

No. 8064 vom 15. August 1840 als zur Versilberung mit benutzbar genannt, jedoch habe ich keinen Hinweis auf die erwähnten Vorteile vor den bekannten Alkalosalzen gefunden.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Verbesserungsvorschläge sind in Deutschland durch folgenden Patentanspruch geschützt³⁾:

„Verfahren zur Versilberung durch Eintauchen oder Anreiben unter Anwendung eines Gemisches, das neben den bekannten wirksamen Bestandtheilen, das ist Chlorsilber oder dessen Erzeuger, z. B. Silbernitrat und Kochsalz, zusammen mit den bekannten Alkalosalzen, noch gewisse reducirebare Metallchloride, wie z. B. Eisen-, Kupfer- oder Zinnchlorid⁴⁾ enthält.“

Die Carbidindustrie und ihre Beziehungen zur technischen Chemie.¹⁾

Von Dr. O. Sandmann.

Selten wohl hat eine Industrie einen solch rapi- den Aufschwung erlebt wie die Carbidindustrie. In der Hoffnung, dass das Acetylen den übrigen Beleuchtungsarten eine siegreiche Concurrenz machen könnte, wurden in schneller Folge zahlreiche und grosse Carbidfabriken gebaut, sodass auf dem Continent zur Zeit ca. 120 000 PS. für diese Production nutzbar gemacht sind, die — rechnet man man pro 1 PS. und Jahr 1 t Carbid — rund 120 000 t Carbid produciren können. Bald jedoch kam der Rückschlag. Zahlreiche Explosionen, die fast ausnahmslos auf mangelhafte Acetylenapparate zurückzuführen sind, von der Tagespresse jedoch dem an und für sich harmlosen Acetylen zur Last gelegt wurden, brachten Letzteres beim Publikum immermehr in Misskredit. Die Folge waren scharfe Polizeiverordnungen, die theilweise hemmend auf die Acetylenbeleuchtungen einwirkten. Während in den ersten Jahren die Production den Consum nicht decken konnte und infolgedessen der Preis des Carbids sich bis auf 600 M. pro 1 t belief, sank letzterer im verflossenen Herbst infolge der entstandenen kolossalen Überproduction auf 200 M. und noch tiefer herab, — ein Preis, der kaum die Herstellungskosten deckte. Um diesen unhaltbaren Zuständen, die über kurz oder lang den Ruin der ganzen Carbidindustrie herbeiführen mussten, entgegenzuarbeiten und den Carbidmarkt zu sanieren, schlossen sich Ende November vorigen Jahres fast sämtliche deutsche, schweizer, österreichische, norwegische und schwedische Carbidwerke — die zahlreichen französischen Fabriken haben ein Syndicat für sich gebildet²⁾ — zu einer Convention zusammen³⁾. Dieselbe bezweckt in erster Linie, die Carbid-

vorräthe der beigetretenen Mitglieder zu verkaufen unter Beibehaltung einer ganz minimalen Neuproduction derjenigen Werke, welche mit Rücksicht auf bestehende Verträge nicht in der Lage sind, ihre Betriebe ganz einzustellen. Als alleinige Verkaufsstelle wurde die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. bestimmt. Steigt der Consum, so werden auch die stillzulegenden Fabriken eine nach der andern wieder ihren Betrieb aufnehmen, ohne dass sie in der Zwischenzeit auf Betheiligung am erzielten Verkaufsreingewinn verzichten müssen⁴⁾. Wie verhältnissmässig gering der Consum von Carbid sich in dem letzten Jahre gehoben hat, zeigt die Statistik der Ein- und Ausfahr. Im Jahre 1899 belief sich die erstere auf 6374 t, letztere 636,3 t, während im verflossenen Jahre die Einfuhr auf 7680,7 t stieg, die Ausfuhr aber auf 224,1 t sank.

Zweifellos dürfte sich aber die augenblicklich schlechte Lage der Carbidindustrie mit einem Schlag bessern, wenn es gelingt, eine brauchbare Tischlampe zu construiren, denn nur dem Petroleum kann das Acetylen in Wirklichkeit eine siegreiche Concurrenz machen, da sein Licht schöner und billiger ist. Von welch' enorm volkswirthschaftlicher Bedeutung diese Erfindung wäre, beweist die Thatsache, dass der Verbrauch von Petroleum sich jährlich auf über 11 Mill. hl beläuft, das fast ausschliesslich importirt wird. Wollte man diese Menge Petroleum durch Carbid ersetzen, so bedarf man nach einer Berechnung⁵⁾ nicht weniger als 600 000 t Carbid. Da man in jüngster Zeit die Hochfengase für motorische Zwecke mit Erfolg nutzbar zu machen sucht, so würde man also gegebenen Falls in Deutschland in der Lage sein, einen grossen Theil des nötigen Carbids im Lande selbst darzustellen. In richtiger Würdigung der Bedeutung dieser Frage hat der Deutsche Acetylenverein einen Preis von 1000 M. für die Lösung derselben durch Construction einer wirklich brauchbaren Tischlampe ausgesetzt, ohne jedoch irgend welche bestimmte Anforderungen an dieselbe zu stellen. Unbedingt müsste dieselbe aber folgende Eigenschaften besitzen: eine mindestens sechsstündige Brenndauer mit einer Leuchtkraft von mindestens 20 NK bei nicht zu grosser Dimension der Lampe, keine Nachentwicklung beim Auslöschen, ferner muss sie geruchlos arbeiten, weder schwierig zu beschicken noch zu reinigen sein, ausserdem muss sie mit einer Reinigung versehen sein, da alle Carbidsorten mehr oder weniger mit Phosphorcalcium verunreinigt sind und das daraus entwickelte Acetylen beim Verbrennen Nebel von Phosphorsäure gibt. Die Schwierigkeiten, alle diese Mängel zu vermeiden, sind jedoch so gross, dass der ausgesetzte Preis wohl kaum jemals zur Auszahlung gelangen wird.

Es liegt auf der Hand, dass bei dieser Lage des Carbidmarktes, bei der das Carbid

³⁾ D.R.P. 118922; auch im Auslande geschützt.

⁴⁾ Vergl. Anmerkung 2.

¹⁾ Eingelaufen im Februar 1901.

²⁾ Journal de l'Electrolyse 1901, No. 110, S. 8.

³⁾ Acetylen in Wissenschaft u. Industrie 1900, S. 535.

Cb. 1901.

⁴⁾ Zeitschrift für Calciumcarbidfabrikation und Acetylen 1901, S. 433.

⁵⁾ Acetylen in Wissenschaft und Industrie 1899, S. 301.

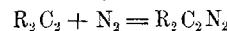
nur zum Theil zu Beleuchtungszwecken verbraucht wird, man besonders eifrig darauf bedacht ist, der Verwendung des Carbids und Acetylen neue Bahnen zu öffnen und sind auch bereits in der Chemie recht beachtenswerthe Erfolge in dieser Hinsicht erzielt.

Bereits 1897 wies Warren⁶⁾ auf die reducirende Eigenschaft des Carbids hin. Er reducirt mit ihm die Oxyde des Blei, Zinn, Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel, Molybdän und Wolfram, die bei einem Überschuss von Calciumcarbid Calciumlegirungen geben. Auch die Reduction der Chloride soll ihm gelungen sein. An Stelle des Aluminiums verwendete Goldschmidt das Carbid in seinem bekannten Reductionsverfahren⁷⁾ D.R.P. 113 037. Fröhlich versuchte diese Reaction für die Metallurgie dienstbar zu machen. Nach seinen Angaben auf der Hauptversammlung des Deutschen Acetylenvereins in Nürnberg 1899 will er Metallverbindungen, wie sie im Hüttenbetrieb durch Abrösten und Auslangen der Erze gewonnenen wurden, mit Carbid mischen und durch gelindes Erwärmen reine Metalle resp. deren Legirungen erhalten. Zur Gewinnung einer Tonne Metall soll $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{4}$ t Carbid erforderlich sein. Wohl nicht mit Unrecht bezeichnet Neumann⁸⁾ dieses Verfahren als technisch werthlos, da es nur bei der Reduction der Chloride oder Oxyde anwendbar sei. Bei Ersteren verursache jedoch die Entwässerung zu grossen Kosten, während als Letztere die abgerösteten Erze angewendet werden müssen, bei denen jedoch gleichzeitig auch alle verunreinigenden Erze mit reducirt würden. Für gewöhnliche Metalle hält er die Reduction mittels Kohle für bedeutend billiger, während bei werthvollen die saubere und elegantere Goldschmidt'sche Aluminium- Reductionsmethode, die ausserdem kohlefreies Metall liefert, entschieden vorzuziehen sei. Entgegen der Fröhlich'schen Angabe constatirt er noch, dass für 1 t Kupfer 342 kg Carbid nötig seien. Neumann gibt ferner an, dass sich Mischungen von Metalloxyden und Metallchloriden sehr leicht mittels Carbid reduciren lassen nach der Formel $2M_2O + 2MCl + CaC_2 = 3M + CaCl_2 + 2CO$.

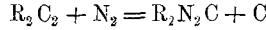
Bei der Reduction verschiedener Metalloxyde und -chloride erhält man Legirungen z. B. Bronce aus Kupferchlorür + Zinnoxyd oder Kupferoxyd + Zinncchlorür oder -chlorid, Messing aus Kupferoxyd + Zinkchlorid oder Kupferchlorür + Zinkoxyd etc. Goelmannden⁹⁾ reducirete auch Sulfide mittels Carbid. Natürlicher Eisenpyrit lässt sich nach seinen Angaben zu Eisen und Calciumsulfid zerlegen.

Es lag der Gedanke nahe, den Kohlenstoff des Carbids für die organische Chemie nutzbar zu machen. In dieser Richtung sind besonders die Patente von Frank & Caro für Darstellung von Cyanverbindungen (D.R.P. 88 363, 92 587, 95 060, 116 087 u. 116 088), die an anderen

Stellen¹⁰⁾ in dieser Zeitschrift ausführlicher beschrieben sind, von besonderem Interesse. Sie beruhen bekanntlich auf der Eigenschaft des Carbids bei Rothglut in Gegenwart von Wasserdampf Stickstoff aufzunehmen. Das Verfahren soll technisch von der deutschen Gold- und Silberscheide-Anstalt ausgeübt werden. Während dieser Process nach der Formel



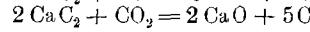
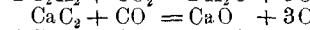
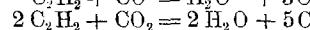
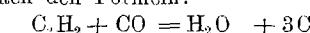
verläuft, soll unter gewissen Bedingungen sich Cyanamid nach der Formel



bilden (D.R.P. 108 971)¹¹⁾.

Ein anderes, ebenfalls in der Industrie bereits ausgeübtes Verfahren ist die Gewinnung von fein vertheiltem Kohlenstoff, Russ, aus dem Acetylen. Dieses sogenannte „Acetylen Schwarz“ hat vor andren Russarten den Vorzug, dass es bei äusserer feiner Vertheilung frei von theerigen Bestandtheilen, von rein tiefschwarzer Farbe und guter Deckkraft ist. Es wird mit Vortheil zur Darstellung chinesischer Tusche und feinster Buchdruckerschwärze benutzt. Das Anblake- und Kammersystem ist jedoch bei der Gewinnung des Russes nicht verwendbar, da derselbe sich wegen seiner Leichtigkeit und Trockenheit nicht ansetzt, sondern im Arbeitsraum umherwirbelt.

Nach dem D.R.P. 108 862 zersetzt L. J. E. Hubou¹²⁾ in stählernen Gefässen, die einen Druck von 200 Atm. aushalten, das auf 2 bis 5 Atm. comprimire Acetylen mittels eines elektrischen Funkens oder eines durch den elektrischen Strom weissglühend gemachten Metallfadens. Das Acetylen zerfällt momentan, wobei der Druck auf 40 Atm. steigen kann, in amorphen Kohlenstoff und Wasserstoff. Frank¹³⁾ zersetzt dagegen (D.R.P. 112 416) ein Gemisch von Acetylen mit Kohlendioxyd oder -oxyd im glühenden Rohr oder unter Druck mittels des elektrischen Funkens, oder er leitet CO_2 oder CO über glühendes Carbid. Indem die Reaktionen nach den Formeln:



verlaufen, wird also der Kohlenstoff das CO_2 , resp. CO mit gewonnen und so die Ausbeute vergrössert.

Bergmann scheidet durch Oxydationsmittel unter Druck aus dem Acetylen den Kohlenstoff als Graphit ab, während der Wasserstoff zu Wasser oxydiert wird. Hierzu verwendet er beispielsweise Wasserstoffsuperoxyd.

Erdmann erhielt auf anderem Wege Graphit¹⁴⁾. Er beobachtete, dass Kupfer bei ca. 400—500° C eine katalytische Wirkung auf das Acetylen ausübt, wobei letzteres in seine Componenten zerfällt. Bei geeigneter Temperaturregulirung kann die Zersetzung sehr langsam

¹⁰⁾ Diese Zeitschrift 1896, S. 572. 1899, S. 45 und 1900, S. 1276.

¹¹⁾ Diese Zeitschrift 1900, S. 145.

¹²⁾ Diese Zeitschrift 1899, S. 770.

¹³⁾ Diese Zeitschrift 1900, S. 723.

¹⁴⁾ Acetylen in Wissenschaft und Industrie 1898, S. 72.

⁶⁾ Chemical News 1898, LXXXV, 2.

⁷⁾ Zeitschrift für Elektrochem. B. IV, S. 494 bis 498.

⁸⁾ Chem. Zeitung 1900, S. 1013.

⁹⁾ Compt. rend. 130, 1026—1029.

erfolgen, sodass sich der Kohlenstoff in kristalliner Form abscheidet.

Die anfänglich gehalten Hoffnungen, das Acetylen zur Gewinnung von Alkohol und Benzol, ferner als Rohprodukt für Anilinfarbstoffe benutzen zu können, hat man jetzt fallen lassen, da der verhältnismässig hohe Preis des Acetylyens eine Concurrenz mit den bisher ausgeübten Verfahren unmöglich mache. Von wissenschaftlichem Interesse sind in dieser Richtung die Arbeiten Erdmann's¹⁵⁾, über Darstellung von Aldehyd und Berthelot's¹⁶⁾, über Darstellung des Phenols aus Acetylen zu nennen.

Natürlich fehlt es auch nicht an absurden Ideen, so wurde z. B. vorgeschlagen, das Carbid als Reinigungsmittel für Zuckersäfte und fette Öle zu verwenden u. s. w.

Im Grossen und Ganzen kann man bisher wohl nur die Verwerthung des Carbids zur Gewinnung von Cyaniden und von Russ als technisch werthvoll bezeichnen, jedoch ist zu hoffen, dass bei dem regen Interesse, welches dem Carbid und Acetylen entgegengebracht wird, sehr bald neue Verwerthungen derselben gefunden werden, was auch in Hinsicht auf die bedeutende Überproduktion sehr zu wünschen ist.

Wasserstoffsuperoxyd zu Magen-ausspülungen bei Blausäure-Vergiftungen.

In No. 24 der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ 1901 Seite 586 ist in dem Aufsatze des Herrn Otto Herting insofern ein Fehler unterlaufen, als derselbe angiebt, dass als Cyanantidot bei einer Blausäurevergiftung eine 30-proc. Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zur Magenausspülung verwendet werde. Um diesen Irrthum, der unter Umständen schlimme Folgen nach sich ziehen könnte, zu berichtigen, möchte ich ganz besonders darauf aufmerksam machen, dass die 30-proc. Lösung nicht als solche, sondern erst nach entsprechender Verdünnung verwendet werden darf. Die starke Lösung ist nur der Raumsparniss wegen beigegeben. Übrigens heisst es in der jedem Cyanantidotkasten beigefügten Beschreibung und Gebrauchsanweisung wörtlich:

„Nachdem man die 3 Einsätze aus dem Blechkasten genommen, spült man ihn aus und füllt ihn ca. zu drei Viertheilen mit reinem Brunnenwasser und entleert in dieses das 30-proc. Wasserstoffsuperoxyd, nachdem man das Kölbchen in der vorher angegebenen Weise geöffnet hat.“

Die Grössenverhältnisse des Kastens und des Fläschchens wurden so gewählt, dass unter Einhaltung der gegebenen Vorschrift, durch diese Verdünnung eine ca. 2—3-proc. Lösung von Wasserstoffsuperoxyd entsteht, mit welcher dann die Magenausspülungen, ohne Verätzungen der Schleimhaut befürchten zu müssen, gefahrlos vorgenommen werden können.

Diese Einrichtung wurde der bequemeren Handhabung wegen getroffen. — Es ist ausgeschlossen, dass bei Verwendung des Antidotkastens unter genauer Befolgung der Gebrauchsanweisung Jemand das 30-proc. Wasserstoffsuperoxyd als solches anwenden würde. Es wäre aber die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass einmal ein Arzt oder Apotheker infolge der oben citirten Angaben in einem dringenden Falle sich zur Anwendung dieses ziemlich stark ätzenden Mittels verleiten liesse. Dies zu verhindern, ist der Zweck dieser Zeilen.

E. Merck.

Neuerungen und Vorschläge auf dem Gebiete der Holzdestillation.

Unter dieser Überschrift veröffentlicht F. A. Bühler, Ingenieur, einen Aufsatz in Heft 25 unseres Organs, der mich zu einer Klarstellung veranlasst. So ziemlich der Hauptinhalt dieses Artikels besteht aus einer etwas weiteren Ausführung, nebst daran geknüpften Vorschlägen zu praktischer Durchführung von Ideen, die ich bereits in meiner Patentschrift No. 99 683 vom 10. Dec. 1897 und in der Abhandlung in Heft 8, Jahrg. 1900 dieser Zeitschrift ausgesprochen habe. Und zwar sind dieselben folgende:

1. die Trocknung der Holzabfälle zwecks rationeller Verkohlung soll in einem besonderen, und nicht im Verkohlungs-Apparate vorgenommen werden;

2. die Trocknung mittels Dampf ist nicht angängig;

3. die Abgase der Feuerungen sind zum künstlichen Trocknen der Abfälle heranzuziehen;

4. dem Trockengute soll die Wärme durch direkte Berührung mit der Wärmequelle zugeführt werden;

5. die Verwerthung der staubförmigen Holzkohle nach Zumischung von Holzabfällen.

Es ist auffällig, dass Bühler mit keinem Worte den Ursprung dieser 5 Sätze erwähnt, zumal er meine Arbeit in Heft 8, Jahrg. 1900, laut seiner Erwähnung an anderer Stelle, gelesen hat.

Dr. Hermann Fischer.

Sitzungsberichte.

Sitzung der Russischen Physik.-chem. Gesellschaft zu St. Petersburg vom 3./16. Mai 1901.

W. v. Tiesenholz spricht über die Zusammensetzung des Chlorkalks, dessen Bildungs-

reaction er durch die Gleichung

$2 \text{Ca(OH)}_2 + 2 \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Ca(OCl)}_2 + \text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

ausdrückt. Chlorkalk enthält immer einen kleinen Überschuss von Wasser, welches die Abscheidung der unterchlorigen Säure beim Erwärmen, die mit Chlorcalcium unter Chlorentwickelung nach der Gleichung $2 \text{HClO} + \text{CaCl}_2 = 2 \text{Cl}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ reagiert, erleichtert. Beim Zusatz von Chlorcalcium

¹⁵⁾ Acetylen in Wissenschaft und Industrie 1899, S. 10, 71.

¹⁶⁾ Compt. rend. 128, 1899.