

ganzen Wohnung nicht vorhanden. Plötzlich öffnet ein Stoss des draussen tobenden Sturmes die zwischen Laden und Schlafstube befindliche geschlossene Thür. In demselben Augenblick schwillt die kleine Kerzenflamme zu einer grossen Feuerkugel an, und diese Feuerkugel fliegt, stetig wachsend und mit einer Geschwindigkeit, dass der zum Tode erschrockene Geschäftsinhaber ihrem Laufe mit den Augen folgen kann, aus dem Schlafzimmer in den Laden bis in eine Ecke neben dem Schaufenster, wo sie für einen Augenblick in einem Flammenmeer endigt. Nachdem diese Erscheinung vorüber ist, stehen neben dem Schaufenster sämtliche Waaren und Geräthschaften in Brand, und die schnell herbeigeeilte Hilfe findet in der Wand ein altes, offenes, etwa zollstarkes Gasrohr, aus welchem ein Strom brennenden Gases sich ergiesst. Keine Fensterscheibe aber, kein Glas in dem ganzen Laden ist zerbrochen, eine Explosion hat also nicht stattgefunden.

Bruhns nimmt an, dass die Leuchtgasheilchen eine gewisse Anziehung auf einander ausüben, so dass in den einzelnen Fällen die Bildung einer „Leuchtgaswolke“ an einem von der eigentlichen Ausströmungsstelle entfernten Punkte, einer „Leuchtgaslinie“ nach Art einer Zündschnur, welche die Ausströmungsstelle mit der Explosionsstelle verbindet, u. dgl. m. angenommen werden müsse. —

Im ersten Falle ist die durch den offen gebliebenen Gashahn gebildete Gaswolke eine Treppe tiefer geweht, hat sich hier entsprechend mit der atmosphärischen Luft vermischt und ist durch ihre Zündspur zur Explosion gebracht, nachdem diese durch das zweite Anzünden der Gasflamme unbemerkt in Brand gesetzt worden war. Im zweiten Falle ist die Gaswolke in den Laden gelangt, aber an dem weiteren Vordringen in denselben, vielleicht durch die von der Decke herabhängenden losen Stoffe gehemmt, zwei Treppen höher bis in den Dachraum gestiegen, hat sich hier mit Luft gemischt und ist nun durch ihre bei der zuerst erfolgten Explosion in Brand gesetzte Zündspur zur zweiten Explosion gebracht worden. —

So wie von Bruhns angegeben, können die Vorgänge unmöglich gewesen sein. Demselben scheint die grosse Diffusionsfähigkeit des Leuchtgases, sowie das geringe spec. Gew. desselben unbekannt zu sein, sonst könnte er das Gas nicht in den Keller hinabsteigen lassen. Er berücksichtigt ferner nicht, dass Leuchtgas und Luft nicht in jedem Verhältniss brennbar ist. Wenn daher im Treppen Hause die Flamme wirklich auf 1 oder 2 Stunden verlöscht, so müsste dasselbe merkwürdig eng sein, wenn dadurch eine Treppe tiefer ein entzündbares Gemisch gebildet würde. Ganz unmöglich ist es ferner, dass die Verbrennung eines Gasgemisches sich auf einer Strecke von wenig Meter mehrere Minuten aufhalten kann, ohne zu verlöschen.

Die Wiedergabe dieser unglaublichen Erzählungen erfolgt hier nur, weil dieselben bereits in zahlreichen Zeitschriften wieder-

holt sind, ohne den gebührenden Widerspruch zu finden.

Brennstoffe.

Gasreinigung. J. Hood und G. Salamon (J. Ch. Ind. 1888 S. 5) empfehlen Weldonschlamm zum Reinigen von Leuchtgas an Stelle von Eisenoxydhydrat. Der Schlamm soll zunächst mit Wasser gewaschen und dadurch das in demselben befindliche Chlorcalcium entfernt werden. Schlamm der folgenden Zusammensetzung eignete sich gut zum Gasreinigen:

Mn O ₂	28 Proc.
Mn O	9
Ca O	11
Ca Cl ₂	3
H ₂ O	46
Unlös.	3

Schwefelwasserstoff wird von dem lufttrockenen Weldonschlamm begierig aufgenommen. Die Reaction ist sehr stark, die Temperatur steigt bedeutend. Ist der Schlamm gesättigt, so genügt es, denselben der Luft auszusetzen, um ihn wieder zu beleben. Es wird Wärme frei, Schwefel scheidet sich aus, und die Manganoxye bilden sich wieder. Im Grossen mischt man dem zu reinigenden Gase etwas Luft zu und regenerirt den Schlamm fortwährend (vgl. Z. 2 S. 301).

Mit Kohlensäure gesättigter Weldonschlamm nimmt Schwefelwasserstoff in gleicher Weise auf.

Gleiche Mengen der besten Raseneisenerze und von lufttrockenem Weldonschlamm wurden unter gleichen Bedingungen mit Schwefelwasserstoff gesättigt, wieder belebt u. s. w., 5 mal hintereinander. Die Analyse ergab: 100 Th. Eisenerz (35 Proc. Fe₂ O₃) hatten 27 Th. Schwefel aufgenommen, während 100 Th. Weldonschlamm (28 Proc. Mn O₂) 61 Th. Schwefel enthielten.

Während ausserdem die Eisenerze schon nach den ersten Wiederbelebungen an Absorptionskraft verlieren und nach der 12. Wiederbelebung nur etwa 50 Proc. ihres Gewichts an Schwefel aufnehmen, ist dies beim Weldonschlamm bedeutend günstiger, wie aus den folgenden Zusammenstellungen hervorgeht.

	Schwefelgehalt.	
	I.	II.
1. Belebung	25	19
2. „	43	37
3. „	53	42
4. „	58	45
5. „	66	57
6. „	70	60

Schwefel I ist durch Säure abgeschieden und ist der Gesamtschwefel, während II,

durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen, den freien Schwefel angibt.

Die Gewichtszunahme des Weldon-schlammes beträgt nach der

1. Schwefelung:	16 Proc.
2. "	30
3. "	36
4. "	38
5. "	49
6. "	52

Die Entfernung der Kohlensäure der zusammengesetzten Schwefelverbindungen und dgl. aus dem Gas durch Weldon-schlamm soll 25 Proc. vollständiger sein, als durch die gleiche Menge Raseneisenerze. Im Grossen soll das Gas zunächst durch eine Kammer geleitet werden, welche mit Schlamm gefüllt ist, der die grössten Schwefelmengen enthält, um Schwefelkohlenstoff und die zusammengesetzten Schwefelverbindungen zu entfernen. Man kann die erste Kammer auch halb mit gebrauchtem und halb mit frischem Schlamm füllen.

Ist der Schlamm nach und nach so mit Schwefel beladen, dass derselbe nicht mehr zur Gasreinigung benutzt werden kann, so soll er zur Erzeugung von Schwefligsäure in Schwefelsäurefabriken vorthellhaft den Schwefelkies ersetzen. 100 Th desselben ergaben nach dem Rösten 75 Th. mit der Zusammensetzung:

Mn O ₂	15 Proc.
Mn O	31
Ca O	15
S O ₂	23
Ca Cl ₂	1
Unlös.	14

Diese Masse lässt sich nach dem Behandeln mit Salzsäure und späteren Oxydiren wieder in Weldon-schlamm zurückführen.

— c.

Hüttenwesen.

Aluminiumherstellung. E. C. Kleiner-Fiertz in Zürich (D.R.P. No. 42022) will Doppelfluorverbindungen, namentlich Kryolith durch den elektrischen Lichtbogen zerlegen. Die Kohlenelektroden werden so in den mit Bauxit oder Thon ausgefütterten Behälter eingeführt, dass der Lichtbogen im Innern des Behälters entsteht. Das von Eisen und Schwefel freie Aluminiumnatriumfluorid wird bis etwa auf Sandfeinheit gemahlen und in dem Kasten um die Elektroden herum gepackt. Nach Einschaltung des Stromes erhitzt sich die Masse allmählich und schmilzt endlich um den Lichtbogen herum, wobei eine Zersetzung der Doppelfluorverbindung in eine Abscheidung von metallischem Aluminium an der negativen Elektrode eintritt, während eine Dop-

pelfluorverbindung von Natrium in der Masse verbleibt. (Wird denn kein Fluor frei? d. Red.) Nach Ausschalten des elektrischen Stromes lässt man die Masse erkalten, zerkleinert sie und scheidet das metallische Aluminium ab, während das verbleibende Nebenproduct in den Handel gebracht oder wiederum in eine Doppelfluorverbindung von Aluminium verwandelt wird.

Das Gestell *A* (Fig. 35 u. 36) dient zum Tragen des mit Bauxit u. s. w. ausgefütterten Behälters *B*. Die Halter *b* der negativen Elektroden *a* sitzen auf einem durch Schnecke und Schneckenrad verstellbaren Brett *D*. Der Strom von der Electricitätsquelle geht zuerst durch die Widerstandsspule *E*, dann nach dem Schalter *e*, dem Indicator *d*, der Spule *F* und von hier zu dem bei *k* drehbar gelagerten Hebel *G* und dem Halter *j* der positiven Elektrode *g*. Der Halter *j* ist an einem Solenoid *H* befestigt, an dessen oberem Ende ein Rahmen *h* angebracht ist, welcher einen Kolben *i* trägt, der sich in einem Cylinder *J* lose auf- und abbewegen kann. Der Cylinder ist an der Wand oder dem Gestell des Apparates befestigt und mit Wasser oder einer anderen Flüssigkeit gefüllt, in welche der Kolben eintaucht. Der Zweck dieser Anordnung ist, die Bewegung des Solenoides *H* und der damit verbundenen Elektrode *g* (wenn eine solche Bewegung überhaupt eintritt) zu verlangsamen: diese Wirkung wird durch das stellbare Gewicht *j* auf dem Hebel *G* unterstützt. Auf diese Weise soll ein gleichmässiger, ruhiger Lichtbogen erhalten werden: die Stromstärke wird so geregelt, dass die Masse gerade noch flüssig erhalten wird. Ist die Zersetzung der Doppelfluorverbindung an einem Paar Elektroden beendet, so wird der Strom bei *e* unterbrochen und die Masse abkühlen gelassen, worauf sie zerkleinert und das metallische Aluminium u. s. w. davon getrennt werden kann. (Die praktische Brauchbarkeit dieses Verfahrens — zu dessen Ausführung der Rheinfall herangezogen werden soll — Z. 2 S. 121, ist doch recht zweifelhaft. Übrigens würde sich in dem ähnlichen Siemens'schen Ofen — Jahresb. 1881 S. *125 — dasselbe erreichen lassen; vgl. Z. 1 S. 164, 293 u. 331: 2 S. 11, 120, 186 u. 252. *F*.)

Aluminium wollen D. G. Reillon, S. T. Montagne in Nantes und O. L. Bourgerel in Paris (DRP. No. 41891) aus Schwefelaluminium herstellen. Thonerde wird mit Theer gemischt unter Luftabschluss geglüht, die zerkleinerte Masse in eine Re-

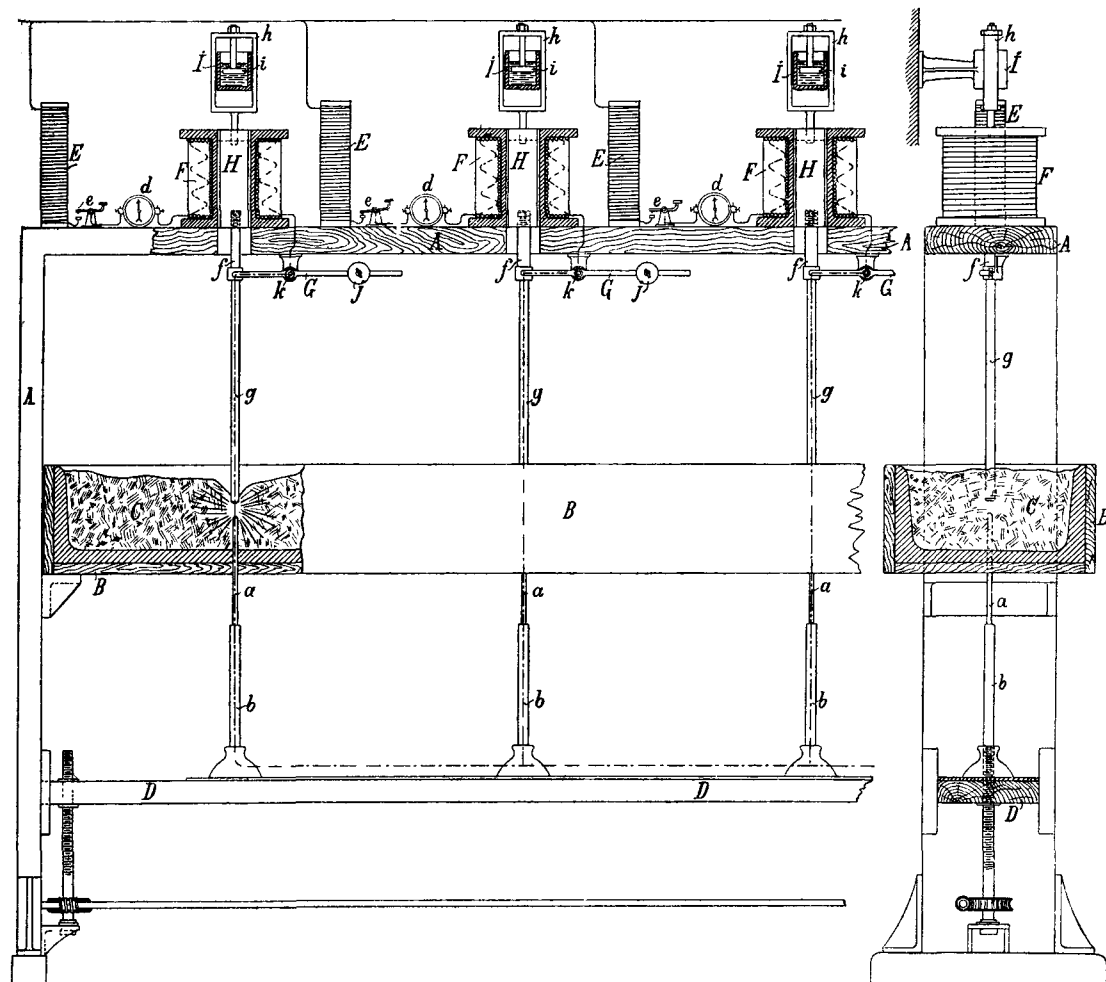


Fig. 35 u. 36.

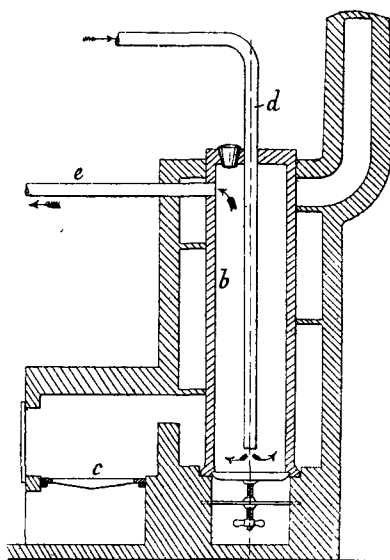
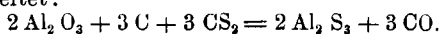


Fig. 37.

torte gebracht und Schwefelkohlenstoff einge-
geleitet:



Zur Ausführung soll die, durch Feuerung *c* (Fig. 37) erhitzte Retorte *b* dienen; der Schwefelkohlenstoff wird durch Rohr *d* zugeführt, während das Kohlenoxyd durch *e* entweicht. Das gebildete Schwefelaluminium soll dadurch reducirt werden, dass durch Rohr *d* Kohlenwasserstoffgas (z. B. Leuchtgas) eingeführt wird. Der Schwefel soll als Schwefelwasserstoff durch *e* entweichen, während Aluminium zurückbleibt. (?)

Elektrolytische Gewinnung von Kupfer und Zink. Siemens & Halske in Berlin (D.R.P. No. 42 243) verwenden als Depolarisationsmittel eine Flüssigkeit in Verbindung mit unlöslichen Anoden und trennen das an der Kathode zu zersetzende Kupfersalz von der an der Anode zu oxydierenden Flüssigkeit durch eine nicht metallische Scheidewand. Die der Elektrolyse unterworfenen Flüssigkeit besteht aus einer Lösung von Eisenvitriol und Kupfervitriol unter Zufügung von etwas freier Schwefelsäure zur Verbesserung ihrer Leitungsfähigkeit.

Diese Flüssigkeit wird bei Anwendung einzelner Zersetzungszellen am besten ununterbrochen nahe dem Boden der die Kathodenplatten umgebenden Flüssigkeit eingeführt (Fig. 38), steigt an diesen in die

Eisen aber als Oxyd enthalten ist, also letzteres in einer Form, welche durch schwefelsaures Eisenoxyd gar nicht, durch Schwefelsäure nur sehr unwesentlich angegriffen wird, während das Halbschwefel-

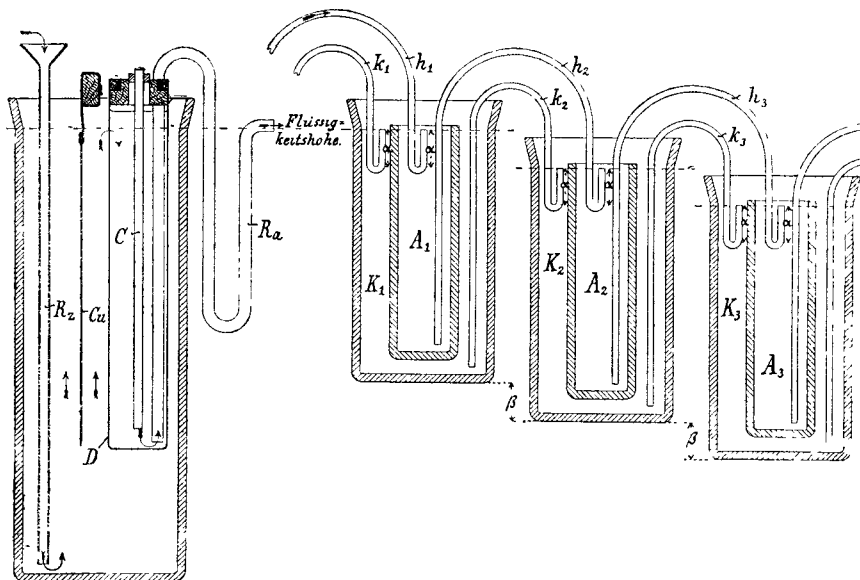


Fig. 38.

Höhe, wobei sich ein Theil des Kupfers durch den elektrischen Strom metallisch an den Kathoden Cu absetzt, und fließt über den oberen Rand der Membran C in die Anodenräume, welche sie durchströmt, um am Boden derselben durch Ra wieder abgezogen zu werden.

Während dieses Niederganges wird nun das schwefelsaure Eisenoxydul zunächst in basisches schwefelsaures Eisenoxyd, sodann durch Aufnahme von aus der Zersetzung des Kupfervitriols herkommender freier Schwefelsäure in neutrales schwefelsaures Eisenoxyd umgewandelt, wobei letzteres seines grösseren Eigengewichts wegen an den Kohlenstäben oder Platten zum Boden niedersinkt. Die abfließende Flüssigkeit ist also kupferärmer geworden und besteht zum Theil aus einer Lösung von neutralem schwefelsauren Eisenoxyd. Diese Lösung hat nun die Eigenschaft, Halbschwefelkupfer, Einfachschwefelkupfer, sowie auch Kupferoxyd in Kupfervitriol überzuführen. Es wird dabei bei der ersten der Auflösung der beiden Kupferverbindungen das schwefelsaure Eisenoxyd in schwefelsaures Eisenoxydul zurückgebildet, während der freiwerdende Sauerstoff das Schwefelkupfer oxydirt. Durch die vorhergegangene Röstung des Kupferkieses bei gelinder Temperatur hat man nun ein Product erhalten, in welchem das Kupfer im wesentlichen als Halbschwefelkupfer, das

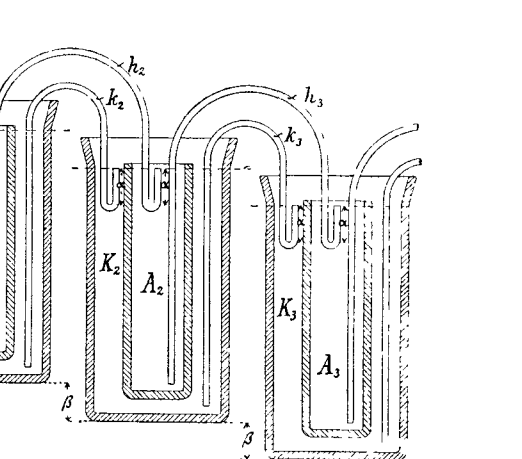


Fig. 39.

kupfer durch Eisenoxydlösung kräftig aufgelöst wird.

Der Kupfergewinnungsprocess besteht demnach darin, dass man den pulverförmigen Kupferkies bei gelinder Temperatur, am besten in Gerstenhöfer'schen Öfen, so weit abröstet, dass das Eisen fast vollständig oxydirt wird, während das Kupfer zum Theil als schwefelsaures Kupfer, zum anderen Theil als Kupferoxyd, zum grössten Theile aber als Halbschwefelkupfer im Röstgut enthalten ist. Das pulverförmige Röstgut wird nun mit der aus den galvanischen Zersetzungszellen ausfließenden Flüssigkeit ausgelaugt. Diese Auslaugung geschieht am besten in einer Reihe nach einander durchströmter Auslaugegefässe in der Weise, dass die Flüssigkeit zuletzt das zuletzt mit Röstgut beschickte Gefäss durchströmt. Die hierdurch mit Kupfervitriol neu angereicherte Lösung, in der sich kein Eisenoxydsalz mehr befindet, wird nun den galvanischen Zersetzungszellen wieder zugeführt, wird also von neuem zunächst entkupfert, darauf oxydirt, um dann von neuem durch das Röstgut zur Aufnahme neuen Kupfers geleitet zu werden. Es ist also ein ununterbrochener Process, bei dem dieselbe Flüssigkeit so lange dienen kann, bis sie durch Aufnahme fremder, im Erz vorhandener Metalle zu unrein für den galvanischen Niederschlagsprocess geworden ist.

Die bei der Elektrolyse und dem Auslaugungsverfahren sich abspielenden chemischen Prozesse erhellen aus folgenden Gleichungen:

1. $x\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{CuSO}_4 + 4\text{FeSO}_4$
 $= 2\text{Cu} + 2\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 + x\text{H}_2\text{SO}_4$.
2. a) $x\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
 $= 2\text{CuSO}_4 + 4\text{FeSO}_4 + \text{S} + x\text{H}_2\text{SO}_4$;
b) $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
c) $3\text{Cu} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 3\text{CuSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$;
d) $\text{CuO} + 2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 $= \text{CuSO}_4 + (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3) + \text{H}_2$.

Vergleicht man die Formeln 1. und 2. a), so erkennt man, dass, wenn das Erz sämtliches Kupfer in Form von Halbschwefelkupfer enthält, die elektrolytische Flüssigkeit nach dem Durchfliessen des Auslaugebehälters genau die gleiche Menge Kupfervitriol, Eisenvitriol und freie Schwefelsäure enthält, wie vor der Elektrolyse, dass sie also vollständig regenerirt ist und von neuem zur Elektrolyse verwendet werden kann. Ist dagegen das Kupfer zum Theil auch als Kupferoxyd im Erz vorhanden, so erkennt man aus den Gleichungen 2. b), c), d), dass in diesem Falle nach der Auslaugung die elektrolytische Flüssigkeit kupferreicher, aber ärmer an Eisengehalt und freier Schwefelsäure geworden ist, als sie vor der Elektrolyse gewesen ist.

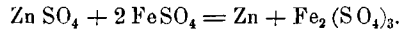
Es bedarf kaum einer Erwähnung, dass man anstatt des gerösteten Kupfererzes auch ungerösteten Stein zur Auslaugung verwenden kann, in dem das Kupfer fast ausschliesslich als Halbschwefelkupfer vorhanden ist. Hierbei wird aber nicht nur Kupfer, sondern auch Eisen gelöst, so dass eine vollständige Gleichmässigkeit der Lösung an Kupfer und Eisen nicht erreicht wird.

Es ist hierbei zu bemerken, dass bei dem beschriebenen galvanischen Process keine Polarisation stattfindet, und dass auch die verschiedene Stellung der Anode und Kathode in der Spannungsreihe keine elektrische Gegenkraft bewirkt.

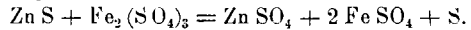
Während bei Anwendung von Kupfersteinanoden eine Potentialdifferenz von etwa 1,5 Volt verbraucht wird, ist bei den beschriebenen Processen nur eine Spannung von etwa 0,7 Volt bei derselben Stromdichte erforderlich. Während ferner bei Anwendung von Kupfersteinanoden etwa $\frac{1}{3}$ der Strommengen zur Leistung anderer Reductionsarbeiten verwendet wird und demnach verloren geht, findet bei dem beschriebenen Process kein Stromverlust statt.

Dasselbe Verfahren kann ferner zur galvanischen Gewinnung des Zinks aus geschwefelten Zinkerzen mit Hülfe einer Lösung von Zinkvitriol und Eisenvitriol verwendet werden. Es bildet sich in den elektroly-

tischen Zersetzungszellen Zink und schwefelsaures Eisenoxyd gemäss der Gleichung:



Das so gebildete schwefelsaure Eisenoxyd besitzt nun die Eigenschaft, aus schwach gerösteten Schwefelzinkerzen Zink aufzulösen, indem Zinkvitriol und schwefelsaures Eisenoxydul entstehen, gemäss der Gleichung:



Eine Vergleichung dieser mit der vorhergehenden Gleichung ergibt, dass nach der Auslaugung schwach gerösteter Schwefelzinkerze durch die elektrolytisch oxydirte Flüssigkeit Zink und Eisengehalt wieder ganz so gross werden, wie sie vor der Elektrolyse waren. Allerdings ist bei diesem Zinkprocess die nöthige Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode des elektrolytischen Bades etwa doppelt so gross, wie bei den vorherbeschriebenen Kupferprocessen wegen der elektrischen Spannungsdifferenz zwischen Zink und Kohle.

Es lässt sich auch die den beschriebenen Processen zu Grunde liegende Thatsache, dass sich oxydirbare, die Elektricität leitende Lösungen an einer aus Kohle (oder auch Platina, Gold u. dgl.) bestehenden Anode durch den galvanischen Strom unter gewissen Bedingungen ohne Auftreten von Polarisation höher oxydiren, zu anderen chemischen Operationen benutzen, indem man den Zersetzungsapparat so einrichtet, dass in den die Anoden umgebenden Zellen die zu oxydirende, in den die Kathoden umgebenden eine zu reducirende Flüssigkeit kreist. Da es im Allgemeinen bequemer ist, elektrische Ströme hoher Spannung zu erzeugen und zu benutzen und hierdurch die Hinein- und Hinausleitung einer grösseren Anzahl von Zersetzungszellen erforderlich ist, so ist eine derartige Flüssigkeitsleitung durch die Zersetzungszellen nothwendig, dass zuerst sämtliche Kathodenzellen hinter einander von der regenerirten Flüssigkeit durchlaufen werden, dass darauf dieselbe Flüssigkeit durch sämtliche Anodenzellen und schliesslich durch die mit Röstgut gefüllten Regenerirungsbehälter geführt wird. Es wird hierdurch erzielt, dass in der die Kathodenzellen füllenden Flüssigkeit kein Eisenoxysalz enthalten ist, welches durch den Strom reducirt werden und dadurch die Kupferauscheidung, sowie die Anreicherung mit Eisenoxysalz in der Endlauge beeinträchtigen würde.

Um einen schnellen Flüssigkeitsstrom durch die sämtlichen Zellen zu erzielen, welcher für die gute Wirkung erforderlich ist, stellt man die Zersetzungszellen in

einer treppenförmig aufsteigenden Reihe auf (s. Fig. 39) und verbindet alle Kathodenabtheilungen K_1, K_2, K_3, \dots , sowie alle Anodenabtheilungen A_1, A_2, A_3, \dots der Zellen durch Heber h und k mit einander. Um den Stand in allen Gefässen dabei unabhängig von der Zuflussmenge zu erhalten, werden die zu den tiefer stehenden Zellen führenden Heberschenkel um ein Stück α aufwärts gebogen, welches gleich ist dem Höhenunterschiede β zweier auf einander folgenden Zellen.

Apparate.

Apparat zur Trennung nicht elektrolysirter Stoffe von einem Bestandtheil elektrolytisch zersetzter Stoffe in Lösungen. Die elektrolytische Trennung von Elektrolyten, welche (wie die Alkalien) sich in den Lösungstheilen der entsprechenden Elektrodenseite ansammeln, von gleichfalls gelöst bleibenden Nichtelektrolyten, die (wie der Zucker) vom elektrischen Strome nach keiner der Elektrodenseiten übergeführt werden, lässt sich nach L. Wollheim in Wien (*D.R.P. No. 41714) dadurch erreichen, dass man in einem geeigneten Apparat sowohl an die Anoden- als auch an die Kathodenseite jene verschieden grosse Menge des Lösungsmittels gelangen lässt, welche, ohne den Leitungswiderstand besonders zu erhöhen, die sich dort ansammelnden Stoffe möglichst vollständig aufzunehmen im Stande ist.

Ein zur Durchführung dieses Verfahrens bestimmter Apparat besteht dementsprechend aus einem Behälter, welchem man die zu zerlegende Flüssigkeit ununterbrochen zuführt und in welchem durch bekannte Mittel fester Stand erhalten wird; ferner aus zwei von dem Behälter abgehenden Abflusskanälen, welche mit Vorrichtungen zur Regelung der Ausflussmenge versehen sind, und endlich aus den Elektroden, welche den elektrischen Strom in die Flüssigkeit einleiten. (Dass auf diese Weise Zuckerlösungen vorthellhaft von Alkalien befreit werden könnten, ist doch recht unwahrscheinlich.)

Unorganische Stoffe (einschl. Sprengstoffe).

Chlornatrium ist aus unreinem Rohstoff nach P. Degener in Berlin (D.R.P. No. 42422) dadurch zu gewinnen, dass eine Chlorcalciumlösung von 1,1 sp. G. heiss erheblich mehr Chlorcalcium löst als kalt. Die von dem auskrystallisirten Chlornatrium getrennte Mutterlauge wird mit Kalk behandelt, um das mitgelöste Chlormagnesium zu ersetzen. Das Magnesiumsulfat des Roh-

salzes wird schon bei der Auslaugung in Calciumsulfat und Magnesiumchlorid umgesetzt. Aus Natriumsulfat entsteht ebenfalls Calciumsulfat und Natriumchlorid. Sollten die beiden genannten Sulfate daher im Rohsalz sich finden, so geben sie nur zur Entstehung von Magnesium- und Natriumchlorid Veranlassung; Calciumsulfat ist in concentrirten Calciumchloridlauge so gut wie unlöslich.

Das Verfahren soll so ausgeführt werden, dass eine Chlorcalciumlauge von 1,1 sp. G. mit Rohsalz heiss gesättigt wird. Die so erhaltene Lauge wird geklärt oder filtrirt, zum Abkühlen gebracht und das ausgeschiedene Natriumchlorid von der Lauge getrennt, gewaschen und getrocknet. Die Lauge wird, bevor sie zur neuen Auslaugung verwendet wird, von ihren schädlichen Bestandtheilen durch Zusatz von Kalk in geeigneter Form befreit.

Schwefelsäureanhydrid. Nach E. Hänsch in Rosdzn und M. Schröder in Neumühl-Hamborn (D.R.P. No. 42215) wird die Verbindung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff beim Überleiten über Platinasbest u. dgl. wesentlich dadurch befördert, dass man das Gasgemenge unter Druck setzt.

Die richtige Mischung von Schwefeldioxyd und atmosphärischer Luft unter gleichzeitiger Pressung der Gase wird durch eine Zwillingspumpe bewirkt, wobei der eine Cylinder stets dreimal so viel Luft fördert, als der andere Schwefeldioxyd. Die Gase gehen durch einen Druckkessel, dann durch Rohr F (Fig. 40) in die im Ofen C liegenden schmiedeeisernen Rohre g , welche mit platinirter Masse gefüllt sind. Die Rohre dürfen nur einen verhältnissmässig kleinen Durchmesser haben und müssen sehr starkwandig sein, damit sie bei schwacher Rothgluth, ohne aufzureissen, noch einen Druck von mehreren Atmosphären ertragen können. Nach dem Durchströmen der Rohre g , in welchen die Gase zum grössten Theil in Schwefelsäureanhydrid übergeführt sind, vereinigen sich dieselben wieder in dem gemeinsamen Rohre h und gelangen nun nach dem Druckentlastungsventil i , welches so eingestellt ist, dass es bei dem für die Einwirkung bestimmten Druck (für gewöhnlich 2 bis 3 Atm.) gleichmässig die Gase in das Rohr k abbläst. Damit sich das gebildete Anhydrid nicht schon in den Rohren h und k oder im Entlastungsventil i absetzen und zu Verstopfungen Veranlassung geben kann, sind dieselben aussen mit einer Bleischlange umwickelt, durch welche Dampf streicht, so dass die Temperatur immer über dem Verflüchtigungspunkt des Anhydrids gehalten

wird. Sollte dennoch durch zufällige Veranlassungen eine Verstopfung dieser Rohre oder ein Festsetzen des Abblaseventils eintreten, so steigt auch der Druck im Druck-

S. 332). Auf 1 Äq. $Mg\ Cl_2$ kommen 1,39 Äq. $Mg\ O$. Die feste Masse wird in Stücken herausgehoben und einige Zeit zur Vervollständigung der Reaction liegen gelassen.

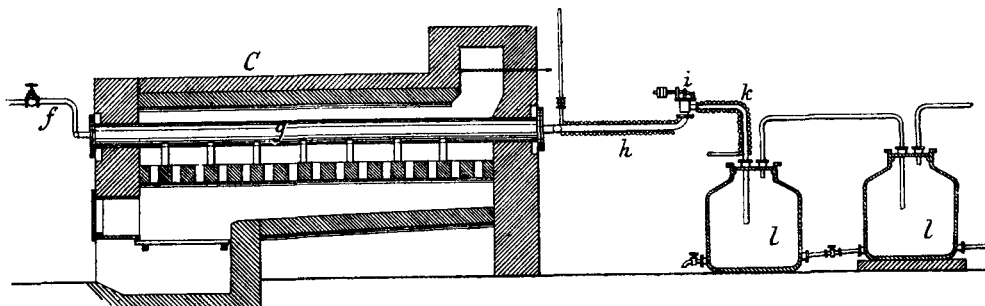


Fig. 40.

kessel und es tritt alsdann das auf diesem Kessel angebrachte Sicherheitsventil in Thätigkeit, welches so eingestellt ist, dass es etwa bei einer um 1 Atm. höheren Spannung abbläst, als bei normalem Verlauf des Processes angewendet werden soll.

Die nach der Umsetzung im wesentlichen aus Stickstoff und Schwefelsäureanhydrid bestehenden Gase durchziehen hierauf eine Reihe von thönernen Condensationsgefässen *l*, welche zur Abscheidung des Anhydrids bezw. zur Lösung desselben in gewöhnlicher Schwefelsäure oder Wasser dienen. Die nach Abscheidung des Anhydrids in den Endgasen noch enthaltene geringe Menge Schwefligsäure wird in der bisher üblichen Weise durch Überführung in Kammer-säure nutzbar gemacht oder auch nach Trennung von dem Stickstoff von neuem in den Anhydridprocess zurückgeführt.

Das Weldon-Pechiney'sche Verfahren zur Gewinnung von Chlor und Salzsäure aus Magnesiumoxychlorid wird nach J. Dewar (J. Ch. Ind. 1887 S. 773) seit 6 Monaten zu Salindres in folgender Weise ausgeführt:

Zum Lösen der Magnesia dient ein Bottich, welcher mit einem Rührwerk versehen ist. Man lässt die Salzsäure langsam einfließen und setzt nach und nach die Magnesia zu. Eine bedeutende Temperaturerhöhung findet statt und wenn diese bis zum Siedepunkt der Lösung gestiegen ist, lässt man etwas abkühlen. Enthält der Bottich genügend Chlormagnesium, so setzt man Magnesiumoxyd im Überschuss zu, fällt dadurch die Unreinigkeiten aus, lässt den Niederschlag absitzen, zieht die klare Flüssigkeit ab und kocht sie bis auf 6 Äq. Wasser ein.

Man stellt nun durch Hinzufügen von Magnesiumoxyd das Oxychlorid her, unter Benutzung eines Sulfatofen (Jahresb. 1882

Das Oxychlorid hat folgende Zusammensetzung:

$Mg\ Cl_2$	35,00;	$Cl = 26,16\ Proc.$
$Mg\ O$	19,84	
$H_2\ O$	41,16	
Unreinigkeiten	4,00.	

Dasselbe wird nun zerkleinert und gesiebt. Was durch ein 5 mm Maschensieb fällt wird entweder wieder in Salzsäure gelöst oder dem Chlormagnesium bei der Oxychloridbereitung mit zugesetzt. Das körnige Oxychlorid wird darauf getrocknet. Hierbei soll die Temperatur 300° nicht überschreiten. Pechiney wendet zu Salindres als Trockenkammer einen aus Mauersteinen hergestellten Kanal an, welcher durch Verbrennungsgase erwärmt wird. Das Oxychlorid befindet sich in je 7 Schichten von 5 bis 6 cm Dicke auf kleinen Wagen, welche durch den Kanal geführt werden. Zum Füllen der Wagen dienen 7 nebeneinander befindliche Röhren, welche die für einen Wagen notwendige Chloridmenge enthalten. Durch einen Hebel werden alle Röhren zugleich geöffnet. Das Oxychlorid fällt durch 7 Trichter in die Abtheilungen des Wagens, welcher um 90° gedreht ist, so dass die Räder senkrecht übereinanderstehen. Damit Zwischenräume bleiben, sind Holzkästen in die Abtheilungen geschoben, welche entfernt werden, sobald der Wagen gefüllt und in die normale Lage zurückgebracht ist. Das Ergebniss des Trocknens ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

Das Oxychlorid enthält						Cl-Verlust (Proc.) auf feucht. Chlorid berechn.
Äq. MgO zu Äq. Cl		Cl in Proc.		H ₂ O in Proc.		
nass	trocken	nass	trocken	nass	trocken	
1,333	1,359	26,73	32,89	44,27	30,89	1,12
1,394	1,511	25,91	32,05	44,97	29,81	4,67
1,343	1,531	25,80	32,73	45,93	27,97	7,43
1,346	1,511	26,16	33,30	45,16	27,09	6,60

Das Oxychlorid verliert bis 65 Proc. des Wassers und 5 bis 8 Proc. des Chlors als Salzsäure. 100 Oxychlorid, dessen Zusammensetzung weiter oben mitgetheilt ist, lieferten 73,36 Rückstand mit folgender proc. Zusammensetzung:

Mg Cl ₂	44,45	Cl	33,30
Mg O	28,36		
H ₂ O	21,62		
Unreinigkeiten	5,47		

Das Zersetzen des Oxychlorides geht in Kammern vor sich, welche durch Regenerationsfeuerungen geheizt werden (Jahresb. 1886 S. 402).

Die folgende Tabelle veranschaulicht die Zersetzung:

Cl. Gewicht einer Ladung k	Von 100 des in den Ofen gebrachten Chlors				Von 100 des entw. Cl sind		Das bei einer Post entw. freie Cl wiegt k	Höchstgehalt der Gase an Chlor
	bleiben i. Rückstand	werden entwickelt	freies Chlor	als HCl	freies Chlor	HCl		
415	17,60	82,40	42,40	40,00	51,40	48,60	176	6,25
408	19,00	81,00	42,90	38,10	52,96	47,04	175	6,45
414	16,00	84,00	44,68	39,32	53,20	46,80	185	7,15
420	15,00	85,00	45,23	39,77	53,20	46,80	190	7,78

Vermittels eines verminderten Luftdruckes gelangen die Zersetzungsgase zunächst durch Kühler (Jahresb. 1886 S. 406), dann durch eine Anzahl von Sandsteingefässen und schliesslich durch einen Condensationsturm. Die in den Gasen befindliche Salzsäure wird auf diesem Wege vollkommen verdichtet und ein Gemisch von Luft und Chlor weiter geleitet.

Die Salzsäure aus den verschiedenen Verdichtungsgefässen wird gemischt und ergibt im Mittel 12° B. Zweifellos kann die Salzsäure stärker hergestellt werden, wenn die bedeutend verdünnte Salzsäure der Kühler als Verdichtungsflüssigkeit für die Sandsteingefässe und den Thurm verwendet wird.

Von 100 Th. Chlor einer Beschickung bleiben 15 Th. im Rückstande, 45,23 Th. werden als freies Chlor entwickelt und 39,77 Th. bilden Salzsäure. Da etwa 7 Proc. beim Trocknen verloren gehen, so vertheilen sich 100 ursprüngl. Chlor in folgender Weise:

Verlust beim Trocknen	6,60 Proc.
Im Rückstand bleiben	14,00 -
Freies Chlor	42,25 -
Chlor als Salzsäure	37,15 -

Da ausserdem noch 5 Proc. Verlust angenommen werden, so findet mit 100 in das Verfahren eingeführte Chlor folgendes statt:

Cl Verlust	beim Trocknen	6,27	} 11,27 Proc.
	Allgemeiner Verlust	5,00	
Cl welches wieder in das Verfahren eintritt	Im Rückstand bleibt	13,30	} 48,59 -
	als HCl	35,29	
Chlor, freies		40,14	-

Zur Gewinnung von 40,14 Th. Chlor im freien Zustande müssen 100 — 48,59 = 51,51 Th. Chlor erzeugt werden. Durch Vervollkommnung des Verfahrens wird die Ausbeute noch erhöht werden. Nach Dewar's Ansicht muss vor Allem die Zersetzungstemperatur des Oxychlorids, welche in Salindres etwa 1000° beträgt, erhöht werden.

Der Rückstand wird nach Beendigung der Zersetzung aus den Öfen in durch Wasser gekühlte Gefässe gebracht, welche mit Rührwerken versehen sind. Die Abkühlung erfolgt rasch. Die Masse wird darauf abgesiebt; der grössere Theil ($\frac{6}{7}$) geht durch das Sieb, ist fast vollständig zersetzt und enthält kaum 4 Proc. Chlor, dem Gewicht

nach. Der auf dem Sieb verbleibende Theil, etwa $\frac{1}{7}$ der ganzen Masse, ist noch fest und wenig zersetztes Oxychlorid. Der Chlorgehalt beträgt 40 Proc., da es wasserfrei ist. Dieser Theil des Rückstandes wird direct in den Ofen zurückgebracht, während die Magnesia in Säure gelöst wird und das Verfahren wieder durchmacht.

In Salindres sind 2 Feuerungen mit je 8 Kammern im Betriebe. In 24 Stunden sollen 1000 k Chlor hergestellt werden: man gewinnt augenblicklich nur 720 bis 760 k, welche nach Pechiney's Angaben folgende Kosten verursachen:

4300 k Kohlen	41,18 Mk.
Arbeit	59,20 -
Ausbesserung	16,00 -
Magnesiaverlust u. dgl.	4,00 -
	120,48 M.
1000 k Chlor würden kosten:	167,36 M.

Bei voller Ausnutzung der Öfen, Erhöhung der Zersetzungstemperatur und besonders unter Berücksichtigung der englischen Kohlenpreise sollen die Kosten für 1000 k Chlor auf 75 M. heruntergehen. Dies ist auch in England der Preis für 1 t Chlor bei dem Braunsteinverfahren. In beiden Fällen ist die Salzsäure nicht mit in Rechnung gezogen. Ausser der Nutzbarmachung eines bis jetzt ziemlich werthlosen Rohstoffes soll es ja der Hauptvorthiel des neuen Verfahrens sein, dass ein Theil der nothwendigen Salzsäure bei der Ausübung desselben erzeugt wird. Während für 1 t Chlor bei dem alten Verfahren $3\frac{1}{3}$ t gasförmige Salz-

säure in Rechnung zu ziehen sind, beträgt diese Menge bei dem Weldon-Pechiney-Verfahren nur $1\frac{1}{3}$ t.

Braunstein		Magnesia	
1 t Chlor	75 M.	1 t Chlor	75 M.
$3\frac{1}{3}$ t H Cl	186 -	$1\frac{1}{3}$ t H Cl	74 -
	261 M.		149 M.
			— e.

Ätzkalkalien. Zur Zerlegung von Alkalicarbonat durch Glühen mit Eisenoxyd (Jahresb. 1883 S. 333) ist nach Löwig in Breslau (D.R.P. No. 41990) unreine Soda nicht geeignet. Er mischt daher sog. Ammoniaksoda mit der nöthigen Menge Eisenoxyd, glüht gelinde und bringt das Gemisch durch Trichter *g* (Fig. 41) in den mit feuer-

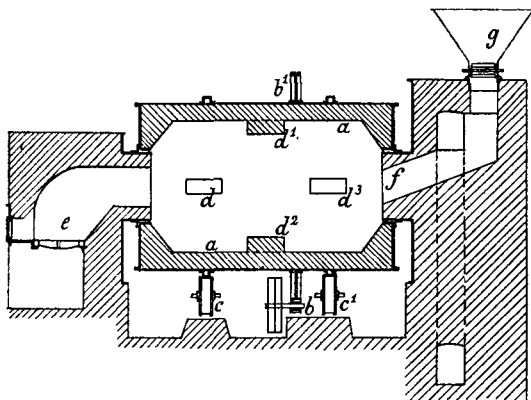


Fig. 41.

festen Steinen ausgesetzten Drehofen *a*, welcher von *e* bis *f* von heissen, wasserdampfreichen Verbrennungsgasen durchzogen werden. Der auf Rollen *c* ruhende Cylinder wird durch Zahnräder *bb*¹ in Drehung versetzt. Vorsprünge *d* sollen die Bewegung der Masse befördern. Die Kohlensäure soll entweichen, Ätznatron zurückbleiben.

Bleiweissherstellung. Nach J. Löwe in Frankfurt a. M. (D.R.P. No. 42307) löst man 50 Th. neutrales essigsaures Blei oder 43,6 Th. neutrales salpetersaures Blei in 250 bis 300 Th. Wasser und fügt der Lösung nach und nach 28 Th. festes doppeltkohlensaures Natrium (entsprechend 26,4 Th. doppeltkohlensaurem Kalium oder 21 Th. doppeltkohlensaurem Ammonium) unter Umrühren hinzu, oder man setzt zu genannten Bleilösungen unter Vermischen eine Auflösung von 8 Th. wasserfreier Soda in 8 Th. Wasser (entsprechend 10 Th. Potasche, gelöst in 10 Th. Wasser) und fügt darauf 9 bis 10 Th. doppeltkohlensaures Natrium hinzu, lässt den Niederschlag von kohlensaurem Blei absetzen und zieht die über ihm stehende Flüssigkeit ab, rührt den Niederschlag

mit etwa gleich viel Wasser auf, lässt wieder absetzen und zieht die zweite Flüssigkeit nochmals ab. Die abgezogene und gesammelte Flüssigkeitsmenge enthält bei Anwendung von Bleizucker essigsaures Natrium, bei Anwendung von Bleisalpeter salpetersaures Natrium, welches durch Abdampfen als Nebenproduct zu gewinnen ist. Das auf vorstehende Art dargestellte einfachkohlensaure Blei rührt man nochmals mit Wasser auf und reinigt es nach angegebener Weise, indem man die abgezogene Flüssigkeit jedoch fortlaufen lässt.

25 Th. Bleizucker löst man in einem verschliessbaren Gefässe in 125 bis 150 Th. Wasser und fügt der Lösung 15 Th. feingeriebene gute Bleiglätte hinzu. Man lässt, unter zeitweisem Umschwenken, bei gewöhnlicher Temperatur 8 bis 10 Stunden stehen, in der Wärme noch kürzer, bis alle Bleiglätte gelöst, d. i. nur ein geringer weisser Rückstand am Boden sitzt. Man zieht die Flüssigkeit behutsam von dem Bodensatz ab und gibt sie unter Umrühren zu dem einfachkohlensauren Blei. Nach gutem Vermischen lässt man das auf diese Art gebildete Bleiweiss sich absetzen, zieht die geklärte Flüssigkeit nach einiger Zeit ab, presst das Bleiweiss scharf unter der Presse aus, fängt die von diesem ablaufende Flüssigkeit auf und vereinigt dieselbe mit dem abgezogenen Antheil. Diese gesammelte Flüssigkeitsmenge enthält den regenerirten Bleizucker und dient, wieder mit 15 Th. Bleiglätte versetzt, zur Überführung neuer Mengen einfachkohlensauren Bleies in basisch kohlensaures Blei (Bleiweiss). Die Zusammensetzung des nach vorstehender Angabe dargestellten Bleiweisses ist angeblich

Bleioxyd	85,185 Proc.
Kohlensäure	11,270 -
Wasser	2,545 -

Jodbestimmung. Wird Jod in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat titirt, so bilden sich nach N. McCulloch (Chem. N. 57 S. 45) der Gleichung:



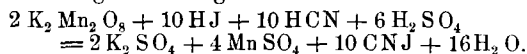
entsprechend, für 1 Mol. Jod nicht 2 Mol. Mangansuperoxyd, sondern 2 Mol. einer weniger Sauerstoff enthaltenden Manganverbindung. Ausserdem sollen geringe Mengen der Jodsäure mit dem Manganoxyd in Wasser, ja in kochender Schwefelsäure beständige Verbindungen bilden. Hierdurch können Fehlerquellen bei der Jodbestimmung entstehen.

Culloch löste reines Jod in Natronlauge, fügte verschiedene Chloride, Bromide u. dgl. (s. Tab. S. 150) hinzu und dann etwas festes

Kaliumpermanganat. Das Gefäss, am besten eine Porzellanschale, wird nun mit einer Glasplatte bedeckt und der Inhalt erwärmt. Man fügt nun nach und nach conc. Schwefelsäure hinzu und engt das Gemisch über einer Flamme ein. Die Menge der Schwefelsäure muss so bemessen sein, dass sie die schwächeren Säuren ersetzt und beim Einkochen dem Rückstande eine gewisse Flüssigkeit verleiht. Sobald sich Schwefelsäuredämpfe entwickeln, hört man mit weiterem Erhitzen auf. Die trübe braune Flüssigkeit enthält das gesammte Jod als Jodsäure, Mangan- und Natriumsulfat, unlösliche Manganoxyde und freie Schwefelsäure, aber kein Chlor und Brom. Das Jod kann nun gewichtsanalytisch oder maassanalytisch bestimmt werden. Im ersten Fall verdünnt man so, dass die Lösung noch 0,16 Proc. Jod enthält (bei dieser Verdünnung ist ein Verlust von Jodwasserstoff nicht zu befürchten), fügt schnell einen Überschuss an Schwefligsäure hinzu und filtrirt. Das Filtrat wird bis nahe zum Siedepunkt erhitzt, ohne die Schwefligsäure vollkommen zu verjagen, und mit Silbernitrat ausgefällt. Zum Entfernen des nach dem Trocknen im Filter verbliebenen Jodsilbers wendet Culloch Cyanammonium an; er erhielt die folgenden Resultate:

Angewandtes Jod mg.	Zugesetzte Stoffe	Wiedergefunden Jod mg.
1,12	KCl u. KBr	1,05
0,35	-	0,28
8,54	-	8,54
25,13	-	25,06
25,13	-	25,06
20,02	KCN	20,02
19,25	-	19,32
11,90	KCN u. $K_6(C_3N_2)_4 Fe_2$	11,97

Wird Jodwasserstoff mit Schwefelsäure versetzt und mit Kaliumpermanganat titirt, so stört das sich ausscheidende Jod das Ende der Reaction. Setzt man aber Cyanwasserstoff hinzu, so bleibt die Lösung farblos und der erste Tropfen von überflüssiger Permanganatlösung kann erkannt werden.



McCulloch bereitet für seine Zwecke eine nahezu normale Permanganatlösung, welche gegen Eisen gestellt ist, eine mässig starke Cyankaliumlösung, welche mit verdünnter Schwefelsäure versetzt wird und eine Schwefelsäurelösung, indem die Handelsäure mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt wird. Die beiden letzten Lösungen werden mit wenig Permanganat versetzt, um vorhandene oxydirbare Stoffe zu zerstören. Eine kleine Menge in Kalilauge gelöstes Jod wird in ein Gefäss gebracht, welches durch einen Glasstopfen verschlossen werden

kann, etwas heisses Wasser und Schwefelsäure zugefügt und darauf eine genügende Menge Cyanwasserstoffsäure. Man schliesst nun schnell den Stopfen, um ein Entweichen von Jodwasserstoff zu verhindern, erwärmt 5 Minuten lang und titirt nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Permanganat.

Es muss ein genügender Überschuss von Schwefelsäure und Cyanwasserstoff in Lösung sein, da sich sonst beim Titiren Jod oder Mangansuperoxyd ausscheidet. e.

Nitritanalyse. Die Zersetzung des Harnstoffs durch Salpetrigsäure in Stickstoff, Wasser und Kohlensäure, welche Gampari zu einer Harnstoffbestimmung benutzte (Z. 2 S. 286), verwendet A. Vivier (C. r. 106 S. 138) zur quantitativen Analyse der Nitrite.

Eine Kochflasche von etwa 150 cc Inhalt, welche eine ganz geringe Menge Wasser enthält, wird durch einen Stopfen verschlossen, der drei Öffnungen hat. Durch die eine wird Kohlensäure eingeleitet, die zweite enthält einen Scheidetrichter und die dritte ist mit einem Rückflusskühler in Verbindung, dessen andere Öffnung einen mit Kalilauge gefüllten Apparat trägt. Man erhitzt zunächst das in dem Kolben befindliche Wasser und vertreibt die Luft vollends, indem Kohlensäure durchgeleitet wird. Durch den Trichter lässt man nun nach und nach die das Nitrit enthaltene Lösung und die in wenig Wasser gelöste Harnstoffmenge einfließen, indem man etwas verdünnte Schwefelsäure nachgibt. Beim Kochen treten die Gase durch den Kühler in den Stickstoffapparat, dessen Kalilauge die Kohlensäure absorbiert. Diese muss so lange durchgeleitet werden, bis aller Stickstoff in dem Messgefäss vereinigt ist. Die Hälfte des Stickstoffs ist auf Salpetrigsäure zu berechnen. Die Resultate sollen sehr genau sein.

Organische Stoffe, z. B. bei Bodenanalysen, und Nitrate beeinflussen die Resultate nicht. e.

Nitroglycerin zu gelatiniren. Um die Gelatinirung des Nitroglycerins bei jeder Temperatur ausführen zu können, bei welcher das Nitroglycerin noch flüssig bleibt, löst die Deutsche Sprengstoff-Actiengesellschaft in Hamburg (D.R.P. No. 42452) bis zu 10 Proc. Pikrinsäure in Nitroglycerin auf, mischt dann feingemahlene Nitrocellulose von der Collodiumwollenstufe in einer Menge unter, welche der gewünschten Consistenz der Gelatine entspricht und befördert den Process der Gelatinirung durch zeitweiliges Durcharbeiten. Je nach Art

der verwendeten Nitrocellulose vollzieht sich der Process in längerer oder kürzerer Zeit; bei einer reinen Tetranitrocellulose hat sich eine Behandlung von 2 Tagen als genügend erwiesen.

Sprengstoffuntersuchung. M. Georgi (Jahrb. f. Berg- u. Hüttenw. Sachsens 1887 Bd. 1 S. 16) untersuchte die Sprenggase verschiedener in Bleicylindern unter Wasser zur Explosion gebrachten Sprengstoffe:

Sprengstoff	Zündhut Stärke	Gehalt des Gases an				
		CO ₂	CO	O	H	N
Guhrdynamit v.						
Freiberg	2fach	27,8	19,4	0,3	3,3	49,2
"	3fach	38,9	3,2	0,2	2,6	55,1
"	4fach	29,5	14,3	0,8	4,7	50,7
Gelatinedyna- mit v. Hamburg	1fach	35,8	14,0	—	3,9	46,3
"	2fach	34,5	13,7	—	3,1	48,7
"	3fach	33,8	11,1	—	2,0	53,1
"	4fach	38,8	11,9	—	3,3	46,0
Kornpulver v. Forchheim	—	21,2	28,6	2,1	1,3	46,8
"	—	21,4	28,3	2,0	1,5	46,8

Das Kohlenoxyd fehlt somit in keinem Sprenggase, ist jedoch in den Pulvergasen nach wesentlich höherem Verhältnisse vorhanden, als in den Dynamitgasen. Es ist somit jedenfalls nicht gestattet, die den Gasen von Dynamit gegenüber denen von Pulver nachgesagte Giftigkeit auf das Kohlenoxyd zu schieben.

Trotzdem dass auch bei diesen Analysen kein Nitroglycerin in den Sprenggasen gefunden wurde, wird näher auf die Giftigkeit der Sprenggase von Sprengölpräparaten eingegangen. Handelt es sich doch um eine Thatsache, von welcher Alle, welche praktisch mit Sprengarbeiten in geschlossenen Räumen zu thun haben, so überzeugt sind, dass es schwer halten dürfte, gegen diese Überzeugung anzukämpfen. In welcher Weise sich die Wirkung der Giftigkeit auf den menschlichen Organismus äussert, ist sattem bekannt, aber gerade diese Äusserungen (Schwindel, Erbrechen, Kopfschmerz) sind es auch, welche dafür sprechen, dass thatsächlich eine Vergiftung vorliegt. Da nun aber Nitroglycerin unbestritten selbst giftig ist und überdies genau dieselben Wirkungen auf den menschlichen Organismus ausübt, so muss man sich dem Glauben fügen, dass davon bei der Explosion doch ein kleiner Theil ohne Zerlegung nur zerstäubt wird. Allerdings wird dieser Sprengstoffstaub nur ganz kurze Zeit unzersetzt bleiben, vielmehr in dieser feinsten Zertheilung rasch von selbst und ohne Explosion zerfallen. Hierin dürfte es liegen, dass der Gesteinsheuer vor Allem die warmen Gase fürchtet, und dass andererseits Sprenggasanalysen, da sie nicht

unmittelbar nach der Probenahme erfolgten, niemals einen Gehalt an Nitroglycerin nachzuweisen vermochten. Verf. sucht hierin auch den Grund dafür, dass die Analyse von ihm ziemlich gleichzeitig gefasster Sprenggasproben sehr oft nicht übereinstimmte, weil das zerstäubte Sprengöl sich den übrigen Gasen nicht gleichmässig beimischte, so dass die ersten Entnahmen anders ausfallen konnten, als die späteren. Man wird aber zu diesem Glauben auch weiter bestimmt durch den Umstand, dass andere Nitroverbindungen, welche an und für sich nicht giftig sind, auch keine giftigen Gase geben, selbst dann nicht, wenn sie mit zu schwachen Knallhütchen entzündet werden. Man hat dies z. B. beobachtet bei Roburit, dessen Nitroverbindung, in der Hauptsache das bittere Amidobinitrobenzol, durchaus nicht giftig ist, höchstens abführend wirkt. Es waren nämlich bei von Georgi vorgenommenen Versuchen einige Bohrlöcher irrthümlich mit gewöhnlichen Dynamitzündhütchen weggethan worden. Der Rauch war dick, schmeckte sehr bitter, aber er war ohne jegliche Nachwirkungen. Um so unbedenklicher kann man bei vollkommener Zündung mit Grammknallhütchen unmittelbar nach dem Schlusse in den warmen Rauch gehen; man wird keine Spur von Kopfschmerz oder sonst eine Vergiftungserscheinung bemerken, obgleich man auch dann meist einen schwach bitteren Geschmack hat, zum Beweise dafür, dass doch noch Spuren unzersetzten Amidobinitrobenzols in der Luft sich befinden.

Man könnte es darnach für wahrscheinlich halten, dass schwächere Zündhütchen weniger Kohlenoxyd gäben als stärkere, Guhrdynamit mehr als Gelatinedynamit. Indess fügt sich die zweite Analyse dieser Folgerung nicht, wie dieselbe überhaupt aus unbekanntem Grunde auch durch ihren hohen Sprengerfolg von den anderen Proben sich abhebt und so allerdings beweist, wie die Zusammensetzung der Sprenggase und der Sprengerfolg in innigen Zusammenhang stehen. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass durch Anwendung noch stärkerer Zündhütchen doch günstigere und gleichmässigere Erfolge erzielt werden dürften.

Der Gehalt an Kohlensäure wird in Folge der Absorption durch Sperrwasser etwas zu gering sein. Das vollkommene Fehlen des Sauerstoffs, wenigstens in einigen Analysen von Gelatinedynamit, weist für dieses darauf hin, dass er in Sprenggas nicht vorhanden ist. Merkwürdig ist der in allen Dynamitgasen nahezu gleichmässig vorhandene Gehalt an Wasserstoff.

Organische Verbindungen.

Narceïn steht nach A. Claus (J. pr. Chem. 37 S. 1) in naher Beziehung zum Naphtalin. Reines Narceïn, $C_{23}H_{29}NO_9$, schmilzt bei 162° .

Blauholzgährung. Blauholz wird vor der Verwendung in der Färberei oder der Extractfabrikation einer Gährung (Fermentation) unterworfen, welche dadurch bewirkt wird, dass man das fein geraspelte Holz in nicht allzu dicken Schichten und unter häufigem Begiessen mit Wasser längere Zeit liegen lässt, wobei man, um allzu grosse Erwärmung und dadurch etwa veranlasste Zerstörung von Hämatoxylin zu vermeiden, öfter umwenden muss. Die Gährung dauert 2 bis 6 Wochen.

Der neue Apparat (Fig. 42 bis 44) von

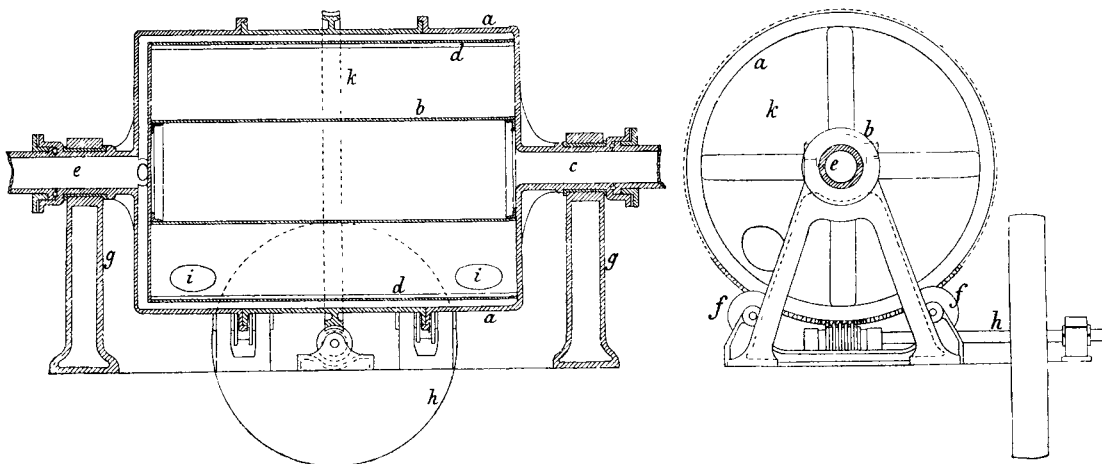


Fig. 42 u. 43.

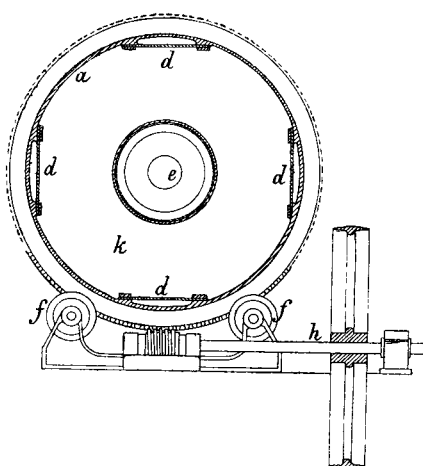


Fig. 44.

Dahl & Co. in Barmen (D.R.P. No. 42322) soll nun ermöglichen, den bei der bisherigen Verfahrungsweise nöthigen Aufwand an Zeit,

Raum und Arbeit zu umgehen und ausserdem die Gefahr starker Erwärmung vollständig zu vermeiden. Durch stetige Zuleitung von 30° warmer, mit Feuchtigkeit gesättigter Luft wird unter fortwährendem Umwenden des geraspelten Holzes die Gährung in etwa 48 Stunden zu Ende geführt bzw. das Holz in die für die Färberei und Extractfabrikation geeignete Form gebracht.

Der Apparat besteht aus einer eisernen Trommel *a* und einem im Innern derselben concentrisch angebrachten, mit Siebwandung versehenen Cylinder *b*. Die Trommel hat auf der inneren Fläche mit Siebboden versehene Kanäle *d*, welche die ganze Trommel durchziehen. Durch die Achse *c* strömt feuchte Luft ein, wird durch das Sieb *b* gleichmässig vertheilt, durchdringt die in *k* liegende Füllmasse und tritt dann durch die Kanäle *d* und die hohle Achse *e* aus.

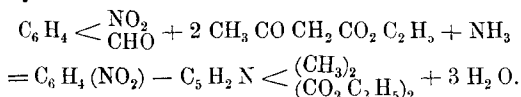
Der Apparat ruht auf Rollen *f* und den Lagerböcken *g* und kann in drehende Bewegung gesetzt werden, zu welchem Zwecke er mit einem Triebwerk *h* versehen ist. An der Mantelwandung sind Mannlochöffnungen *i* zweckentsprechend angeordnet zum Füllen und Entleeren des Apparates.

Oxychinolinabkömmlinge erhalten M. Conrad und L. Limpach in Aschaffenburg (D.R.P. No. 42 276) durch Erhitzen von aromatischen β -Amidocrotonsäureestern oder aromatischen β -Amido- β -phenylacrylsäureestern.

Patentanspruch: Darstellung von γ -Oxychinaldin und folgender Derivate desselben: Orthomethyl- γ -Oxychinaldin; Paramethyl- γ -Oxychinaldin; Dimethyl- γ -Oxychinaldin; Trimethyl- γ -Oxychinaldin; Orthomethoxy- γ -Oxychinaldin; Paramethoxy- γ -Oxychinaldin; α -Naphto- γ -Oxychinaldin; β -Naphto- γ -Oxychinaldin und α -Phenyl- γ -Oxychinolin durch rasches Erhitzen von Phenylamidocrotonsäureester bzw.

Orthotolylamidocrotonsäureester, Paratolylamidocrotonsäureester, Metaxylylamidocrotonsäureester, Pseudocumylamidocrotonsäureester. Orthoanisylamidocrotonsäureester, Paraanisylamidocrotonsäureester. α -Naphthylamidocrotonsäureester, β -Naphthylamidocrotonsäureester oder Phenylamido- β -Phenylacrylsäureester mit oder ohne Zusatz eines die Condensation befördernden Mittels.

Metaamidophenyllutidindicarbonsäureäther. Nach Angabe der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst (D.R.P. No. 42 295) reagirt Metanitrobenzaldehyd mit Acetessigester und alkoholischem Ammoniak nach folgender Gleichung unter Bildung von Metanitrophenylhydrolutidindicarbonsäureester:



Der Metanitrophenylhydrolutidindicarbonsäureester geht durch Oxydation mit Salpetrigsäure in den m-Nitrophenyllutidindicarbonsäureester über und dieser durch Reduction in den entsprechenden Amidoester.

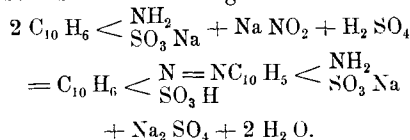
m-Nitrobenzaldehyd (1 Mol.) wird mit 2 Mol. Acetessigester und etwas mehr als 1 Mol. alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Stehenlassen krystallisiren hellgelbe Tafeln (vom Schmelzpunkt 161°) von m-Nitrophenylhydrolutidindicarbonsäureester. Letzterer wird weiter gelöst in Alkohol unter Zusatz von etwas rauchender Salpetersäure. Hierauf erfolgt Einleiten von gasförmiger Salpetrigsäure in die kochende alkoholische Lösung. Beim Abkühlen krystallisirt das Nitrat des m-Nitrophenyllutidindicarbonsäureesters in schwach gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 129 bis 130° aus. Der Ester selbst bildet weisse Tafeln und schmilzt bei 65 bis 66°. Dieser liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure den m-Amidophenyllutidindicarbonsäureester. Derselbe bildet eine zweisäurige Base vom Schmelzpunkt 110°.

Der m-Amidophenyllutidindicarbonsäureester gibt mit Diazoverbindungen Azofarbstoffe; solche Farbstoffe werden auch erhalten durch Diazotiren des Amidoesters und Einwirkung des Diazoesters auf Phenole, Amine und deren Sulfosäuren.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Metanitrophenylhydrolutidindicarbonsäureester, darin bestehend, dass man m-Nitrobenzaldehyd und Acetessigester bei Gegenwart von alkoholischem Ammoniak auf einander einwirken lässt.

2. Verfahren zur Darstellung von Metaamidophenyllutidindicarbonsäureester, darin bestehend, dass man den entsprechenden Dihydroester des Anspruchs 1 oxydirt und den erhaltenen Nitroester reducirt.

Rother Azofarbstoff. Nach H. Wichelhaus und C. Krohn in Berlin (D.R.P. Nr. 42 382) werden 2 Mol. Naphtionsalz mit 1 Mol. Natriumnitrit in Wasser gelöst und unter Abkühlung mit 1 Mol. verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach 2 bis 3 Stunden ist die Reaction beendet. Es entsteht das saure Natriumsalz der Amidoazonaphthalindisulfosäure nach folgender Gleichung:



Man setzt zur Überführung in das neutrale Salz die berechnete Menge Soda zu und kann die Lösung dann sofort zum Färben benutzen; auch kann man den Farbstoff in fester Form erhalten durch Aussalzen oder Eindampfen. Das neutrale amidoazonaphthalindisulfosäure Natrium färbt Seide, Wolle und mit Thonerde oder Tannin gebeizte Baumwolle ziegelroth. Die Farbe zeichnet sich durch grosse Lichtbeständigkeit aus.

Patentanspruch: Darstellung eines Farbstoffes durch Einwirkung von 1 Mol. verdünnter Säure auf die wässrige Lösung von 1 Mol. Natriumnitrit und 2 Mol. Naphtionsalz.

Neue Naphtolmonosulfosäure bildet sich nach L. Casella & Co. in Frankfurt (D.R.P. No. 42 112) als Zwischenproduct beim Erhitzen von α -Naphtalindisulfosäure mit Alkalien (vgl. Ber. deutsch. G. 9 S. 610). 100 k α -naphtalindisulfosaures Natron werden mit dem vierfachen Gewicht einer 50proc. Natronlauge angerührt und die Schmelze so lange auf 200 bis 250° erhitzt, bis eine angesäuerte Probe Spuren von Dioxynaphtalin an Äther abgibt, oder bis die Menge des aus einer von Schwefligsäure befreiten Probe mit Diazoxylol entstehenden Farbstoffes der angewendeten Menge Naphtalindisulfosäure äquivalent ist. Die Schmelze wird in etwa 1000 l Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und durch Kochen die Schwefligsäure verjagt. Die so erhaltene Lösung kann unmittelbar zur Darstellung von Azofarben verwendet werden. Beim Erkalten derselben krystallisirt das Natronsalz der F-Säure grösstentheils aus.

Die alkalische Lösung der Salze der F-Säure fluorescirt reinblau. Eisenchlorid erzeugt in neutralen Lösungen eine dunkelblaue Färbung. Die Säure wird durch Salpetrigsäure in eine Nitroverbindung übergeführt, welche nach dem Verfahren des Patentes No. 28 065 einen grünen Farbstoff liefert. Mit Phosphorpentachlorid behandelt, verwandelt sich die F-Säure in das bei 114° schmelzende Naphtalindichlorid.

Mit Diazoverbindungen vereinigt sich die F-Säure zu einer Reihe von Farbstoffen, welche sich durch Echtheit auszeichnen und durchgängig röther bezw. blauer sind als diejenigen der Schäffer'schen Säure.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung einer neuen (F)-Naphtolmonosulfosäure durch Erhitzen von α -naphtalindisulfosäuren Salzen mit Alkalien bei Temperaturen unter 300° C., bis in einer Probe die beginnende Bildung von Dioxynaphtalin zu erkennen ist.

Darstellung einer $\alpha\alpha$ Monosulfosäure von $\alpha\alpha$ Dioxynaphtalin und dessen Mono- und Disulfosäure von Ewer & Pick in Berlin (D.R.P. No. 41 934).

Patentanspruch: 1. Verfahren zur Darstellung von $\alpha\alpha$ Naphtolsulfosäure durch Erhitzen von α -Naphtalindisulfosäuren mit Ätzalkalien auf 160 bis 190°.

Unter $\alpha\alpha$ -Naphtalindisulfosäure ist die durch Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin oder rauchender Schwefelsäure in der Kälte bezw. bei gelinder Wärme auf Naphtalin entstehende Disulfosäure zu verstehen, welche beim Erhitzen mit Ätzalkalien ein Dioxynaphtalin vom Schmelzpunkte 258 bis 260° liefert.

2. Verfahren zur Darstellung von $\alpha\alpha$ -Dioxynaphtalin aus der oben näher bezeichneten $\alpha\alpha$ -Naphtalindisulfosäure durch Erhitzen derselben oder der oben bezeichneten $\alpha\alpha$ -Naphtolsulfosäure mit Ätzalkalien auf 220 bis 260°.

3. Verfahren zur Darstellung von Mono- und Disulfosäuren des $\alpha\alpha$ -Dioxynaphtalins durch Einwirkung von concentrirter bezw. rauchender Schwefelsäure, Schwefelsäurechlorhydrin oder einem Gemisch von Schwefelsäure mit Natrium- bezw. Kaliumpyrosulfat, Pyrophosphorsäure, Phosphorsäureanhydrid oder phosphorsaurem Salz auf Dioxynaphtalin.

Neue α -Naphtylamindisulfosäure von Dahl & Ca. in Barmen (D.R.P. No. 41 957).

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung einer neuen α -Naphtylamindisulfosäure durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure, deren Anhydridgehalt die berechnete Menge übersteigt, auf Naphtionsäure bei Temperaturen unter 30° und Auskochen der Kalksalze des so gewonnenen Säuregemenges mit 85 proc. Spiritus, wobei das Kalksalz der neuen Säure zurückbleibt.

2. Verfahren zur Trennung der neben anderen isomeren bei der Sulfurirung des α -Naphtylamins oder der Naphtionsäure bei höheren Temperaturen entstehenden neuen α -Naphtylamindisulfosäure durch Extraction der Kalksalze des Säuregemenges zunächst mit 96 proc. und dann mit 85 proc. Spiritus.

Darstellung von Pararosanilinen aus paranitrobenzylirten Basen und den Halogensalzen aromatischer Basen von H. Baum in Mannheim (D.R.P. No. 41 929).

Patentanspruch: Das Verfahren zur Darstellung von Pararosanilin und seinen Homologen, sowie monodi-, trialkylirten und -phenylirten Abkömmlingen durch Einwirkung von folgenden paranitrobenzylirten secundären und tertiären aromatischen Basen bei 120 bis 150°: Paranitrobenzyl-Anilin, -Methylanilin, -Äthylanilin, -Diphenylamin, -Benzylanilin, -Orthotoluidin, -Methylorthotoluidin, -Äthylorthotoluidin, -Orthotolylphenylamin, Orthoditolyamin, -Paraxylin, -Äthylparaxylin, -Methylparaxylin, -Metaxylin, -Äthylmetaxylin, -Methylmetaxylin auf nachstehend aufgeführte Halogensalze entweder primärer oder secundärer oder tertiärer aromatischer Basen bei Gegenwart von Eisenchlorür bezw. Eisenoxydulverbindungen: Halogensalze von Anilin, Äthylanilin, Methylanilin, Benzylanilin, Diphenylamin, Methyl-diphenylamin, Äthyl-diphenylamin, Benzyl-diphenylamin, Dibenzyl-anilin, Orthotoluidin, Äthylorthotoluidin, Methyl-orthotoluidin, Benzylorthotoluidin, Orthoditolyamin, Äthylorthoditolyamin, Methylorthoditolyamin, Benzylorthoditolyamin, Orthotolylphenylamin, Dibenzylorthotoluidin, Paraxylin, Metaxylin.

Azofarbstoffe. Nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld (D.R.P. No. 42 021) lassen sich aus der in der Patentschrift 39 925 gekennzeichneten β -Naphtylamin- δ -Monosulfosäure durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl und Tetrazoditoly Farbstoffe erhalten, welche ebenso wie die Producte des Patents No. 28 753 und 35 615 ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade direct roth färben, sich aber vor den entsprechenden Producten der bisher bekannten β -Naphtylaminsulfosäure durch die Schönheit ihrer Farbe auszeichnen.

Der aus Tetrazodiphenyl gewonnene Farbstoff unterscheidet sich insbesondere von dem mit der sogenannten Brönner'schen β -Naphtylamin- β -Monosulfosäure erhaltenen isomeren Farbstoff dadurch, dass er in Wasser löslich ist.

50 k Benzidinsulfat oder die äquivalente Menge eines anderen Benzidinsalzes werden in Wasser fein vertheilt, mit 50 k Salzsäure von 21° B. versetzt und mit Hülfe einer wässrigen Lösung von 24,7 k Natriumnitrit diazotirt. Es bildet sich Tetrazodiphenylchlorid. Diese Lösung lässt man darauf langsam zu 79 k in Wasser fein vertheilte β -Naphtylamin- δ -Monosulfosäure laufen, stumpft die freie mineralische Säure durch Hinzufügen von essigsaurem Natron, Ammoniak oder Soda ab und erhält dann nach kurzem Stehen oder Anwärmen einen rothen Niederschlag, der durch Neutralisiren mit Natronlauge oder Soda in sein Natronsalz übergeführt wird. Beim Erkalten fällt der Farbstoff quantitativ als rothes Pulver aus. Er färbt Baumwolle im Seifenbade feurig gelblich roth.