettung von Knochen 307.  
*Bungener*, Asparagin im Hopfen, Hopfenbittersäure 270.  
*Burchardt*, C., Erwärmen von Flüssigkeiten 281.  
 — Condensator 503.  
*Burgers*, F., Heisswindschieber 8.  
*Burkhard*, Rotation des Invertzuckers 246.  
*Byrne*, S. H., Drahtziehen 21.

## C.

*Cahn*, M., Kalk aus Phosphaten 102.  
 — Kalkphosphate 335.  
*Callibourcés*, pneumatische Abdampfung 503.  
*Calmels*, G. und *Gossin*, E., Ecgonin und Isotropin 404.  
*Cambria Iron Co.*, Kaltwalzen 20.  
*Campbell*, Wm. & Co., Gebläsepumpe 508.  
*Carey*, E. und *Hurter*, F., Ammoniak-sodaprocess 75.  
 — Ammoniak 93.  
*Carles*, P., conservirte Tomaten 370.  
*Carlisle*, T. und *Park*, J., Natriumbichromat 89.  
*Carnot*, Härten schmiedbaren Eisens durch Druck 21.  
*Carpené*, Pasteurisiren, Concentriren von Wein im Vacuum 263.  
*Cassel*, H. R., Scheidung durch elektrolytische Dialyse 32.  
*Chailly*, Apparat für Schnellgerberei 381.  
*Chamberland*, C., Porcellanfilter für Wasser 321.  
*Chambers*, A. M. und *Smith*, T., Biennenkorb-Coksöfen 198.  
*Chemín*, Ch., Wachtersatz aus Ozokerit 192.  
*Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering*, Salicylsäure 392.  
 — Chinaldinmonosulfosäuren 446.  
 — Chlorjod, Pyridin etc. 447.  
*Chemische Fabrik vorm. Hofmann & Schoetensack*, Säureanhydride 389, 390.  
 — Salicylsäure 391, 392.  
 — Phenylcyanat aus Carbanilid 416.  
*Chenhall*, J. W., Zugutemachung gemischter Erze 43.  
*Chevalier*, F., Beize für Faserstoffe 469.  
*Ciamician* und *Silber*, Brompyridin 394.  
*Claus*, C. F., Schwefel aus Schwefelwasserstoff 60.  
 — Strontiumhydroxyd und Natriumsulfhydrat 101.  
*Clerc*, Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen 5.  
*Cohn*, Zellstoff 484.  
*Coldewe & Schönjahn*, Schnellkeim-Apparat 286.

*Collin, C.* und *Benoist, L.*, Reduktionküpe für Indigo und Blauholz 470.  
*Compagnie générale du verre et du cristal trempés*, Opalglas 109.  
*Comstock, W.* und *Koenigs, W.*, Cinchen und Chinen 400.  
*de Coningk, Oechsner* und *Essner, G. Ch.*, Isomerien in der Pyridinreihe 394.  
*Cooper*, Kalkprocess zur Leuchtgas-erzeugung 174.  
*Cordier*, Röstkiese 7.  
*La Coste, W.*, Chinolindisulfosäure und Dioxychinoline 448.  
*Counciler*, Gerbstoff-Rinden 373.  
*Courage, F.*, Malzdarrenheizung 272.  
*Coving, G.*, Abkühlung von Paraffinölen 191.  
*Cracknall, F.*, Malzdarrenheizung 272.  
*Crebassa, E.* und Baron *Rogniat, P. C.*, Färben 469.  
*Cros* und *Bevan*, Cellulose 478.  
 — Lignosin 484.  
*Mc. Culloch, J.* und *Reid, T.*, Verkockungskammern 198.  
*Curtis, C. W.*, Schiesspulverpatrone 157.

**D.**

*Dabney, jr.* und *v. Herff*, Stickstoffbestimmung 343.  
*Daelen, Ed.*, Universalwalzwerk 20.  
 — *R. M.*, Puddelprocess 12.  
 — Martinverfahren 16.  
 — Walzenzapfen 20.  
*Dahl & Co.*,  $\beta$ -Naphthylaminsulfosäuren 439.  
 — Azofarbstoffe aus diazotirten  $\beta$ -Naphthylaminmonosulfosäuren und  $\alpha$ -Naphtholsulfosäuren 440.  
*Daix, Ch.* und *Possoz, L.*, Osmosewasser 234.  
*Damaze*, Falzziegelpresse 127.  
*Dannecy, P. G.*, Fleischpulver 358.  
*Davenport, B. F.*, Butteranalysen 354.  
 — Essig 369.  
*Davis*, Fällung gelösten Goldes 32.  
*Degener*, Knochenkohle 221, 226.  
 — Klärung trüber Zuckerlösungen 239.  
 — Nachweis von Invertzucker 241.  
 — Circularpolarisation 243.  
*Dehérain*, Superphosphat 336.  
*Deidesheimer*, Thonplatten 127.

*Deinhardt*, Hopfensudmethode 276.  
*Deininger*,<sup>1</sup> Reinigung von Spiritus 300.  
*Delbrück*, Hefenzüchtung, Kunsthefe 293.  
*Depouilly* und *Société C. Garnier et Francisque Voland*, Muster auf Geweben 464.  
*Deutsche Delta-Gesellschaft*, Delta-metall 38.  
*Deutsche Gold- und Silberscheidanstalt vorm. Roessler*, Ofen zur Erzielung hoher Temperaturen 207.  
 — Laboratoriumsöfen 520.  
*Dick, A.*, Mangankupfer 38.  
 — und *Riley*, Bathoofen 15.  
*Diesener*, Thonröhren 124.  
 — dünne Thonplatten 127.  
*Dietrich, E.*, Asphaltstampearbeiten 143.  
 — *F.*, Weinstein 390.  
*De Dietrich & Co.*, Hygrometer 516.  
*Dietzsch*, Ofen zum continuirlichen Brennen von Cement 132.  
 — *C.*, condensirte Milch 351.  
*Dill, L.*, Giessmethode 18.  
*Dippe*, Rübensamenzucht 211.  
*Ditmar, R.*, Kalkmörtel 139.  
*Dittler*, Antimonoxyd und Glycerin 470.  
 — & *Co.*, schweflige Säure 61.  
*Ditmar, M.*, Pyridinstickstoff 393.  
*Divers, E.*, Schwefelregeneration 89.  
*Divine, S. R.*, Sprengpatrone 153.  
*Dixon*, Wasserreinigung 323.  
*Dobbs*, Schlackengusssteine 142.  
*Donald, W. J.*, Ammoniumchromat 88.  
 — Chromgerberei 383.  
*Mac Dougall*, Ammoniak aus Leuchtgas 94.  
 — Fleisch-Conservirung 358.  
*Dragendorff*, Kaffeesorten 365.  
*Drenckmann*, schweflige Säure als Safftreinigungsmittel 222.  
*Dreyer, R.*, Lampenruss 409.  
*Dreyfus*, Zurückgehen der Phosphorsäure 333.  
 — Phosphorsäure 335.  
*Dubke, A.*, Kohlensäuresaturation 220.  
*Dubois, C.* und *Padé, L.*, Fette 358.  
*Dubos, P. T.*, Carburiren von Luft 181.  
*Dueberg*, liegende Brennöfen 130.  
*Dujardin* und *Frédureau*, Doppelpuddelöfen 12.  
*Dun, A.*, galvanisches Element 510.

- Duncan, J.*, Ammoniak aus Abwässern 95. 342.  
*Dunstan, W. R.* und *Short, F. W.*, Loganin 402.  
*Duryea H.*, Stärkemilch 255.  
 — *W.*, Abwässer der Stärkefabrik, Trockenapparat 255.

**E.**

- Ecaille*, Verzinnen 47.  
*Eder*, Haloidverbindungen des Silbers 491.  
*Edson*, künstliches Elfenbein 465.  
*Egells, H.*, Schwefelsäure-Verdampf-Apparat 63.  
*Egger*, Flaschen-Glas 263.  
 — Kartoffelzucker in Wein 266.  
 — Glycerin im Biere 282.  
*Egleston, T.*, Amalgamation der Edelmetalle 30.  
 — Kupfergewinnung 36.  
*von Ehrenwerth*, Clapp - Griffiths-Process 14.  
*Ehrhardt*, Kaltwalzen 21.  
*Einhorn, A.*, Chinolinderivate aus Orthonitrophenylmilchsäure oder Orthonitrophenylalanin 453.  
*Eiolart, A.*, Chininreaction 402.  
*Eisemann, S. M.*, Festmachen flüssiger Kohlenwasserstoffe 165.  
*Eitner*, fauliges Wasser beim Gerben, Schwefelnatrium in der Lammledergerberei 376.  
 — Kalk-Aescher, Mistbeize 377.  
 — Extractgerberei 378.  
 — Fettflecke auf Fichtenterzen, Spalten der Büffelhaut 380.  
 — Appretur der Sohlleder 382.  
 — Japanesischer Thran 384.  
*Elges, W.*, Quetschhahn 521.  
*Elliot, A. H.*, Anthracen aus Wassergasteer 415, 455.  
*Emerson-Reynolds*, Ueberzug von Bleiglanz auf Porcellan 121.  
*Emery*, Materialien-Prüfmaschine 517.  
*Emich, F.*, Selbstreinigung natürlicher Gewässer 320.  
*Emmerich* und *Sendtner*, Butteröl 354.  
*Emmerling*, Zurückgehen der Phosphorsäure 333.  
*Engler*, russisch-kaukasisches Petroleum 162.  
 — Entflammungspunkt des Petroleums 169.

- Englert-Beckert*, saure schweflige saure Thonerde 222.  
*Entel, H.*, Keimapparat 286.  
*Epstein*, Zurichten von Leder 382.  
*Erdély, J.*, Gypsen des Mosts 266.  
*Erdmann*, Walzenständer 20.  
*Erlemeyer, E.*, Rosanilinfarbstoffe 422.  
*Ernst*, Flugstaub 53.  
*Erste Oestereichische Sodafabrik*, Schwefel aus Schwefelwasserstoff 60.  
*Etti, C.*, Tannin und Eichenrindengerbsäure 372.  
*Eugling, W.*, Aschensalze der Milch 346.  
*Euverte*, Arsengehalt des Eisens 2.  
*Ewer* und *Pick*, Farbstoffe aus tetraalkylirten Diamidobenzophenonen 425.  
 — Farbstoffe aus Harnstoffen und aromatischen Aminen und Diamidobenzophenonen 426.  
 — schwefelhaltige Farbstoffe 442.  
 — schwefelhaltige Farbstoffe mittelst Elektrolyse 442.  
 — Phenylacridinfarbstoffe 457.  
*Ewerbeck*, Rärener Steinzeug 113.

**F.**

- Fabian*, Lampenschirme 110.  
*Fabrik chemischer Producte in Berlin*, Centrifugien der Seife 315.  
*Fahlberg, C.*, Bleisuperoxyd 41.  
*Fahnehjelm, O.*, Glühkörper für Wassergaslicht 193.  
*Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.*, Betanaphtholsulfosäure 417.  
 — Sulfosäuren violetter Farbstoffe 427.  
 — Rosaniline aus Perchlormethylmercaptan und tertiären Aminen 428.  
 — wasserlösliche Doppelverbindungen von Azofarbstoffen mit Bisulfiten 435.  
 — Tetrazodiphenyl und Oxybenzoesäure 436.  
 — Tetrazodiphenyl und Amidobenzolsulfosäure 436.  
*Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning*, Antipyrin 397.  
 — Metachlorbenzaldehyd 416.  
 — wasserlösliche Doppelverbindungen der Azofarbstoffe mit Bisulfiten 434.  
 — Oxychinolin und Oxychininzinderivate 449.

- Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning*, Oxyhydromethylcholin 450.  
 — Chinolinderivate aus aromatischen Aminen und Aceton 451.  
 — Chinolinderivate aus Carboketon-säureestern und secundären aromatischen Aminen 454.  
 — Alkylirte Pseudostyryle aus Ammoniumverbindungen von Metacarbon-säureäthern der Pyridin-, Chinolin-etc. Basen 455.  
*Farja*, Erhärten von Cementblöcken 140.  
*Farmer, J. und Lalance, A.*, Bleichen 465.  
*Favier*, Natronsalpeter 144.  
*Fehrmann, C. L.*, Stärketrocknenapparat 251.  
*Feldmann, A.*, Salmiakgeist 93.  
*Fernau, G. & Co.*, Reinigung von Faserstoffen 464.  
*Fesca*, Decken der Füllmasse 236.  
*Fessy*, Bleichen 486.  
*Fichet*, Ofen zum Trocknen etc. 495.  
*Fiegel und Cohn*, Zellstoff 484.  
*Finch & Willoughby*, Schwefelsäurefabrikation 62.  
*Fischer*, Schleudermaschine zum Bleichen und Färben 465.  
 — *G.*, Temperofen 18.  
 — *O. und von Loo, H.*, Dichinolylin 395.  
 — und *Renouf, E.*,  $\beta$ -Oxyppyridin 393.  
 — und *Proskauer*, Chlor zur Desinfection 345.  
 — & *Stiehl*, Diffusions-Controllapparat 213.  
 — Flüssigkeits-Messapparat 218.  
 — Apparat zur Bestimmung des specifischen Gewichts 513.  
*Fittbogen*, Wirkungswert der Phosphate 335.  
*Fitz-Gerald*, Silberscheidung 32.  
*Flechner*, Eisensauen 36.  
*Fleitmann*, Nickel und Kobalt 48.  
*Fließbach, P.*, Pülpe der Kartoffelstärkefabrikation 252.  
*Flodquist*, Sulfitzellstoff und Verarbeitung von Knochen 483.  
*Fodor, J.*, Trinkwasser 319.  
*Fölsche, R.*, Saturateur für doppelt-schwefligsauren Kalk 219.  
 — Reinigung von Wasser 237.  
*von Förster, M.*, nitrierte Cellulose 154.  
*Fogarty*, Wassergas 184.  
*Fonderie de Nickel et métaux blancs*, Nickel und Kobalt 48.  
*Forstreuter*, Saturationsgefäß 219.  
 — Verdampfapparat 228.  
*Fourquignon, M. L.*, Constitution des Eisens 2.  
*Francis*, Filtrirpapier 488.  
*Francke*, Presshefefabrikation 302.  
*François*, Diffuseur 214.  
*Frank, A.*, Phosphatschlacken 15. 336.  
 — Stassfurter Kali-Industrie 85.  
*Franke*, Sulfitholz Zellstoff 482.  
*Fresenius*, Wasser des Oberbrunnen zu Salzbrunn 318.  
*Freund*, Cocain 403.  
*Frey*, Wurzelschimmel 260.  
*Fritsch*, Pergamentpapier 488.  
*Fritsche und Pechnik*, Thonerde-Verfahren 218.  
*Fröbel*, Trockenmaschine 487.  
*Frohberg, C. F. L.*, Grünmalz-Sortirmaschine 289.  
*Frohnknecht und Wasem*, Düngergewinnung 338.  
*Fromm, A. und Vörös, J.*, Erhitzen von Wein 263.  
*Fry, G.*, Gelatine und Fett 308, 388.  
*Fulton, J.*, Coks 8.  
*Furuhjelm*, Catalanprocess 11.
- G.**
- Gans & Co., Frankfurter Anilinfabrik*, Nitrosnaphtholsulfosäuren-Farbstoffe 432.  
 — Naphtolgrün 433.  
*Garnier, J.*, Gewinnung von Rohkupfer 35.  
*Garroway, W.*, Ersatz für den Glover-turm 63.  
*Gaul & Hoffmann*, Zerkleinerungsapparat am Henze-Dämpfer 287.  
*Gaulard*, Gerbprocess 381.  
*Gautier, A.*, Xanthin 404.  
*Gawalovski*, Lederappretur 382.  
*Gehre, M.*, feuerlose Maschinen 523.  
*Gehring, G.*, Aluminiumüberzüge 28.  
*Geissler, E.*, Leguminosen-Malzmehl 362.  
*Gent, J. F.*, Behandlung von Getreide für Stärkefabrikation 257.  
*Georgievicz*, Anthragallolamid 456.  
*Gerber, N.*, Cremometer 349.  
*Gerrard, A. W.*, Atropin 403.  
*Gervais*, transportable Brauerei 274.

*Gesellschaft für Linde's Eismaschinen*, Klareisapparate 328.  
*Gesellschaft für Stahlindustrie in Bochum*, Rillenschienenfertigungswerk 20.  
*Gfall*, Hopfen 275.  
*Giacosa, P.*, Chinaalkaloide aus Artemisia 402.  
*Gilbert*, Guano 332.  
*Gillot, T.*, Martinverfahren 16.  
*Gintl, W.*, Wertbestimmung von Presshefe 303.  
*Girard*, Bildung des Rohrzuckers in der Rübe 211.  
 — *A.*, Getreidekorn 359.  
*Gjers*, Durchweichungsgruben 19.  
*Glaser, F. C.*, Zinkoxyd 44.  
 — Phosphorsäurebestimmung 343.  
*Gliot*, Ringofen 130.  
*Glover, Th.*, Aetznatronlaugen 73.  
*Göbel, Fr.*, Essigsaurer Kalk 389.  
 — *J.*, Gasdruck-Regulator 189.  
*Göhring, T.*, Essigsäure 388.  
*Görz, A.*, Goldgewinnung 29.  
 — *J.*, Elektrolyse und Verdampfung von Zuckertlösungen 232.  
*Goppelsröder*, Persulfocyan 458.  
 — Oxy- und Chloro-Cellulose 461. 479.  
*Gorman, S. C.*, Natriumbichromat 89.  
*Grätzel*, Magnesium 26.  
*Graffigna*, Heissluft-Trockenapparat 487.  
*Grandval, A.*, und *Lajoux, H.*, Salpetersäure im Wasser 325.  
*Grauel, H.*, Pasteurisir-Apparat 281.  
*Green* und *Rideal*, Salpetrige Säure, Bestimmung 344.  
*Gregg*, Ziegelmaschine 125.  
*Gregoire, G.*, und *Scharrer, Ch.*, Gasreinigung 179.  
*Greiner, W.*, Vacuumapparat 231.  
*Grice, R. W.*, Füllen der Gasretorten 174.  
*Griess, P.*, Benzidinsulfosäuren 436.  
 — Tetrazoverbindungen der Benzidindisulfosäure 437.  
*Griffiths, T.*, Clapp-Griffiths-Process 14.  
 — Düngung mit Eisenvitriol 340.  
*Grillo, J.*, Röstofen 53.  
*Grimm, P. H.*, Stärke-Abfall 255.  
*von Groddeck*, Quecksilbervorkommen 49.  
*Grothe*, Bürstmaschine 385.

*Grouven, H.*, Entschweflung der Soda-Rückstände 78  
*Grüneberg*, Schönit aus Kainit 87.  
 — *H.*, und *Hardt, E.*, Wärmeverwertung beim Löschen von Kalk 103.  
*Gruhl, H.*, Braunkohlen-Trockenapparat 195,  
*Grundmann*, Magnesiagüsse 104.  
*Gubbe*, Rotation des Invertzuckers 246.  
*Guénantin, M.*, Kanalisationsabfallwässer 341.  
*Gürke, O.*, Gallein 434.  
*Guichard*, Papierstoff 479.  
*Gutensohn, A.*, galvanisches Element 510.  
*Guttman, O.*, Schwarzpulver-Surrogate 145.  
 — Himly-Pulver 152.  
 — Sprengtechnik 154.  
*Gutzkow, F.*, Edelmetallamalgame 30.  
*Guyot, P.*, Phenolphthalein 432.

## H.

*Haas*, Töpferofen 128.  
*Habermann, L.*, Entbitterung der Lupinen 366.  
*Haenle*, Waldhonige 364.  
*Hänisch* und *Schröder*, Röstgasentsäuerungsverfahren 53.  
*Haenschke*, Gypsbrennofen 103.  
*Hagen*, Darren der Diffusionsrückstände 215.  
*Hager*, Guano 332.  
 — Strychnin 402.  
 — Reagentien auf Nitrate 325.  
 — Syrup aus Maismehl 363.  
 — Honig 364.  
 — Spiritus 365.  
*Hahn* und *Pflücke, G.*, Gasbereitungsöfen 176.  
*Hainsworth, P.*, Bessemerbirne 14.  
*Halenke* und *Möslinger*, Backprocess 360.  
*Haley, S.*, Ausstreichmaschine 385.  
*Hall, B.*, Ausblasevorrichtung am Dämpfer 287.  
*Hallström, F.*, Verdampfapparat 230.  
*Halpäus*, Condensator für Verdampfapparate 229.  
*Hambruch*, Vacuum-Verdampfapparat 230.  
*Hamburger, S.*, Röstgas-Beschädigungen 54.  
*Hammarsten, O.*, Casein 346.

- Hampel, J.*, Maischdestillirapparat 295.  
*Hanausek, T. F.*, Lupinensamen 366.  
*Hannay*, Zink gegen Kesselsteinbildung 322.  
*Hannemann*, Gummicylinder 385.  
*Hannover*, Würzeanalysen 277.  
*Hansen*, Pilzschleim 292.  
 — Schimmelpilz als Alkoholgärungs-  
 erreger 293.  
 — & *Co.*, Räderformmaschine 17.  
 — und *Jacobsen*, Hefe 278.  
 — und *Jörgensen*, Unterscheidung  
 von Presshefe und Bierhefe 303.  
*Hanssen, A.*, Brucin 403.  
*Hantzsch*, Pyridinderivate 393.  
*Harris*, stickstoffhaltiger Phosphat-  
 dünger 338.  
*Hart, W. B.*, Brechweinstein 391.  
*Hartig*, mineralische Zusätze zu Papier  
 477.  
*Hartmann*, Schafwollschweiss 311.  
*Hasse und Vacherot*, Rostfeuerung  
 für Retortenöfen 177.  
*Hauch, A.*, Goldgewinnung in Sieben-  
 bürgen 28.  
*Hauslin und Gutsche*, Verdampf-  
 apparat 227.  
*Hautfeuille, P.*, und *Perrey, A.*,  
 Silber und Phosphordämpfe 33.  
*Hay, M.*, und *Massow, O.*, Nitro-  
 glycerin 150.  
*Hayduck*, Wirkung des Hopfens auf  
 Mikroorganismen 270.  
 — Regenerierung der Bierhefe 279.  
*Heckert*, Verzierung des Glases 110.  
 — Perlmosaik 111.  
*Hecksteden, E.*, Maisch - Destillir-  
 apparate 295.  
*Heinecke*, Steingutglasuren 120.  
*Heinicke, G. & J.*, Flaschenköpfe 108.  
*Heintzel, C.*, Portland-Cement 133.  
*Heinzelmann, G.*, übler Geruch von  
 Spiritus 300.  
 — Verfütterung von Maische 301.  
 — Essigpilz 389.  
*Heinzerling, C.*, Bleirauch 40.  
 — gespannte Dämpfe 523.  
*Heissbauer*, Emulsion von Margarin  
 359.  
*Heissmann, J.*, Erhitzung der Darr-  
 luft 273.  
*Heizversuchstation München*, Anti-  
 kesselsteinmittel 322.  
*Heller, G.*, Kessel zur Extraction des  
 Hopfens 275.  
*Hellriegel*, Schlempe 233.  
*Hélouis, A.*, Steinkohlenteeröl 414.  
*Hempel, W.*, Lösung von Eisenerzen 5.  
*d'Hennezel, P. F.*, Waschmaschine  
 für Rüben 211.  
 — Stärke-Waschmaschine 250.  
*Herbertz, F. H.*, Cupolofen 17.  
 — *H.*, Natriumsulfat 70.  
*Herberz*, Coksofen 198.  
*Herbst, E.*, Cacaobutter 367.  
*Hermite, E.*, Bleichen mittelst Elek-  
 tricität 467.  
*Herre, W. & Co.*, feuerfestes Papier  
 489.  
*Herrmann und Tollens, B.*, Saccharin  
 243.  
*Herron, J.*, Festigkeitsprüfung 517.  
*Hertzog, G.*, Formmaschinen 17.  
*Herz, J.*, Cacaomasse 367.  
*Herzfeld*, Honigkuchenbäckerei 246.  
*Heskin, T.*, Ammoniumchlorid 93.  
*Hess, F.*, Schiessbaumwolle 147.  
 — Prüfung der Explosivstoffe 161.  
*Hesse, O.*, Homochinin, Alkaloide der  
 falschen Cuprearinde 400.  
 — *W.*, Filtrirmaterialien 321.  
*Hetschold, F. H.*, Brennofen 129.  
*Heyl, C.*, Lackiren etc. von Leder  
 382.  
 — Lederschleifmaschine 385.  
*Hilger, A.*, Pfeffer 368.  
 — Zimmt 369.  
*Himly, E.*, Beleuchtung für photo-  
 graphische Aufnahmen 493.  
*Hürzel, H.*, Oelgas-Retortenöfen 183.  
*Hoefinghoff*, Schlauch zum Löschen  
 des Coks 201.  
*Höpfner*, Entphosphorung des Roh-  
 eisens 11.  
 — Natrium auf elektrolytischem  
 Wege 25.  
 — Elektrolyse 27.  
*Hoffer, O.*, Gasdruck-Regulator 190.  
*Hoffmann*, Zerkleinerungsapparat am  
 Henze-Dämpfer 287.  
 — *F.*, Trocknen von Thonwaren 127.  
 — *O.*, Silberauslaugung 32.  
*Hofmann, A. W.*, Nachweis von Pyri-  
 dinbasen 393.  
 — substituirte Pyridine 394.  
 — Coniin 397.  
*Holdermann*, Kirschwasser 365.  
*Hollrung, M.*, Rübensamen 211.  
 — Markgehalt der Zuckerrübe 238.  
*Holmes, Emmens und Burke*, Er-

regungsflüssigkeit für galvanische Elemente 511.  
*Honerla, G.*, Luftkühlapparat 279.  
*Hostmann*, Alter des Eisens 1.  
*Hoyt*, Holländer 484.  
*Huck*, Kalksaceharat 243.  
 Baron *Hübl*, Untersuchung der Fette 308.  
*Hübner, F.*, Berieselungs-Kühlapparat 278.  
 — *R.*, Pipett-Bürette 515.  
*Hünerkopf & Sohn* und *Rutschmann*, Hopfen-Trockenapparat 270.  
*Hueppe*, Kefir 352.  
*Hütte, F.*, Flammöfen-System 129.  
*Hulwa, F.*, Messapparat für Rübensaft 216.  
*Hundhausen, J.*, Centrifuge 504.  
*Hunt*, Tanninbestimmung 374.  
*Huntington, A. K.*, Wolframsäure 49.  
*Hupfeld*, Kleinbesemerei 13.  
*Hurter, F.*, Schwefelsäurefabrikation in England 69.  
*Husnik, J.*, Asphaltprocess 492.  
*Huth*, Kautschukartige Composition 313.

## I.

*Iles, M. W.*, Mangangehalt der Bleischlacken 40.  
*Ilges, R.*, Verdampfapparat 227.  
*Ilimow, J.*, Petroleumindustrie in Baku 164.  
*Ilmener Porcellanfabrik*, Ueberzüge für Porcellan 121.

## J.

*Jackson*, Gerbstoffbestimmung 375.  
*Jacobi, R.*, Dampftellerofen 196.  
*Jacobsen, O.*, Benzoesäure 391.  
*Jacquet, E.*, Antimonoxalat 470.  
*Jäger, A.*, Eisensteinbergbau 7.  
*Jaffé* und *Darmstädter*, Glycerinrückstand als Kesselsteinmittel 315.  
*Jagenburg, G.* und Dr. *Leverkus, C. & Söhne*, Alizarinpasta 471.  
*Jameson, J.*, Coksofen 197.  
*Jarolimék, A.*, Anlasstemperatur des Stahls 1.  
*Jenkins*, Anlassen von Hartguss 19.  
*Serzmanowski, E.*, Wassergas 187, 205.  
*Jeserich, P.*, Talgdenaturierung 311.  
*Johns*, Verzinnungs-Apparat 46.  
*Jolibois, P.*, Destillirapparat 299.

*Jonath*, Cementkunststein 141.  
*Jones, R. W.*, Bessemern 12.  
*Jorisson*, Diastase 288.  
*Joulié*, Stickstoffverlust stickstoffhaltiger Dünger 339.  
*Jung, C. Th.*, Hochofengasfänge 10.  
*Jungk, C.*, Analyse von Malzextract 362.  
 — *M.*, Martinprocess 16.  
*Juthe*, Härten des Gypses 103.

## K.

*Kalischer, S.*, Accumulatoren 512.  
*Kaltwasser, O.*, Regeneratorofen 129.  
*Karsch*, Fällungspulver für Kunstdünger 340.  
*Kasalowsky, J.*, Osmoseapparate 234.  
*Kaspar, O.*, Organische Substanzen im Wasser 324.  
*Kassner, G.*, Bleichen mit Bariummanganat 467.  
*Kayser*, Rohrzucker in der Rebe 257.  
 — *R.*, Backfähigkeit des Mehles 360.  
 — *H.*, photographische Wechselcasette 494.  
*Keil, T.*, Kohlensäure-Entwickler 518.  
*Kellner*, mit Phenol desinficirte Excremente 340.  
 — und *Ritter*, Sulfitzellstoff 482.  
*Kemmerich*, Fleischpcepton 356.  
*Kemp*, Schwefelsäure, Reinigung 65.  
 — *W. J.*, Sodarückstand 81.  
*Kempe*, Hopfen - Extractionsapparat 276.  
*Kent, W. H.* und *Tollens, B.*, Milchezucker und Galactose 247.  
*Kertész, A.*, Orseilleextract 413.  
*Kette-Jassen*, Pülpe der Kartoffelstärkefabrikation 252.  
*Keyr*, Verdampfungsanlage für die Dünnsäfte 227.  
*Kilianí, H.*, Isosaccharin 243.  
 — *M.*, elektrolytische Zinkgewinnung 44.  
*Kind, A.*, Gegenstrom - Kühler für Olein 314.  
*King, J. T.*, Puddelprocess 12.  
*Kirberg, H.*, Waschapparat für Bleiweiss 406.  
*Kirchner, E.*, Trockenapparat 496.  
 — *F.*, Filterpresse 493.  
*Kjeldahl*, Stickstoffbestimmung 344.  
*Klatscher, L.*, Malzdarre 273.  
*Kleemann, L.*, Abfangvorrichtung für Zinköfen 43.

- Klemann, F.*, Reinigung von Zuckersäften mittelst Braunkohlen 223.
- Klien* und *König*, rhodanhaltige Superphosphate 336.
- Klinger*, Honiganalyse 364.
- Klinkhardt, R.*, Maismühle 290.
- Klönne, A.*, Steigrohrverstopfungen. Colonnenwascher 178.
- Klöpfer*, Metallisierung von Möbelleder 383.
- Klotz, E.* und *Huber, J.*, fahrbarer Rost 209.
- Knade*, Contact-Thermometer 506.
- Knapp, F.*, Ultramarin 408.
- Knirsch*, Holzzelfaserungs-Trommel 479.
- Knösel*, Bleichen von Holz Zellstoff 485.
- Knoll, W.*, Untersuchung des Selterswassers 327.
- Knoop, C. H.*, Sandblasen 109.
- Knop, W.*, Zurückgehen der Superphosphate 333.
- Knorr, L.*, Pyrrolderivate 395.  
— Methyloxychinin 396.  
— Chinolinderivate aus Carboketon-säureestern und aromatischen Amidokörpern 454.
- Koch*, Goldtapeten 489.
- von Koch, G.* und *Adamy, R.*, stereochemische Bemalung 141.
- Kochs, W.*, Fleischpepton 356.
- Kochlin, H.*, Bleichen 467.  
— Chromoxydbeizung 468.
- Köhler, H.*, Carbonsäure 456.
- Koelity, E.*, Gärkraftprober 303.
- König, F.*, Destillirapparat 298.  
— rhodanhaltige Superphosphate 336.  
— Stickstoffverlust stickstoffhaltiger Dünger 339.  
— Abwässer von Gerbereien 342.
- Königin-Marienhütte*, Schlackengussformstücke 11, 142.
- Königl. Porcellan-Manufactur*, Kugelmühle 112.  
— Decorirungen von Porcellan 115.
- Koenigs*, Butteraräometer 353.  
— W., Cinchen und Chinen 400.
- Königshütte*, Natriumsulfat aus zinkhaltigen Kiesabbränden 53, 54.
- Körting, Gebr.*, Formverfahren 17.
- Kohnstein*, Essigprüfung 369.  
— Erkennung von Gerbstoffen 371.  
— Schwefelsäure im Essig 389.  
— und *Simand*, freie Säuren in Gerbebrühen 377.
- Konther, F.*, Sulfate des Bariums, Strontiums und Calciums 100.
- Koppeschaar, W. F.*, Chininsulfat 401.
- Korndorff, T.*, Reinigung von Abwässern 327.
- Korschelt, O.*, Verseifung der Fette mit Wasserdampf 313.
- Korschülgen*, Holländer 485.
- Kosmann*, Schieferletten 112.  
— *B.*, zinkische Flugasche 42.
- Kossel, A.*, Adenin 404.
- Kotte*, Kartoffelkrankheit 285.
- Kramer* und *von Rothe*, Schlämmen und Reinigen von Thon 112.
- Kreis*, Papierstoffmühle 485.
- Kretzner, E.*, Parallelfalzriegel 126.
- Kreusler, U.* und *Dafert, F. W.*, Reisstärke 361.
- Krigar, H.*, Schmelzofen 18.
- Krohn, L. M.*, Rotwein-Farbstoffe 266.
- Kroog, J.*, Rahmenfilterpresse 498.
- Kropff, O.*, Klareisapparat 328.
- Kruis*, Gärdauer 294.
- Kubli, M.*, Mineralquelle bei Kreslawka 318.
- Kudlicz, J.*, Formmaschinen 17.
- Kühne*, Beschweren von Leder 382.
- Kuhlmann, A.*, Kühlofen 109.
- Kuhne, H.*, Drahtziehtrommeln 21.
- Kunkler, E.* und *Brunner, J.*, photographische Platten 492.
- Kuntze*, Melasseabwässer 342.
- Kux, A.*, Vacuum-Kühlapparat 291.

## L.

- Labler, K.*, ägyptisches Wachs 311.
- Lach, B.*, Wertbestimmung von Ozokerit 192.
- Ladenburg, A.*, Pyridin- und Piperidinbasen 399.  
— und *Roth, C. F.*, Picolin 393.
- Ladureau*, Harnstoff-Ferment 340.
- Lamberty, P.*, Bessemerbirne 12.
- Larsson, C.*, Eisenfrischen 11.
- Laureau, L. G.*, Bessemeren 12.
- Lauth*, chinesisches Rot 116.
- Law, A.*, Anlassen von Hartguss 19.
- Lawrence*, Destillirapparat 297.
- Leadley, J. E.* und *Hanlon, J.*, Gas-generator 202.
- Lebaudy*, Strontianverfahren 234.
- Ledebur*, Constitution des Roheisens 2.  
— Sauerstoffgehalt einiger Metalle und Legirungen 37.

- Ledig, E.*, Gaswasch-Apparat 178.  
*Leeds, J.*, Feuerungsanlagen 208.  
 — *A. R.*, Frauenmilch 346.  
*Legler, L.*, fette Oele 359.  
 — Cacaobohnen 367.  
*Lehmann, T.* und *Petri, J.*, Farbstoff aus Phenol, Schwefelsäure und Kaliumnitrit 431.  
*Lehnartz, J. F.*, Rübenschnitzelmaschine 213.  
*Lenz, W.*, Permanganat-Lösung 324.  
 — Untersuchung des Pfeffers 368.  
*Leonhardt, A.*, Prüfung des Papierses 486.  
*Leopold, H.*, Formverfahren 17.  
*Leplay, H.*, Barium und Strontium-Hydroxyde 96.  
 — Osmoseapparat 234.  
*Lepsius, B.*, Grundwasser 326.  
*Lespian* und *Robinet*, Borsäure im Wein 265.  
*Leutner, W.*, Krutt 355.  
*Levinstein, J.*, Nitroaminbasen 416.  
*Leyser, Darren* 272.  
*Licht, O.*, Bürette 515.  
*Lichtenstein*, Feinde der Reblaus 259.  
*Liebau, H.*, Gasofen für Gasometerbassin 180.  
*Liebrmann, L.*, Milchfettbestimmung 349.  
 — *C.*, Cochenille und Cochenillecarmin 411.  
 — und *v. Kostanecki*, hydroxylierte Anthrachinone 456.  
*Liebschütz, M.*, Butteruntersuchung 354.  
*Liechti, L.* und *Suida, W.*, Anilinschwarz 430.  
*Lighthipe, J. A.*, galvanisches Element 510.  
*Limousin*, Wasser-Prüfung 326.  
*Linde, C.*, Kälteerzeugungsmaschine 329.  
*Linsler, C.*, Cylinder-Kühlapparat 292.  
*Lintner*, Klärung des Bieres 280.  
 — & *Erhard*, Brauwasser 274.  
*Lintyk, J.*, Mineralschmieröle 168.  
*v. Lippmann*, unbestimmbare Zuckerverluste beim Raffinieren 236.  
*Livache*, Schwefelkohlenstoff 61.  
 — Schwefelkohlenstoff-Emulsion mit Petroleum 169.  
*Lobeck*, Löslichmachen von Cacao 368.  
*Lockwood*, Elfenbeinimitation 465.  
*Loder, J. B.*, Farbstoffe durch Gärung 414.  
*Lodge*, Hüttenrauch 40, 41.  
*Löbbecke*, Phosphorsaurer Kalk 336.  
*Loefass*, Verarbeitung von Kainit 87.  
*Löflund*, Milchconserven 351.  
*Löw, W.*, Indigodicarbonsäure 445.  
*Loges*, Stickstoffbestimmung 343.  
*Lohmann*, Harzer Sauerbrunnen 318.  
*Loire* und *Weissflog*, Jod aus Caliche-Mutterlaugen 59.  
*Lombard*, Sodarückstände 80.  
*Longi, A.*, Salpetersäure im Wasser 325.  
*Longmore, J.*, Reinigung von Baumwollensamenöl 311.  
 — hellfarbige Seife aus rohem Baumwollensamenöl 314.  
*Lortzing*, Asphalt comprimé 342.  
*Lubarsch*, Reversions-Nitrometer 158.  
 — Prüfung des comprimierten Pyroxylins 159.  
*Lürmann, F.*, Winderhitzer 8.  
 — Entgasungsäume mit Luft oder Gaserhitzern, Druck auf Kohlen in Coksöfen 200.  
*Luhmann, E.*, Mineralwasserapparat 326.  
*Lunge, G.*, Theorie des Schwefelsäureprocesses 65.  
 — Phenol 431.  
 — Chlorkalkbleiche 466.  
 —, *Meyer, V.* und *Schulze, E.*, Reinigung des Alkohols 300.  
*Lutteroth*, Soda aus Holzstoff-Laugen 81.  
 — & *Co.*, Behandlung der Abwässer 341.  
*Lymann, F. J.*, Vergolden 33.

### M.

- Machenhauer, F.*, Nitroazulin 429.  
*Machowsky*, Rübenscheidmaschine 213.  
*Mack, H.*, Reisstärke 252.  
*Mactear*, Schwefelsäurebildung 66.  
*Mærcker*, Diffusionsrückstände 215.  
 — Stärkebestimmung 286.  
 — Aufschliessen von Wollstaub 338.  
*Magnier*, Gypszusatz zu Most 267.  
*Magowan* und *Royal Moulton Bassett*, Thonwaaren-Pressen 122.  
*Maignen*, Filtrirapparat 498.  
*Majert, W.*, gelbe Chinolinfarbstoffe 453.

- Makintosh, J. B.**, Bestimmung des Mangans im Eisen 5.
- Mallat**, Würzeabziehapparat 277.
- Mallet, A.** und **Pagniez, A.**, Destillircolonne 295.
- Mandel**, Zeichnungen auf Leinwand 493.
- Manhès, P.**, Edelmetall-Erze 30.  
— Verarbeitung von Kupferstein 35.  
— Nickelstein 47.
- Mann, C.**, Citronensäure 391.
- Marasse, S.**, Rhodanverbindungen 91.
- Marcinelle, J. D.**, Chinarinden 401.
- Marek, F.**, Leitungswasser 320.
- Margueritts-Delacharlonny**, Aluminiumsulfat 104.
- Marsh, G. A.**, Milchsäure 390.
- Martikke, A.**, Verdampfungsverfahren für Zuckersäfte 231.
- Martin, C. A.**, Bleichen von Leinen etc. 466.  
— **J. C.**, Bleiweissfabrikation 405.
- Marx**, Kupferlüster 111.  
— Ziegelpresse 124.  
— Gerste 286.
- Masow, F. Ch.** und **Mac Carty**, Leuchtgas 185.
- Mathesius, W.**, schweisbares Flusseisen 15.
- Matter, C.**, Farbesiebmaschine 470.
- Matter** und **Platt**, Schnelldämpfer 473.
- Maumené**, Mangengehalt der Weine 265.
- Mayer**, Doppelsiebe in Diffuseuren 214.  
— **A.**, Milchanalysen 348.  
— Verfälschung von Butter 354.
- Mayrhöfer**, Salpetersäurebestimmung 326.
- Meatyard, E. B.**, Dampfhammer 20.
- Mebus, E. A.**, arsensaure Salze 91.  
— und **Decastro**, Strontiumcarbonat und Ammoniumsulfat 101.
- Mébus, L.** und **Heinzelmann, B.**, Erhitzen der Schlempe 303.
- Mefferts, R.**, Walzwerk 20.
- Meisel, A.** und **Couffinhale, G. J.**, Gasometerglocke 180.
- Melichar** und **Keyr**, Verdampfungsanlage für Dünnsäfte 227.
- Mendeljeff**, spec. Gewicht der Schwefelsäure 67.  
— Destillation des Petroleums 169.
- Menzies, W. J.**, Concentration der Schwefelsäure 63.
- Merling, G.**, Wasserstandsregulator 522.
- Merz**, Milchzucker 246.
- Meyer**, Kiesfilter 222.  
— feuerbeständiges Papier 489.  
— **F.**, Falzziegelpresse 127.  
— **G.**, Wollwaschkufe 462.  
— **H.**, Prüfung des Leberthrans 310.  
— **M.**, Lackanstriche 313.  
— Beseitigen derselben 409.  
— **V.** und Andere, Thiophen 418.
- Michelet** und **Tescher**, Imprägniren von Steinen 143.
- Miller, O. H.**, Canarin 457.
- von Miller, H.**, und **Opl, C.**, Schwefelwasserstoff aus Calciumsulfhydratlösungen 78.
- Millien** und **Mc. Adams**, flockiges Papier 489.
- Minguet, J. E.** und **Jolibois, P.**, Destillirapparat 299.
- Minnecci**, Glycerinbestimmung 265.
- Moeller, J.**, Mahlproducte 360.  
— Nelken und Nelkenzimmet 368.
- Möller, K.**, Gas-, Luft- und Dampf-filter 500.
- Molloy, B. C.**, Goldgewinnung 29.
- Mond**, Salzsäure aus Chlorammonium 59.  
— **L.**, Ammoniumsulfat 93.  
— und **Jarmay, G.**, ammoniakfreies Natriumcarbonat 76.
- Monnet, P. & Co.**, Metaphenylendiamin und Paraphenylendiamin 442.
- Moore, M. R.**, Sandformen 17.
- Morgen, A.**, Stickstoffverlust stickstoffhaltiger Dünger 339.
- Moritz, J.**, Rahn- oder Braunwerden der Weine 264.  
— Rohrzucker im Wein 267.
- Mose, E.**, Eishäuser 330.
- Müllenhoff, K.**, Conservirung des Honigs 364.
- Müller**, Aufblähungen von Flusseisen 3.  
— Entgasung von Flusseisen 15.  
— Draht aus flüssigem Eisen 21.  
— **F. J.**, Schnellverdampfapparat 228.  
— **H.**, Mälzereinlage 271.  
— substituirtes Indigo 445.  
— und **Blath, F.**, Gasofen 204.
- Müller-Jacobs, A.**, Sulfoleat-Schwefelkohlenstofflösungen 61.  
— Lösungen von Desinfectionsmitteln 344.
- Muncke, R.**, Gasbrenner 520.

*Müthel, M.*, Bügel für Glühlampen 512.  
 — und *Lütke, C.*, Oelfirniss 312.  
*Munro*, Düngeschlamm 341.  
*Murjahn*, feuerfestes Baumaterial 143.  
*Musset*, Gerbsäuren der Eichenrinde 372.  
*Muth*, Leimung von Papier 486.

**N.**

*Nagel & Kaemp*, Walzwerke zum Mahlen von Cement 136.  
*Nahsen*, Abwasserreinigung 238, 327.  
*Mc. Nair, W. L.*, Feuerung für Flammöfen 207.  
*Napier*, Phosphocitracid 327.  
*Nagri*, Mehlthau, 260.  
*Nessler, J.*, Apparat zum Einschweffeln 262.  
 — und *Barth*, Gerbstoffbestimmung 265.  
 — Fuchsin im Wein 266.  
*Netzs, Gebrüder*, Drehen von Tellern 122.  
*Neubecker* und *Nehrlich*, Kaltdampfmaschine 331.  
*Neuenburg, M.*, Filtrirapparate 321.  
*Neumeyer*, Entleimen der Knochen 387.  
*Neuss*, Kefir 352.  
*Newton*, Blutlaugensalzentwickler 491.  
*Niewerth*, Aluminium 26.  
*Nithack, R.*, Chlordarstellung 57.  
*Nobel, A. B* und *Fehrenbach, G.*, Schwefelsäureanhydrid 67.  
*Noelting, E.*, Thioanilin 441.  
 — Azyline 442.  
*Nordenfelt, Th.* und *Meurling, A.*, baumwollehaltiges Schiesspulver 144.  
*Nott, G. H.*, Dampfkesselspeisewasser 322.  
*Nowall, F. G.*, Milchsäure 390.  
*Nowlan*, Sicherheitspapier 488.

**O.**

*Oliphant, Burr* und *Gowan*, galvanische Batterie 511.  
*Olschewsky*, Filtrirmasse 143.  
*Olsen, G.*, Abschäumapparat 302.  
*Opl, C.*, Schwefelwasserstoff aus Calciumsulfhydratlösungen 79.  
*Opländer, L.*, Sortiren und Reinigen der Hefe 302.  
*Oppermann*, Vorreinigung der Abflusswässer 237.

*Orvis, O. D.*, Feuerungsanlage für flüssige Kohlenwasserstoffe 208.  
*Osmond* und *Werth*, Mikrostructur des Gusstahls 1.  
*Ott*, Säurebestimmung im Wein 265.  
 — Malzuntersuchung 274.  
*Otto*, Vorfilter 224.  
 — *C. & Co.*, Coksöfen mit Luftheritzern, Regenerativ-Coksöfen 200.

**P.**

*Pagniez, A.*, Destillircolonne 295.  
*Palmer*, Fleischtransportwagen 358.  
 — Enthaaren der Felle 376.  
*Parnell, A.*, Zinkgewinnung 43.  
*Passavant - Iselin*, Strangfalzziegel 126.  
*Passburg, E.*, Trocknen von Farbaaren 494.  
*Patry, E.*, Wolle-Reinigungsverfahren 463.  
*Paul, L.*, Diazoazobenzol und Naphthylaminsulfosäure 437.  
*Paulmann*, Vormaischbottich 289.  
*Pavesi*, Heilquelle von Salvarola 319.  
*Pawloff* und *Mendeljeff*, spec. Gewicht der Schwefelsäure 67.  
*Pechiney*, Ofen 206.  
 — *A. R. & Co.* und *Weldon, W.*, Magnesiumoxychlorid 56.  
*Pechnik*, Raffiniren von Zucker 236.  
*Peckolt*, Thee 367.  
*Péligot, E.*, wässrige Schwefelkohlenstofflösung 61.  
*Pellet* und *Biard*, Raffinose 242.  
*Pelzer, F.*, Gasreinigung 178.  
 — Luft- und Gasfilter 501.  
*Pelzer*, Ventilation von Malzdarren 272.  
*von Perger*, Morphiumbestimmungen 399.  
*Périllon*, Bestimmung des Siliciums im Eisen 5.  
 — Manganbestimmung, Bestimmung von Schwefel, Phosphor, Arsen u. s. w. im Eisen, Wolfram 6.  
*Perkin, A. G.* und *W. H.*, Anthrachinonmonosulfosäure 456.  
*Perodil*, Silicate in Cement 139.  
*Perret*, Gärkufe 262.  
*Perrins, E.*, Unvergorene Biere 280.  
*Petermann*, Phosphorsäurebestimmung 343.  
*Peterson, H.*, Chrombestimmung im Stahl 6. 7.

- Petit*, Organische Substanz im Wasser 324.
- Pfeifer, E.*, Bleischwammplatten für Accumulatoren 512.
- Pfeiffer, E.*, Eiweisskörper der Milch 350.
- Pfister, G.*, Hefe-Zeugziehmaschine 279.
- v. d. Pfordten, O.*, arsenfreies Schwefelwasserstoffgas 61.
- Pharmaceutischer Congress in Brüssel*, Trinkwasser 323.
- Pictet, R.*, Kälterzeugung 330.
- Pielsticker, C. M. und Müller, F. C. G.*, Entgasung von Flusseisen 15.
- Pieper, C.*, Filtrirapparat 321, 498.
- Pistor, C.*, Römerbrunnen bei Eckzell 318.
- Platt*, Schnelldämpfer 473.
- Platz, C.*, Bierkühlapparat 278.
- Plönvies, R.*, Trocknen von Trebern 301.
- Plumert*, Schwefelquellen von Brussa 319.
- Pochin, H. D.*, basisches Futter 14.
- Poech, F.*, elektrolytisches Reinkupfer 37.
- Poetsch, W.*, Abfallsäure der Nitroglycerinfabrikation 150.
- *H. und Weitz, M.*, Reinigung des Petroleums 165.
- Pohl, C.*, Waschen und Sortiren von Hefe 302.
- *E.*, Gefässe für Säuren 520.
- Pokorny, F.*, Diffusionsbatterie 213.
- Polson und Harley, M.*, Stärkekekuchen 251.
- Pommer, G.*, und *Ebell, P.*, Regulirung der Gärung 294.
- Pond und Morse*, Papierstoff aus Holzspänen 480.
- Popp, V.*, Beleuchtungsapparate 182.
- Porion, G.*, Gärung 294.
- Portele*, Sauerwurm 260.
- Possoz, L.*, Osmosewasser 234.
- Post*, Wärme-Regulator 506.
- Potter und Higgin*, Natriumbichromat 88.
- Pourbaix, A.*, Regulirvorrichtung für Gasolin beim Carburiren 181.
- Prause, A.*, Bleiweissfabrikation 407.
- Prescot, A.*, Malzextract 363.
- Probert, E.*, Gold 31.
- Procter*, Titiren von Sauerbrühen 378.
- Pröber, G.*, Melde-Apparat für Saft-Montejus 225.
- Propfe, H.*, Teerproducte und Alkali, Wasserglas 90.
- Melasseentzuckerungslaugen 233.
- Proskauer*, Chlor zur Desinfection 345.
- Przibram, Scholz und Wenzel*, constantes galvanisches Element 510.
- von Püttner, E.*, Magnesium 26.
- Punshon, R. und Vizer, R.*, Sprengmittel aus Pikrinsäure und Salpetersäure 153.
- Puvrez, O.*, Filtrir-Apparat 500.

## Q.

- Quaglio*, Leuchtgasindustrie 173.
- Quesneville, G.*, Milch und ihre Verfälschungen 348.

## R.

- Raab*, Temperaturanzeiger 506.
- Radenhausen, P.*, Sorghum-Zucker-Industrie 245.
- Stärkefabrikation 256.
- Radloff, P.*, Gasometerbassin 180.
- Ragazine. V. J.*, Pyronaphta 167.
- Ransome*, Schlacken-Cement 133.
- Raschig, F.*, Kupfersulfid 34. 55.
- Rasmus*, Centrifugal - Schnitzelmaschine 213.
- Rassmus*, belgische Filterpresse 226.
- Rath*, Zellstoff 484.
- Ratimoff*, Wirkungswert der Antiseptica 345.
- Reese, F.*, Kühl- und Abdampfapparat 292.
- Abkühlung von Flüssigkeiten 330.
- Reess*, Hefegärung 292.
- Reichard*, Scrubberfüllung 179.
- Reichardt*, Gypse 333.
- Reichling*, Bleichen von Papierhalbstoffen 486.
- Reinhardt, C.*, Bestimmung des Eisens 4.
- Reinherz, H.*, Bioxyppyrenchinon 434.
- Reinke*, Stickstoffbestimmung im Biere 282.
- Mischmaterialien 286.
- Reitzner*, Goldgewinnung 29.
- Rempel, R.*, Keimkraft der Gerste 286.
- Reinigung von Spiritus 300.
- Remy*, Rübenschmitzel 215.
- Retter, A.*, Maisch- und Kühlapparat 289.

- Reuss, C.*, Aluminiumsulfat, spec. Gewicht 105.  
 — *P.*, Trockenapparat 497.  
*Reuter*, Sandstein-Verwitterung 143.  
*Rice, A. P.*, Kupfer 36.  
*Richardson und Grey*, Bleichpulver 59.  
*von Richter, P.*, Carburator für Luft und Gas 181.  
*Rickes, W.*, Trocknen der Schnitzel 216.  
*Rideal*, Salpetrige Säure, Bestimmung 344.  
*Riebe, P.*, Gerstenquellstock 271.  
*Rigell*, Spalten des Leders 380.  
*Riley*, Bathoofen 15.  
*Rillieux*, Condensator für Brüden-dämpfe 230.  
*Roberts*, Gerben 381.  
*Roca, E.*, Zusammensetzung der Dynamite 150.  
*Roekner*, Soda aus Holzstoff-Laugen 81.  
 — Reinigen von Wasser 237.  
 — und *Lutteroth & Co.*, Behandlung der Abwässer 341.  
*Röder, F.*, Zerkleinern des Hopfens 275.  
*Röhrig*, Ultramarinfabrikation 408.  
*Römches*, Einwirkung von Meerwasser auf hydraulische Bindemittel 136.  
*Röse, B.*, Verdaulichkeit von Käsesorten 355.  
*Röttger, E.*, Centrifuge 504.  
 Baron *Rogniat, P. C.*, Färben 469.  
*Rosal, A.*, Strychnin 402.  
*Rosenthal*, künstliche Lithographie-  
 steine 136. 141.  
 — *G.*, Thonerde 105.  
*Rost, Otto*, Trockenpressung von Thon 125.  
*Roth, C.*, Schmiermittel 312.  
 — *C. F.*, Picolin 393.  
*Rotheit, J.*, Trichloroxychinolin 395.  
*Rotondi, E.*, Einwirkung von Wasser auf Seife 315.  
*Rotten, M. M.*, Centrifuge 504.  
*Royal Moulton Bassett*, Thonwaren-  
 Presse 122.  
*Rudnew, W.*, Essigsäure im Teer-  
 wasser 180.  
 — Petroleumgas 184.  
*Rudolf, J.*, Indigotinbestimmung 472.  
*Rüdinger*, Klärmittel 264.  
*Rühling, J.*, Mischapparat für Flüssig-  
 keiten 522.
- Ruffin, A.*, Entfuselung von Roh-  
 spiritus 299.
- S.**
- Saare*, Lagern der Kartoffeln 249.  
 — Centrifugen in der Stärkefabrik,  
 Stärketrocknung 250.  
 — Stärkefabrik ohne Mahlgang 251.  
 — Trieb- und Gärkraft der Hefe 303.  
*Sachse, C.*, horizontaler Coksofen 199.  
*Sadlon*, Rohhäute, Weichen derselben 375.  
*Särnström*, Bestimmung des Kohlen-  
 stoffs im Eisen 5.  
*Salisbury, S. C.*, Gaserzeugung 175.  
*Salomon, A. G.*, und *de Vere Mathew,*  
*W.*, Hefenährmittel 279.  
*Salzmann, C.*, Maischdestillirapparat 296.  
*Samuels, T.*, photographische Camera 493.  
*Sarres*, Dämpfen des Holzes 480.  
*Sauerlandt, E.*, Ozokerit und Pa-  
 raffin 191.  
*Savory & Moores*, Fluid meat 357.  
*Scheele* und *Kühn*, stickstoff- und  
 phosphorsäurehaltiger Dünger 338.  
*Scheib, F.*, Malzdarre 273.  
*Scheibler, F.*, Zuckerformen 236.  
 — Raffinose 241.  
 — Nomenclatur der Zuckerarten 244.  
*Scheidt*, Bleichen von Faserstoff 486.  
*Scheinert & Nicolai*, Hefeabsonderung  
 bei der Schaumweinfabrikation 263.  
 264.  
*Schenkel, W.*, Abel-Test 170.  
*Scherer*, Filtrirsäcke 225.  
*Scherff*, Milchconserviren 351.  
*Scheurer-Kestner*, Schwefelsäure aus  
 Gyps 65.  
 — Wirksamkeit des Gloverturms 67.  
*Schiffmann, A.*, Schwefelquellen zu  
 Schimberg 319.  
*Schindler*, Sulfitcellulose 481.  
*Schirp, H.*, Condensator für Carbo-  
 nisirräume 463.  
*Schirmer*, Saturation mit schwefliger  
 Säure 221.  
*Schlickeysen, C.*, Thonschneider 123.  
 — Misch- und Hebemaschine für  
 Mörtel 139.  
*Schlieper* und *Baum*, örtliche Küpen-  
 bildung 475.  
*Schlosser* und *Ernst*, Flugstaub 53.  
*Schmahl*, Pichapparat 282.

- Schmidt*, Braunkohlentrockenapparat 196.  
 — *K.*, Wasser des Beisk-Salzsees 317.  
 — *W.*, Cylinderkühler 278.  
 — *Gebr.*, Drahtwalzwerk 20.  
 — und *Hänsch*, Polarisationsapparat 238.  
*Schmitt*, *C. E.*, Butteranalysen 354.  
 — *R.*, Salicylsäure, Carbonaphtolsäure 392.  
 — & *Cobenzl*, Gallisin 253.  
*Schmoeger*, *M.*, Backsteinkäse 356.  
*Schneider*, Verarbeitung von Fäcalien 341.  
*Schnell*, *A.*, und *Voegeli*, *F.*, pneumatische Mälzerei 271.  
*Schönborn & Zöllner*, Drahtführung für Drahtwalzwerke 20.  
*Schönjahn*, Schnellkeim-Apparat 286.  
*Scholz*, *J.*, Chocoladen-Bier 275.  
*Schomburg*, Wasserstoffgas 206.  
*Schott*, *E. A.*, Entfärbung des Zuckerrübensaftes 218.  
*Schotten*, *C.*, Benzoylpiperidin 399.  
*Schrader*, *O.*, und *Macco*, *H.*, Reinigung der Gichtgase vom Staub 10.  
*Schreiterer*, *F. W.*, Carbonisationsöfen für Wolle 462.  
*Schrodt*, *M.*, und *Hansen*, *H.*, Kuhmilch 347.  
*Schröder*, Röstgasentsäuerungsverfahren 53.  
 — *C. D. A.*, Nitroglycerin 149.  
*Schroeder*, *M.*, Kohlensäureapparat 518.  
*von Schröder & Schertel*, Rauchschäden 41.  
*Schroeter*, Colonnen-Malz-Darre 273.  
*Schucht*, *Loges* und *Emmerling*, Zurückgehen der Phosphorsäure 333.  
*Schüchtermann*, *H.*, Phosphatschlacken 15.  
 — Thomasschlacken 337.  
 — & *Kremer*, Kohlenbriquettes 196.  
*Schülke*, *J.*, Gasbrenner 188.  
*Schuhmacher*, *G.*, Gypsmaße 104.  
*Schulz*, *F. A.*, Kühlen der Briquettes 197.  
*Schulze*, *E.*, Alarmapparat am Montejus 225.  
 — *K. E.*, Carbonsäuren im Steinkohlenteeröl 391.  
 — Phenol aus Grünöl 415.  
 — Anthrapinakon, Oxanthranol 456.  
*Schulze-Berge*, Flusssäureätzung 109.  
*Schumacher*, *W.*, Steinzeug Altenraths 113.  
 — Schwefelkiesbildung in Steingutmassen, Weissbrennen der Thonwaren 114.  
 — Rotfärbung des Steingut 115.  
 — Glasurabspringen 121.  
 — Betonmischmaschine 140.  
*Schuman*, *J. C.*, Maisstärke 256.  
*Schunck*, Chlorophyll 409.  
*Schunke* und *Iwand*, Centrifugengefäß 505.  
*Schuschny*, *H.*, Pfefferprüfung 368.  
 — und *Fodor*, *J.*, Trinkwasser 319.  
*Schwalb*, *J.*, schwimmender Stärke-Abflussapparat 250.  
*Schwarz*, *M.*, Wässern der Hefe 279.  
*Schwennicke*, Wertprüfung des Cereals 193.  
*Schwirkus*, *A.*, Krystalleis 328.  
*Sebelien*, *J.*, Eiweisskörper der Kuhmilch 346.  
*Seebohm*, *H.*, Schmelzverfahren 17.  
*Seger*, pyrometrische Messungen 33.  
 — Steingutglasuren 116.  
*Seibels*, *J.*, Bleiweissfabrikation 406.  
*Seidel*, Kacheln und Fliesen 122.  
*Selbach*, *G.*, Küchenmilchwaage 349.  
*Sellnick*, Holzstoffpapier 481.  
*Selwe*, *G.*, zinkhaltige Legierungen 44.  
*Selwyn*, *J. H.*, Feuerungsanlage für flüssige Brennmaterialien 208.  
*Senet*, galvanisches Element 510.  
*Seymour*, *F. J.*, und *Brown*, *W. H.*, Aluminium 27.  
*Shaw*, Seifengerberei, Sämschgerberei 384.  
*Siebeck*, Rübenschwemme 211.  
*Siemens*, *F.*, Schmelzöfen 16.  
 — Gasbrenner 187. 188.  
 — & *Halske*, Quecksilberluftpumpe 507.  
*Simand*, Eichenholz-Extract 373.  
 — Gerbstoffbestimmung 374.  
 — freie Säuren in Gerbebrühen 377.  
*Simonoff*, Photometer 516.  
*Simons*, Thonschneider 124.  
*Simpson*, Bernstein Glas 110.  
*Skalweit*, Bieranalyse 282.  
*Smith*, *J. H.*, elektrol. Zinkgewinnung 46.  
 — *T.*, Bienenkorb-Coksofen 198.  
 — & *More*, Patronen aus gebranntem Kalk 103.

- Société anonyme des anciens établissements Caül*, Filterpresse 215.  
*Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis*, Farbstoffe aus Acetonen der Fettreihe und Dimethylanilin, Methylvioletsulfosäure 427.  
 — Azofarbstoffe aus Diazobenzoesäure und Diphenylamin 435.  
*Société anonyme des poudres et dynamites*, Paléine 152.  
*Société anonyme des produits chimiques de l'Est*, Ammoniaksofabrikation 73.  
*Société anonyme des produits chimiques de la manufacture de Javel*, Nitrose-Verbindungen 62.  
*Société anonyme des teintures et apprêts de Tarare*, Färben 468.  
*Société des Aciéries de Longwy*, Verkokung 8.  
*Société P. Bonnet & Co.*, braune Farben 472.  
*Société C. Garnier et Francisque Voland*, Muster auf Geweben 464.  
*de Solminihac*, Centrifuge zum Gerben 382.  
*Solvay*, Chlor aus Chlorcalciumlaugen 58.  
*Somzée*, Accumulatoren 512.  
*Sostmann*, Pilze in Invertzuckerlösung 237.  
*Spencer*, Phosphorsäurebestimmung 343.  
*Spiegel*, Verbindungen der Azofarbstoffe mit Bisulfiten 435.  
*Spitta sen., R.*, Gerberei-Gefäße 381.  
*Squibb*, Fluidextracte von Kaffee und Thee 366.  
 — Cocain 403.  
*Stackmann, A.*, hydrochemische Untersuchungen 318.  
*Stadler* und *Schmidt*, Strangfalzriegel 126.  
*Stamm, A.*, sauerstoffreiche Luft 521.  
*Starc*, Moostorf für Gerbmateriale 384.  
*Stark, L.*, Wassergas 186.  
*Stearn, C. H.*, Luftpumpe 507.  
*Steffen, C.* und *Racymaekers, R.*, Raffinieren von Zucker 225.  
 Frhr. *von Steinäcker, B.*, Brennen von Kalk 102.  
 — Glashafenofen 107.  
 — Gasdruck-Regulator 190.  
 — verstellbarer Treppenrost 209.
- Steinecker, A.*, Malzdarre 273.  
 — Hopfensudmethode 277.  
*Steiner, J.*, Sodawasser 327.  
 — *S.*, Leitungswasser 320.  
 — Brod 361.  
 — Weinessig 369.  
*Steinmüller, L. & C.*, Entfettung von Knochen 307.  
 — Condensation von Benzindämpfen 387.  
*Stetefeld, C. A.*, Silber-Auslaugungsverfahren 31.  
*Stiehl*, Flüssigkeits-Messapparat 218.  
 — Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichts 513.  
*Stöckmanns, C.*, Flusseisen 14.  
*Stollar, J.*, Weingeläger 267.  
*Strassmann, F.*, Wasser der Marienquelle bei Leipzig 317.  
*Strohmer, C.*, Crocein im Wein 266.  
 — *F.*, Gehalt wässriger Glycerinlösungen 315.  
*Stumpf, G.*, Wannenofen 107.  
*Stutzer, G.*, Knochenmehl 338.  
 — *A.*, Fleischpräparate 357.  
*Suckow, P. & Co.*, Verbleien 41.  
*Suida, W.*, Anilinschwarz 430.  
*Sutherland, G.*, photographische Druckplatten 492.  
 — *W. S.*, Erzeugung von Brenngasen 203.  
*Symons, B.*, Auslaugung armer Kupfererze 36.  
*Szymanski*, Malzpepton 274.

### T.

- Tamm, A.*, Hochofen- und Bessemergase 7.  
 — Hochofengase 10.  
 — Bessemergase 12.  
*Taquet, C.*, Chlor aus Chlorcalciumrückständen 58.  
*Tedesco*, Milchglas 108.  
*Teltscher, W.*, Champagnerbier 280.  
*Terreil, T.*, Kolkothar 407.  
*Teschler*, Imprägnieren von Steinen 143.  
*Tetmajer*, Qualitätszahl 3.  
 — Festigkeit der Ziegel 123.  
 — Zuschläge zu Cement 135.  
 — Dichte der Cement-Probekörper 138.  
*Theisen, E.*, Trockenapparat 496.  
 — Verdunstungsapparat 497.  
 — Verdampfungsapparat 502.  
 — *H.*, Nägel durch Walzen 20.

*Thièblemont, E.*, Reduction des Eisens 8.  
*Thiele, A.* und *Wegmann, Ch.*, Flammofen 129.  
*Thörner, W.*, spec. Gewicht von Holzkohle, Coks u. s. w. 7.  
 — Gasanalyse 326.  
*Thomas, S. G.*, Natrium 26.  
 — Alkalisilicate und -Carbonate 89.  
 — Alkaliphosphate 90.  
 — Phosphate aus Roheisen 337.  
*Thompson, C.*, Bessemerdüsen 13.  
 — *C. O.*, Milchsäure 390.  
 — *J. B.* und *Rickman, J. P.*, Bleichen 466.  
*Thomson und Kemp*, Schwefelsäure, Reinigung 65.  
*Thonwaarenfabrik Schwandorf*, Gasringofen 129.  
*v. Thümen*, Wurzelschimmel 260.  
*Thurston*, Bronze 47.  
*Thyss, J. J.*, Vermischen der Gase in den Bleikammern 62.  
*Tichenor*, Buttern mittelst Elektrizität 355.  
*Tichomirow, W.*, Mutterkorn 361.  
*Tietgé, E.*, Koch- und Backherd 370.  
*Tollens*, Raffinose 242.  
 — *B.*, Saccharin 243.  
 — Milchzucker und Galactose 247.  
 — und *Herrmann*, Bestimmung des Zuckers in der Rübe 239.  
*Tomkins, A.*, *Courage, F.* und *Cracknell, F.*, Malzdarrenheizung 272.  
*Townsend, J.*, Chlor-Darstellung 56.  
*Trägner, F.*, Briquettes 197.  
*Trannin*, Saccharimeter 238.  
*Trapp*, Zurückschlagen der Maische in den Henze 288.  
*Trappen, A.*, Kleinbessemerie, Bessemer-Kran 13.  
*Traub, M. C.*, Thymolphtelein 432.  
 — und *Schräges, C.*, Steinkohlenteerchinolin 396.  
*Trautwine*, Wirkung von Cement auf Metalle 136.  
*Treack, W.*, und *Teichmann, F.*, Glühcanal 18.  
*Tremain, C. W.*, Cylindersieb 255.  
*Tremsal, E.*, Wolle, Entfettung 463.  
*Trippe*, Amalgamator 30.  
*Trivier fils, T.*, Filtrir-Apparat 225.  
*Trobach, K.*, Zuckergewinnung mittelst Alkohol 235.

*Troilius, M.*, Bestimmung des Mangans im Eisen 5.  
 — Bestimmung des Sauerstoffs im Eisen 7.  
*Troost, L.*, Diffusion von Sauerstoff durch erhitztes Silber 33.  
*Tschirsch, A.*, Chlorophyll 409.  
*Turner, Th.*, Bestimmung des Siliciums im Eisen 5.  
*Turpin, E.*, Sprengstoffe mit Unterpetersäure 154.

## U.

*Uffelmann, J.*, Mutterkorn 361.  
*Uhlhorn*, Mahlverfahren 359.  
*Underwood, G. H.*, Indigo-Zeugdruck 471.

## V.

*Valenta, E.*, Prüfung der Mineralschmieröle 171.  
*Vanduzen, E. W.*, Waschen von Eisenerzen 7.  
*Velloni*, galvanisches Element 509.  
 — Erregungsflüssigkeit für galvanische Elemente 511.  
*Verein chemischer Fabriken in Mannheim*, hexalkylirte Leukaniline 423.  
 — Hydrazotoluoldisulfosäure und Phenole 438.  
*Vereinigte chemische Fabriken in Leopoldshall*, Verarbeitung von Schönit 87.  
*Vereinigte Königs- und Laurahütte*, Schlacken kies 11.  
*Vibrans, G.*, Safffilter 224.  
*Vieth, P.*, Controle der Milch- und Molkereiproducte 347.  
 — Fettbestimmung der Milch 349.  
 — Kumis 352.  
 — Londoner Butter 353.  
*de Vigne*, Eisencyanür-Verbindungen 91.  
*Vignon, L. & Co.*, Azofarbstoffe aus Aminen und  $\alpha$ -Naptolsulfosäuren 440.  
*Villiers, A.*, Choleraptomain 404.  
*Vincent*, Falzriegelpresse 127.  
*Violle*, Platinlichteinheit 195.  
*Vogel*, Pasteurisir-Apparat 281.  
 — Salicylsäure 282.  
 — *A.*, Mineralsäure im Essig 389.  
 — *H. W.*, Photographie farbiger Gegenstände 490.

- Vogel, M. B.*, antimonhaltige Substanzen 469.  
*Vogt und Figge*, Alkalicarbonate aus Sulfaten 72.  
*Vollmar, A.*, Antiseptische Wackkugeln 264.  
*Vonhof*, Uebersteigfilter 224.  
*Vorster und Grüneberg*, Schönit aus Kainit 87.

### W.

- Wackenroder, B.*, Strontium- und Bariumchlorid 100.  
 — Strontiumcarbonat aus Cölestin 101.  
*Wähler, A.*, Verdampf-Apparat 229.  
*Wagener, W.*, Rectificationscolonne 299.  
 — *G.* und *Netto, C.*, Erzeugung galvanischer Niederschläge 45.  
*Wagner*, Kartoffeln 361.  
 — *A.*, Giftigkeit von Leuchtgas 180.  
 — Düngung mit Osmosewasser 342.  
 — *P.*, Superphosphat 336.  
 — Stickstoffbestimmung 343.  
 — *R.*, Wasserfilter 321.  
 — & *Co.*, Luft-Trockenapparat für Pappen 487.  
 — *P.* und *Becker, F.*, Entsäuerung des Mostes 262.  
*Walker und Beresford*, Vergasungsapparat 175.  
 — *T.* und *Carter, J.*, Erzröstofen 52.  
*Wallern*, Mauer-Anstrichmasse 408.  
*Wallner, W.*, Rübenputzmaschine 212.  
*Walter, J.*, Magnesium 26.  
*Waring, W. G.*, Silberlaugerei 31.  
*Warner*, Kunstleder 385.  
*Warrington*, Reactionen auf salpetrige und Salpetersäure 325.  
*Waterhouse, J. C.*, Tiegel 521.  
*Webster, J.*, Wismutbronze 48.  
*Weck, F.*, Gasreinigung 179.  
*Wefers, H.*, Prüfung auf Ptomaine 405.  
*Wegelin & Hübner*, Entlüftungs-Vorrichtung für Filterpressen 500.  
*Weigelt*, Extractbestimmung in Weinen 265.  
*Weigert*, weinsaurer Kalk 267.  
*Weil, F.*, Letternmetall 39.  
*Weimer*, Winderhitzer 8.  
*Wein*, Münchener Bräuwasser 269.  
*Weinlig*, Hochofendimensionen 9.  
*Weldon, W.*, Chlor aus Manganchlorür 54.  
*Weldon, W.*, Magnesiumoxychlorid 56.  
 — Natriumsulfat und Ammoniumbicarbonat 75.  
*Wellstein, H.*, Ammoniak aus Leuchtgas 94.  
 — Entfettung von Knochen 308.  
*Wendt, F.*, Schmelzofen 9.  
*Werminghoff, J.*, Kühlen der Briquettes 197.  
*Wernecke*, Extraction von Paraffin 190.  
*Weselsky, P.* und *Benedikt, R.*, Diazoresorufin 433.  
*Westphal, C.*, Gasbrenner 188.  
*Weyl, Th.*, Caseinpepton 353.  
*Wiesbrock, F. W.*, Trocken von Abfällen der Stärkefabriken 256.  
*Wigg, C.* und *Pratt, J. W.*, Soda und Chlor 76.  
*Wildt*, Kalidüngung 340.  
*Wildsmith*, Stärkezucker 253.  
*Wiley*, Sorghumzucker 245.  
 — *H. W.*, Bestimmung des Milchzuckers 350.  
*Will, W.* und *Leymann*, Cochenille 412.  
*Williams*, Redonda-Phosphat 333.  
 — Thymocresol zum Desinfectiren 345.  
 — *G.*, Benzol aus Petroleumgas 415.  
 — *H.*, und *Alberger, S. L.*, Glucose 255.  
*Williamson, T.*, Bessemerbirne 12.  
*Williamson und Springmühl*, Hopein 270.  
*Willoughby*, Schwefelsäurefabrikation 62.  
*Wilson, C.*, Milchfettbestimmung 349.  
 — *J.*, Kaliumchlorat 90.  
 — *W. V.*, Isolirmaterial 512.  
*Wilson, Amsler und Marshall*, Gerbstoffextract 374.  
*Windhausen, F.*, Luftfilter 501.  
 — rotirende Luftpumpe 509.  
*Windisch*, Abschneider 124.  
*Wintzek, R.*, Beschickung der Coksöfen 201.  
*Witt, O. N.*, Indulinfarbstoffe 441.  
 — Kattundruckerei 473.  
*Wittelschöfer*, Gärbottichkühlung 294.  
 — Schlempeauke 301.  
*Wittmack*, Mehlprüfung 360.  
*Witz*, Oxycellulose 473.  
*Woesler, J.*, Zerkleinerungsapparat am Henze-Dämpfer 288.  
*Wójaczek*, Anstrichverfahren 408.

*Wolff, N.*, Manganbestimmung 6.  
*Wolff & Cie.*, Gaserzeugung aus Gasolin 183.  
 — *W.* und *von Forster, M.*, nitrierte Cellulose 154.  
*Wolkenhaar*, spec. Gewicht der Butter 353.  
*Worth*, Wasserdichtmachen von Leder 384.  
*Wright*, Pergamentpapier 487.  
 — *J.*, Phosphatschlacken 15.  
*Wulff, L.*, Destillirblase 294.  
*Wuth & Diederich*, Fassfüllapparat 280.

**Y.**

*Yardley*, Zurückgehen der Phosphorsäure 333.  
*Young, J.*, Ammoniak aus Abwässern der Zuckerfabriken 95.  
 — Ammoniak aus Sielwässern 342.

*Young, E. B.* und *Rudolf, J.*, Indigotinbestimmung 472.

**Z.**

*Zdziarski, A.*, Aluminiumbronze 28.  
*Zernikow*, Kunstsandstein 140.  
*Zetsche, P.*, Festigkeit des Eisens 4.  
*Ziel & Hofmann*, Walzwerk 20.  
*Zimmer, C.*, Centrifuge für Brennereimaische 290.  
 — Härten von Harzen 312.  
*Zimmermann, C. M. H.*, Bestimmung der Kohlensäure 241.  
 — *J.* und *Müller, A.*, Dichinolin 394.  
*Ziomiczynski, R.*, Aetzstrontian und Aetzbaryt 102.  
*Zuber*, Masse für künstliche Steine 140.  
*Zwick, W.*, Glanzstärke 470.  
*Zwillinger, A.*, Verkohlen durch überhitzten Dampf 202.  
*Zyromski, H.*, Gase im Eisen 3.

# SACHREGISTER.

## A.

- Abel-Test 170.  
Abfallsäure der Petroleumraffinerien 166.  
Abfallstoffe, städtische und gewerbliche 340.  
Abflusswässer der Zuckerfabriken 237.  
Abraumsalze 82.  
Abwässer 327. 341.  
Abwasserreinigung 238.  
Accumulatoren 512.  
Acetone der Fettreihe und Dimethylanilin 427.  
Achatknöpfe 113.  
Adenin 404.  
Aethenyldiphenylamidin 453.  
Aetzbaryt 102.  
Aetznatron 73.  
Aetzstrontian 102.  
Agar-Agar 247.  
Alaun, Statistik 106.  
Alizarin 471. 476.  
Alizarinblau 475.  
Alkalicarbonate aus Sulfaten 72.  
Alkaliphosphate 90. 337.  
Alkalische Erden 96.  
Alkalisilicate 89.  
Alkaloide 393.  
Aluminium 26.  
Aluminiumbronze 28.  
Aluminiumsulfat 104.  
Amalgamationsverfahren 29.  
Amalgamator 30.  
Ameisensäure 364.  
Ameisensaures Chlormethyl und tertiäre aromatische Amine 424.  
Amidoalizarin 457.  
Amidoazoparatoluol 441.  
Amidogène 146.  
Ammoniak 93. 341.  
— aus Abwässern 95.  
— aus Leuchtgas 94.  
— aus Sielwässern 342.  
— im Trinkwasser 325.  
Ammoniaksalze, Statistik 96.  
Ammoniaksodafabrikation 73.  
Ammoniumchlorid 93.  
Ammoniumchromat 88.  
Ammoniumsulfat 93. 101.  
Anhydride organischer Säuren und aromatische Amine 429.  
Anilinfarbstoffe 422.  
Anilinschwarz 430.  
Anstrichverfahren 408.  
Anthracen 415. 455.  
Anthrachinon 456.  
Anthragallol 456.  
Anthrapinakon 456.  
Anti-Kesselsteinmittel 322.  
Antimon 48.  
Antimonoxalat 470.  
Antipyrin 397.  
Antiseptica 293. 344.  
Apparate, analytische 513.  
Apparat zur Untersuchung der Luft 514.  
Arsensaure Salze 91.  
Aseptol 344.  
Asparagin im Hopfen 270.  
Asphalt, Statistik 461.  
Asphaltprocess 492.  
Asphaltsteine 143.  
Ateliereinrichtungen 493.  
Atropin 403.  
Auramin 425.  
Ausblasevorrichtung am Dämpfer 287.  
Ausstreichmaschine 385.  
Azobenzol 435.

Azofarbstoffe 434.  
 Azoresorufin 433.  
 Azotine 146.  
 Azylin 442.

**B.**

Backprocess 360.  
 Backsteinkäse 356.  
 Bariumchlorid 100.  
 Bariumhydroxyd 96.  
 Bariummanganat 467.  
 Barytcocks 93.  
 Bathoofen 15.  
 Baumwollensamenöl 311.  
 Beef peptonoids 358.  
 Beinimitation 114.  
 Beizen 468.  
 Beleuchtungsapparate für Gas- und Luftgemisch 182.  
 Benzidinderivate 436.  
 Benzidindisulfosäure 437.  
 Benzidinsulfosäure 435. 436.  
 Benzoessäure 391.  
 Benzol 414.  
 Benzophenonderivate und tertiäre aromatische Amine 424.  
 Benzoylpiperidin 399.  
 Berieselungs-Kühlapparat 278.  
 Beschickung der Coksöfen 201.  
 Bessemerbirne 12.  
 Bessemergase 12.  
 Bessemerprocess 12.  
 Bestimmung des Siliciums im Eisen 5.  
 — des Mangans im Eisen 5.  
 — von Schwefel, Phosphor, Arsen im Eisen 6.  
 Betanaphtolsulfosäure 417.  
 Betonmischmaschine 140.  
 Bibromcoccussäure 412.  
 Bienenkorb-Coksöfen 198.  
 Bier 269.  
 — Statistik 283.  
 Bieranalyse 282.  
 Bierhefe 279.  
 Bierkühlapparat 278.  
 Biertreber 283.  
 Bioxyppyrenchinon 434.  
 Blei 39.  
 — Statistik 42.  
 Bleichen 465.  
 — von Holzzellstoff 485.  
 Bleichpulver 59.  
 Bleiglanzüberzug 121.  
 Bleikammern 62. 67.  
 Bleioxyd 300.

Bleirauch 40.  
 Bleisuperoxyd 41.  
 Bleiweiss 405.  
 Blutlaus 260.  
 Borsäure im Wein 265.  
 Brandharze 171.  
 Branntwein 365.  
 — Statistik 304.  
 Brasilin 413.  
 Brauerei, transportable 274.  
 Braunkohlen, Statistik 460.  
 — -Trockenapparate 195.  
 Brauwasser 269. 274.  
 Brechweinstein 391. 469.  
 Brennapparate, Reinigen derselben 298.  
 Brenngase 203.  
 Brennmaterialien, flüssige 208.  
 Briquettes 197.  
 Brod 361.  
 Bromcarmin 412.  
 Brompyridin 394.  
 Bronolith 155.  
 Bronze 47.  
 Brucin 403.  
 Büffelhaut 380.  
 Bügel für Glühlampen 512.  
 Bürette 515.  
 Bürstmaschine 385.  
 Butter 353.  
 Butteraräometer 353.  
 Buttern mittelst Electricität 355.  
 Butteruntersuchung 354.

**C.**

Cacao 367.  
 — Aufschliessen desselben 368.  
 Calciumphosphat 80. 334.  
 Camera, photographische 493.  
 Canalisationsabfallwasser 341.  
 Canarin 457. 474.  
 Carboazotine 146.  
 Carbolsäure 456.  
 Carbonaphtolsäure 392.  
 Carbonisationsofen für Wolle 462.  
 Carbonsäuren im Steinkohlenteeröl 391.  
 Carburator 181.  
 Carmin 411.  
 Casein 346.  
 Caseinpepton 353.  
 Catalanprocess 11.  
 Celluloid 147.  
 Cellulose 478. 481.  
 Cement 132.

Cement, Statistik 139.  
 — Wirkung auf Metalle 136.  
 Cementblöcke, Erhärten derselben 140.  
 Cementfässer 141.  
 Cementkunststein 141.  
 Cementprobekörper 138.  
 Centrifugalschnitzelmaschine 213.  
 Centrifugen 504.  
 Centrifuge zum Gerben 382.  
 Ceresin 193.  
 Champagnerbier 280.  
 Chinaalkaloide 400.  
 — aus Artemisia 402.  
 Chinaldin 447.  
 Chinaldinmonosulfosäuren 446.  
 Chinarinden 401.  
 Chinen 400.  
 Chinesisch Rot 116.  
 Chininsulfat 401.  
 Chinolinbasen 394.  
 Chinolinderivate 451.  
 — aus Carboketonsäureestern und  
 aromatischen Amidokörpern 454.  
 — aus Orthonitrophenylmilchsäure  
 oder Orthonitrophenylalanin 453.  
 Chinolindisulfosäure 448.  
 Chlor 54.  
 Chlorammoniumlaugen 76.  
 Chlorcalciumrückstände 58.  
 Chlorjodsäure 447.  
 Chlorkalk 59.  
 Chlorkalkbleiche 466.  
 Chlorkohlenoxyd und tertiäre Mon-  
 amine 424.  
 Chlormagnesium 55.  
 Chlorophyll 409.  
 Chocolate 367.  
 Chocolate-Bier 275.  
 Choleraptomain 404.  
 Chromate 88.  
 Chrombestimmung im Stahl 6.  
 Chromgerberei 383.  
 Chromoxydbeize 468. 474.  
 Chrysanilin 457.  
 Cichorienwurzel 366.  
 Cinchen 400.  
 Circularpolarisation 243.  
 Citracinsäure 394.  
 Citronensäure 391.  
 Clapp-Griffiths-Process 14.  
 Cocain 403.  
 Coccerin 412.  
 Cochenille 411.  
 Cölestin 101.  
 Coks 8. 197.

Coksöfen 197.  
 Columnen-Darre 273.  
 Columnenwascher 178.  
 Condensator 503.  
 — für Carbonisirräume 463.  
 — für Verdampfapparate 229.  
 Conicein 397.  
 Coniin 397.  
 Conserven 369.  
 Conyryn 399.  
 Cremometer 349.  
 Cupolofen 17.  
 Cylinder-Kühlapparat 292.

**D.**

Dachziegel 126.  
 Dämpfe, gespannte 523.  
 Dämpfen 287.  
 Dampfkessel-Speisewasser 322.  
 Dampftellerofen 196.  
 Darrluft, Erhitzung 273.  
 Deltametall 38.  
 Desinfectionsmittel 344.  
 Destillation 294.  
 — pneumatische 503.  
 Destillircolonne 295.  
 Diamidobenzophenone 425.  
 Diazobenzoesäure 435.  
 Diazoazobenzol und Naphtylaminsulfo-  
 säure 437.  
 Diazoorsorufin 433.  
 Dichinolylin 394.  
 Diffusionsbatterie 213.  
 Diffusions-Controlapparat 213.  
 Diffusionsrückstände 215.  
 Digallussäure 371.  
 Dimethyloxychinizin 396. 450.  
 Diorrexin 145.  
 Dioxychinoline 448.  
 Dioxydihydrochinolin 453.  
 Doppelschwefligsaurer Kalk 219.  
 Draht aus flüssigem Eisen 21.  
 Drahtführung für Walzwerke 20.  
 Drahtzieherei 21.  
 Drehofen 72.  
 Druckplatten, photographische 492.  
 Düngemittel 332.  
 — Statistik 345.  
 Durchweichungsgruben 19.  
 Dynamite 150.

**E.**

Ecgonin 404.  
 Edelmetallamalgam 30.  
 Eichenholz-Extract 373.

Eichenrindegerbsäure 371.  
 Eichenrotgerbsäure 372.  
 Einschwefelapparat 262.  
 Eisbereitung 328.  
 Eisen 1.  
 — Bestimmung 4.  
 — Classification 3.  
 — fremde Bestandteile 2.  
 — Frischen 11.  
 — Gase im 3.  
 — schmiedbares 11.  
 — Statistik 22.  
 Eisencyanür-Verbindungen 91.  
 Eisenerze, Production 22.  
 Eisenhütten, Production 23.  
 Eisenoxyd 407.  
 Eisensauen 36.  
 Eisenstein 7.  
 Eisenvitriol 340.  
 Eisenwaaren, Ein- und Ausfuhr 24.  
 Elektrolyse 27.  
 — und Verdampfung von Zucker-  
 lösungen 232.  
 Elemente, galvanische 509.  
 Elfenbein, künstliches 465.  
 Elfenbeinporcellan 114.  
 Elutionsverfahren 233.  
 Engoben 118.  
 Entfuselung von Rohspiritus 299.  
 Entgasungsräume 200.  
 Entleimen der Knochen 387.  
 Entphosphorungsschlacken 336.  
 Entschweflung der Sodarückstände 78.  
 Entwickler, photographische 491.  
 Entzinnen 46.  
 Erdwachs 191.  
 Erze, gemischte 43.  
 Erze und Metalle, Einfuhr und Aus-  
 fuhr 51.  
 Erze, Statistik 50.  
 Erzröstofen 52.  
 Essig 369.  
 Essigpilz 389.  
 Essigsäure 388.  
 Essigsäure im Teerwasser 180.  
 Excremente 340.  
 Exhaustoren 174.  
 Explosivstoffe 143.  
 Extractbestimmung in Weinen 265.  
 Extractgerberei 378.  
 Extrait sec 267.

**F.**

Fällungspulver für Kunstdünger 340.  
 Färbemittel für Liqueure 365.

Färben 468.  
 Falzziegel 126.  
 Farben, schädliche 408.  
 Farbesiebmaschine 470.  
 Farbstoffe durch Gärung 414.  
 — aus Harnstoffen und aromatischen  
 Amininen und Diamidobenzophenonen  
 426.  
 — fremde im Wein 266.  
 — Statistik 459.  
 Faserstoffe, Reinigung 464.  
 Fassfüllapparat 280.  
 Feldspatsteingut 115.  
 Felle, Enthaaren derselben 376.  
 Fermentwirkung 288.  
 Fettbestimmungen von Milch 349.  
 Fette 307. 358.  
 Fette, Oele, Harze, Statistik 316.  
 — Untersuchung 308.  
 Feuerungsanlagen 206.  
 Fichtenrindegerbsäure 371.  
 Fichtenterzen 380.  
 Filterpressen 224. 499.  
 Filtrirapparate 225. 321. 498.  
 Filtrirpapier 488.  
 Filtrirsteine 143.  
 Flammofen 207.  
 Flammofen-System 129.  
 Flaschenglas 108.  
 Flecke in Steingut 114.  
 Fleischconservirung 358.  
 Fleischextract 356.  
 Fleischgallerte 356.  
 Fleischpepton 356.  
 Fleischwaaren 356.  
 Fliesen 122.  
 Flugstaub 53.  
 Fluid meat 357.  
 Flusseisen, schweissbares 15.  
 Flusseisengasung 15.  
 Flusssäureätzung 109.  
 Flussverunreinigungen 319.  
 Formen für Thonwaaren 122.  
 Formmaschinen 17.  
 Formverfahren 17.  
 Frauenmilch 346.  
 Füllmasse 236.  
 Fulgurit 155.  
 Futter, basisches 14.

**G.**

Gärbottichkühlung 294.  
 Gärkraftprober 303.  
 Gärkufe 262.  
 Gärung 278, 292.

Galactose 247.  
 Gallein 434, 476.  
 Gallisin 253.  
 Galloeyanin 476.  
 Galvanische Niederschläge 45.  
 Gas, carburirtes 181.  
 Gase, hochgespannte 182.  
 Gasbrenner 187, 520.  
 Gasdruckregulator 189.  
 Gasgenerator 202.  
 Gasleitungsröhren 489.  
 Gasofen 204.  
 Gasolin 181, 183.  
 Gasometerbassin 180.  
 Gasometerglocke 180.  
 Gasreinigung 178, 179.  
 Gasretorten, Füllen der 174.  
 Gasretortenöfen 175.  
 Gasringofen 129.  
 Gaswaschapparat 178.  
 Gaswaschflasche 519.  
 Gegenstrom-Kühler 314.  
 Gelatine 388.  
 Gerbebrühen 378.  
 Gerbstoffe 371.  
 Gerbstoffbestimmung 374.  
 Gerbstoffextraction 374.  
 Gerbstoff-Rinden 373.  
 Gerste 286.  
 Gerstenquellstock 271.  
 Getreide 359.  
 Gewürze 368.  
 Gichtgase, Reinigung vom Staub 10.  
 Giessen 17.  
 Giessmethode 18.  
 Glacélederfärberei 383.  
 Glanzstärke 470.  
 Glas 106.  
 — Blasen 108.  
 — Malereien 110.  
 — Statistik 111.  
 — Verzierung 110.  
 Glashafenofen 107.  
 Glasmosaik 110.  
 Glasurabspringen 121.  
 Glaswannenofen 106.  
 Glaubersalz 70.  
 — Statistik 83.  
 Gloverturm 63, 67.  
 Glühkörper für Wassergaslicht 193.  
 Glycerin 314.  
 Glycerinbestimmung im Wein 265.  
 Glycose 484.  
 Gold 28.  
 — Fällung 32.

Gold, Statistik 34.  
 Graphit, Statistik 461.  
 Grünmalz-Sortirmaschine 289.  
 Grünöl 415.  
 Guano 332.  
 Gummi-Couchen 385.  
 Gyps, Härten 103.  
 Gypsbrennofen 103.  
 Gypsen des Mosts 266.

## H.

Härten schiedbaren Eisens 21.  
 Haloxylin 146.  
 Hartguss 19.  
 Harze und Firnisse 312.  
 Harzöle 171.  
 Hefe 278.  
 Hefegärung 292.  
 Hefenzüchtung 293.  
 Hefe-Wasch- und Sortirapparat 302.  
 Hefe-Zeugziehmaschine 279.  
 Heizgase 202.  
 Heizstoffe 195.  
 Heisswindschieber 8.  
 Heizstoffe, Statistik 210.  
 Hellhoffit 154.  
 Hemlockrindegerbstoff 371.  
 Henze-Dämpfer 287, 288.  
 Herdfrischerei 11.  
 Hexamethylleukanilin 423.  
 Himly-Pulver 152.  
 Hochofen 9.  
 Hochofen- und Bessemergase 7.  
 Hochofengasfänge 10.  
 Hohlplanirung der Coksofen-Füllung 201.  
 Holländer 484.  
 Holz, Retortenverkohlung 8.  
 Holzdämpfer 480.  
 Holzöl 480.  
 Holzstoff 479.  
 Holzstofflaugen 81.  
 Holzzellstoff 481.  
 Homochinin 400.  
 Honig 363.  
 Honigkuchenbäckerei 246.  
 Hopein 270.  
 Hopfen 275.  
 — Extraction 275.  
 — Maschine zum Zerkleinern 275.  
 Hopfenbittersäure 270.  
 Hopfen-Oel 270.  
 Hopfenpflanzen, Düngung 269.  
 Hopfenproduction 283.  
 Hopfensudmethode 276.

Hopfen-Trockenapparat 270.  
 Hornimitation 114.  
 Hüttenproduction, Statistik 50.  
 Hüttenrauch 41.  
 Hydraulische Bindemittel, Prüfung 137.  
 Hydrazotoluoldisulfosäure und Phenol 438.  
 Hygrometer 516.  
 Hyoscyamin 403.

**I.**

Indigo 474.  
 — künstlicher 444.  
 Indigodicarbonsäure 445.  
 Indigo-Reductionskupe 470.  
 Indigotinbestimmung 472.  
 Indigo-Zeugdruck 471.  
 Indophenol 475.  
 Indulinfarbstoffe 441.  
 Invertzucker 237. 241. 246.  
 — Bestimmung desselben 239.  
 Isosaccharin 243.

**J.**

Janit 146.  
 Jod 59.  
 Jodadditionsmethode 308.  
 Jopenbier, Danziger 284.

**K.**

Kälteerzeugung 328.  
 Käse 355.  
 Kaffee 365.  
 Kainit 87. 340.  
 Kalibestimmung in Düngemitteln 86.  
 Kali- und Magnesiasalze, Statistik 92.  
 Kalisalz-Düngung 339.  
 Kalkäscher 376.  
 Kartoffel 361.  
 Kaltdampfmaschine 331.  
 Kaliumchlorat 90.  
 Kaliumchromat 88.  
 Kaliumverbindungen 85.  
 Kalk 102.  
 Kalklösen, Wärmeentwicklung 103.  
 Kalkmörtel 139.  
 Kalkofen 102.  
 Kalkpatronen 103.  
 Kalkprocess zur Leuchtgaszerzeugung 174.  
 Kalksaccharat 243.  
 Kalk-Steingut 115.  
 Kaltwalzen 20.  
 Kartoffeln 249. 285.

Kartoffelkrankheit 285.  
 Kartoffelstärke-Pülpe 252.  
 Kartoffelzucker im Wein 266.  
 Kasch 236.  
 Kattendruckerei 473.  
 Kautschuksurrogat 313.  
 Kefir 352.  
 Keimkraft der Gerste 286.  
 Kellerkühlung 280.  
 Kellerwesen 280.  
 Kelterpresse 261.  
 Kesselstein-Mittel 315. 322.  
 Kiesabbrände 43.  
 Kieselsäurehydrat 327.  
 Kiesfiltration 220.  
 Kinetit 152.  
 Kirschwasser 365.  
 Klärmittel für Wein 263. 264.  
 Kleienbeize 377.  
 Kleinbesemerei 13.  
 Knallquecksilber 151.  
 Knochen-Entfettung 387.  
 Knochenkohle 221. 226.  
 Knochenkohle-Glühofen 226.  
 Knochenleim 387.  
 Knochenmehl 338.  
 Knochen-Reinigung 387.  
 Knoppeln 374.  
 Kobalt 47.  
 Koch- und Backherd 370.  
 Kochsalz 70.  
 Kochsalz, Statistik 83.  
 Kohlenbriquettes 196.  
 Kohlensäure, Bestimmung 241.  
 Kohlensäureapparat 518.  
 Kohlensäurebestimmungsapparat 515.  
 Kohlenstaub 157.  
 Kohlenstoffbestimmung im Eisen 5.  
 Kohlenwasserstoffe, Festmachen flüssiger 165.  
 Kongorot 437. 472.  
 Kornradesamen 361.  
 Krutt 355.  
 Küchenmilchwaage 349.  
 Kuhlöfen 109.  
 Künstliche Steine 139.  
 Kugelmühlen 112.  
 Kumis 352. 353.  
 Kunstbutter 354.  
 Kunsthefe 293.  
 Kunstleder 385.  
 Kunstsandstein 140.  
 Kupfer 34.  
 — Statistik 38.  
 Kupfererze, Auslaugung 36.

Kupferlüster 111.  
 Kupferpreise 35.  
 Kupferstein, Verarbeitung im Bes-  
 sererconverter 35.  
 Kupfersulfid 35.  
 Kupfervitriol 300.

**L.**

Labfermentwirkung 346.  
 Laboratoriumsofen 520.  
 Lackanstrich 409.  
 Lackleder 382.  
 Lammleidergerberei 376.  
 Lampenschirme, Versilbern 110.  
 Leberthran 310.  
 Leblanc-Process und Ammoniaksoda-  
 process 75.  
 Leblanc-Soda 72.  
 Leder, Metallisierung desselben 383.  
 — spalten 380.  
 — Statistik 386.  
 Lederappretur 382.  
 Lederit 146.  
 Lederschleifmaschine 385.  
 Legierungen 44. 47. 48.  
 Leguminosenmehl 362.  
 Leim 387.  
 — Statistik 388.  
 — Wertbestimmung 388.  
 Leimung von Papier 486.  
 Leitungswasser 320.  
 Letternmetall 39.  
 Leuchtgas, Giftigkeit 180.  
 Leuchtgasfabrikation 173.  
 Leuchtgasgenerator 177.  
 Leuchtkraft, Erhöhung der 188.  
 Leuchtstoffe 162.  
 Lignit 153.  
 Lignosin 484.  
 Linoleum 465.  
 Lithographiesteine, künstliche 136.  
 Loganin 402.  
 Luft, carburiren von 181.  
 Luffterhitzer 200.  
 Luftkühlapparat 279.  
 Luftpumpen 507.  
 Lupinensamen 366.

**M.**

Mälzerei 271.  
 Magnesia 102.  
 Magnesiagüsse 104.  
 Magnesium 26.  
 Magnesiummanganit 55.  
 Magnesiumoxychlorid 56.

Mais 287.  
 Maisstärke 256.  
 Maisch-Destillirapparat 295.  
 Maischen 288.  
 — und Köhlen 289.  
 Maischmaterialien 286.  
 Maischmühle 290.  
 Maltosesyrup 253.  
 Malzbereitung 289.  
 Malzdarrenheizung 272.  
 Malzextract 362.  
 Malzpepton 274.  
 Malzschrot 274.  
 Mangangehalt der Weine 265.  
 Mangankupfer 38.  
 Margarin 359.  
 Martinofen 16.  
 Martinprocess 15.  
 Maschinen, feuerlose 523.  
 Meerwasser 317.  
 Mehl 359.  
 Melasse 232.  
 Melasseabwässer 342.  
 Melasseentzuckerungslaugen 90.  
 Melasseschlempe 232.  
 Messapparat für Rübensaft 216.  
 Metachlorbenzaldehyd 416. 445.  
 Metalle, elektrolytische Gewinnung 37.  
 — deren Sauerstoffgehalt 37.  
 Metaphenylendiamin und Parapheny-  
 lendiamin 442.  
 Methylenblau 443.  
 Methyloxychinizin 396.  
 Methylpseudolutidostyryl 455.  
 Methylvioletsulfosäure 427.  
 Milch 346.  
 Milchglas 108.  
 Milchpräparate 351.  
 Milchsäure 390.  
 Milchzucker 246. 350.  
 Mineralgerberei 383.  
 Mineralschmieröle 168.  
 Mineralwasser 317.  
 Mineralwässer, künstliche 326.  
 Mineralwasserapparat 326.  
 Mischapparat für Flüssigkeiten 522.  
 Mischmaschine für Mörtel und Beton  
 139.  
 Mistbeize 377.  
 Modellbausteine 123.  
 Montejus 225.  
 Moostorf für Gerbmateriale 384.  
 Morphinum 399.  
 Most 261.  
 Mostgärung 262.

Münchener Ofen 173.  
Münzen, Abnutzung 33.  
Muffelofen 130.  
Muster auf Gewebe 464.  
Mutterkorn 361.  
Mylin 147,

**N.**

Nachwürze 277.  
Nahrungsmittel 346.  
Nahrungs- und Genussmittel, Statistik 371.  
Naphtaleosin 431.  
Naphtalfluorescein 431.  
Naphtalinausscheidung aus Leuchtgas 180.  
Naphtolgrün 432.  
Naphtolsulfosäure 440.  
 $\beta$ -Naphtylaminsulfosäuren 439.  
Natrium 25.  
Natriumbisulfat 70.  
Natriumcarbonat, ammoniakfreies 76.  
Natriumchromat 88.  
Natriumhydroxyd 98.  
Natriumsulfat 53.  
Natriumsulphhydrat 101.  
Natriumsulfide 91.  
Natronsalpeter 144.  
Nebelapparat für Malztennen 272.  
Nelken 368.  
Nelkenzimt 368.  
Nickel 47.  
Nickelmagnesiumlegirung 48.  
Nitroaminbasen 416.  
Nitroazulin 429.  
Nitroglycerin 149.  
Nitrose-Verbindungen 62.  
Nitrosonaphtolsulfosäure 432.  
Nitrosylschwefelsäure 66.

**O.**

Oele 358.  
— fette 307.  
Oelfirnis 312.  
Oelgas 182.  
Oelgasretortenöfen 183.  
Oenophile 261.  
Olein 314.  
Olivenöl 310, 359.  
Opalglas, Härten 109.  
Opiumbasen 399.  
Organische Substanzen im Wasser 324.  
Orseilleextract 413.  
Osmose 234.  
Osmoseapparat 234.

Osmosewasser 234, 342.  
Oxanthranol 456.  
Oxyanthrachinone 456.  
Oxycellulose 473, 479.  
Oxy- und Chloro-Cellulose 461.  
Oxychinaldine 446.  
Oxychinizinderivate 449.  
Oxychinolin 454.  
Oxyconicein 398.  
Oxyhydromethylchinolin 450.  
Oxypyridin 393.  
Ozokerit 191.

**P.**

Paléine 152.  
Papier 477.  
— Imprägniren 489.  
— Statistik 490.  
Papiermaschinen 486.  
Papierstoff 479.  
Parachinanisol 396, 452.  
Paraffin 190.  
Paranitranilin 442.  
Pararosanilin 422.  
Parasiten auf den Reben 260.  
Pasteurisir-Apparate 281.  
Peccothee 404.  
Perchlormethylmercaptan und tertiäre Amine 428.  
Pergamentpapier 487.  
Perlmosaik 111.  
Persulfocyan 458.  
Petalit 146.  
Petroleum 162.  
— Destillation 169.  
— Entflammungspunkt 169.  
— Reinigung 165.  
Petroleumäther 299  
Petroleumgas 183.  
Pfeffer 368.  
Phenol 431.  
Phenylacridin 457.  
Phenylcyanat aus Carbanilid 416.  
Phenylhydrazin 492.  
Phosphatdünger, stickstoffhaltiger 338.  
Phosphat-Gypsen 335.  
Phosphatschlacken 15.  
Phosphocitricacid 327.  
Phosphorsäure 335.  
Phosphorsäurebestimmung 342.  
Photographie 490.  
Photometer 516.  
Photometrie 194.  
Pichen der Bierfässer 282.  
Picolin 393.

Pikrinsäure 153.  
 Pilzschleim 292.  
 Pipett-Bürette 51b.  
 Platin 49.  
 Platinlichteheit 194.  
 Pluszucker 241.  
 Polarisationsapparat 238.  
 Polyhalit 85.  
 Porcellan 113.  
 Porcellandecorirungen 115.  
 Portlandement 133.  
 Potasche 87.  
 — Statistik 92.  
 Poudreite 340.  
 Presshefe, Wertbestimmung 303.  
 Presshefefabrikation 302.  
 Prüfungsmaschinen 517.  
 Pseudochinoxyle 454.  
 Pseudostyrole 455.  
 Ptomaine 404.  
 Puddelprocess 12.  
 Pülpe und Fruchtwasser-Verwertung 252.  
 Pulverfabriken, Beleuchtung derselben 143. 144.  
 Puzzolancement 134.  
 Pyridinbasen 393.  
 Pyridin- und Chinolinfarbstoffe 446.  
 Pyrometer 128.  
 Pyronaphta 167.  
 Pyroskop 33.  
 Pyroxylin 159.  
 Pyrrollderivate 395.

**Q.**

Quecksilber 49.  
 Quetschhahn 521.

**R.**

Raffinose (Pluszucker) 241.  
 Rahn- oder Braunwerden der Weine 264.  
 Rauchschäden 41.  
 Reben 257.  
 Reben-Erziehung 258.  
 Reblaus und Mittel gegen dieselbe 258.  
 Redonda-Phosphat 333.  
 Refractometer 282.  
 Regenerativ-Coksofen 200.  
 Reisstärke 252. 361.  
 Rennprocess 11.  
 Resorcinarbstoffe 433.  
 Retortenmundstück 173. 177.  
 Retortenofen 173.

Reversions-Nitrometer 158.  
 Rhexit 155.  
 Rhodanverbindungen 91.  
 Riemenleder 379.  
 Rillenschienenfertigwalzwerk 20.  
 Ringofen 128.  
 Röstgasentsäuerungsverfahren 53.  
 Röstofen 40.  
 Röstprocess 52.  
 Roheisen 7.  
 Rohhäute, Weichen derselben 375.  
 Rohkupfer, direct aus Kupfererzen 35.  
 Rohrzucker, Bildung in der Rübe 211.  
 Rosanilinfarbstoffe 422.  
 Rost, fahrbarer 209.  
 Rostfeuerung für Retortenöfen 177.  
 Rostschutzverfahren 19. 22.  
 Rotgerberei 377.  
 Rübekraut 233.  
 Rübeputzmaschine 212.  
 Rübensaftgewinnung 213.  
 Rübensamenzucht 211.  
 Rübenschnitzelmaschine 213.

**S.**

Saatkartoffeln 285.  
 Saccharimeter 238.  
 Saccharin 243.  
 Sämischgerberei 384.  
 Säureanhydride 389.  
 Säurebestimmung im Wein 265.  
 Säuregefässe 519.  
 Saftfilter 224.  
 Saftreinigung 218.  
 Saigerungserscheinungen bei Roheisen 2.  
 Salicylsäure 282. 369. 391. 392.  
 Salmiakgeist 93.  
 Salpeter, Statistik 92.  
 Salpetersäure im Wasser 325.  
 Salpetrige Säure im Wasser 325.  
 Salzgewinnung, Statistik 84.  
 Salzhäute 375.  
 Salzsäure 58.  
 Salzsäure-Röste 461.  
 Sandblasen 109.  
 Sandstein 143.  
 Saturationsgefäss 219.  
 Saturiren mit Kohlensäure 219.  
 Saturiren mit schwefliger Säure 219.  
 Sauerbrühen 378.  
 Sauerstoffbestimmung im Eisen 7.  
 Sauerstoffreiche Luft 521.  
 Sauerwurm 260.  
 Schafwollschweiss 311.

Schaumweinfabrikation 263.  
 Schieferletten 112.  
 Schiessbaumwolle 147.  
 Schiesspulver 143.  
 Schiesspulverpatrone 158.  
 Schimmelpilz 293.  
 Schlacke 10.  
 Schlacken, Mangangehalt 40.  
 Schlackencement 133.  
 Schlackenformgussstücke 11.  
 Schlackenkieis 11.  
 Schlackensteine 142.  
 Schlagwetter 157.  
 Schlempe 295.  
 Schlempemaue 301.  
 Schleudermaschine zum Bleichen und  
 Färben 465.  
 Schmelzen 17.  
 Schmelzofen 9. 17. 18.  
 Schmiedevorrichtungen 20.  
 Schmiermittel 312.  
 Schnelldämpfer 473.  
 Schnellgerberei 381.  
 Schnellkeim-Apparat 286.  
 Schnellverdampfapparat 228.  
 Schoenit 87.  
 Schutzschichten auf Eisen 19.  
 Schwarzpulver-Surrogate 144.  
 Schwefel 60.  
 Schwefelkies, Statistik 50.  
 Schwefelkohlenstoff 61.  
 Schwefelkohlenstoff-Emulsion mit Pe-  
 troleum 169.  
 Schwefelquellen 319.  
 Schwefelregeneration 79.  
 Schwefelsäure 62.  
 — aus Gyps 65.  
 — Reinigung 65.  
 — spec. Gewicht 67.  
 Schwefelsäureanhydrid 67.  
 Schwefelsäurefabrikation, Statistik 69.  
 Schwefelsäureverdampfapparat 63.  
 Schwefelwasserstoff 60. 78. 79.  
 Schweflige Säure 61.  
 — Absorption 33.  
 Schwemmcanalisation 320.  
 Scrubber 179.  
 Secundärbatterien 512.  
 Seeschlick 333.  
 Seife 313.  
 Seifengerberei 384.  
 Selbstreinigung natürlicher Gewässer  
 320.  
 Selterswasser 327.  
 Sicherheitspapier 488.  
 Biedermann, Jahrb. VII.

Sielwässer 342.  
 Silber 31.  
 — Auslaugeverfahren 31.  
 — Scheidung 32.  
 — Statistik 34.  
 Silicate in Cement 139.  
 Soda und Chlorverbindungen aus  
 Chlornatrium 75.  
 Sodarückstände 78. 334.  
 Solanidin 302.  
 Solvay'sche Fabriken 77.  
 Sorghum-Zucker 245.  
 Spaltpilzgärung 293.  
 Specificisches Gewicht von Flüssigkeiten  
 513.  
 Spirituosen 365.  
 Spiritus 285.  
 Spiritus, Untersuchung 301.  
 Spiritusrückstände 301.  
 Sprengpatronen 158.  
 Sprengstoffe, Statistik 162.  
 Sprengtechnik 154.  
 Stärke und Stärkezucker in den Ver-  
 einigten Staaten 255.  
 Stärkebestimmung 286.  
 Stärke-Abflussapparat 250.  
 Stärkemehl 249.  
 Stärkemehlanalyse 360.  
 Stärkesyrup 253.  
 Stärketrocknung 250.  
 Stärke-Waschmaschine 250.  
 Stärkezucker 253.  
 — Statistik 253.  
 Stahl, Anlassstemperatur 1.  
 Stahlcomposition 45.  
 Stassfurter Salze 85.  
 Steigrohrverstopfungen 173. 178.  
 Steingutglasuren 116.  
 Steinkohlen, Statistik 460.  
 Steinkohlengas 173.  
 Steinkohlenteerchinolin 396.  
 Steinkohlenteeröl 414.  
 Steinsalz, Statistik 82.  
 Steinzeug 113.  
 Steinzeugthon 115.  
 Stereochromie 141.  
 Stickoxyd 65.  
 Stickstoffbestimmung 343.  
 Stickstoffdünger 338.  
 Strangfalzziegel 126.  
 Strassknöpfe 113.  
 Strontianverfahren 234.  
 Strontium- oder Bariumchlorid 100.  
 Strontiumcarbonat 101.  
 Strontiumhydroxyd 96. 101.

Structur des Gusstahls 1.  
 Strychnin 402.  
 Stucco lustro 141.  
 Syrup aus Maismehl 363.  
 Sulfate der alkalischen Erden 100.  
 Sulfitzellstoff und Verarbeitung von Knochen 483.  
 Sulfoleat-Schwefelkohlenstofflösungen 61.  
 Superphosphat 333.

**T.**

Talddenaturirung 311.  
 Tannin 372.  
 Tanninbestimmung 374.  
 Tapeten 489.  
 Teerfarbstoffe, schwefelhaltige 442.  
 Temperofen 13.  
 Terracotten 122.  
 Tetrachlorindigo 444.  
 Tetrazodiphenyl 436.  
 — und Naphtylamin 437.  
 Thallin 396.  
 Thee 367.  
 Thermometer 506.  
 Thioanilin 441.  
 Thiophen 418.  
 Thiotolen 422.  
 Thran 384.  
 Thymocresol 345.  
 Thymolphtalein 432.  
 Thomas-Schlacken 337.  
 Tiegelstahlerzeugung 16.  
 Titanbestimmung im Eisen 6.  
 Titansäure 114.  
 Thon, Schlämmen und Reinigen 112.  
 Thonerde 105.  
 Thonerde-Verfahren 218.  
 Thonplatten, dünne 127.  
 Thonschneider 123.  
 Thonwaaren 112.  
 — Statistik 131.  
 Thonwaaren-Presse 122.  
 Tiegel 521.  
 Töpferofen 128.  
 Tolidindisulfosäure 433.  
 Torf, Verkohlung 201.  
 Traubenabbeermaschine 261.  
 Traubenkern-Oel 267.  
 Traubenpilz 260.  
 Treppenrost 209.  
 Trichloroxychinolin 396.  
 Trimethylchinolin 448.  
 Trinkwasser 319.  
 Trockenapparat 497.

Trockenpressung von Thon 125.  
 Trockenvorrichtungen 494.  
 Trocknen von Papier 487.  
 — von Thonwaaren 127.  
 Türkischrotölbeize 474.

**U.**

Uebersteigfilter 224.  
 Ueberzüge für Porcellan 121.  
 Ultramarin 408.  
 Universalwalzwerk 20.  
 Untersalpetersäure 154.  
 Uranglasur 116.

**V.**

Vacuum-Kühlapparat 291.  
 Vacuum-Verdampfapparat 230.  
 Ventilation von Malzdarren 272.  
 Verbleien 41.  
 Verblendsteine 123.  
 Verbrennungsluft, Vorwärmung bei Coksöfen 200.  
 Vercokung 8.  
 Verdampfapparate 227.  
 Verdampfungsapparat 502.  
 Vergasungsapparat 175.  
 Vergolden 33.  
 Vergoldung auf Porcellan 121.  
 Verkohlen durch überhitzten Dampf 202.  
 Verseifung 313.  
 Vervielfältigungsverfahren 493.  
 Verzinnung 46.  
 Volumenometer 7.  
 Vorfilter 224.  
 Vormaischbottich 289.  
 Vulcanit 146.

**W.**

Wachs, ägyptisches 311.  
 Wachsersatz aus Ozokerit 192.  
 Wackkugeln, antiseptische 264.  
 Wärmeregulator 506.  
 Wärmetelegraph 507.  
 Walzenständer 20.  
 Walzwerk 20.  
 Walzwerke zum Mahlen von Cement 136.  
 Wannenofen 107.  
 Waschen von Eisenerzen 7.  
 Waschmaschine für Rüben 211.  
 Wasser 317.  
 — fauliges beim Gerben 376.  
 — Reinigung desselben 320.  
 — Untersuchung 323.

Wasserdichtmachen von Leder 384.  
 Wasserfilter 321.  
 Wassergas 184. 205.  
 Wassergas-Teer 455.  
 Wasserglas 90.  
 Wasserscrubber 174.  
 Wasserstandsregulator 522.  
 Wasserversorgung 319.  
 Wechselcassette, photographische 494.  
 Wein 257.  
 — Bestandteile 264.  
 — Erhitzen 263.  
 — Krankheiten 264.  
 — Statistik 267.  
 Weinberg-Düngung 258.  
 Weinbergspflüge 258.  
 Weinessig 369.  
 Weinstein 267. 390.  
 Weissbrennen der Thonwaaren 114.  
 Winderhitzung 8.  
 Wismut 48.  
 Wolfram 49.  
 Wolframsäure 49.  
 Wolle, Entfettung 463.  
 — Reinigungsverfahren 463.  
 Wollstaub 338.  
 Wollwaschkufe 462.  
 Würzeabziehapparat 277.  
 Würzeanalysen 277.

**X.**

Xanthin 404.

**Z.**

Zellstoff 253.  
 Zerkleinerungsapparat am Henze-  
 Dämpfer 287. 288.  
 Ziegel 122.  
 Ziegelmaschine 125.  
 Ziegelpresse 124.  
 Zimmt 369.  
 Zink 42.  
 — durch Elektrolyse 44.  
 — Statistik 45.  
 Zinkische Flugasche 42.  
 Zinköfen 43.  
 Zinkoxyd 44.  
 Zinn 46.  
 Zinnober 49.  
 Zucker, Raffiniren 236.  
 — Statistik 248.  
 Zuckerarten, Nomenclatur 244.  
 Zuckerbestimmung 239.  
 Zuckerbrode 236.  
 Zuckergewinnung mittelst Alkohol  
 235.  
 Zuckerindustrie 210.  
 Zuckerrohr 245.  
 Zuckerrübe, Markgehalt derselben 238.  
 Zuckersäfte, Reinigung mittelst Braun-  
 kohlen 223.  
 — Reinigung mittelst saurer schwef-  
 ligsaurer Thonerde 222.  
 Zündhölzer 162.  
 Zuschläge zu Cement 134.

- 
- Balling, Carl A. M., Die Metallhüttenkunde. Gewinnung der Metalle** und Darstellung ihrer Verbindungen auf den Hüttenwerken. Mit 371 in den Text gedruckten Holzschnitten. Preis M. 16,—<sup>4</sup>.
- Beckert, Th., Leitfaden zur Eisenhüttenkunde. Ein Lehrbuch für den** Unterricht an chemischen Lehranstalten sowie für Meister und Unterbeamte auf Hüttenwerken. Mit 155 in den Text gedruckten Holzschnitten und 3 lithogr. Tafeln. Preis M. 9,—; geb. M. 10,—.
- Benedikt, Dr. Rud., Anleitung zur Analyse der Fette.** (In Vorbereitung.)
- Böckmann, Dr. Fr., Chemisch-technische Untersuchungsmethoden der** Grossindustrie, der Versuchsstationen und Handelslaboratorien. In zwei Bänden. Mit 62 in den Text gedruckten Abbildungen. Preis M. 16,—; geb. M. 18,—.
- Boeke, Dr. J. D., Sammlung stoechiometrischer Aufgaben zum Ge-**brauche beim chemischen Unterricht sowie beim Selbststudium. Nach der dritten holländischen Auflage bearbeitet. Preis M. 1,40.
- Classen, Dr. Alex., Quantitative chemische Analyse durch Electrolyse.** Nach eigenen Methoden. Zweite gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 41 Holzschnitten u. 1 lithogr. Tafel. Preis M. 5,—.
- Ditte, Alfred, Kurzes Lehrbuch der Anorganischen Chemie, gegründet** auf die Thermochemie mit Benutzung der thermochemischen Daten. Autorisirte deutsche Ausgabe von Dr. H. Böttger. Mit 111 in den Text gedruckten Holzschnitten. Preis M. 6,—; geb. M. 7,—.
- Ebermayer, Dr. Ernst, Naturgesetzliche Grundlagen des Wald- und** Ackerbaues. I. Physiologische Chemie der Pflanzen. Zugleich Lehrbuch der organischen Chemie und Agrikulturchemie für Forst- und Landwirthe, Agrikulturchemiker, Botaniker etc. Erster Band. Die Bestandtheile der Pflanzen. Preis M. 16,—.
- Frölich, Dr. O., Die dynamoelektrische Maschine. Eine physikalische** Beschreibung für den technischen Gebrauch. Mit 64 in den Text gedruckten Holzschnitten. Preis M. 8,—.
- Hager, Dr. Herm., Chemische Reactionen zum Nachweise des Ter-**pentinöls in den ätherischen Oelen, in Balsamen etc. Preis M. 4,—.
- **Das Mikroskop und seine Anwendung. Ein Leitfaden bei mikros-**kopischen Untersuchungen. Siebente durchgesehene und vermehrte Auflage. Mit 316 in den Text gedruckten Abbildungen. Preis geh. M. 4,—.
- 

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.,

Monbijouplatz 3.

- 
- Hoffmann, Dr. Robert, Sammlung aller wichtigen Tabellen, Zahlen**  
und Formeln für Chemiker. Nach den neuesten Fortschritten der Chemie  
zusammengestellt von Dr. Carl Schädler. Zweite Auflage.  
Preis in Leinwandband M. 7,60.
- Husemann, Dr. A., Grundriss der anorganischen Chemie. Zweite**  
Auflage. Mit 63 in den Text gedruckten Holzschnitten.  
Preis M. 3,60; geb. M. 4,60.
- Kayser, Dr. Heinrich, Lehrbuch der Spektral-Analyse. Mit 87 in den**  
Text gedruckten Holzschnitten und 9 lithogr. Tafeln. Preis M. 10,—.
- Landauer, J., Die Löthrohranalyse. Anleitung zu qualitativen che-**  
mischen Untersuchungen auf trockenem Wege. Mit in den Text ge-  
druckten Holzschnitten. Zweite, vermehrte Auflage. Preis M. 4,—.
- Landolt, Dr. H., und Dr. R. Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen.**  
Preis in Leinwandband M. 12,—.
- Lunge, Dr. G., Taschenbuch für die Soda-, Pottasche- und Ammoniak-**  
Fabrikation. Herausgegeben im Auftrage des Vereins deutscher Soda-  
fabrikanten. Eleg. in Leder geb. Preis M. 6,—.
- Moeller, Dr. Josef, Mikroskopie der Nahrungs- und Genussmittel aus**  
dem Pflanzenreiche. Mit 308 in den Text gedruckten Original-Holz-  
schnitten. Preis M. 16,—.
- Müller, Dr. L., Die Fabrikation des Papieres, in Sonderheit des auf**  
der Maschine gefertigten, nebst gründlicher Auseinandersetzung der in  
ihr vorkommenden chemischen Prozesse und Anweisung zur Prüfung  
der angewandten Materialien. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten  
und lithogr. Tafeln. Vierte, neu bearbeitete und vermehrte Auflage.  
Preis geb. M. 24,—.
- Richter, M., Hilfstabellen für das Laboratorium zur Berechnung der**  
Analysen. Preis kart. M. 1,—.
- Siemens, Friedrich, Bericht über die Smoke Abatement Exhibition**  
London, Winter 1881— 1882. An das Königlich Sächsische Ministerium  
des Innern in dessen Auftrage erstattet. Mit vielen in den Text ge-  
druckten Holschnitten. Preis M. 4,—.
- Stegmann, H., Gasfeuerung und Gasöfen. Eine Darstellung ihres**  
Wesens und ihrer Beziehungen zu den pyrotechnischen Processen der  
Thonwaren-Industrie, der Kalk- und Glasfabrikation sowie verwandter  
Industrien. Studien und Erfahrungen. Zweite umgearbeitete Auflage.  
Mit 92 in den Text gedruckten Holzschnitten. Preis M. 8,—.
- Steinmann, Ferdinand, Bericht über die neuesten Fortschritte auf dem**  
Gebiete der Gasfeuerungen. Mit 37 Fig. auf 8 Taf. Preis M. 3,—.
- 

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.,  
Monbijouplatz 3.

---

# Chemiker-Kalender.

Herausgegeben von  
**Dr. Rudolf Biedermann.**

In zwei Theilen.

I. Theil in Leinwandband. — II. Theil (Beilage) geh. Preis zusammen M. 3,—.

I. „ „ Lederband. — II. „ „ „ „ „ M. 3,50.

---

# Die Chemische Industrie.

Monatsschrift

herausgegeben vom

Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands.

Redigirt von **Dr. Emil Jacobsen.**

Jährlich 12 Hefte. Preis M. 20,—.

---

# Zeitschrift für Instrumentenkunde.

ORGAN

für Mittheilungen aus dem gesammten Gebiete der wissenschaftlichen Technik.

REDACTION:

**Dr. A. Leman** und **Dr. A. Westphal** in Berlin.

Jährlich 12 Hefte. Preis M. 18,—.

---

Mittheilungen

aus den

# Königlich technischen Versuchsanstalten zu Berlin.

Herausgegeben im Auftrage der Königl. Aufsichts-Commission.

Redacteur: Geh. Bergrath **Dr. Wedding.**

Jährlich 4 Hefte. Preis M. 10,—.

---

# Pharmaceutische Zeitung

Central-Organ

für die gewerblichen und wissenschaftlichen Interessen der Pharmacie und  
verwandten Berufs- und Geschäftszweige.

Mit einem Supplement:

**Pharmaceutisches Handelsblatt.**

Verantw. Redacteur: **Dr. H. Böttger** in Berlin.

Jährlich 104 Nummern. Preis M. 10,—.

Bei Franko-Zusendung per Post M. 20,—.

---

# Der Seifenfabrikant.

Zeitschrift

für Seifen-, Kerzen- und Parfümerie-Fabrikation sowie verwandte Geschäftszweige.

(Organ des Verbandes der Seifen-Fabrikanten.)

Herausgegeben von **Dr. C. Deite.**

Jährlich 52 Nummern. Preis M. 12,—.

---

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.