

der Unterseite desselben sich sammelnden Flüssigkeitströpfchen von Zeit zu Zeit mit wenig Wasser in das Gefäß zurück. Nach beendeter Elektrolyse fasst man das Kathodenblech wieder an der Öse *k*, hebt es aus der Flüssigkeit heraus, ohne an den Draht *b* zu streifen, spritzt es beiderseits mit Wasser ab und hängt es mit der Öse an einem Drahtbaken frei auf. Wird bei unterbrochenem Strom das abgeschiedene Metall von der Flüssigkeit angegriffen (wie z. B. bei der Abscheidung von Kupfer aus salpetersaurer Lösung), so wird die Kathode möglichst rasch herausgehoben und sogleich in ein bereit stehendes mit Wasser gefülltes Gefäß eingetaucht, dann erst abgespritzt und aufgehängt. Nach vollständigem Ablauen des Wassers, welches man durch sanftes Anlegen eines Filtrirpapierstreifens an den unteren Blechrand *b* schleunigen kann, hängt man das Blech in einem Trockenschrank (oder wenn die Trocknung bei niedriger Temperatur erfolgen muss, in einem Exsiccator) an einem passenden Haken mit der Öse auf, trocknet und wägt. Auch bei der Wägung ist es zweckmässig, das Kathodenblech an den Haken im Bügel der Wagschale zu hängen.

Nach der Wägung legt man das Platinblech flach in eine Schale mit ebenem Boden, löst den Metallbeschlag durch Übergiessen mit mässig verdünnter Salpetersäure ab und wäscht es hierauf mit Wasser; nach dem Trocknen ist es zu einer neuen Bestimmung bereit. Das Zersetzungsgefäß kann nach der Elektrolyse entleert und mit Wasser ausgespült werden, ohne dass man nöthig hätte, Elektrodenträger und Anodendraht herauszunehmen.

Wenn sich nach längerem Gebrauch bei der Elektrolyse die Metallniederschläge nicht mehr gleichmässig absetzen, so reinigt man das Blech, auf einem glatten ebenen Brettchen als Unterlage, durch kräftiges Abreiben mit Seesand, oder durch Bürsten mit Kalkbrei. Etwaige Büge oder schwache Knicke im Blech lassen sich dadurch beseitigen, dass man auf ein ebenes Brettchen eine starke Lage Papier, darauf das Blech, dann wieder eine Lage Papier und ein zweites Brettchen legt und das Ganze einem starken Druck aussetzt.

Vorzüge dieses Apparates sind: das geringe Gewicht bez. der billige Preis der Platinelektroden, Freibeweglichkeit derselben und vollkommene Ausnützung der gesamten Kathodenoberfläche.

K. k. Staatsgewerbeschule Wien I, October 1895.

Elektrochemie.

Herstellung von Salpetersäure und Alkalimetall durch Elektrolyse nach J. D. Darling und H. C. Forrest (D.R.P. No. 83 097). Gerardin hat bereits angegeben (C. r. 53, 728), dass die Kali- und Natronsalze in schmelzflüssigem Zustande durch den elektrischen Strom zersetzbar seien. Hierbei wird eine ganze Reihe solcher Salze (Borate, Silicate, Stannate, Chromate, Manganate, Titanate, Molybdate, Urnate, Aluminate, Arseniate, Arsenite, Antimoniate, Phosphate, Sulfate, Carbonate, Nitrate) als von Gerardin zersetzt angeführt und angegeben, dass bei der elektrolytischen Zersetzung von schmelzflüssigen Kali- und Natronsalzen der Sauerstoff allein an den positiven Pol, während die beiden Radicale der Säure und der Base an den negativen Pol gingen.

Versuche, welche mit der elektrolytischen Zerlegung von Alkalinitrat angestellt wurden, zeigten, dass letzteres Salz die von Gerardin angegebenen Resultate nicht zeitigt, anscheinend gar nicht für die betreffenden Versuche verwendet worden ist, sondern dass bei der elektrolytischen Zerlegung von schmelzflüssigem Alkalinitrat am positiven Pol nicht nur Sauerstoff, sondern auch das Radical der Säure und am negativen Pol das Metall auftritt, während nach Gerardin am negativen Pol neben dem Metall das Säureradical und am positiven Pol nur Sauerstoff auftreten soll. Dem entsprechend wird folgendes Verfahren vorgeschlagen:

Der Behälter *A* (Fig. 243) aus einem durch geschmolzenes Alkalinitrat nicht angreifbaren Metall, z. B. aus Aluminium bestehend, wird mit Alkalinitrat (Natronsalpeter mag als Beispiel gelten) durch Trichter oder Rohr *J* beschickt und alsdann bis zur Schmelzung des Salpeters erwärmt. Nachdem völlige Schmelzung eingetreten ist, verschliesst man den Behälter mit dem dicht passenden Deckel *B*, gewünschtenfalls unter Anwendung von Schrauben oder Bolzen. Dieser Deckel ist von dem Behälter *A* durch eine Isolirschiicht *a* isolirt. Auf der Zeichnung ist der Apparat, welcher einzellig oder auch mehr- bez. vielzellig sein kann, in Form einer Doppelzelle ausgebildet, zu welchem Zweck der Behälter *A* durch eine mittlere Zwischenwand *D* mit unterer Öffnung *b* getheilt ist. In jeder Einzelzelle befindet sich eine Gusseisenelektrode *F*, welche von einer Fassung *F*₁ gehalten wird. Letztere ist an dem Deckel *B* angeordnet und besitzt in ihrem oberen Theil eine aus

dem Innenraum nach aussen führende Bohrung *d*. Jede dieser Elektroden ist von einer seitliche, nach dem Glockeninnern zu aufwärts gerichtete Öffnungen *g* besitzenden Glocke *G* umgeben, welche zweckmässig aus Aluminium besteht und zwischen Deckel und Elektrodenhalter *F*₁, von beiden durch eine Isolirschrift *f* getrennt, eingeklemmt ist.

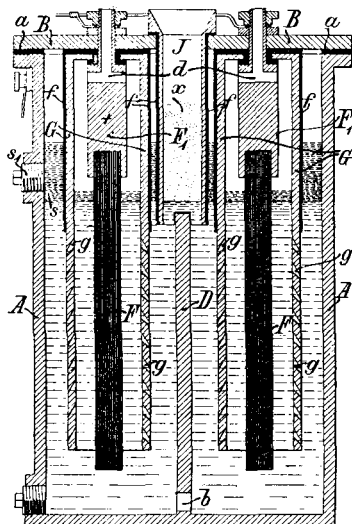


Fig. 243.

Nachdem die Beschickung geschmolzen und Behälter *A* mittels Deckels *B* verschlossen ist, verbindet man den positiven Pol einer Elektrizitätsquelle mit dem Deckel *B*, d. h. also mit den inneren Elektroden *F*, den Behälter *A* dagegen mit dem negativen Pol. Da der elektrische Strom zur Erhitzung der Beschickung beiträgt, kann man die besondere Erwärmung derselben nunmehr mässigen, um nur so viel Wärme zuzuführen, dass der Inhalt schmelzflüssig bleibt. Der Salpeter wird durch den elektrischen Strom zerlegt, Natrium scheidet sich an dem negativen Pol, d. h. an der Innenfläche der Behälterwand *A* ab, während $\text{NO}_2 + \text{O}$ an dem positiven Pol auftreten und durch die Bohrung *d* durch die Fassung *F*₁ hindurch entweichen. Von hier wird diese Gasmasse durch Wasser in Woulff'sche Flaschen geleitet, wobei Salpetersäure entsteht und Sauerstoff entweicht. Das an dem negativen Pol (Behälterwand) frei werdende Natrium wird in seinen ersten Mengen das Natriumnitrat zu Natriumnitrit reduciren und sich selbst in Natriumoxyd umsetzen, das sich in dem Natriumnitrit löst. Hierdurch wird sowohl das Natriumnitrit als auch das Natriumoxyd zersetzt und das nunmehr frei werdende Natrium an die Oberfläche der Salzschmelze steigen, von wo es von Zeit zu Zeit auf beliebige Weise entfernt werden

kann, z. B. kann das Natrium durch eine an geeigneter Stelle der Seitenwand des Behälters *A* angebrachte Öffnung *s* abgelassen werden, welche mittels Schraubstößels *s*₁ verschliessbar ist.

Gewünschtenfalls kann man auch den Salpeter zunächst so hoch erhitzen, dass möglichst viel Sauerstoff ausgetrieben wird, worauf erst die positiven Elektroden eingeführt werden und die Elektrolyse in Gang gesetzt wird. Die Glocken *G* sollen die Vertheilung der entwickelten Gase in der Flüssigkeit nach Möglichkeit verhindern und eine möglichst schnelle und ungestörte Ableitung derselben vermitteln.

Da die Oberfläche des geschmolzenen Salzes nach dem Grad seiner Zersetzung sinken wird, so wird frisches Salz *x* durch die Beschickungsvorrichtungen *J* nachgegeben, welche zweckmässig in die Schmelze hineinreicht, und so durch letztere einen Abschluss erfährt, welcher den Eintritt von Luft in den Apparat verhindert.

Elektrolytische Darstellung von Amidophenolen der Chinolinreihe. Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. (D.R.P. No. 80978) haben gefunden, dass, wenn man an Stelle der im Hauptpatent 75260 angegebenen Nitrokohlenwasserstoffe der Benzolreihe Nitroderivate der Chinolinbasen der elektrolytischen Reduction unterwirft, hierbei in glatter Reaction Amidoxyderivate jener Basen entstehen, welche sich in Form ihrer Sulfate entweder direct aus der concentrirten Schwefelsäure abscheiden oder erst auf Zusatz von Wasser abgeschieden werden. (Vgl. d. Z. 1894, 330.)

Zur elektrolytischen Reduction des ana-Nitrochinolins werden 15 k ana-Nitrochinolin in 100 k concentrirter Schwefelsäure aufgelöst und so lange der elektrolytischen Reduction unterworfen, bis kein unveränderter Nitrokörper mehr nachzuweisen ist. Lässt man die Reaktionsmischung an einem kühlen Orte stehen, so scheidet sich das Sulfat des ana-Amidooxychinolins in krystallisirtem Zustande aus. Mit Soda fällt aus dem Sulfat das bereits bekannte, jedoch auf ganz anderem Wege erhaltene Amidooxychinolin vom Schmelzp. 143° aus (Ber. 17, 1642, und 24, 150). Zur näheren Charakterisirung des Körpers sei noch hinzugefügt, dass dessen Diacetat gelbe Nadelchen vom Schmelzp. 206 bis 207° und dessen Dibenzozat farblose Nadeln vom Schmelzp. 204° bildet.

Elektrolytische Reduction des o-Nitrochinolins. 15 k o-Nitrochinolin, in 100 k concentrirter Schwefelsäure gelöst, werden

der elektrolytischen Reduction unterworfen. Das Sulfat scheidet sich in diesem Falle nicht direct ab. Giesst man jedoch die schwefelsaure Lösung in ihr vierfaches Volumen Wasser, so scheidet sich beim Stehen an einem kühlen Orte das Sulfat des noch unbekannten o-Amido-ana-oxychinolins in langen hellgelben Nadeln ab. Soda scheidet aus dem Sulfat das freie Amidooxychinolin ab, welches sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zersetzt. Eine Analyse ergab für Amidooxychinolin stimmende Werthe.

Lässt man die freie Base bei Gegenwart von Soda oder Natron an der Luft stehen, so verwandelt sie sich in einen blaugrünen Farbstoff. Mit Essigsäureanhydrid erhält man ein Diacetat, welches aus verdünntem Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 153 bis 154° krystallisirt. Nach Schotten-Baumann erhält man mit Benzoylchlorid ein Dibenzat, welches aus Eisessig in derben Säulen vom Schmelzp. 180° krystallisirt.

Elektrolytische Reduction des ana-Nitro-o-toluchinolins. Das Reductionsproduct scheidet sich direct aus der schwefelsauren Lösung als gelber Krystallbrei ab. Das so erhaltene Sulfat löst sich in Wasser mit tiefrother Farbe. Man kann es reinigen durch Umkrystallisiren aus 70proc. Alkohol. Durch Soda erhält man daraus die Base in gelblichen Krystallen, die sich bei 230° zersetzen. Die Base ist in Alkali löslich, enthält mithin eine Hydroxylgruppe. Die alkalische Lösung färbt sich schon bei kurzem Stehen dunkelgrün. Dass ein Amidooxykörper vorliegt, folgt aus der Analyse.

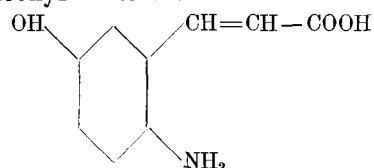
Elektrolytische Reduction des ana-Nitro-p-toluchinolins. Das Reductionsproduct verhält sich genau wie im vorigen Falle. Die freie Base lässt sich aus Wasser umkrystallisiren und bildet dann Nadeln vom Schmelzp. 123°.

Die Amidophenole der Chinolinreihe sollen zur Darstellung von Farbstoffen und pharmaceutischen Producten Verwendung finden.

Ferner Zusatzpat. 82445. In der Patentschrift No. 77806 ist gezeigt, dass bei der elektrolytischen Reduction von Nitrocarbonsäuren Amidophenolcarbonsäuren gebildet werden. Im Patent 79865 ist diese Reaction auf die Nitrocarbonsäureester übertragen. Beim weiteren Verfolge dieser Arbeiten wurden nun solche Nitrocarbonsäuren und deren Ester geprüft, welche wie die Nitrozimmtsäuren eine ungesättigte Seitenkette enthalten. Hierbei hätten aus den Nitrozimmtsäuren sowohl Amidooxyzimmtsäuren als auch unter Anlagerung von Wasserstoff und Aufhebung der doppelten Bindung in

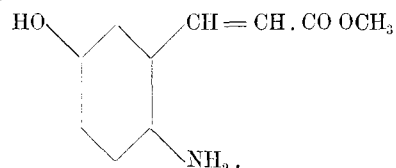
der Seitenkette Derivate von Hydrozimmtsäuren entstehen können. Der Versuch zeigte nun, dass die elektrolytische Reduction in normaler Weise zu den Amidooxyzimmtsäuren bez. zu inneren Anhydriden derselben führt. In analoger Weise verhalten sich die Nitrozimmtsäureester.

1. o-Nitrozimmtsäure. Die elektrolytische Reduction der o-Nitrozimmtsäure selbst wird in der im Hauptpatente und dessen Zusätzen beschriebenen Art und Weise ausgeführt. Das Sulfat der hierbei entstehenden Amidooxyzimmtsäure



fällt auf Zusatz von Eis zu der schwefelsauren Lösung nach längerem Stehen in der Kälte in dunklen Krystallen aus. Kocht man dieselben mit einer concentrirten wässrigen Lösung von neutralem schwefligsauren Natron auf, so erhält man die freie Säure, welche aus viel heissem Wasser beim Erkalten in Form gelblich gefärbter breiter Nadeln auskrystallisirt. Die Krystalle enthalten 1 Mol. Krystallwasser, welches beim Erwärmen auf 110° entweicht, wobei die Substanz eine orangegelbe Farbe annimmt. In Natron und Soda löst sich die Säure mit gelber Farbe auf. Aus ammoniakalischer Silberlösung scheidet sie Silber ab. Beim Erhitzen tritt Zersetzung ein. Erhitzt man die Substanz mehrere Stunden mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 160°, so verliert sie ausser dem Krystallwasser intramolecular 1 Mol. Wasser, indem sie in Oxycarbostyryl übergeht.

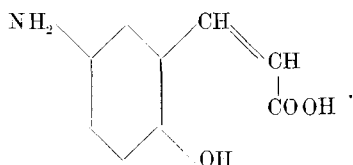
2. o-Nitrozimmtsäuremethylester. Verdünnt man die schwefelsaure Reductionslösung mit Wasser, so scheidet sich ein brauner Niederschlag ab, welcher abfiltrirt wird. Das Filtrat wird mit Soda neutralisirt, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt, dessen Menge durch Ausäthern noch vergrößert werden kann. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in Form prächtiger goldgelber Nadeln vom Schmelzp. 178 bis 179° und erwies sich bei der Analyse als Amidooxyzimmtsäureester:



In Natron löst sich der Äther in der Kälte äusserst leicht mit orangegelber Farbe

auf; er ist unlöslich in Soda. Ammoniakalische Silberlösung reducirt er in der Kälte.

3. *m*-Nitrozimmtsäure. Bei der elektrolytischen Reduction der *m*-Nitrozimmtsäure scheidet sich weder direct noch beim Zusatz von Eis ein festes Reductionsproduct ab. Neutralisirt man jedoch die stark mit Wasser verdünnte schwefelsaure Lösung mit fester Soda, so scheiden sich gelbe Krystalle ab, deren Menge durch mehrmaliges Ausäthern der alkalischen Flüssigkeit noch vermehrt werden kann. Die so erhaltene Substanz erwies sich als identisch mit dem bereits bekannten Amidocumarin. Bei der Reduction hat sich sonach in normaler Weise zunächst Amidooxymimtsäure von folgender Constitution



gebildet, die dann unter Wasserabspaltung in ihr inneres Anhydrid, das Amidocumarin, übergegangen ist.

4. *m*-Nitrozimmtsäureäthylester. Die elektrolytische Reduction des Äthylesters der *m*-Nitrozimmtsäure liefert in guter Ausbeute das gleiche Amidocumarin, wie die freie Säure, indem entweder vor der Reduction der Nitroester verseift wird oder der intermediär entstandene Amidooxymimtsäureester Alkohol abspaltet. Die Ausbeute ist besser als bei Anwendung der freien Säure.

Elektrolytische Concentration von Schwefelsäure. St. C. Peuchen und P. Clarke (D.R.P. No. 83 526) wollen dadurch eine völlige Ausnutzung des Stromes erreichen, dass der Apparat (Fig. 244) aus

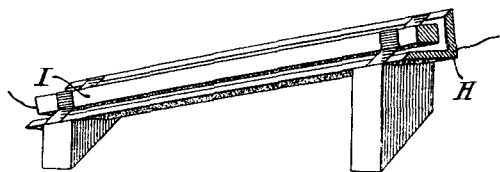


Fig. 244.

einer geneigten Elektrode *H* besteht, in welche die zweite Elektrode *I* isolirt eingesetzt ist. Die Flüssigkeit läuft ununterbrochen die Rinne *H* herab und wird dabei gleichzeitig erhitzt und elektrolytisch. Da alle Theilchen der Flüssigkeit nacheinander eine Zeit lang mit den Elektroden in Berührung kommen, so soll die Elektrolyse eine äusserst gleichmässige sein. Da ferner die sich hierbei an

den Elektroden ausscheidenden Gasbläschen theils durch die Reibung des Elektrolyten, theils durch die geneigte Lage der Elektrodenflächen leicht abgelöst werden und emporsteigen, so ist der innere Widerstand der Vorrichtung an allen Stellen ein sehr geringer und vor Allem gleichmässiger und constanter. Diese Wirkung soll noch durch den Umstand erhöht werden, dass die Elektrode *H* ihre Längsausdehnung in der Richtung des Flüssigkeitsstromes besitzt. Die ausgeschiedenen Gasbläschen gelangen daher nach Durchziehen der sehr geringen Höhe der Rinne sofort in die freie Luft.

Elektrolyse mit Quecksilberkathode. Nach A. Sindig-Larsen (D.R.P. No. 83 539) dient bei vorliegender Ausführungsform des Pat. 78 906 (S. 86 d. Z.) das innere Gefäss *G'* (Fig. 245) als Behälter für

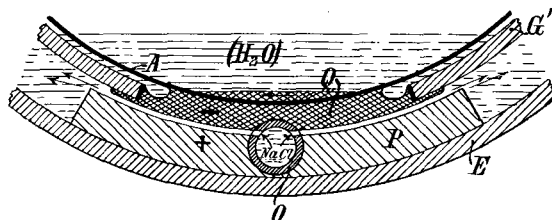


Fig. 245.

die Reactionsflüssigkeit; die amalgamirte Blechtrommel *A* befindet sich deshalb innerhalb dieses Gefässes. Die Anode *P* besteht aus Kohle oder anderem zweckmässigen Material und hat die Form, welche für die Aufnahme der oben darauf befindlichen Quecksilber-Kathode *Q* geeignet ist. *O* ist ein Rohr aus nicht leitendem Material mit seitlichen Schlitzöffnungen oberhalb der Anode. *E* ist das äussere Gefäss, welches als Behälter für die Salzlösung dient, die in diesem Falle durch das Rohr *O* eingepresst wird; die Schlitz des Rohres sind so schmal und der Druck ist so hoch, dass die Flüssigkeit das Quecksilber ausser Berührung mit der Kohleanode hält. Ein Stück dünnes Gewebe kann über die Anode und das Rohr oder gar durch die Schlitz des Rohres gelegt werden, um eine Berührung des Quecksilbers mit der Kohle völlig zu verhindern. Es soll bei dieser Einrichtung das Alkali amalgam an der Unterseite des Quecksilbers gebildet werden und durch das Quecksilber bis an die Trommel hinaufsteigen.

Zur elektrolytischen Darstellung von Aluminium will A. Roger (D.R.P. No. 83 109) eine Lösung von Aluminiumhydrat in Natronlauge verwenden. Auf dem

gemauerten Heerd *H* (Fig. 246 u. 247) sind mehrere Bottiche *A* aus dichtem Hartgummi aufgestellt. Die unten kegelförmigen Gefäße *A* haben an der tiefsten Stelle ein Rohr *E* mit Ablasshahn *F*; in die Bottiche wird Quecksilber *C* gegossen und auf dieses die basische, zu zersetzende Flüssigkeit gegeben. Dasselbe bildet die Kathode, welcher der

dargestellt, dass man gepulverten Bauxit mit Theer mischt und aus der plastischen Masse die Körper *D* formt, trocknet und wie galvanische Kohle im Ofen brennt. (Vgl. Fischer's Jahresh. 1884, 1309.) Diesen Anoden *D* wird der Strom durch einen umgelegten Metallring *R* zugeführt; dieselben sind an vier Seilen *U* aufgehängt, die über

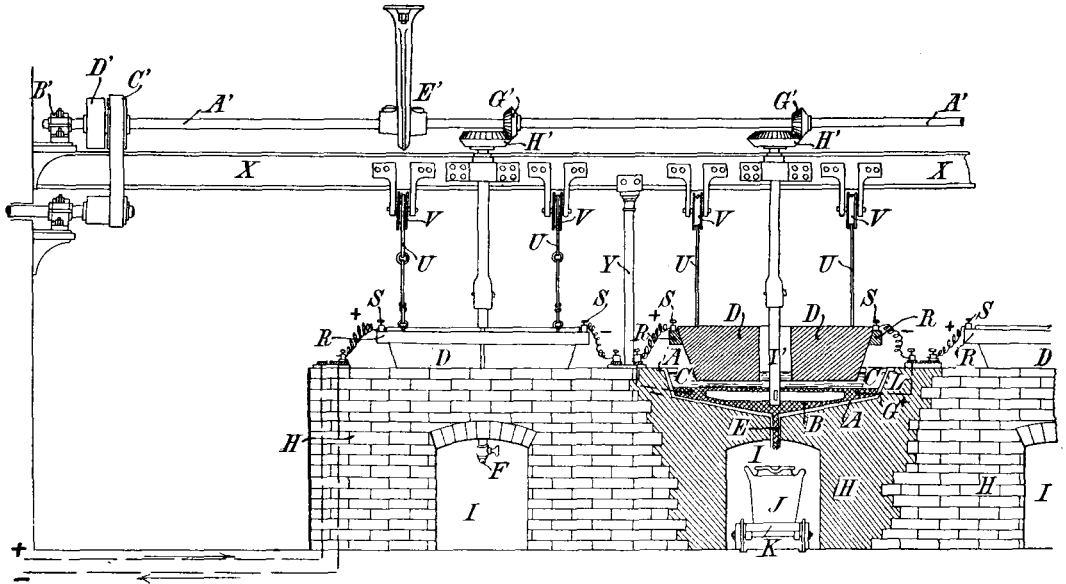


Fig. 246.

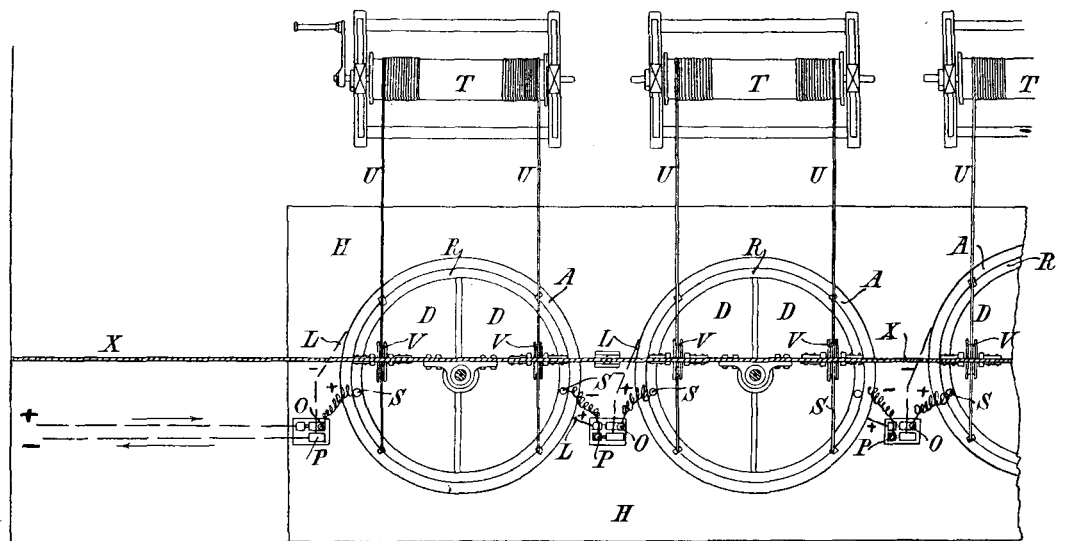


Fig. 247.

elektrische Strom in der Weise zugeführt wird, dass die Leitung *L* an den Stellen *G* durch die Gummigefäße *A* in das Quecksilber eintritt; es geschieht dies durch Platinrohre, welche innen kugelförmige Enden haben. Als Anode dient der Körper *D*, welcher in die Flüssigkeit *C* taucht und aus stromleitender, Aluminiumsalze enthaltender Kohle besteht; diese Kohle wird in der Weise

die Rollen *V* laufen und auf den Windetrommeln *T* aufgewickelt sind, so dass die Kohlenkörper *D* nach Erforderniss gehoben und gesenkt werden können. Durch die concentrischen Löcher von *D* gehen die Spindeln der Rührflügel *I'*, welche in das Quecksilber tauchen und durch die Kegelräder *H'*, *G'* und die Welle *A'* angetrieben werden. Wird der Strom durch das Quecksilber und

die Kohlen *D* der Aluminiumlösung zugeführt, so soll die Zersetzung des Alkalialuminates in der Weise erfolgen, dass metallisches Aluminium entsteht, welches mit dem Quecksilber ein Amalgam bildet, während auch aus dem Alkali das betr. Alkalimetall frei werden und sich mit dem in der Kohlenanode vorhandenen Aluminium zu Alkalialuminat verbinden soll, welches das Bad angeblich wieder regeneriert. Ist das Quecksilber hinreichend mit Aluminium gesättigt, so lässt man dasselbe durch die Hähne *F* in untergeschobene, auf Schienenwagen *K* stehende eiserne Gefässe fließen. Einen Theil des Aluminiumgehaltes erhält man direct, indem man das Quecksilber durch waschlederne Beutel presst, worin das Aluminium zurückbleibt, während das abgepresste Quecksilber durch Destillation in eisernen Retorten vom zurückbleibenden Aluminium vollends getrennt wird. (Zweifelhaft.)

Elektrolyse von Salzlösungen. J. Hargreaves und Th. Bird (D.R.P. No. 83 527) wollen die im Pat. 76 047 beschriebenen Apparate verbilligen (vgl. d. Z. 1894, 462).

Der neue elektrolytische Apparat ist senkrecht angeordnet und enthält eine Anzahl in den Elektrolyten eingetauchter Elektroden *A* (Fig. 248 u. 249) und eine andere Anzahl freiliegender Elektroden *B*. Das Gehäuse des Apparates wird zweckmässig aus Endwänden *C*¹ *C*², Zwischenrahmen *C* und Zellenwandrahmen *e*, *e*¹, *e*², *e*³ gebildet, welche zweckmässig mittels Bolzen zusammengehalten werden. Wenn die Elektroden parallel geschaltet sind, so können die Endwände und Zwischenrahmen aus Gusseisen oder einem anderen Metall bez. leitenden Material gefertigt sein und die Zellenwandrahmen *e*, *e*¹, *e*², *e*³ aus Schiefer, Glas oder einem anderen Nichtleiter; die freiliegenden Elektroden *B* und die damit vereinigten Diaphragmen *B*¹ werden zwischen den verschiedenen Gehäusetheilen festgehalten. Die Elektroden können jedoch auch hinter einander geschaltet werden, so dass die Anode (ausgenommen diejenige, welche an die elektrische Leitung angeschlossen ist) mit der zu der nächst vorhergehenden Anode gehörigen Kathode verbunden ist; in diesem Fall ist es nothwendig, die Zwischenrahmen und Endwände aus nicht leitendem Material herzustellen.

Die Endwand *C*² begrenzt eine Sammelkammer *D* für das erzeugte Product, welche nach der anderen Seite hin durch eine lothrechte Elektrode *B* abgeschlossen ist. Letztere ist nach der entgegengesetzten Elektrode

zu mit einem durchlässigen Diaphragma verbunden. Die nächste elektrolytische Zelle *E*, welche wie alle Abtheilungen rechteckig gestaltet ist, wird durch einen Zellenrahmen *e*, *e*¹, *e*², *e*³ umschlossen und enthält den Elektrolyten *F*. Die eingetauchte Elektrode *A* ist durch eine in der Rahmendecke *e* angeordnete entsprechende Öffnung hindurchgeführt. Zur Einführung des Elektrolyten und Ableitung entstehender Gase sind in diesen Zellen geeignete Öffnungen vorgesehen, von welchen in Fig. 248 je eine als

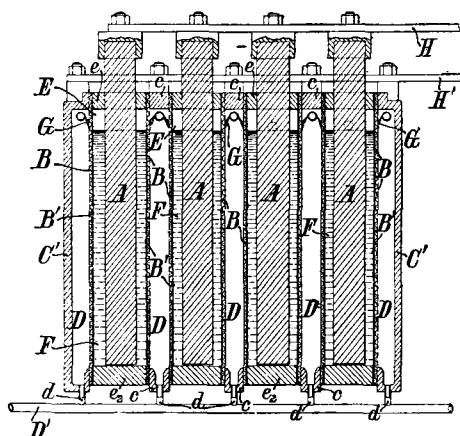


Fig. 248.

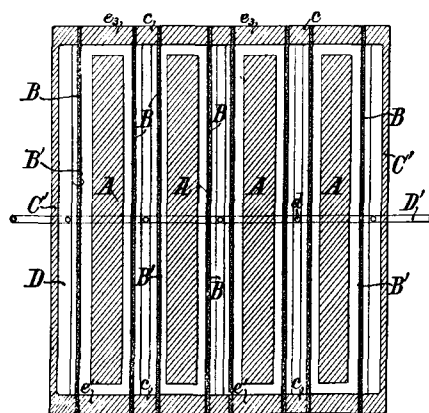


Fig. 249.

punktirter Kreis angedeutet ist. Die andere Seite der Kammer *E* ist durch ein anderes durchlässiges Diaphragma *B*¹ mit daran angeschlossener Elektrode *B* gegen eine weitere Sammelkammer *D* abgegrenzt, welche von einem Zwischenrahmen *C* umschlossen und gegen die nachfolgende, mit dem Elektrolyten *F* gefüllte Zelle *E* durch Elektrode *B* und Diaphragma *B*¹ abgegrenzt ist u. s. w., bis der Apparat ähnlich wie durch Endwand *C*² durch eine symmetrische Endwand *C*¹ nach der entgegengesetzten Seite hin geschlossen ist. Ein solcher Apparat umfasst eine Anzahl von Zellen *E*, welche mit dem Elektrolyten *F* gefüllt sind und in diesen

eingetauchte Elektroden A enthalten, und eine um eins vermehrte Anzahl von Sammelkammern D für das an den parallelen Elektroden B erhaltene Product. Die Zellen und die Sammelkammern sind abwechselnd angeordnet. Leitungen HH^1 vermitteln die Verbindung der Elektroden mit der Stromquelle. Sobald das Product in Form einer Lösung erhalten wird, sammelt sich dasselbe nicht in den Sammelkammern D an, sondern verlässt dieselben sofort durch die Auslassrohre d und gelangt in die Hauptableitung D^1 . In die Sammelkammern D werden zweckmässig Flüssigkeitsstrahlen oder Sprühregen G eingeführt, um die freiliegenden Elektroden abzuwaschen bez. von denselben die ausgeschiedenen Stoffe zu entfernen; zu gleichem Zweck kann man auch Dampf, Luft oder irgend ein Gas anwenden. Der Apparat kann auch mit nur einer einzigen Elektrolytzele E und zwei Sammelkammern D zu jeder Seite derselben ausgestattet sein, in welchem Fall der Apparat zwei Endwände $C^1 C^2$, einen Zwischenrahmen e, e^1, e^2, e^3 , zwei freiliegende Elektroden B mit daran anliegenden bez. damit verbundenen Diaphragmen B^1 und eine in den Elektrolyten eingetauchte Elektrode A besitzt. Die innere Elektrode A kann als Anode, die freiliegenden Elektroden B können als Kathoden dienen. Man kann auch die Stromrichtung umkehren, so dass die innere Elektrode A die Kathode bildet, während die freiliegenden Elektroden B alsdann als Anoden dienen. In einem solchen Fall kann man den Apparat zur Elektrolyse von Ammoniumsulfat verwenden. Ammoniak wird alsdann an der inneren Elektrode (A in diesem Fall Kathode) in Gasform ausgeschieden, während an den freiliegenden Elektroden (B in diesem Fall Anoden) Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird. Die Anoden können alsdann aus Platindrahtgewebe oder aus perforirten Kohlenplatten bestehen. Sobald Hitze für die Zellen zur Anwendung gelangt, vermehrt sich die Menge des entweichenden Ammoniakgases ganz erheblich, welches man ableitet und in gewöhnlicher Weise condensirt.

Darstellung von chloresäuren Alkalien durch Elektrolyse der Electricitäts-Actiengesellschaft vorm. Schuckert & Co. (D.R.P. No. 83 536). Bei der Herstellung von Chlor und Alkali durch elektrolytische Zersetzung der Chloride und weitere Verarbeitung der erhaltenen Producte zu chloresäuren Alkalien auf chemischem Wege treten in allen Theilen des Betriebes mehr oder weniger grosse Schwierigkeiten auf und es entstehen Verluste.

Die Ausbeute an Ätzkali und Chlor ist bei weitem nicht so gross, als der angewendeten Stromstärke entspricht. Das Auffangen des Chlorgases ist mit vielen Unzuverlässigkeiten verbunden und erfordert grosse umfangreiche Anlagen. Man hat daher versucht, unter Beibehaltung des Diaphragmas die alkalische Kathodenflüssigkeit, welche also Ätzkali und Alkalichlorid enthält, zur Anode zu leiten und hierin das Chlor zu entwickeln, welches dann sofort chloresäure Alkalien bilden würde. Hierbei ergibt sich aber eine ausserordentlich schlechte Ausbeute an Chlor an der Anode, und ausserdem erweisen sich in der stark alkalischen Lösung nur Platinelektroden als dauernd widerstandsfähig. Auch ist bereits die Herstellung von Chlorat aus dem Chlorid in Bädern ohne Diaphragmen und bei erhöhter Temperatur versucht worden, doch hat sich daraus bis jetzt keine technisch verwendbare Methode herleiten lassen.

Nach vorliegendem Verfahren wird nun ebenfalls in Bädern ohne Diaphragma und bei erhöhter Temperatur (zweckmässig von 40 bis 100° unter Anwendung von Strömen von 500 bis 1000 Amp. Stromdichte auf 1 qm) gearbeitet, doch wird als Elektrolyt eine mässig concentrirte Chloralkalilösung verwendet, welche durch Zusatz von 1 bis 5 Proc. doppelkohlen-saurer Alkalien derart alkalisch gehalten wird, dass die Alkalität an der Anode stets wesentlich von kohlen-saurer Alkalien herrührt. Durch letzteren Umstand wird nicht nur das Auftreten der für die Anodenkohlen schädlichen freien Ätzalkalien vermieden, sondern es wird auch eine höhere Chlorausbeute erzielt. Denn wegen ihrer grossen Leitungsfähigkeit theiligen sich freie Ätzalkalien bedeutend stärker an der Stromleitung als Chloride und kohlen-saure oder doppelkohlen-saure Alkalien. Die Alkalicarbonate werden allerdings auch durch den Strom zersetzt. Es bildet sich an der Kathode Ätzkali, an der Anode Sauerstoff und Kohlen-säure. Diese Kohlen-säure vereinigt sich mit dem von der Kathode kommenden Ätzkali zu Carbonat, in geringerer Menge auch mit dem vorhandenen Carbonat zu Bicarbonat. Um bei einer gegebenen Stromdichte möglichst viel Chlorid durch den Strom zu zersetzen, muss man den Gehalt der Lösung an Alkalicarbonaten so gering wählen, als die secundäre chemische Reaction der Chloratbildung aus Alkalicarbonat und dem primär abgeschiedenen Chlor eben zulässt. Wie bekannt, bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf viel Alkali vorzugsweise Chloresäure, während bei wenig Alkali unterchlorige Säure gebildet wird.

Diese letztere geht zwar durch die Wärme des Bades von selbst in Chlorsäure über, doch wird sie auch zum Theil zur Kathode gelangen, wo sie dann zu einfachem Chlorid reducirt wird. Schon einige Zehntelprocent unterchlorige Säure im Bade üben einen sehr merkbar schädlichen Einfluss auf die Ausbeute an Chlorsäure aus. Es sind nun bei dem vorliegenden Verfahren die Verhältnisse so gewählt, dass die geringe angewendete Menge Carbonat ausreichend ist, um bei den gegebenen Stromdichten und Temperaturen die sofortige Bildung von Chlorsäure zu veranlassen und das Auftreten von unterchloriger Säure in der Lösung auf Spuren zu beschränken, während andererseits wegen der geringen Mengen des Carbonats auch nur eine geringe Betheiligung derselben an der Elektrolyse stattfinden kann.

Die erwähnte, durch Carbonate bedingte Alkalität kann durch beständige oder durch zeitweise Zufuhr von kohlensauen Salzen oder reiner Kohlensäure unterhalten, eine zu grosse Alkalität durch Salzsäure abgestumpft werden. Statt der kohlensauen Salze können auch organische Verbindungen dem Bade zugeführt werden, welche durch Oxydation an der Anode Kohlensäure liefern. Hierzu verwendet man die Fett- oder Oxyfettsäuren, insbesondere Essigsäure und Oxalsäure, oder Kohlenhydrate, wie Saccharose, Dextrose oder Dextrin, welche selbst nicht leitend sind, aber schnell in Producte gespalten werden, die dann bei weiterer Oxydation Kohlensäure ergeben. Geeignet für den Process sind überhaupt alle löslichen organischen Körper, so lange dieselben nur in ganz geringer Menge dem Elektrolyten zugefügt werden.

Zur Ausführung des Verfahrens wird nun eine mit 2 bis 3 Proc. Kaliumbicarbonat versetzte, bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Kaliumchlorid in einem Thon- oder Eisengefäss mit Platin- oder Kohlenelektroden unter zeitweisem Einleiten von Kohlensäure der Elektrolyse unterworfen, wobei man sich in Bezug auf Stromstärke und Temperatur innerhalb der angegebenen

Grenzen zu halten hat. Anfänglich ist die Ausbeute an Chlorat am grössten und sinkt mit zunehmendem Gehalt an Chlorat. Man unterbricht daher den Process, sobald der Stromverbrauch für das weiter zu bildende Chlorat eine durch die Kosten der Betriebskraft bestimmte Grenze überschreitet. Die Lösung wird dann abgezogen und es krystallisirt der grösste Theil des gebildeten Kaliumchlorats aus. Die Mutterlauge geht von neuem in den Betrieb zurück.

Bei der Darstellung von chlorsaurem Natron wird die das Natriumchlorat enthaltende Kochsalzlösung eingedampft und das sich in der Wärme ausscheidende Kochsalz ausgeschöpft. Dasselbe enthält stets etwas Natriumchlorat und wird nachher zur Herstellung einer neuen Natriumchloridlösung für die Bäder verwendet. Das Natriumchlorat wird aus der zurückbleibenden Mutterlauge gewonnen.

Brennstoffe, Feuerungen.

Wärme und Arbeit. Schöttler (Z. Ingen. 1895, 537) berichtet über Versuche mit feststehenden Erdölmaschinen; dieselben ergaben bei voller Belastung:

	Umdrehungs- zahl	Leistung		mechanischer Wirkungsgrad	Ölverbrauch für 1 Pf.-Std.		Kühlwasser- menge für 1 Pf.-Std.
		indirect Pf.	ge- brennt Pf.		indirect g	ge- brennt g	
Britannia	240	8,5	6,30	0,74	559	752	75
Campbell	208	6,0	4,88	0,81	417	502	92
Crossley	201	8,0	7,11	0,89	327	367	39
Hornsby	240	10,4	8,69	0,83	363	437	34
Wells	160	7,4	6,55	0,88	417	465	42
Weymann	260	6,6	4,80	0,73	389	532	52

Erdölmaschinen untersuchte W. Hartmann (das. 1895, 471 u. 880). Feststehende Maschinen erforderten für 1 Stundenpferd 0,44 bis 1,19 l Erdöl. Von dem Brennwerth desselben wurden 5 bis 14,2 Proc. in wirkliche Arbeitsleistung umgesetzt. Versuche mit der neuesten Maschine von Grob & Cp. in Leipzig-Eutritzsch ergaben:

	Amerikanisches Petroleum						Solaröl
	volle Kraft		halbe Kraft		Leergang		volle Kraft
	w	Proc.	w	Proc.	w	Proc.	w
Heizwerth	43 270	100	33 030	100	17 180	100	—
Kühlwasser	15 000	34,7	—	—	—	—	—
Absolute Arbeit	21 330	49,3	14 920	45,2	7 730	45,0	21 270
Explosions-Arbeit	18 570	42,9	13 020	39,4	6 790	39,5	18 550
Expansions-Arbeit	10 810	25,0	7 870	23,8	4 160	24,2	10 770
Verlorene Arbeit	7 760	17,9	5 150	15,6	2 630	15,3	7 780
Indicirte Arbeit	7 460	17,2	5 490	16,6	2 980	17,3	7 380
Effective Arbeit	5 890	13,6	3 300	9,9	—	—	6 180
Compressions-Arbeit	2 760	6,4	1 900	5,8	940	5,5	2 720
Stauungs-Arbeit	3 350	7,8	2 380	7,2	1 180	6,9	3 390
Reibungs-Arbeit	1 570	3,6	2 190	6,7	—	—	1 200

Später sollen für Stunde und Bremspferd sogar nur 0,16 k Erdöl verbraucht sein, entspr. einer Ausnutzung von 36 Proc. vom Brennwerth.

Eine eincylindrige 280 pferd. Gas- kraftmaschine gebrauchte nach M. Schrö- ter (Bayer. Gew. 1895, 105) bei Verwen- dung von Mischgas (d. Z. 1891, 693) für Stunde und eff. Pferdestärke nur 0,47 k magere Kohle.

Festmachen von Erdöl u. dgl. Kohlen- wasserstoffe. H. Busse (D.R.P. No. 83 632) will gefunden haben, dass die Überführung von Kohlenwasserstoffen in haltbar steife Massen von grosser Beständigkeit gelingt, wenn man dieselben bei Siedetemperatur der gleichzeitigen Einwirkung von Saponin und Wasserstoffsuperoxyd bez. dem Superoxyde eines Alkalis oder einer alkalischen Erde oder Ozon unterwirft. Man erhält durch diese Verfahrungsweise verhältnissmässig steife Massen, welche nicht nur ungemein beständig sein, sondern auch noch den Vor- theil bieten sollen, dass sie sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischen lassen.

Man löst 2 bis 5 k Saponin in 10 bis 20 k 1 bis 2 volumproc. Wasserstoffsuper- oxyd und verrührt mit dieser Lösung 100 k des nahe zum Siedepunkte erhitzten Kohlen- wasserstoffs so lange, bis der gewünschte Grad der Steifheit erreicht ist. Oder man löst 2 bis 5 k Saponin in 10 bis 20 k Wasser, durch welches Ozon in genügender Menge geleitet wurde; mit dieser ozonisirten Lösung wird dann der zum Sieden erhitzte Kohlen- wasserstoff in Mengen von etwa 100 k wie oben verrührt.

Luftfeuchtigkeit. G. H. F. Nuttall (Arch. Hyg. 23, 184) untersuchte den Ein- fluss von Schwankungen in der relativen Feuchtigkeit der Luft auf die Wasserdampf- abgabe der Haut. Im Durchschnitt ergaben die Versuche bei einem 40 jährigen unbe- kleideten Mann:

Lufttemperatur	Relative Feuchtigkeit der Luft	Wasserdampf- abgabe i. 24 Stdn.
28,9	13 bis 20 Proc	302 g
29,0	22 - 34	295
29,5	38 - 56	278
29,7	60 - 64	380

Darnach üben die Schwankungen der relativen Feuchtigkeit der Luft keinen er- sichtlichen Einfluss auf die Wasserabgabe der Haut aus. Übrigens schwankten die Ergebnisse einzelner Versuche bedeutend; so betrug unter fast denselben Verhältnissen die Wasserabgabe in zwei aufeinander fol-

genden Versuchen 7 und 23,5 g stündlich oder 167 bez. 563 g in 24 Stunden.

Strahlende Wärme irdischer Licht- quellen. M. Rubner (Arch. Hyg. 23, 87) bespricht die Wirkung der Wärmestrahlung auf den Menschen. Reichenbach fühlte die Strahlen eines Argandbrenners bei 68 cm Abstand, die Wärme desselben bei 47 cm und hochgradige Störung bei 23 cm, alles bei etwa 14° Lufttemperatur. Im warmen Zimmer trat das Wärmegefühl vom Argand- brenner schon bei 70 cm auf und bei 35 cm war die Einwirkung schon recht lästig. Zum Messen der strahlenden Wärme empfiehlt Rubner die Thermosäule. Versuche bei 12° Zimmertemperatur ergaben nun beim Argandbrenner:

Empfindung	Wärme auf 1 qc in 1 Minute
Fühlbare Wärme	0,0316 cal. ¹⁾
Belästigend	0,0516
Unerträglich für die Dauer	0,0578

Die Reichenbach'schen Versuche er- gaben umgerechnet:

	Niedrige Zimmer- temperatur		Hohe Zimmer- temperatur	
	Entfernung der Lampe in cm	Strahlung auf 1 qc in cal.	Entfernung der Lampe in cm	Strahlung auf 1 qc in cal.
Eben bemerkbar	68	0,042	92	0,023
Deutl. -	63	0,050	75	0,035
Hitzegefühl . .	47	0,090	61	0,053
Unerträglich . .	23	0,374	34	0,171

Rubner fand bei 17 bis 18° Zimmer- temperatur mit einer völlig berussten Edison- lampe und einem Auer'schen Gasglühlicht:

	Auf 1 qc in 1 Min. cal.	
	Dunkle Edisonlampe	Gasglüh- licht
Grenze der Wahrnehmbarkeit	0,034	0,036
Warm	0,061	0,051
Sehr warm	0,106	0,171
Heiss	0,371	—

Das Wärmegefühl ist also unabhängig von der Art der Lichtquelle. Als praktischen Grenzwert sieht Rubner eine Bestrahlung von 0,05 cal. auf 1 qc in 1 Minute an.

Das Wärmegefühl durch Bestrahlung ist mit Erhöhung der Hauttemperatur verbunden. Eine eben fühlbare Bestrahlung entsprach einer Hauttemperatur um 0,94°, als Wärme wurde eine Erhöhung von 1,23 bis 1,49° bemerkt und störend war eine Wärmezunahme von 2,77°. Ein Theil der unange- nehmen Wirkung scheint durch Feuchtigkeits- entziehung veranlasst zu werden. (Vgl. d. Z. 1891, 623.)

¹⁾ cal. = kleine Wärmeeinheiten.

Wärmestrahlung von Beleuchtungs-
vorrichtungen bestimmte M. Rubner
(Arch. Hyg. 24, 297). Nicht nur die Flammen,
sondern auch die Lampentheile strahlen
Wärme aus. In folgender Tabelle ist die
Gesamtwärme berechnet für 1 Kerzen-
helligkeit nach Abzug der latenten Wärme
des Wasserdampfes für die Stunde in w,
die strahlende Wärme für 1 Kerze auf
1 qe, 1 Minute und 37,5 cm Abstand in cal.

	Flamme hatte Kerzenst.	Auf 1 Kerze	
		Gesamt- wärme in 1 St. w	Strahlende Wärme in 1 Min. cal.
Wachskerze	1	?	0,01158
Paraffinkerze	1	73	0,01015
Talgkerze	1	77	0,01055
Stearinkerze	1	82	0,01095
Leuchtgas, Einloch . .	1	110	0,01053
- Schnitt	6—16	73	0,00776
-	20—24	—	0,00533
- Argand	20	48	0,00693
-	34	48	0,00760
- Auer, neu	65	8	0,00116
-	57	8	0,00129
Erdöl, Flachbrenner . .	3	76	0,01354
- Duplexbrenner . . .	17	43	0,01697
- Rundbrenner	50	30	0,01322
Elektr. Glühlicht . . .	11	2	0,00253
-	30	6	0,00299
-	70	3	0,00238

Als Ausnutzbarkeit der Leuchtkraft
bezeichnet Rubner die in Meterkerzen aus-
gedrückte Lichtmenge, wenn die Flamme
so weit genähert wird, dass sie in Hinsicht
auf Strahlung den gesundheitlichen Anforde-
rungen genügt.

Ist K die Constante für die Strahlung für
1 Kerzenhelligkeit, N Anzahl der Kerzen, E die
Entfernung, auf welche K bezogen wird, Gr der
Grenzwert, so ist der Abstand

$$\frac{KE^2}{Gr} = x^2$$

oder allgemein:

$$x = \frac{KNE^2}{Gr} \cdot x \sqrt{\frac{KNE^2}{Gr}}$$

Die auf eine in Abstand x befindliche Fläche
fallenden Meterkerzen sind

$$\frac{100^3 \cdot N}{x^2}$$

Hüttenwesen.

Quecksilbergruben des Amiatagebietes
in Toscana beschreibt V. Novarese (Z. Geol.
1895, 61); dieselben lieferten

1890	449 t Quecksilber
1891	330 t
1892	325 t
1893	273 t

Ballon für Zinkhütten. Steger
(Z. Bergh. 1895, 167) empfiehlt, die Retorten-

gase zu verbrennen, weil sie nach Analysen
von Fischer (Fischer's Jahreshb. 1880, 186)
wesentlich aus Kohlenoxyd bestehen und
daher stark giftig sind.

Cementationsverfahren für Eisen.
Nach F. G. Bates (D.R.P. No. 83093) kann
bei Behandlung von Bessemerstahl, anderem
Stahl oder Schmiedeeisen die Cementirmasse
einfach aus Kohle, Kryolith und Mangan-
oxyd oder Nickeloxyd (oder beiden) bestehen,
obwohl der Process durch Zusatz von Salz
oder Salpeter, gelöschtem Kalk oder Alaun
befördert wird. Harz und Soda werden zu-
gesetzt, wenn Gusseisen oder hämmerbares
Eisen zu behandeln ist, wenngleich es auch
in diesem Falle nicht unbedingt nöthig ist.
Um Bessemerstahl in guten Stahl umzu-
wandeln, soll folgende Zusammensetzung ge-
wählt werden: 90 Th. Kohle, 10 Th. Kryo-
lith, 20 Th. eines Manganoxydes, 2 Th. Salz
oder Salpeter (oder 1 Th. von jedem), 10 Th.
gelöschter Kalk und 10 Th. gemahlener
Alaun. Soll Nickelstahl erzeugt werden,
so tritt das Nickeloxyd an Stelle von Man-
ganoxyd, oder es kann auch Nickeloxyd und
Manganoxyd zugleich benutzt und der Pro-
centsatz eines jeden grösser oder kleiner als
angegeben gewählt werden, da das Verhält-
niss stets von dem gewünschten Procentsatz
an Mangan oder Nickel abhängig ist, den
das fertige Product haben soll.

Das Verfahren wird in derselben Weise
wie nach Patent 57729 ausgeführt, d. h.
die Metallstücke oder -Gegenstände werden
mit der Cementirmasse in der Weise in
einen Cementirkasten gepackt, dass jedes
Metallstück von der Cementirmasse umgeben
ist. Sobald der Cementirkasten angefüllt
ist, wird derselbe luftdicht verschlossen und
dann in einem geeigneten Ofen erhitzt.
Hierbei wird die Temperatur bis auf unge-
fähr 810 bis 1090° gesteigert, bis der
Kasten hellrothglühend geworden ist; auf
dieser Temperatur wird derselbe ungefähr
7 Tage erhalten. Natürlich wechselt die
Dauer der Behandlung je nach der Grösse
der zu behandelnden Metallstücke oder nach
dem gewünschten Grade der Umwandlung.
Die Dauer der Behandlung sowohl als die
Anzahl und das Verhältniss der Bestand-
theile sind wesentlich bedingt durch die
Übung und Erfahrung des mit dieser Arbeit
betrauten Arbeiters.

Härtemasse von H. Schaaf (D.R.P.
No. 83106) besteht aus Wasserglas, Kalium-
eiscyanür, Kreide und Ammoniak, und
kann beispielsweise in folgender Weise her-
gestellt werden: 200 g Kaliumeiscyanür

und 40 g gepulverte Kreide werden unter allmählichem Zusatz eines Gemisches von 100 g Wasserglas und 75 bis 100 g Wasser zu einer flüssigen Masse angerührt. Alsdann setzt man unter fortwährendem Umrühren noch so viel Wasserglas hinzu, bis die Masse sich gelatineartig zu verdicken beginnt. Hierauf fügt man so viel Ammoniak zu der Mischung, bis dieselbe so weit wieder dünnflüssig geworden ist, dass ein weiteres Eindicken derselben nicht mehr eintritt. Je nach der Temperatur, bei welcher die erhärtete Masse fließen soll, werden die Gewichtsmengen und die specifischen Gewichte der benannten Körper und speciell das Wasserglas gewählt. Mit dieser dünnflüssigen Härtemasse werden schmiedeeiserne Gegenstände in der Weise gehärtet, dass sie mit derselben ganz überstrichen und von der erhärteten Masse umschlossen werden. Sie werden alsdann in ein offenes Feuer von Steinkohlen oder am besten von Holzkohlen gebracht und ohne besondere Einrichtungen oder Vorkehrungen erhitzt. Die Masse schmilzt bei einer Temperatur, die in gewissen Grenzen veränderlich festgesetzt werden kann, und veranlasst das Härten. Das Auftragen der Härtemasse erfolgt mittels Aufstreichens mit einem Pinsel und werden die zu behandelnden Gegenstände vortheilhaft angewärmt. Infolge dessen trocknet die aufgetragene Masse zuerst an der Metallfläche von innen heraus, wodurch ein vollständiges Abtrocknen derselben erreicht wird. Zugleich wird vermieden, dass der erhärtende Überzug der Härtemasse rissig werden kann. Die Masse wird mehrmals aufgestrichen, bis die Hülle die geforderte oder nothwendige Stärke hat. Durch das Auftragen der Härtemasse können Gegenstände von jeder beliebigen Form und Gestaltung ganz gleichmässig gehärtet werden, da die erstarrende Hülle sich der Körperform anschmiegt.

Zum Emailliren von Stahl- und Flusseisen-Blechwaaren in nur einem Auftrage wird nach H. Claus (D.R.P. No. 82286) das überwiegend alkalisch zusammengesetzte Email (z. B. 130 Feldspath, 125 Borax, 70 Quarz, 25 Soda, 17 Salpeter, 10 Flussspath, 4 Antimon und 0,5 Kobalt) auf die Gegenstände gleichmässig aufgetragen, sodann werden Metallsalze, z. B. Eisen-, Kupfer- oder Nickelsulfat, auf den noch feuchten Überzug aufgepudert. Diese erzeugen sowohl an der Oberfläche des Emails als auch auf der Metallunterlage Fleckungen und Oxydationen, die nach dem Brennen der Email ein eigenartiges Aussehen ertheilen.

Zur Gewinnung von Jod aus Hochofengasen will P. Gredt (D.R.P. No. 83070) den Staub möglichst vollkommen gewinnen. Entweder bewegen sich die Gichtgase abwechselnd in fallender und steigender Richtung, oder sie ziehen in wagrechter Richtung abwechselnd hin und her. In beiden Fällen ist dem Kanalsystem in seiner gesammten Längenausdehnung eine solche lichte Weite im Verhältniss zum Gichtaustritt gegeben, dass die Strömungsgeschwindigkeit der Gichtgase innerhalb des Kanalsystems auf ein solches Maass herabsinkt, dass ein die Ausscheidung der Staubmassen herbeiführendes Fallmoment entstehen kann. Gredt hat gefunden, dass bei einer Höhe bez. Länge der Einzelschenkel des Kanalsystems von etwa 20 bis 25 m eine lichte Weite von etwa 2,5 bis 3 m ein in jeder Richtung zufriedenstellendes Ergebniss hat.

Bei der durch Fig. 250 veranschaulichten Ausführungsform treten die Gichtgase oben in den Schacht 1 ein. Infolge ihres bedeutend grösseren specifischen Gewichtes erlangen die Staubtheile in dem hohen lothrechten Schacht 1 durch die Schwerkraft eine solche Beschleunigung gegenüber der Strömungsgeschwindigkeit der Gichtgase, dass der bei weitem grösste Theil des Staubes am unteren Ende des Schachtes, woselbst die Strömungsrichtung wechselt, aus dem Strom herausfällt. Die mit etwa 100° aus dem Hochofen austretenden Gichtgase erfahren in dem von der freien Luft umspülten Kanalsystem naturgemäss eine Abkühlung. Infolge dessen tritt bereits im ersten Schacht eine Verflüssigung der mit den Gichtgasen aus dem Hochofen ausströmenden Wasserdämpfe ein. Die sich bildenden Wassertropfen fallen wegen ihres grösseren spec. Gewichtes ebenfalls aus und sammeln sich in dem die Schächte paarweise unten abschliessenden, im dargestellten Falle für sämmtliche Schächte gemeinsamen Becken *a*. In diesem Wasser lösen sich diejenigen Theile des Staubes auf, welche aus löslichen Salzen bestehen, während die unlöslichen in der sich im Becken *a* sammelnden Lauge zu Boden fallen und einen Schlamm bilden, welcher von Zeit zu Zeit ausgehoben wird. Führen die Gichtgase zu geringe Mengen an Wasserdämpfen mit, so wird das Becken *a* in erforderlichem Maasse mit Wasser oder einer geeigneten Säure gefüllt. Um die Condensation der vorerwähnten Wasserdämpfe zu unterstützen und gleichzeitig auch die in den Gichtgasen befindlichen Ammoniakdämpfe zu gewinnen, wird in einem oder mehreren der Schächte ein künstlicher Regen erzeugt, indem die

im Becken *a* sich bildende Lauge durch Rohr *c* hochgepumpt und durch Siebe *b*, welche im dargestellten Falle in den Schächten 2 und 4 im oberen Ende derselben angeordnet sind, fallen gelassen wird. Dieser Regen unterstützt naturgemäss die Ausscheidung der im Gasstrome befindlichen Staubtheile.

Bei der zweiten Ausführungsart des Kanalsystems mit wagrechten Schächten fallen die spec. schwereren Staubtheile ebenfalls grösstentheils bereits im ersten Schacht zusammen mit dem sich aus den Wasserdämpfen niederschlagenden Condensationswasser durch ihr Eigengewicht zu Boden und gelangen auch hier nur die leichteren

Concentration erlangt hat. Die von allen Staubtheilen und Dämpfen befreiten Gichtgase werden wie bisher zur Speisung der Kesselfeuerungen und Winderhitzer benutzt und ist ihr vollkommen reiner Zustand von wesentlicher gewerblicher Bedeutung, da einmal eine Verstaubung der Winderhitzer und Feuerzüge vermieden wird und zweitens die Heizwirkung der reinen Gichtgase eine viel bessere ist, als wenn denselben grosse Mengen von grösstentheils unverbrennlichen Stoffen beigemischt sind.

Die Lauge wird zunächst in Pfannen eingedampft, welche ebenfalls von den gereinigten Gichtgasen mitbeheizt werden und beispielsweise über dem Feuerzuge ange-

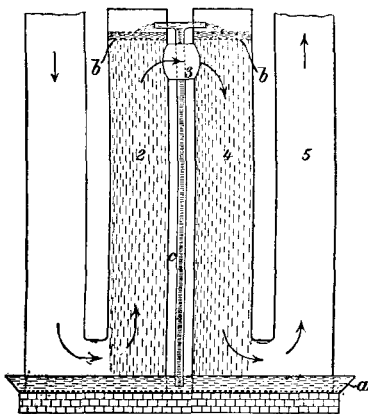


Fig. 250.

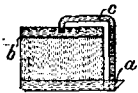


Fig. 252.

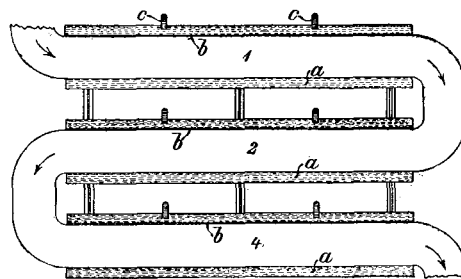


Fig. 251.

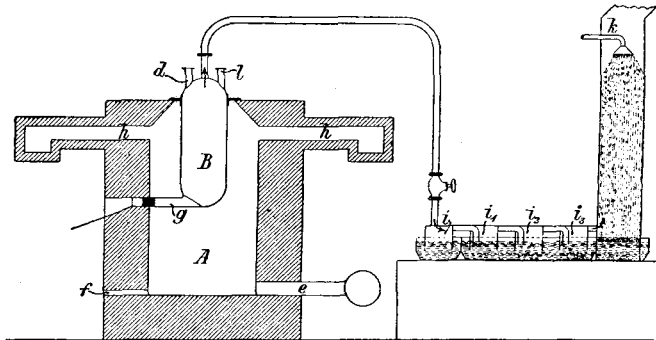


Fig. 253.

Theile bis in den zweiten und folgenden Schacht. (Fig. 251 u. 252.)

Die Ausscheidung in dem ersten Schacht kann noch wesentlich dadurch erhöht werden, dass auch bereits in diesem durch Anordnung eines Siebes *b* unterhalb der Decke und durch stetiges Hochpumpen der im Bodenbecken *a* sich ansammelnden Lauge (Fig. 251) ein kräftiger Regen erzeugt wird. Die leichteren Staubtheile gelangen bis in den zweiten und folgenden Schacht, um schliesslich, durch Tropfen des künstlichen Regens belastet, ebenfalls zu Boden zu fallen. Die Ammoniakdämpfe werden durch den Regen bis auf die letzten Spuren condensirt. Die Lauge wird so lange zur Erzeugung des künstlichen Regens wieder verwendet, bis sie den gewünschten Grad der

ordnet sind, welcher von den Kesselfeuerungen nach dem Schornstein führt. Die eingedickte Lauge, deren Jodgehalt durchschnittlich etwa 0,75 Proc. beträgt, wird durch das Füllrohr *d* (Fig. 253) in eine Destillirblase *B* eingebracht, welche in einen Ofen *A* eingehängt ist. Der Raum, in welchem die Blase hängt, ist mit lose auf einander gelegten, kantig gebrannten Scharmottestücken gefüllt, zwischen welche durch eine geeignete Zahl von Kanälen *e* Gas und durch Kanäle *f* Luft eingeführt wird. Das nach aussen mündende Abflussrohr *g* der Blase wird zugestopft. Als Heizgas kann ein Theil der gereinigten Gichtgase verwendet werden. Die Verbrennungsgase ziehen durch Kanäle *h* ab. Die starke Erhitzung der Blase hat eine theilweise Verflüchtigung

Unorganische Stoffe.

Aufschliessen von Silicaten. Nach H. & W. Pataky (D.R.P. No. 83 905) lassen sich unlösliche Silicate durch Erhitzen mit Ammoniumverbindungen in geschlossenen Behältern mit oder ohne Druck leicht und ziemlich vollständig unter Bildung der Chloride aufschliessen. So konnten bei der Aufschliessung von Strontiumsilicaten durch Salmiak mit Leichtigkeit über 50 Proc. an nutzbarem Strontian gewonnen werden; Nickel-silicaterze, Kobaltmanganerze, galmeihaltige Gesteine liessen sich mit Salmiak oder schwefelsaurem Ammon nahezu quantitativ aufschliessen. Das nöthigenfalls getrocknete und zerkleinerte Silicat wird mit der doppelten Menge Salmiak oder mit der gleichen Menge schwefelsaurem Ammon im Druckgefäss zweckmässig unter Umrühren unter Druck erhitzt. Nach genügender Einwirkung wird das überschüssige Reagens mit den sonstigen beim Process erzeugten flüchtigen Verbindungen absublimentirt und, von den nicht flüchtigen Verbindungen getrennt, aufgesammelt. Der erhaltene Rückstand wird mit kochendem Wasser ausgelaugt und filtrirt und die Lösung der Chloride in geeigneter Weise weiter verarbeitet. Die im Sublimationsproduct enthaltenen Ammoniumverbindungen werden wieder in Chlorammon bez. Ammoniumsulfat übergeführt. Das freigewordene Ammoniakgas kann endlich an die bei der Raffinirung des löslichen Theiles der aufgeschlossenen Materialien entstehende oder leicht zu bildende Salzsäure bez. Schwefelsäure gebunden und in den Process zurückgeführt werden.

Zur Herstellung von Bleiweiss wird nach J. S. M. Arthur (D.R.P. No. 83 626) zuerst eine Lösung von Natrium- oder Kaliumtartrat oder eines Gemisches dieser Salze oder des unter dem Namen Seignettesalz bekannten Doppeltartrats erzeugt. Die Lösung, welche neutral oder wenig alkalisch sein soll (die Alkalität wird zweckmässig durch Zusatz von Ätznatron oder Ätzkali erzeugt), kann 10 bis 20 Th. des Tartrats auf je 1000 Th. Wasser enthalten; 14 Th. Tartrat lassen ein besonders gutes Resultat erzielen. Zu der Lösung, welche bis etwa zum Kochpunkt erhitzt wird, setzt man Bleioxyd, besonders vortheilhaft Massicot oder Bleiglätte. Die anderen Oxyde von Blei, wie sie gewöhnlich im Handel vorkommen, sind nur bis zu einem gewissen Grade in den angegebenen Lösungen löslich; soweit sie aber löslich sind, können auch sie für die angegebenen Zwecke benutzt werden. Das Gemisch wird durchgerührt bez. bewegt,

um das Absetzen des Oxyds zu verhindern und die beabsichtigte Reaction zu erleichtern. Oder man kann die Lösung über bez. durch eine Schicht des Bleioxyds von mässiger Stärke (etwa 5 cm) treten lassen. Wenn das Bleioxyd oder der grösste Theil desselben aufgelöst worden ist, werden die ungelöst gebliebenen Rückstände abgeschieden und Kohlensäure durch die Lösung geleitet, welche auf der bezeichneten Temperatur erhalten wird. Das in Lösung befindliche Blei wird allmählich als Bleicarbonat oder Bleiweiss ausgefällt, welches nach Abscheidung der Flüssigkeit, Reinigung und Trocknung in bekannter Weise benutzt werden kann. Die Lösung und Waschwässer, welche von dem Bleiweiss abgeschieden werden, können immer wieder verwendet werden, nachdem sie erforderlichenfalls durch Abdampfung auf die entsprechende Concentration gebracht wurden.

Kalilauge von 50°, welche in grossen eisernen Trommeln in den Handel kommt, soll ungleichmässig sein. Im Seifenfabr. 1895, 785 findet sich folgende Klage:

„dass die Lauge in den Gefässen nach längerem Lagern viel Schlamm absetzt und eine dunkle Färbung annimmt, dann, dass jede Trommel anders ausfällt, ferner bei gekörnten Seifen, aber ganz besonders bei hochgefüllten, wie sie in Norddeutschland üblich sind, das normale Kornen fast verhindert. Dass man zu diesem Resultat erst nach längerem Probiren gekommen ist, natürlich auf Kosten der Fabrikanten, mag eine Warnung für die chemischen Fabriken sein; denn beim Seifesieden heisst es: Probiren geht über Studiren. Hier hilft keine chemische Formel, sondern einzig und allein die praktische Erfahrung am Kessel. Der praktische Seifensieder sieht nicht darauf, wieviel Procent Kalihydrat und Ähnliches in der Lauge vorhanden ist; er weiss mit kaustischen Laugen umzugehen, stellt sich dieselben nach seiner Ansicht zurecht und siedet dann nach altbewährter Methode seine Seife. Nach meiner Ansicht sind die betreffenden chemischen Fabriken noch nicht auf dem Standpunkt angelangt, uns eine einwandfreie kaustische Kalilauge zu liefern; ob noch zu viel ungelöste Salze sich in der Lauge befinden, oder eine zu schnelle Ablagerung stattgefunden hat, das mögen die Laugenfabrikanten selbst prüfen und versuchen, uns in Bälde mit besseren Producten zu erfreuen.“

Sollte sich Kalilauge — bez. Seifensieden — wirklich jeder chemischen Aufsicht entziehen? Dass in Norddeutschland die „hochgefüllten“, d. h. stark verfälschten Seifen üblich sind, ist sehr bedauerlich.

Knochenmehl. Untersuchungen von entleimtem Knochenmehl mit 1 Proc. Stickstoff und 28 bis 29 Proc. Phosphorsäure er-

gaben (nach Wagner — vgl. S. 509 d. Z.) 72,5 Proc. bis 76,4 Proc. von der Gesamtphosphorsäure als citratlösliche. Diese Thatsache widerspricht nach C. Antz (Chemztg. 1895, 1875) der von verschiedenen Seiten aufgestellten Behauptung, dass die überlegene Wirkung des Thomasmehles gegenüber dem Knochenmehle durch den hohen Gehalt des ersteren an citratlöslicher Phosphorsäure bedingt sei.

Sauerstoffgewinnung mittels verflüssigter Luft nach Linde's Verfahren beschreibt M. Schröter (Z. Ing. 1895, 1158).

Die Theorie lehrt, dass es bei den Kaldampfmaschinen noch vortheilhafter wäre, die Expansion nicht durch einfaches Überströmen durch ein Drosselventil, sondern unter Arbeitsverrichtung in einem Expansionscylinder vor sich gehen zu lassen; allein die dadurch zu gewinnende äussere Arbeit ist, wenigstens bei den Dämpfen, die noch weit von ihrem kritischen Punkt entfernt sind, verhältnissmässig so klein gegenüber der im Innern des Körpers zur Überwindung der zwischen den Moleculen wirkenden Kräfte erforderlichen Arbeit, dass man auf diesen Expansionscylinder verzichtet. Im Gegensatz hierzu beruht die Kaltluftmaschine ausschliesslich auf der durch äussere Arbeit zu erzielenden Abkühlung der Luft, welche zuvor in einem Compressionscylinder auf den gewünschten Druck (6 bis 8 Atm.) gebracht und durch Kühlwasser auf ihre anfängliche Temperatur abgekühlt wurde. Man findet in allen technischen Lehrbüchern den Satz, dass eine Kaltluftmaschine vollkommen unwirksam werden müsste, wenn man nach dem Beispiel der Kaldampfmaschine den Expansionscylinder weglassen und die Luft einfach durch ein Drosselventil ausströmen lassen wollte; diese Anschauung gründet sich darauf, dass man mit einer für technische Zwecke genügenden Genauigkeit die Luft als ein vollkommenes Gas betrachtet, bei welchem zwischen den einzelnen Moleculen gar keine Kräfte wirken, und dass daher die gesamte innere Arbeit durch die zur Veränderung der Temperatur erforderliche Wärme geleistet wird.

Man weiss freilich, dass die Physik ein vollkommenes Gas nicht kennt, sondern dass bei allen Gasen Abweichungen vorkommen, welche darauf deuten, dass die inneren Kräfte nicht gleich Null sind; allein diese Abweichungen sind sehr gering und um so unbedeutender, je „permanenter“ im Übrigen das Gas ist. So haben Joule und W. Thomson schon in der Mitte der 50er Jahre und später den experimentellen Nachweis erbracht, dass atmosphärische Luft, wenn sie aus einem Raum mit höherem Druck durch ein Ventil einfach ausströmt, sich nach Erreichung des Ruhezustandes dauernd abkühlt, dass also doch ein gewisser Betrag von Wärme zur Überwindung innerer Kräfte aufzuwenden ist; freilich zeigten die Versuche, dass die endgiltige Abkühlung nur gering ist, bei 1 Atm. Druckunterschied und einer Anfangstemperatur der Luft von 16° nur 0,25°; ausserdem zeigte sich noch eine Abhängigkeit von der Temperatur in der Weise, dass die Abkühlung im Verhältniss der

Quadrate der absoluten Temperaturen stärker wurde, je kälter die Luft vor dem Ausströmen war. Es ergibt sich hiernach für die Abkühlung die Formel

$$\theta = \frac{p_2 - p_1}{4} \cdot \left(\frac{289}{T_1} \right)^2,$$

wenn p^2 den höheren, p_1 den niedrigeren Druck in Atmosphären und T_1 die absolute Anfangstemperatur der Luft vor dem Ausströmen bedeutet. Hieraus berechnet sich z. B. für $t_1 = 0^\circ$ und $p_2 - p_1 = 10$

$$\theta = 2,64^\circ.$$

Angesichts einer so geringfügigen Abkühlung ist offenbar der erwähnte Ausspruch zutreffend, dass nämlich eine Kaltluftmaschine ohne Expansionscylinder technisch vollkommen werthlos wäre. Um so mehr Bewunderung verdient daher die Art und Weise, mit welcher Linde es verstanden hat, auf der scheinbar ganz geringfügigen Grundlage eine Anordnung aufzubauen, mittels welcher Temperaturen von -200° und darunter erreicht werden.

In den Fig. 255 und 256 ist in schematischer Weise die Einrichtung dargestellt; P_2 bezeichnet die Druckleitung, P_1 die Saugleitung eines Compressors, welcher atmosphärische Luft in einem vollständig geschlossenen Rohrsystem in Umlauf erhält; das bei R , Fig. 256, angedeutete Drosselventil vermittelt den Übergang von der höheren Spannung, z. B. 75 Atm., zur niederen, z. B. 25 Atm. Zur Entziehung der Compressionswärme dient der Kühler, mit dessen Hilfe es möglich ist, die Temperatur der Luft z. B. auf 10° herunterzubringen. Gesetzt nun, man liesse die bei R ankommende Luft einfach ausströmen, so würde sich eine Abkühlung ergeben, die nach der Formel von Joule und Thomson sich berechnet zu

$$\theta = \frac{50}{4} \cdot \left(\frac{289}{283} \right)^2 = 12,76^\circ$$

und es ist klar, dass damit nur sehr wenig gewonnen wäre. Nun schaltet Linde in das geschlossene Rohrsystem einen Gegenstromapparat ein, durch welchen einerseits die expandirte und abgekühlte, andererseits die comprimirtete Luft nach ihrem Austritt aus dem Kühler hindurchströmt. Angenommen, der Apparat wäre vollkommen, so könnte die durch das Ausströmen auf t_3 abgekühlte Luft der vor dem Ventil R ankommenden ihre eigene Temperatur mittheilen, d. h. sie um $12,76^\circ$ abkühlen, während umgekehrt am anderen Ende des Gegenstromapparates die daraus abströmende Luft mit der ankommenden die gleiche Temperatur $t_5 = t_1$ (z. B. $+10^\circ$) haben müsste. Stellt man sich den Vorgang als sich in Absätzen vollziehend vor, so würde beim zweiten Durchgang durch das Ventil R die davor mit einer Temperatur $t_1 - 12,76^\circ$ ankommende Luft sich wieder um $12,76^\circ$ abkühlen, und mit Hilfe des Gegenstrom-

apparates gelänge es dann, die vor dem Ventil R ankommende nächste Ladung auf die Temperatur $t_1 - 2 \cdot 12,76^\circ$ herunterzubringen, während die dem Compressor zuströmende Luft nach wie vor die Temperatur t_1 wieder annehmen würde.

In Wirklichkeit vollzieht sich dieser Process gleichmässig, und es muss die Temperatur im Sammelgefäss unterhalb des Drosselventils offenbar immer tiefer und tiefer sinken, weil ja die Abkühlung jedesmal wieder stärker wird, je weiter die Temperatur vor dem Ausströmen schon gesunken ist. In der That vollzieht sich der Process der zunehmenden Abkühlung genau so, wie nach dem Gesagten zu erwarten steht.

ganz in der Hand, eine beliebige Verflüssigungstemperatur zu erzielen. Im vorliegenden Fall musste man, um die Luft herauszunehmen, erst in der ganzen Saugleitung durch Abblasen atmosphärischen Druck herstellen, wobei natürlich die Temperatur noch weiter heruntersank und den Siedepunkt der Luft mit -192° erreichte. Die Farbe der gleich beim erstmaligen Probiren in der Menge von etwa 8 l erhaltenen Flüssigkeit war schwach bläulich, und nach dem vollständigen Gelingen des ersten Versuches ist somit der für Technik und Wissenschaft gleich bedeutungsvolle Erfolg gesichert, permanente Gase in beliebiger Menge mit dem denkbar einfachsten Apparat

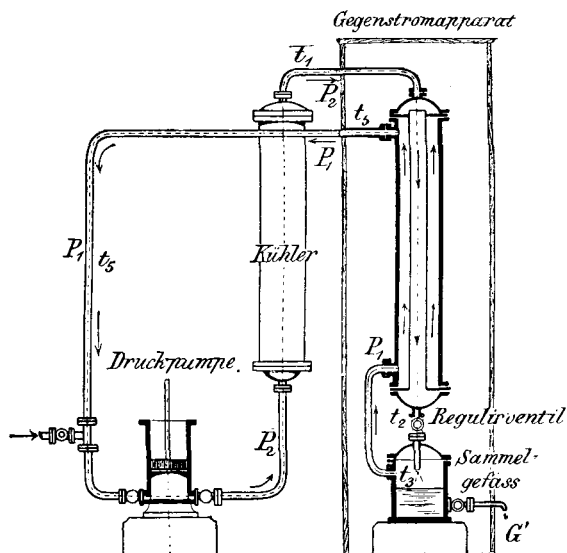


Fig. 255.

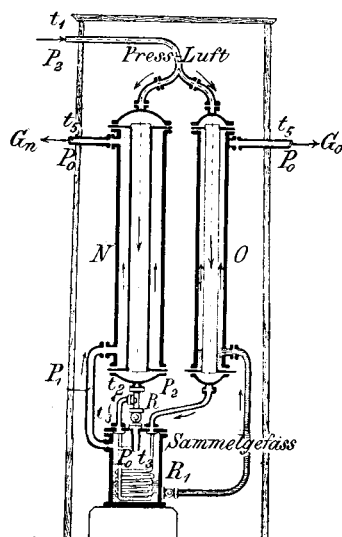


Fig. 256.

Der Abkühlung ist eine Grenze gesetzt in der Erreichung derjenigen Temperatur, welche zu dem Druck P_a im Sammelgefäss als Sättigungstemperatur der flüssigen Luft gehört — das Endergebniss muss die Verflüssigung eines Theiles der Luft bei nunmehr constant bleibender Temperatur sein, wie es der Versuch thatsächlich ergeben hat. Sobald einmal damit der Beharrungszustand eingetreten ist, muss natürlich durch einen zweiten Compressor, den wir den Speisecompressor nennen wollen, während der erste als Circulationscompressor bezeichnet werden mag, eine der flüssig gewordenen entsprechende Menge atmosphärischer Luft nachgeliefert werden, um die Spannungen constant halten zu können. Bedingung für den Eintritt der Verflüssigung ist, dass die Temperatur unter die kritische Temperatur der atmosphärischen Luft, welche zu -140° bestimmt worden ist, heruntergeht; man hat es mit der Wahl der unteren Druckgrenze

zu verflüssigen und mit Hilfe ihrer Wiederverdampfung beliebig tiefe Temperaturen zu erzielen.

Aus dem Bau der Formel von Joule-Thomson im Zusammenhang mit den für adiabatische Compression von Gasen gültigen Beziehungen geht hervor, dass man, um vorthellhaft zu arbeiten, danach trachten muss, einen möglichst grossen Druckunterschied bei einem möglichst kleinen Druckverhältniss für den Circulationscompressor anzuwenden. Es ist also zweckmässig, mit möglichst hohen absoluten Pressungen zu arbeiten und einen Druckunterschied von z. B. 100 Atm. durch die Pressungen 150 bis 50 herzustellen, wobei das Verhältniss erst 1 : 3 wird. Derartige Compression hat durchaus nichts Bedenkliches, da man in der Marine für Torpedozwecke und in der Luftschiffahrtstechnik zum Zweck der Compression von Wasserstoff an solche Pressungen längst gewöhnt ist.

Die Analyse der aus der gewonnenen Flüssigkeit aufgefangenen Dämpfe ergab rund 70 Proc. Sauerstoff; man hatte demnach hauptsächlich nicht Luft vor sich, sondern ein sehr sauerstoffreiches Gemisch. Der Erklärungsgrund liegt darin, dass bei der gelegentlich der Reduction des Druckes eingetretenen Verdampfung der Stickstoff, dessen Dampftemperatur bei gleichem Druck etwas höher liegt als beim Sauerstoff, zum grössten Theil früher verdampfte und so ein Gemisch zurückblieb, welches zwar nicht reinen Sauerstoff darstellte, aber doch schon sehr sauerstoffreich war.

In dieser Thatsache ist überhaupt der eigentliche Zweck des Linde'schen Verfahrens klargelegt; er ist nichts anderes als die Trennung des Sauerstoffes der Luft vom Stickstoff auf rein mechanischem Wege, indem man die Eigenschaft des Stickstoffes, aus verflüssigter Luft eher zu verdampfen als der Sauerstoff, benutzt. Die Verflüssigung ist also nur Mittel zum Zweck, nicht Selbstzweck, trotzdem wird es eine Menge von Fällen geben, in denen namentlich für wissenschaftliche Untersuchungen bei niederen Temperaturen die Beschaffung grosser Mengen flüssiger Luft, wenn auch mit Hilfe grösserer maschineller Anlagen, von grossem Werthe sein wird.

In der beschriebenen Einrichtung wird die erzeugte Kälte, d. h. die Wärme, welche die Luft im flüssigen Zustand bei ihrer Wiederverdampfung und Erwärmung auf die Anfangstemperatur aus ihrer Umgebung benöthigt, naturgemäss und nur unvollkommen ausgenutzt; die in Fig. 256 wiedergegebene Einrichtung ist dagegen dadurch ausgezeichnet, dass die erzeugte Kälte gleich wieder im Apparat selbst nutzbar gemacht wird und der Process damit endigt, dass die Bestandtheile der Luft mit anfänglichem Druck und Temperatur, aber getrennt, den Apparat verlassen, in welchen sie gemischt eingeführt wurden. Zu dem Ende ist der Gegenstromapparat doppelt angeordnet; die beiden Hälften vereinigen sich wieder vor dem Drosselventil, und es wird nun der Process so geführt, dass beim Austritt aus dem letzteren ein Theil G_1 der vom Compressor zugeführten Luftmenge G im flüssigen Zustand in das Sammelgefäss gelangt, während $G - G_1$ (vorwiegend Stickstoff) unmittelbar zum Gegenstromapparat N zurückkehrt; ferner wird dafür gesorgt, dass ein Theil der Flüssigkeit im Sammelgefäss sofort verdampft, indem die dazu nöthige Wärme durch die nach dem Drosselventil strömende Luft zugeführt wird. Den Rest der Flüssigkeit $G - G_1 - G_2$ lässt man so-

dann in dem zweiten Gegenstromapparat O verdampfen und daraus mit atmosphärischer Spannung und Temperatur entweichen. Die dazu nöthige Wärme liefert der durch O strömende Theil der Gesamtluft G . Dann ist klar, dass aus N vorwiegend reiner Stickstoff, aus O reiner Sauerstoff entweichen wird, und da beide mit ursprünglicher Temperatur und Pressung austreten (bei einem als vollkommen vorausgesetzten Apparat), so ist klar, dass eine nach aussen verfügbare Kälte jetzt nicht mehr vorhanden ist, sondern dass die Production der Maschine innerhalb derselben aufgezehrt worden ist und der Kälteaufwand, der natürlich doch noch immer vorhanden ist, sich auf die Deckung der Verluste beschränkt. Der Reichthum an Sauerstoff in dem aus O entweichenden Theil der Gesamtfördermenge wird sich hierbei nach der dem Sammelgefäss zugeführten Wärmemenge richten, welche man durch Stellung des Drosselhahnes regeln kann, indem dadurch der Flüssigkeitsstand und in zweiter Linie die Heizfläche veränderlich gemacht wird.

Vermittels des Druckunterschiedes $p_2 - p_1$ hat man es in der Hand, den Process so zu leiten, dass ein gewisser Kälteüberschuss vorhanden ist. Die Versuche in München haben gezeigt, dass das mit Sicherheit zu erreichen ist. In diesem Falle muss die Verflüssigung bereits vor dem Drosselventil in der Druckleitung eintreten, und es ist dazu nur erforderlich, dass schon vor dem Drosselventil die kritische Temperatur erreicht wird. Die Versuche in München, die mit dem der Fig. 255 entsprechenden Apparat, wobei es sich nur um Verflüssigung handelte, angestellt wurden, haben gezeigt, dass bei den einer Anfangstemperatur $t_1 = +10^\circ$ und $p_2 - p_1 = 50$ Atm. entsprechenden Verhältnissen ein bedeutender Überschuss an Kälte über den zur Deckung der Verluste erforderlichen Betrag vorhanden ist. Man kann hiernach schätzungsweise annehmen, dass für den zweiten Apparat, bei dem es sich um Trennung von Sauerstoff und Stickstoff handelt, 30 Atm. Druckunterschied zur Deckung der Verluste ausreichen, und da man bei der selbstverständlich anzuwendenden mehrstufigen Compression das Äquivalent AL theoretisch gleich rd. $300\ cG$ bis $400\ cG$, und effectiv, mit einem Wirkungsgrad von $\frac{2}{3}$, gleich rd. $450\ cG$ bis $600\ cG$ setzen kann (bei $t_0 = 10^\circ$), so würde also 1 Pf. rd. 3,3 bis 4,5 cbm Luft und rd. 1 cbm Gemisch mit 70 Proc. Sauerstoff liefern.

Linde beabsichtigt übrigens, noch eine Verbesserung dadurch einzuführen, dass man

den Druck im Sammelgefäß höher als den atmosphärischen hält, z. B. 4 Atm., und das aus dem Gegenstromapparat *N* kommende Gasgemisch in einem Expansionscylinder sich unter Arbeitsverrichtung ausdehnen lässt. Man erzielt hierdurch einmal einen Gewinn an Arbeit und kann zweitens die durch die Expansion erzielte Temperaturerniedrigung zur Kühlung des comprimirten Gases ausnutzen; damit kann t_1 und infolgedessen auch der erforderliche Druckunterschied verringert werden. Gelingt es beispielsweise, t_1 auf -30° zu bringen, so könnte $p_2 - p_1$ auf $30 \left(\frac{243}{283} \right)^2 = 22$ Atm. vermindert werden, und man hätte die Luft nur auf 26 Atm. zu comprimiren; ausserdem würde ein erheblicher Theil der auf die Compression bis 4 Atm. verwendeten Arbeit wiedergewonnen werden.

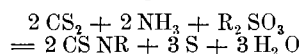
Reindarstellung von kohlensaurem Ammoniak nach C. Raspe (D.R.P. No. 83 556). Nach Pat. 70 977 kann man reines kohlensaures Ammoniak auf directem Wege aus wässerigen Destillationsproducten von fossilem Bitumen oder Brennstoff bez. von Knochen in der Weise gewinnen, dass man zunächst etwa vorhandenen Schwefel durch Behandeln der betreffenden wässerigen Flüssigkeit (beispielsweise Gaswasser) mit Zinkcarbonat entfernt, hierauf einen Theil der empyreumatischen Stoffe durch Schütteln mit Öl und den Rest des Empyreumas aus dem abdestillirenden kohlen-sauren Ammoniak mittels erwärmter Holzkohle beseitigt. Bei der praktischen Ausführung des Verfahrens und bei Versuchen mit demselben zeigte es sich, dass man den Schwefel aus solchem unreinen ammoniumcarbonathaltigen Wasser durch poröse Metalloxyde, bez. Hydroxyde oder Carbonate entfernen kann, indem man die Dämpfe solcher Flüssigkeiten mit solchen porösen und erwärmten Metalloxyden u. s. w. (z. B. Eisenoxyd) zusammenbringt. Hierbei zeigte es sich auch, dass bei dieser Beseitigung des Schwefels auch der Antheil des Empyreumas der Ammoniumcarbonatdämpfe, welcher an das Öl geht, theilweise oder völlig an das poröse Metalloxydmaterial abgegeben wird. Man kann so der Reinigung mit Öl ganz entbehren oder es hat diese nur noch in geringem Maasse stattzufinden. Immerhin leistet das Öl gute Dienste zur Entfernung eines grossen Theiles der empyreumatischen Verunreinigungen und ist bei gewissen Rohstoffen (Gaswasser u. dgl.) nicht zu entbehren. Die durch das erwärmte poröse Metalloxydmaterial entschwefelten und von einem Empyreumaantheil befreiten

Ammoniumcarbonatdämpfe können dann behufs Entfernung des übrigen Empyreumas, wie bei dem Verfahren des Pat. 70 977 durch passend erhitzte Holzkohle geleitet werden, um dann unter Dephlegmation zur Condensation gebracht zu werden. Das bei der Reinigung entfallende, nunmehr schwefelhaltige Entschwefelungsmaterial kann durch Erhitzen an der Luft regenerirt werden, wobei der Schwefel zu schwefliger Säure verbrennt, welche weitere Verwendung oder Verarbeitung, so etwa zur Schwefelsäurefabrikation, finden kann. Die bei der Erhitzung wiedergewonnene Metalloxydmasse kann in dem Verfahren zur Entschwefelung der Ammoniumcarbonatdämpfe wieder Verwendung finden.

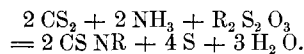
Darstellung von Rhodansalzen. Nach A. Goldberg und W. Siepermann (D.R.P. No. 83 454) erhält man nach dem bisher bekannten Verfahren der Darstellung von Rhodansalzen durch Erhitzen von Schwefelkohlenstoff und Salmiakgeist als Nebenproduct Schwefelwasserstoff oder eingingewerthiges Gemenge von Schwefel und Schwefelmetall. Um die lästige Bildung des Schwefelwasserstoffs zu vermeiden und den Schwefel in direct verwerthbarer Form zu erhalten, soll die Umsetzung unter Zusatz von schwefligsauren oder unterschwefligsauren Salzen der betreffenden Alkalien oder Erdalkalien bez. des Ammoniaks oder der Magnesia erfolgen.

An Stelle der schwefligsauren oder unterschwefligsauren Salze könnte man auch die freien Basen verwenden, wenn man statt des Ammoniaks eine äquivalente Menge schwefligsaures oder unterschwefligsaures Ammoniak benutzt, da letztere Salze sofort durch die betreffenden Basen zersetzt werden, also der gleiche Erfolg erzielt wird. Die Reactionen verlaufen gemäss folgenden Gleichungen:

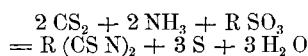
1. Bei Darstellung von Alkalisalzen:



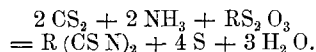
oder



2. Bei Darstellung von Magnesia- und Erdalkalisalzen:



oder



Nach diesen Reactionen wird also mit Hilfe der schwefligsauren oder unterschwefligsauren Salze nicht nur die Hälfte des im Schwefelkohlenstoff enthaltenen Schwefels, sondern auch der Schwefel der schwefligsau-

ren bez. unterschwefligsauren Salze in freiem Zustande gewonnen. Die Reaction erfolgt glatt im Druckgefäß schon bei 100° , doch wird dieselbe durch Erhitzen auf 120 bis 130° wesentlich beschleunigt. Ebenso beschleunigend wirkt Rühren besonders bei den schwer löslichen schwefligsauren alkalischen Erden. Der bei der Reaction sich ausscheidende Schwefel sammelt sich in geschmolzenem Zustande unter der sich bildenden Rhodansalzlösung. Etwa aus unreinen schwefligsauren oder unterschwefligsauren Salzen herstammende Verunreinigungen der erhaltenen Rohlauge durch schwefelsaure Salze können durch Zusatz einer äquivalenten Menge Rhodanbaryum leicht entfernt werden.

Es ist nicht nothwendig, den Schwefelkohlenstoff in reiner Form anzuwenden, sondern man kann auch Schwefelkohlenstoff enthaltende Destillationsproducte der Theerdestillation oder dgl. verwenden.

Concentrationsapparat für Schwefelsäure. Nach G. Krell (D.R.P. No. 83 540) dient als Destillirgefäß ein Rohr *A* (Fig. 257 bis 259) von Gusseisen, Platin oder Gold. Falls die beiden letzteren Metalle Anwendung finden, werden sie durch eine schmiedeiserne Hülle vor dem Angriff des feuerflüssigen Bleies geschützt. Das Rohr *A* liegt wagrecht und wird an beiden Enden zur Hälfte durch Dämme *B* aus gleichartigem Metall geschlossen, so dass das Rohr beim Betriebe zur Hälfte mit Schwefelsäure gefüllt bleibt. Beide Enden des Rohres sind mit einer Vorrichtung zum Condensiren, Abkühlen und Abführen der Schwefelsäuredämpfe versehen. Das Rohr *A* liegt vollständig untergetaucht in geschmolzenem Blei, welches in dem Behälter *E* enthalten und durch directe Beheizung des Behälters entsprechend hoch erhitzt ist. Lässt man durch den Einlauftrichter *C* vorgewärmte Schwefelsäure einfließen, so füllt sich das Rohr *A* bis zur Hälfte — bis zur Höhe der Dämme *B* —, und durch die Übertragung der Wärme des feuerflüssigen Bleies wird die Schwefelsäure in Dampf verwandelt. Durch den an das Einlaufende des Rohres angeschlossenen Kühler liefert das Rohr eine schwache Destillatsäure, während der am entgegengesetzten Ende angebrachte Kühler die verstärkte Destillatsäure gibt. Je nach Regelung des Zuflusses bei *C* und entsprechender Führung des Feuers soll das Rohr *D* zur Abführung höchstconcentrirter undestillirter Säure benutzt werden.

Durch Verwendung des flüssigen Bleies wird angeblich erreicht, dass die Verwand-

lung der Schwefelsäure in Dampf mit einer ganz geringen Temperaturdifferenz über deren Siedepunkt stattfindet. Die Zersetzung der Schwefelsäure in Anhydrid und Wasser soll dadurch auf ein Minimum beschränkt werden.

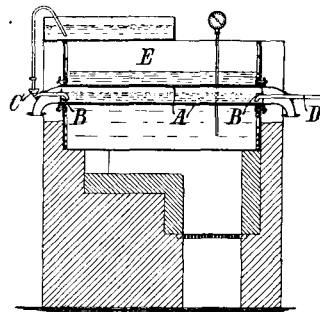


Fig. 257.

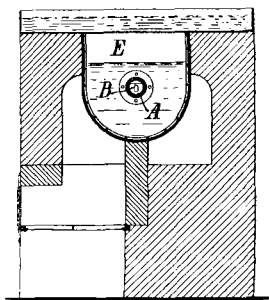


Fig. 258.

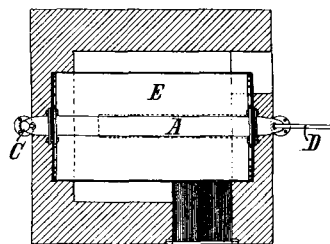
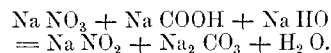


Fig. 259.

Die verhältnissmässig niedrige Temperatur des Bleibades und das vollständige Eintauchen des Destillirgefäßes *A* in das Bleibad schliesst jede Überhitzung aus und bedingt eine ganz gleichmässige Beheizung und Ausdehnung sämmtlicher Flächen des Destillirgefäßes und damit grösstmögliche Schonung desselben.

Nitrite will M. Goldschmidt (D.R.P. No. 83 546) durch Erhitzen bez. Schmelzen von Nitraten mit Formiaten erzeugen. Hierbei wird, namentlich in Gegenwart einer freien Base, schon bei niedriger Temperatur unter Aufschäumen das Nitrat glatt in das Nitrit umgewandelt, was sich durch folgende Reactionsgleichung für Natriumnitrit als Beispiel veranschaulichen lässt:



Die Reaction verläuft ganz glatt und gestattet eine hohe praktische, der theoretisch möglichen gleiche Ausbeute, während die bisherigen Versuche mit kohlenstoffhaltigen Reductionsmitteln (z. B. Graphit, Stärke) nur äusserst geringe Mengen Nitrit bei meist explosionsartig verlaufender Reaction lieferten.

Die bei dem Zusammenschmelzen der Nitrate mit den Formiaten entstehende Reaktionsmasse besteht aus kohlensaurem Natron und Nitrit. Die Trennung lässt sich einfach durch Caustificiren der Lösung oder durch Aussoggen der gebildeten Soda und Eindampfen herbeiführen. Aus der eingengten Lösung scheidet sich das Nitrit fest ab. Man erhält also als Nebenproduct der Nitritfabrikation entweder Soda oder caustische Lauge; beide können in der weiteren Fabrikation entsprechende Verwendung finden.

Zur Reinigung von Cyanalkalien empfehlen H. W. Crowther, Ch. Rossiter und G. St. Albright (D.R.P. No. 83 320) dieselbe mit Zinkcyanid zu schmelzen. In einem geeigneten Gefäss schmilzt man die Masse des zu reinigenden Cyankalis. In dem Gefäss befindet sich eine kleine Menge metallisches Zink, um etwa vorhandenes Sulfocyanid in Cyanid umzuwandeln. Nach völligem Schmelzen und Durchrühren wird die Masse auf Schwefel geprüft, indem man eine Probe davon in Wasser löst und Bleiacetat- oder Bleinitratlösung hinzufügt; wenn Schwefel vorhanden ist, bildet sich ein schwarzer oder dunkler Niederschlag. Man fügt dann Zinkcyanid oder ein Gemenge von Zinkcyanid und Kalium- oder Natriumcyanid allmählich hinzu und rührt fleissig. Man nimmt von Zeit zu Zeit Proben, bis kein Schwefel mehr gefunden wird. Dann löst man eine Probe in Wasser und prüft mit Chlorbaryum auf Kohlensäure. Wird solche gefunden, so fährt man mit dem Zinkcyanidzusatz fort, bis sie verschwindet. Wird mit hinreichender Sorgfalt vorgegangen, so kann dies geschehen, ohne dass mehr als eine Spur Zinkcyanid in der geschmolzenen Masse bleibt. Sollte aber zu viel Zinkcyanid zugesetzt worden sein, so setzt man vorsichtig Alkalisulfid oder Carbonat zu, bis seine Gegenwart sich in einer Probe eben verräth; sodann wird durch einen sehr kleinen Zusatz von Zinkcyanid das überschüssige Sulfid oder Carbonat entfernt. Die geschmolzene Masse überlässt man dann der Ruhe, damit die unlöslichen Zinkverbindungen sich absetzen, und das reine, klare, weisse Cyankali wird abgessen.

Patronenhülse für hygroskopische, auf der Verwendung von Ammonsalpeter beruhende Sicherheitssprengstoffe von J. Kolonits (D.R.P. No. 83 313) besteht aus Papier mit Metallaufgabe, zum Zweck, eine vollständig wasserdichte und die Flamm-sicherheit des Sprengschusses nicht beeinträchtigende Schutzvorrichtung zu erhalten. Die bei Herstellung der Hülse nach aussen gekehrte Metallfolie hält alle Feuchtigkeit von der eingehüllten Patrone ab und das nach innen gekehrte, entsprechend stark gewählte Papier gibt der Patrone die nöthige Festigkeit. Versuche haben ergeben, dass Papier allein die Sicherheit des Sprengstoffes gegen Zündung explosibler Gase in keiner Weise beeinträchtigt. Da jedoch Papier allein den Sprengstoff vor Feuchtigkeitsanziehung, ja selbst vor dem Zerfliessen nicht schützen kann, wird die feste Papierhülse mit der die Feuchtigkeit abschliessenden Metallaufgabe verbunden. Die Metallaufgabe kann dabei verhältnissmässig dünn gewählt werden. Selbst bei Verwendung mehrerer mit derartigen Schutzhülsen versehener Patronen bieten die Metallzwischenlagen an den Kopfenden so geringen Widerstand, dass die Fortpflanzung der Zündung von einer Patrone zur anderen nicht beeinträchtigt wird.

Eine Zündschnur, bei welcher die angegebenen Brenndauer entsprechende Schnurlänge durch äusserlich sichtbare Merkmale gekennzeichnet ist empfiehlt, L. H. Rentzsch (D.R.P. No. 83 306).

Organische Verbindungen.

Gewinnung ätherischer Öle. Société Jeancard & Gazan (D.R.P. No. 83 107) empfiehlt, die Öldämpfe von den Wasserdämpfen durch Luftkühlung zu trennen. Der Apparat besteht aus der Destillirblase 1 (Fig. 260), in welche die zu behandelnden Massen mit Wasser eingebracht werden können, sowie aus einem Überleitungsrohr 2, an welches sich statt eines gewundenen Rohres mit einer in kaltes Wasser eingetauchten Kühlschlange ein durch die umgebende Luft wirkender Kühlapparat in Form eines Rohres 3 anschliesst; die Länge und der Durchmesser dieses Rohres sind dem Fassungsraum der Blase 1 entsprechend gewählt. Die Erfahrung hat ergeben, dass für einen Destillirapparat für 10 hl die Röhren eine ungefähre Länge von 100 m bei einem Durchmesser von etwa 10 cm haben mussten. Für einen durch Dampf erhitzten Apparat mit einem Fassungsraum von 15 hl muss die Condensations- oder Kühlfläche etwa 70 qm betragen.

Durch Schrägstellen des Apparates kann das beim Durchleiten der Dämpfe durch die von Luft umspülten Rohre sich durch Condensation bildende Wasser in ein Flüssigkeitsabschlussrohr 4 abgeleitet werden. Dieses Rohr schliesst sich kurz vor dem Ende des Kühlrohres an dieses an; das Condenswasser kann in einer Florentiner Flasche 5 aus Metall gesammelt werden, so dass, wenn ein Theil des ätherischen Öles durch eine allzustarke Abkühlung seitens des Kühlapparates oder durch eine unregelmässige Erhitzung condensirt worden ist, dieser Theil zurückgenommen werden kann.

Die mit einer geringen Wasserdampfmenge vermischten Öldämpfe gelangen also getrennt bis zum Ende des Kühlrohrs 3, wo sie in

einem tiefer gelegenen Niveau aufstellen konnte, ein Injector die Überleitung des Wassers besorgt.

Um die Destillation in Gang zu setzen, wird in die Blase 1 das zu destillirende Product eingebracht und dem letzteren die für die gewöhnliche Destillation übliche und nöthige Wassermenge zugesetzt. Die in der Blase sich entwickelnden Dämpfe treten in den Kühlapparat 3 über, in welchem sie sich allmählich nach Maassgabe des weiteren Verlaufes verflüssigen. Alle Dämpfe, welche vor Ankunft an die Anschlussstelle des Rohres 4 verflüssigt werden, laufen durch dieses ab, während die nicht condensirten Dämpfe allein durch den Kühlapparat 6 hindurchstreichen. Die Trennung der Wasserdämpfe von den

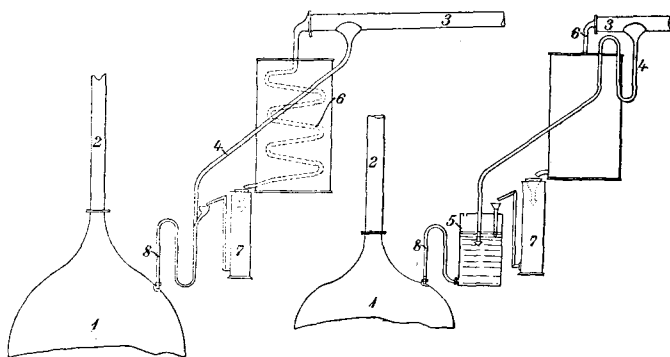


Fig. 260.

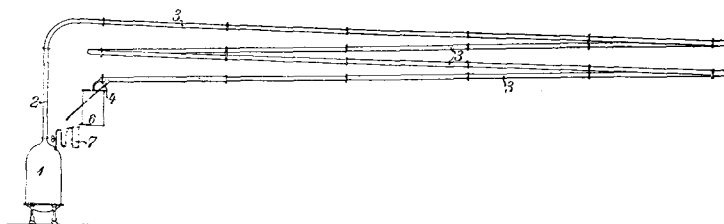


Fig. 261.

eine gewöhnliche Kühltzschlange 6 mit Kaltwasserkühlung übertreten; hier werden die Dämpfe condensirt und laufen zuletzt in eine zweite Florentiner Flasche 7 über, in welcher sie als Flüssigkeit gesammelt werden. Die Wässer, welche aus den beiden Flaschen 5 und 7 ablaufen, nachdem sie ihr gesamtes Öl in letzteren zurückgelassen haben, werden getrennt aufgefangen, wobei die Beschaffenheit beider destillirter Wässer in Bezug auf Wohlgeruch eine sehr verschiedene ist; die Wässer können auch nach der Blase 1 zurückgeleitet werden, um in derselben während der eigentlichen Destillation einer ununterbrochenen Rectification unterworfen zu werden, wobei ein Abschlussrohr 8 vorgesehen ist, wenn die Florentiner Flaschen über der Haube oder Blase 1 liegen, während, wenn man die Flaschen nur auf

Öldämpfen kann durch einen Luftkühlapparat beliebiger Art erfolgen; wenn in der Anlage gerade Kupferrohre angewendet sind, so ist dies nur der bequemen Ausführung des Verfahrens wegen geschehen.

Das Verfahren und der Apparat können auch zur Reinigung von Alkoholen und flüssigen Kohlenwasserstoffen dienen; die leichteren, gereinigten Theile gelangen allein an das Ende des Luftkühlapparates und werden in der von Wasser umspülten Kühltzschlange verflüssigt. Dagegen condensiren sich die unreinen Beimengungen enthaltenden schweren Bestandtheile vorher und werden abgeleitet oder von Neuem destillirt, um von Neuem einer Zerlegung in weitere Theile unterworfen zu werden.

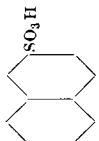
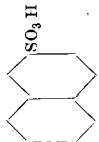
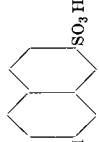
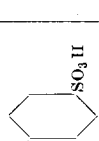
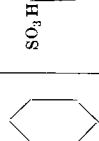
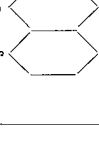


Zur Herstellung von Amidophenol-disulfosäure erhitzen die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. (D.R.P. No. 83 447) Resorcindisulfosäure oder deren Salze mit Ammoniak.

Darstellung der $\alpha_1 \alpha_4$ -Dioxynaphtalin- β_2 -sulfosäure geschieht nach Kalle & Cp. (D.R.P. No. 82 422) durch Verschmelzen der α_1 -Naphthol- $\beta_3 \alpha_4$ -disulfosäure des Pat. 82 563 mit Ätzalkalien in offenen oder geschlossenen Gefäßen bei 160 bis 220°.

Darstellung von primärem p-Amidobenzylalkohol geschieht nach Kalle & Co. (D.R.P. No. 83 544) durch Reduction des p-Nitrobenzylalkohols in neutraler oder alkalischer Lösung. Die Darstellung von in Wasser unlöslichen Anhydroverbindungen geschieht durch Einwirkung von Wärme oder Säuren auf den nach Anspruch 1 erhaltenen primären p-Amidobenzylalkohol oder durch Reduction des p-Nitrobenzylalkohols in saurer Lösung und Abscheidung der Anhydroverbindungen durch Alkalien, essigsäure oder ähnlich wirkende Salze.

Naphtoldisulfosäure. Nach Kalle & Cp. (D.R.P. No. 82 563) wird zur Darstellung der α_1 -Naphthylamin- $\alpha_2 \beta_3 \alpha_4$ -trisulfosäure die $\alpha_1 \alpha_3$ -Naphtalindisulfosäure durch Behandeln mit starker rauchender Schwefelsäure bei niedriger Temperatur in eine Trisulfosäure umgewandelt, diese nitriert und die erhaltene Nitrosäure reducirt. Ihre Constitution ist dadurch bestimmt, dass sie eine von der $\alpha_1 \alpha_4$ -Naphtsulton- $\beta_1 \alpha_2$ -disulfosäure verschiedene Naphtsultontrisulfosäure liefert und dass die Naphtalintrisulfosäure glatt in das Sulfonylchlorid vom Schmelzpunkt 145 bis 146° und in das γ -Trichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 103° übergeführt werden kann.

Zur Darstellung der α_1 -Naphthol- $\beta_3 \alpha_4$ -disulfosäure werden z. B. 10 k saures Natronsalz der α_1 -Naphthylamin- $\alpha_2 \beta_3 \alpha_4$ -trisulfosäure mit 50 l Wasser und 4 k Salzsäure von 18 Proc. während 6 bis 8 Stunden auf 160 bis 220° erhitzt. Wird dagegen ohne Salzsäure operirt, so ist ein etwa 10 stündiges Erhitzen erforderlich. Aus der erhaltenen Lösung wird das saure Natronsalz der α -Naphtoldisulfosäure durch Kochsalz abgeschieden. Es wird durch Umkrystallisiren aus Kochsalzlösung, 50 proc. Essigsäure oder 75 proc. Spirit in derben, kurzen Nadeln erhalten. Mit Teträzoverbindungen combinirt gibt es werthvolle violette bis blaue Farbstoffe. Die Verschiedenheit der neuen Säure gegenüber den bisher bekannten ergibt sich aus nebenstehender Tabelle.

Verhalten der Naphtol- disulfosäure gegen:	$\alpha_1 \beta_1 \alpha_2$ OH  SO ₃ H	Pat. 20 716 u. 32 291, Ber. 22, 996	$\alpha_1 \beta_1 \beta_3$ OH  SO ₃ H	Pat. 38 281	$\alpha_1 \beta_2 \beta_3$ OH  SO ₃ H	$\alpha_1 \beta_2 \alpha_4$ OH  SO ₃ H	$\alpha_1 \alpha_2 \beta_3$ OH  SO ₃ H	$\alpha_1 \alpha_2 \beta_4$ OH  SO ₃ H	$\alpha_1 \alpha_2 \alpha_4$ OH  SO ₃ H	$\alpha_1 \beta_3 \alpha_4$ OH  SO ₃ H
Diazover- bindungen	Keine Azofarbstoffe	Säureempfindliche Azofarbstoffe	Säureempfindliche Azofarbstoffe	Säurebeständige Azofarbstoffe	Säurebeständige Azofarbstoffe	Säurebeständige Azofarbstoffe	Säurebeständige Azofarbstoffe	Säurebeständige Azofarbstoffe	Säurebeständige Azofarbstoffe	Säureempfindliche Azofarbstoffe
Salpetrige Säure	Keine Nitroso- verbindung	Nitrosoverbindung	Nitrosoverbindung	—	—	—	—	Nitroso- verbindung	—	Nitroso- verbindung
Salpeter- säure	Glatt Dinitronaphtol	Geringe Mengen Naphtolgelb S. Engl. P. 11318 A. D. 1887	Geringe Mengen Naphtolgelb S. Engl. P. 11318 A. D. 1887	—	—	—	—	Naphtolgelb S	Brillantgelb	Kein Farbstoff
Eisen- chlorid	—	—	—	Blaue Färbung	Tiefblaue Färbung	Kein Farbstoff	Gelber, durch KOH fällbarer Farbstoff	Blaue Färbung	Blaue Färbung	Vorübergehend grüne Färbung

Geschmacklose Chininverbindung erhält G. Wendt (D.R.P. No. 83 530) in der Weise, dass Chinin in das Isovaleryl-derivat übergeführt und letzteres mit Salicylsäure in molecularen Verhältnissen vereinigt wird.

Zunächst werden behufs Darstellung von Isovalerylchinin 3 Th. Chininum purum bei etwa 125° getrocknet, in 4 Th. Isovalerylchlorid eingetragen und auf dem Wasserbade bis zur völligen Umsetzung des Chinins erwärmt. Sodann wird das saure Chininestersalz mit heissem Salzsäurewasser aufgenommen, der Ester mit Ammoniak kalt gefällt, mit Benzol ausgeschüttelt, vom Lösungsmittel befreit und getrocknet. Der Ester stellt ein amorphes, hygroskopisches Product dar, welches nur langsam Wasser abgibt und die physikalischen Eigenschaften aller Chininester, insbesondere auch das starke Anhaften und Zerfließen zeigt. Der Ester ist leicht löslich in überschüssigen Säuren, in Alkohol, Äther und Benzol. Durch längeres Erhitzen mit Alkalien wird er verseift. Er gibt die Thalleiochinreaction, bildet saure und normale Salze. Die sauren Salze sind sehr leicht, die normalen bedeutend schwerer löslich in Wasser. Die Lösungen der sauren Estersalze zeigen ähnliche Fluorescenz wie die der sauren Chininsalze.

Der Ester kann ferner so dargestellt werden, dass man auf das Alkaloid das Anhydrid der Baldriansäure oder Ester dieser bez. die Säure selbst in Verbindung mit dem Chlorid, oder endlich die Salze der beiden Bestandtheile auf einander unter vorsichtigem Erwärmen einwirken lässt. Giesst man nun in eine (z. B. ätherische) Lösung von Isovalerylchinin eine Lösung von Salicylsäure in molecularen Verhältnissen, so fällt nach kurzer Zeit eine Verbindung aus, die voraussichtlich den Phenoladditionsproducten, aber nicht den Estersalzen des Chinins an die Seite gestellt werden kann.

Die Salicylsäureverbindung des Isovalerylchinins ist eine weisse, gut krystallisierende Verbindung, welche aus Alkohol in regelmässigen Blättchen, bei langsamer freiwilliger Verdunstung in grossen, wohlausgebildeten Tafeln erhalten wird. Die Verbindung ist luftbeständig, enthält kein Wasser und zieht kein Wasser an, wird von verdünnten Säuren und Alkalien in der Kälte nur langsam angegriffen, ist in Benzol und Alkohol ziemlich leicht löslich und sehr schwer löslich in Wasser und Äther. Die Verbindung schmilzt ohne Zersetzung bei 202°.

Eisenhämol. Nach E. Merck (D.R.P. No. 83 532) wird eine 5 proc., von den Blutkörperchenhüllen befreite Lösung von

Rinderblut unter beständigem Umrühren mit einer 1 proc., keine freie Schwefelsäure enthaltenden Eisenoxysulfatlösung in Mengen versetzt, dass auf 1 l Blut etwa 4,5 g Eisen entfallen würden, wobei indessen ein kleiner Überschuss der Eisenlösung nichts schadet. Nach gutem Umrühren neutralisirt man die stark sauer gewordene Mischung, welche völlig klar geblieben sein muss, mit kohlensaurem Natron in höchstens 1 proc. Lösung, welche man unter beständigem Umrühren langsam zusetzt. Es entsteht ein voluminöser, brauner Niederschlag von Eisenhämol, dem, wenn etwas Eisenlösung im Überschuss vorhanden war, etwas Eisenoxydhydrat beigesellt ist. Der Niederschlag wird in der Filterpresse abgepresst und mit destillirtem Wasser nachgewaschen, bis kein schwefelsaures Natron im Waschwasser mehr nachweisbar ist, zu welcher Zeit auch das Serumeiweiss vollständig als entfernt zu betrachten ist. Der Niederschlag muss in 1 proc. Sodalösung sich vollständig klar auflösen; ist demselben Eisenoxydhydrat beigemengt, so muss er behufs Reinigung von demselben in Wasser suspendirt, durch Zusatz einer 0,1 proc. Natriumsuperoxydlösung oder auch von Sodalösung das Eisenhämol in Lösung gebracht, vom Eisenoxydhydrat abfiltrirt und aus der Lösung das Eisenhämol durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wieder ausgefällt werden. Der dann von neuem vollständig ausgewaschene Niederschlag wird abgepresst und vorsichtig bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet. Bedingung ist, dass die gesammten Lösungen und Fällungen u. dgl. bei einer 0° nicht wesentlich übersteigenden Temperatur vorgenommen werden.

Das Eisenhämol ist ein braunes, fast geschmackloses Pulver, welches sich in sehr verdünntem Ammoniak ohne Rückstand löst, und diese Lösung, welche die Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins im Spectralapparat deutlich zeigt, besitzt eine prachtvoll rothe Farbe. Es enthält etwa 3 Proc. Eisen in gebundener Form.

Isomere Amidonaphtolsulfosäuren erhält man nach L. Casella & Co. (D.R.P. No. 82 676) durch Schmelzen von α_1 -Naphtylamin- $\beta_3\beta_3$ -disulfosäure mit Ätzalkalien bei 180 bis 220° und fractionirtes Ausfällen mit Kochsalz.

Zur Darstellung der α_1 -Naphtylamin- $\beta_3\alpha_4$ -disulfosäure kocht man nach Kalle & Co. (D.R.P. No. 83 146) die α_1 -Naphtylamin- $\alpha_2\beta_3\alpha_4$ -trisulfosäure mit mässig concentrirter Schwefelsäure.

Zur Darstellung von Mononitrosomonomethyl-m-amidokresol, oder Mononitrosomonooäthyl-m-amidokresol werden nach Leonhardt & Co. (D.R.P. No. 82 627) die Säuresalze der entsprechenden Monoalkyl-m-amidokresole mit Nitriten in wässriger Lösung bei Abwesenheit weiterer Mineralsäure in Reaction gebracht. (Zus. z. Pat. 78 924.)

Fernere Zusatzpat. 82 635 und 83 432. Zur Darstellung von Mononitrosodiäthyl-m-amido-p-kresol wird statt des im Hauptpatent (78 924) verwendeten Dimethyl-m-amido-p-kresols hier Diäthyl-m-amido-p-kresol in Form seiner Säuresalze mit Metallnitriten bei Abwesenheit weiterer Mineralsäure in Reaction gebracht.

Zur Darstellung von Salicylsäurelactylamidophenylester wollen die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. (D.R.P. No. 82 653) in den Salicylsäureamidophenylester (Amidosalol) anstatt nach dem Verfahren des Hauptpat. 62 533 den Acetylrest, hier den Lactylrest einführen.

1 k Salicylsäure-p-amidophenylester (Pat. 62 533) wird mit 1 k Milchsäureanhydrid auf etwa $150^{\circ} \frac{1}{2}$ Stunde lang erhitzt. Dann wird mit Wasser versetzt und der ungelöst bleibende Theil aus verdünntem Sprit umkrystallisirt.

1 k Amidosalolchlorhydrat wird mit $\frac{3}{4}$ k Lactamid auf 160 bis 170° erhitzt. Aus der geschmolzenen Masse scheidet sich bald Salmiak aus. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen wird die Reaktionsmasse mit Wasser behandelt und der Rückstand aus verdünntem Sprit umkrystallisirt.

Der nach diesem Verfahren erhaltene Salicylsäurelactylamidophenylester bildet, aus Sprit umkrystallisirt, weisse Blättchen, die bei 268° schmelzen und in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich sind. Beim Kochen mit Alkali wird Milchsäure abgespalten und Amidosalol regenerirt.

Zur Darstellung von m-Oxyphenyl-p-amido-o-toluidin erhitzen dieselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 82 640) m-Toluyldiamin mit Resorcin bei Gegenwart oder Abwesenheit von Condensationsmitteln auf höhere Temperaturen.

Zur Abspaltung der in α -Orthostellung zur β -Hydroxylgruppe befindlichen Sulfogruppen aus β -Naphtholpolysulfosäuren oder deren Salzen, die eine solche Sulfogruppe enthalten, erhitzen dieselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 78 569) diese Polysulfosäuren oder ihre Salze mit Wasser oder

wasserhaltigen Säuren. Die Ausführung des Verfahrens geschieht unter Verwendung von β_1 -Naphthol- $\alpha_1\beta_2\beta_4$ -trisulfosäure oder β_1 -Naphthol- $\alpha_1\beta_2\beta_3\beta_4$ -tetrasulfosäure oder deren Salzen.

Zur Darstellung mehrfach nitrirter Azoderivate behandeln dieselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 83 525) p-Nitroanilin oder dessen Homologe mit unterchlorig- oder bromigsauren Salzen.

Darstellung von Amidonaphtoldisulfosäure beschreiben dieselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 80 741 und 80 878).

Zur Darstellung eines aus wechselnden Mengen von β_1 -Naphtylamin- $\beta_2\alpha_3\beta_4$ -trisulfosäure, β_1 -Naphtylamin- $\beta_2\beta_3\beta_4$ -trisulfosäure und β_1 -Naphtylamin- $\alpha_1\beta_2\beta_3\beta_4$ -tetrasulfosäure bez. von Salzen dieser Säuren bestehenden Gemisches erwärmen dieselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 81 762) β_1 -Naphtylamin- $\alpha_1\beta_2\beta_4$ -trisulfosäure oder direct die β -Naphtylamin- δ -disulfosäure oder die Salze dieser Säuren mit sulfirenden Agentien so lange, bis keine β_1 -Naphtylamin- $\alpha_1\beta_2\beta_4$ -trisulfosäure mehr nachweisbar ist. Die Trennung der drei Säuren oder der beiden β -Naphtylamintrisulfosäuren, wie sie durch Eingiessen des erhaltenen Sulfirungsgemisches in Wasser und Aufkochen der Lösung erhalten werden, geschieht unter Benutzung der verschiedenen Löslichkeit ihrer Natrium- oder Baryumsalze. Die Darstellung der β_1 -Naphtylamin- $\alpha_1\beta_2\beta_3\beta_4$ -tetrasulfosäure geschieht durch Behandeln der β_1 -Naphtylamin- $\beta_2\beta_3\beta_4$ -trisulfosäure mit sulfirenden Mitteln.

Zur Darstellung von Amidotolylphenylamin und dessen Homologen wird von denselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 80977) op-Toluyldiamin mit den Salzen primärer Amine der Benzolreihe auf höhere Temperaturen erhitzt. Die Ausführung des Verfahrens geschieht unter Verwendung von Anilin oder p-Toluidin.

Verfahren zur Darstellung von Phenyl-p-amidonaphtyl-o-toluidin und dessen Homologen derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 83 159) besteht darin, dass Phenyl-p-amido-o-toluidin bez. dessen Homologe mit Naphtholen bei Gegenwart oder Abwesenheit von Condensationsmitteln auf höhere Temperaturen erhitzt werden.

Pentanitrophenyläther als Sprengstoff. Nach Chemische Fabrik Griesheim (D.R.P. No. 81 970) lassen sich Tri- und Tetranitrophenyläther durch Einwirkung

von Trinitrochlorbenzol auf Phenolalkali bez. Nitrophenolalkali gewinnen. Dieser Weg lässt sich jedoch zur Darstellung des Pentanitrophenyläthers nicht benutzen. Man kann diesen bisher unbekannten Äther aber dadurch erhalten, dass man die erwähnten Tri- oder Tetraderivate einer weiteren Nitrierung unterwirft.

Man löst einen Theil dieser Derivate in concentrirter Schwefelsäure und lässt unter Kühlung ein Gemisch von 5 Th. Salpetersäure und ebenso viel Schwefelsäure allmählich hinzufliessen, zuletzt wird bis auf Wasserbadtemperatur erhitzt. Der Pentanitrophenyläther scheidet sich nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser als weisses Pulver aus, welches durch Umkrystallisiren aus Eisessig in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 210° erhalten wird. Der Äther ist in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, in Aceton leicht löslich. Der Pentanitrophenyläther soll als Sprengstoff Verwendung finden.

Cyan- bez. Ferrocyanalkalien erhält die Chemische Fabriks-Act.-Ges. (D.R.P. No. 81 237) aus Carbazolkalium. Als Rohmaterial für die Darstellung des Cyankalium dient Carbazol oder die carbazolhaltigen Anthracenrückstände, wie sie beim Anreichern des Rohanthracens nach den verschiedenen Verfahren mittels Benzol, Schwefligsäure oder Pyridin gewonnen werden. Das Carbazol oder die erwähnten Rückstände werden mit entsprechenden, auf den Carbazolgehalt zu berechnenden Mengen Kali oder Natron in Substanz oder, in wenig Wasser gelöst, in einem mit Rührwerk versehenen gusseisernen Kessel erhitzt und unter langsamer Steigerung der Temperatur auf 260 bis 280° bez., wenn Natron in Anwendung genommen war, auf 320 bis 340° erhitzt und einige Zeit bei dieser Temperatur erhalten. Das entstandene Carbazolkalium oder -natrium hat sich dann gut abgesetzt, so dass es leicht von den sonstigen in dem zur Anwendung gelangten Carbazol bez. den Anthracen-Rückständen enthalten gewesenen Verunreinigungen getrennt werden kann.

Das auf diese Weise erhaltene Carbazolsalz wird nun für sich oder unter Zusatz gewisser Mengen Potasche, Soda oder Ätzkali, dem noch die nöthige Menge Eisenpulver zuzufügen ist, wenn Blutlaugensalz gewonnen werden soll, in geeigneten Gefässen langsam zur hellen Rothglut erhitzt und hier längere Zeit erhalten. Die erhaltene Schmelze wird dann in üblicher Weise ausgelaugt und die Lauge auf Cyankalium bez. Blutlaugensalz verarbeitet.

Zum Erhalten von Carbazolkalium werden beispielsweise 200 k eines etwa 40 Proc. Carbazol enthaltenden Anthracen-Rückstandes, wie derselbe bei der Anreicherung des Rohanthracens leicht erhältlich ist, mit 30 k käuflichem Kalihydrat zusammen in einem mit Rührwerk versehenen Kessel unter stetem Umrühren erhitzt, bis die Temperatur von 260 bis 280° erreicht und das bei der Reaction entstehende Wasser abdestillirt ist, was in der Regel nach etwa 3 Stunden eingetreten ist. Die Schmelze wird dann noch kurze Zeit der Ruhe überlassen, in geeignete Formen abgelassen und der Carbazolkaliumkuchen nach dem Erkalten von der darüber stehenden Schicht fester Anthracenkohlenwasserstoffe getrennt. Das so erhaltene rohe Carbazolkalium wird in Stücke geschlagen und in einen ähnlichen Schmelzapparat eingetragen, unter langsamer Steigerung der Temperatur bis auf helle Rothglut, wobei es unter Abscheiden von Kohle in Cyankalium umgewandelt wird, während geringe Mengen Carbazol, Ammoniak und brennbare Gase entweichen. Noch bessere Ausbeute erhält man, wenn der Schmelze gewisse Mengen eines Flussmittels, wie Potasche, Soda u. s. w., zugesetzt werden. Von dem Stickstoff des Carbazols sollen auf diese Weise 50 Proc. und mehr in Cyan umgewandelt werden.

Zur Abscheidung organischer Basen wie Anilin, Toluidin, Xylidin, Naphtylamin u. s. w. aus den rohen Reductionsmassen, wie dieselben bei der Verarbeitung von Nitroverbindungen mittels Eisen und Säuren gewonnen werden, sollen nach Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer (D.R.P. No. 83 560) diese Massen zur Entfernung der nebenher erhaltenen Eisenverbindungen der Einwirkung von Magneten ausgesetzt werden. Die rohe, nach den üblichen Methoden durch Reduction von α -Nitronaphtalin gewonnene Masse z. B. wird in geeigneten Apparaten bei 50 bis 60° der Einwirkung eines Systems von Elektromagneten ausgesetzt. Befindet sich letzteres am Boden des Apparates, so erfolgt im Augenblick des Stromschlusses eine fast augenblickliche Trennung von obigen Rohnaphtylamin- und Eisenrückständen, indem diese mit Einschluss selbst des schwammförmig in der Masse vertheilten Oxyduloxys niederfallen. Das Naphtylamin wird abgelassen, die Eisenrückstände aber werden nach Öffnung des Stromes mit warmem Wasser oder besser Salzlösungen verrührt, auf diese Weise von mechanisch festgehaltenen Ölmengen befreit und durch erneutes Schliessen des

Stromes zu Boden geschlagen. Nach dem Abziehen des Öl- und Lösungsgemenges wird der letztere Theil des Processes nöthigenfalls so oft wiederholt, bis die Eisenrückstände völlig frei von organischer Base sind. Die Weiterverarbeitung des auf diese Weise im Zustande grosser Reinheit gewonnenen Naphtylamins erfolgt dann in üblicher Weise.

Amidophenolabkömmlinge. Nach A. Wohl (D.R.P. No. 83 433) können durch Kochen mit Säuren Hydroxylaminderivate, welche aromatische Reste als Substituenten am Stickstoff enthalten, wie z. B. Phenylhydroxylamin u. s. w., in p-Amidophenolderivate umgewandelt werden, sofern eine Substitution in p-Stellung zur Hydroxylamingruppe dies nicht unmöglich macht.

10 k Phenylhydroxylamin werden z. B. in einem Gemisch von 200 k conc. Schwefelsäure und 200 k Eis gelöst. Dann wird auf 1 cbm Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, filtrirt und 1 Stunde gekocht. Das p-Amidophenol gewinnt man nach dem Neutralisiren mit Soda, wozu 225 k nöthig, durch Ausschütteln mit Benzol oder, weniger praktisch, mit Äther. Das p-Amidophenol scheidet sich beim Abdestilliren der vorher zweckmässig getrockneten Lösungen in krystallinischem Zustande aus und wird nach üblicher Methode gereinigt.

Darstellung von Nitrosaminen beschreibt eingehend die Badische Anilin- und Sodafabrik (D.R.P. No. 81 134, 81 202, 81 203, im Anschluss an Pat. 78 874).

Nach dem fernerem Zusatzpat. 81 204 und 81 206 gehen die Diazoverbindungen einer grossen Reihe von Basen durch die Einwirkung von Alkalien in die Alkalisalze der entsprechenden Nitrosamine über, wobei als Ausgangsmaterial sowohl Säure- und Alkalisalze der Diazoverbindungen als auch deren Bromadditionsproducte, die sog. Tribromide, dienen können. Es hat sich gezeigt, dass für den gleichen Zweck auch die Nitrosoverbindungen der Säureanilide ein- und zweibasischer Säuren (O. Fischer, Ber. 9, 463, 10, 959; H. v. Pechmann, Ber. 25, 3505) verwendet werden können, indem dieselben bei geeigneter Behandlung das Säureradical abgespalten und in Diazoverbindungen bez. Nitrosamine übergehen.

Beispiel: 1 Th. des Nitrosoacetanilids wird, mit Wasser befeuchtet, in 60 Th. Kalilauge von 70 Proc. eingerührt und auf 40 bis 50° erwärmt, bis eine Abnahme der in der Flüssigkeit suspendirten Substanz nicht mehr zu erkennen ist. Die so erhaltene

Lösung zeigt alle Eigenschaften einer alkalischen Lösung des Diazobenzolkaliums und gibt nach dem Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von β -Naphtolnatrium Farbstoff. Man steigert hierauf die Temperatur auf 120° und erhitzt, bis eine in Wasser gelöste Probe mit einer Lösung von β -Naphtolnatrium keinen Farbstoff mehr gibt.

In diesem Beispiel kann mit gleichem Erfolg die Nitrosoverbindung des Acetanilids durch diejenige des Formanilids, des Oxanilids, des Benzanilids oder des Carbanilids, welche bei der Einwirkung salpetriger Säure auf eine Lösung bez. Suspension von Carbanilid in Eisessig erhalten wird, ersetzt werden.

Verwendet man die Nitrosoverbindung der Säurederivate des o-Toluidins, p-Toluidins, p-Anisidins und des α -Naphtylamins, so erhält man die Nitrosamine der entsprechenden Basen.

In einigen Fällen, z. B. bei Nitrosoacetanilid, kann man auch so verfahren, dass man den angefeuchteten Nitrosokörper in die auf 120 bis 130° erhitzte Kalilauge einträgt, wobei, ohne dass Diazobenzolkalium als Zwischenproduct nachweisbar ist, das Phenylnitrosaminkalium direct entsteht.

Beispiel für die Überführung der Tetrazoverbindungen in Dinitrosamine: 10 Th. einer 25proc. Lösung von Dimethoxytetrazodiphenylchlorid (aus o-Dianisidin) werden in ein Gemisch von 20 Th. Natronhydrat und 20 Th. Wasser eingetragen. Man fügt hierauf 15 Th. Natronhydrat hinzu und erhitzt das Gemisch auf freiem Feuer unter Rühren, bis eine mit Wasser verdünnte Probe mit β -Naphtolnatrium keinen Farbstoff mehr gibt. Dieser Punkt pflegt einzutreten, sobald die Temperatur der Schmelze auf 140 bis 150° gestiegen ist. Die Aufarbeitung wird in der Weise vorgenommen, dass man die auf unter 100° abgekühlte Schmelze, aus welcher das Nitrosamin ausgeschieden ist, in der erforderlichen Menge heissen Wassers löst und die Lösung erkalten lässt, wobei das Natronsalz des Dimethoxydiphenyldinitrosamins auskrystallisirt.

Zur Darstellung der $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtol- β_4 -monosulfosäure erhitzt die Badische Anilinfabrik (D.R.P. No. 82 900) das $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtol mit verdünnter Schwefelsäure auf 120 bis 160°, bis im Filtrat einer durch Kochen mit Kreide und Wasser neutralisirten Probe beim Versetzen mit Salzsäure nur noch eine geringe Fällung entsteht. 10 k $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtolsulfat werden in ein auf 15° erkaltetes Gemisch von 30 k Schwefelsäure von 67° B. und 10 k Wasser verrührt. Darauf wird auf 130 bis 160° er-

hitzt, wobei die neue Sulfosäure sich in krystallisirter Form abscheidet. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis im Filtrat einer durch Kochen mit Kreide und Wasser neutralisirten Probe beim Versetzen mit Salzsäure nur noch eine geringe Fällung entsteht. Die Hauptmenge wird, sobald die Probe ergibt, dass eine Abnahme an dieser aus dem Filtrat fällbaren Säure nicht mehr stattfindet, mit Wasser verdünnt; die abgeschiedene Säure wird durch Waschen mit kaltem Wasser von anhängender Schwefelsäure befreit und getrocknet. Zur weiteren Reinigung kann man dieselbe durch Kochen mit Kreide in das Kalksalz überführen und nach dem Entfernen der Mutterlauge aus dem auf dem Filter bleibenden Rückstand durch Salzsäure abscheiden.

Zur Herstellung einer resorbirbaren Eisenverbindung versetzen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 83041) Molken mit Kalkmilch oder Barythydrat, oder mit einem Kalk- oder Barytsalze oder einem anderen mit Phosphaten einen Niederschlag gebenden Salze unter Neutralisation der freien Säure mit Alkali oder Carbonat; oder sie werden bei genügender Anwesenheit von Erdalkalien nur mit den Neutralisationsmitteln versetzt. Sodann wird filtrirt, der etwaige Überschuss von Erdalkalien in dem Filtrat durch Kohlensäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure entfernt und schliesslich durch Eisenchlorid oder ein anderes Eisensalz die resorbirbare Eisenverbindung in der Wärme gefällt. Das Product wird abgenutzt, gewaschen und getrocknet; es zeigt alle charakteristischen Eigenschaften des aus dem Fleischextract auf gleiche Weise gewonnenen Präparats. (Vgl. Fischer's Jahreshb. 1894, 964.)

Zur Darstellung von Oxytoluylsäure erhitzen dieselben Farbwerke (D.R.P. No. 81 333) β -Naphtoldisulfosäure G bez. die daraus durch die Alkalischmelze entstehende Dioxynaphtalinsulfosäure G mit Ätznatron mit oder ohne Druck auf Temperaturen von 260 bis 320°. 8 k β -naphtoldisulfosaures Natron werden mit 6 k Wasser gelöst, mit 10 bis 15 k Ätznatron versetzt und 3 bis 5 Stunden auf 260 bis 320° erhitzt. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert, wobei die Oxytoluylsäure in Form kleiner Nadeln oder Blättchen ausfällt. Die erhaltene Verbindung ist schwer in Wasser, äusserst leicht dagegen in Alkohol und Äther löslich. Sie besitzt stark saure Eigenschaften und löst

sich in Sodalösung unter Aufbrausen. Aus Wasser krystallisirt sie in zu büschelförmigen Aggregaten vereinigten Nadeln, aus sehr verdünnten Lösungen in Form langer farbloser Spiesse. Beim Erhitzen sublimirt sie unzer setzt und bildet lange weisse Nadeln, die bei 179 bis 180° schmelzen. Beim Erhitzen mit Natronkalk entsteht m-Kresol. Eisenchlorid erzeugt in verdünnten Lösungen keine oder eine ganz schwach gelbe Färbung, in warmer concentrirter Lösung einen braunen Niederschlag. Der Körper verbindet sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen.

Zur Darstellung von Piperazin kann man nach Chemische Fabrik auf Actien (D.R.P. No. 83524) im Verfahren des Pat. 60547 die Alkalien durch Säuren ersetzen.

Zur Gewinnung von Aceton aus Acetonölen werden nach R. Jürgensen und A. Bauschlicher (D.R.P. No. 83 439) diese Nebenproducte mittels eines durch Dampf oder comprimirt Luft betriebenen Injectors, z. B. mit dem Körting'schen Streudüsengebläse in mit Salzsäure versetztem Wasser zerstäubt, welches sich in dem Kessel eines Destillir- und Rectificirapparates befindet. Es wird dadurch eine ungemein feine Vertheilung der Ölmoleküle im Wasser und eine innige Einwirkung der wässerigen Salzsäure auf die Öle bewirkt. Während des Einblasens ist der Abgang zur Condensation gesperrt; wenn der entstehende Druck ein Maximum erreicht hat, hört man mit dem Einblasen auf und überlässt das Gemisch einige Stunden der Ruhe unter dem vorhandenen Druck. Alsdann öffnet man vorsichtig den Abgang in die Condensation und destillirt das Gemisch im Rectificirapparat ab. Das gewonnene Destillat besteht aus vollkommen in Wasser löslichem Aceton, während der Rückstand in der Blase aus chlorirten höheren Ketonen besteht.

An Stelle des beschriebenen Verfahrens kann man die Acetonöle auch mit schwach salzsaurem Wasser gemischt im Autoclaven durch einige Stunden bei 60° einem mässigen Drucke aussetzen und das wässrige Product wie oben rectificiren.

Nahrungs- und Genussmittel.

Butterprüfung. E. Sell (Arb. K. Gesundheitsamt 11, 472) prüfte sehr eingehend das Brullé'sche Verfahren der Silbernitratprobe und die Probe mit dem Oleogrammter. Darnach zeigt

1. die von Brullé nach den Vorgängen Anderer zur Untersuchung der Butter auf

einen Gehalt an Pflanzenölen bez. einen diese enthaltenden Margarinesorten in Vorschlag gebrachte Silbernitratprobe, wenn die Reaction positiv ausfällt, zwar einen Gehalt der untersuchten Proben an diesen an. Das Nichteintreten der Reaction ist aber kein Beweis für die Abwesenheit solcher Körper, da es Mittel gibt, die Pflanzenöle, insbesondere das Baumwollsaamenöl, vor der Vorbereitung so herzurichten, dass die Reaction nicht eintritt.

2. Das von Brullé nach bereits vorhandenen Vorbildern construirte Oleogrammeter liefert Zahlen, die bei mehreren, mit demselben Product angestellten Versuchen nicht unbeträchtlich auseinandergehen.

3. Im Allgemeinen zeigen sich die aus mehreren Versuchen berechneten Durchschnittswerthe bei reiner Butter niedriger als bei Margarine.

4. Die für reine Winterbutter gefundenen Werthe sind von den bei reiner Sommerbutter ermittelten verschieden. Während deutsche Winterbutter nur in selteneren Fällen den von Brullé als normal angegebenen Belastungswiderstand von 250g zeigt, derselbe vielmehr meist wesentlich höher ist, überschreiten die bei der Sommerbutter gefundenen Werthe in einer keineswegs geringen Zahl von Fällen diejenige Zahl, welche für Brullé der Maassstab zur Erkennung einer stattgehabten Verfälschung mit anderen Fetten ist, sogar um ein Bedeutendes. Hierdurch kann, bei völliger Reinheit der Butter, der Verdacht einer stattgehabten Verfälschung entstehen.

5. Aus allen diesen Gründen ist das Brullé'sche Verfahren gegenüber anderen, bereits bekannten Methoden der Butteruntersuchung als ein Fortschritt nicht anzuerkennen.

Werth der Kohlenhydrate. Nach E. Emmerling (Landw. Vers. 45, 345) ist für die Werthberechnung der Kohlenhydrate von Bedeutung:

1. Für die Berechnung der Entschädigung wird das Geldwerthverhältniss von 1 Theil Rohprotein zu 1 Theil Rohfett gleichgesetzt, und 2. für die Berechnung des Werthes, bez. der Entschädigung der mit garantirtem Gehalte in den Handel kommenden Futtermittel kommen nur diejenigen Nährstoffe in Betracht, auf welche sich die Garantie erstreckt. Eine Anzahl Futtermittel (Gruppe I) wird nur nach ihrem Gehalte an Protein und Fett berechnet, ohne Rücksicht auf die Kohlenhydrate, weil diese beiden Nährstoffe im grossen Durchschnitt von den Käufern allein als werthbildende Bestandtheile anerkannt werden. Bei diesen Futtermitteln kann man auf Grund der Werthgleichheit von Protein und Fett bei einem bekannten Preis unmittelbar die Werthe von 1 k Protein oder Fett berechnen. Bei einzelnen Futtermitteln dieser Gruppe (hierher ge-

hören die verschiedenen Rückstände der Ölfabrikation, ferner getrocknete Schlempe, Biertreber, Malzkeime und Fleischfuttermehl) ergeben sich nun verschiedene Einheitswerthe und liegt die Ursache hierin in dem wechselnden Verhältniss zwischen Angebot und Nachfrage. Die Nachfrage ist aber abhängig von dem praktischen Urtheil der Käufer, welches sich bildet aus den Erfahrungen über Gedeihlichkeit, Nähreffect, Haltbarkeit u. s. w. des Futtermittels. Man pflegt dieses Gesamturtheil, sofern es einen günstigen Einfluss auf die Nachfrage ausübt, als Affection zu bezeichnen, und nennt das Gegentheil, also den werthvermindernden Factor, Aversion. Die Affection muss man sich vorstellen als herrührend von Eigenschaften, welche den werthbildenden Nährstoffen gleichmässig, d. h. im Verhältniss der Massen anhaften, nicht nur solchen, die ausserhalb der Nährstoffe liegen. In diesem Sinne betrachtet, bereitet die Affection in der Gruppe I keinerlei Schwierigkeit. Zur Gruppe II der Futtermittel, bei welchen der Werth der Kohlenhydrate zu berücksichtigen ist, gehören die Kleien- und Körnerarten. Das in den Körnern enthaltene Kohlenhydrat besteht vorwiegend aus Stärkemehl, welches leicht verdaut, ohne grosse innere Arbeit verzuckert und durch Resorption in den Organismus aufgenommen wird, somit lebhaft an der Ernährung und an manchen Stoffwechselvorgängen theilnimmt.

Schliesslich wird folgender Vorschlag gemacht: Bei denjenigen Futtermitteln, in welchen die Kohlenhydrate als Werthbestandtheile anzuerkennen sind, geschieht die Berechnung der Geldwerthe der Nährstoffe bez. des etw. Entschädigungsbetrages auf Grund des Verhältnisses 3:3:1 für 1 k Protein:Fett:Kohlenhydrat. Die Vorzüge dieses Vorschlages sind die folgenden: 1. Der Einfluss der Affection und ähnlicher, werthbildender Factoren erstreckt sich gleichmässig über alle Werthstoffe. 2. Das Werthverhältniss zwischen Kohlenhydrat und Fett ist dem Verhältniss der Verbrennungswärmen, welches auch die physiologischen Leistungen beider Nährstoffe vorwiegend beherrscht, angenähert. 3. Das angenommene Verhältniss ist ein möglichst einfaches, wodurch dessen Einführung in den Handel und in die landwirthschaftliche Praxis erleichtert würde.

Mais und Hirse. W. Bersch (Landw. Vers. 45, 85 u. 103) stellt die bez. Analysen zusammen.

Künstliche Verdauung stickstoffhaltiger Futterstoffe durch Pepsinlösung prüften A. Köhler, F. Barnstein und W. Zielstorff (Landw. Vers. 45, 193). Nach dem Kühn'schen Verfahren werden 2 g des lufttrocknen, fein gemahlenden Futterstoffes zunächst mit 500 cc Pepsinlösung unter allmählichem Zusatz von Salzsäure, bis die

Verdauungsflüssigkeit am Schluss des Versuches 1 Proc. enthält, 48 Stunden bei Blutwärme digerirt, der Rückstand wird alsdann auf einem Filter von bekanntem Stickstoffgehalt gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und schliesslich mit Alkohol und darnach mit Äther extrahirt. Bei den Versuchen wurden alle 2 Stunden 1,74 cc einer 11 proc. Salzsäure zu der 0,2 Proc. HCl enthaltenden Pepsinlösung zugesetzt, bei anderen Bestimmungen dagegen wurden bei Beginn des Versuches 15 cc und nach 24 Stunden 25 cc der 11 proc. Salzsäure der Verdauungsflüssigkeit zugefügt. In beiden Fällen enthielt die letztere 1 Proc. HCl am Schluss; beide Verfahren gaben dasselbe Ergebniss, so dass letzteres vorzuziehen ist.

Apparat zum Pökeln von Fleisch unter Druck von H. Averkamp (D.R.P. No. 82 862). — Vorrichtung zum Transport von Fischen u. dgl. in gefrorenem Zustande von A. Römpler (D.R.P. No. 81 841).

Eiweisshaltige Chokolade. Nach M. B. v. Donat (D.R.P. No. 82 434) feuchtet man die mit trockenem, gepulvertem oder stückigem Eiweiss versetzte Chokolade oder Cacaomasse mit einer leichtflüchtigen Flüssigkeit, welche Eiweiss nicht löst, wie Benzol, Ligroin, Äther, Aceton, Methyl- oder Äthylalkohol an, verarbeitet die Masse dann weiter und lässt schliesslich nach vollzogener Mischung die leichtflüchtige Flüssigkeit abdampfen oder verdunsten.

Conservirung von Nahrungs- und Genussmitteln nach H. Oppermann (D.R.P. No. 82 516). Als Zusatz zu der nach dem Verfahren des Pat. 80 002 verwendeten Kochsalzlösung wird ein Nährsalz benutzt, welches aus Milchzucker, doppelweinsaurem Kali oder doppelweinsaurem Natron, doppelphosphorsaurem Kali und kohlensaurer Magnesia besteht. Bei der Auflösung dieses Salzgemisches ergibt sich eine mehr oder weniger starke Kohlensäureentwicklung, so dass die Zuleitung von Kohlensäure behufs Imprägnirung der Lösung beschränkt werden oder wegfallen kann. Eine weitere Ausführungsform des Verfahrens besteht darin, dass zuerst die Conservirung der Nahrungs- oder Genussmittel mittels einer heissen Lösung von Kochsalz und der im Pat. 80 002 genannten Salze unter gleichzeitiger Einwirkung der aus dieser Lösung entwickelten oder in sie eingeleiteten Kohlensäure geschieht. Danach werden die Nahrungsmittel u. U. mit einer den Zutritt der Luft abhaltenden Hülle versehen.

Das angegebene Nährsalzgemisch kann auch durch ein Gemisch von Milchzucker, Weinstein und phosphorsaurer Magnesia ersetzt werden, welches unter Einleiten von Kohlensäure in Wasser gelöst wird.

Zum Aufbewahren von rohen Kartoffeln werden dieselben nach E. Sarfert (D.R.P. No. 82 447) in heisses mit 1 bis 2 Proc. Schwefelsäure oder 5 Proc. Natron versetztes Wasser getaucht und darauf lufttrocken zwischen Stücken gebrannten Kalkes eingebettet.

Dämpfapparat für Nahrungs- oder Futtermittel von E. Stoltze (D.R.P. No. 82 448).

Gerstenkaffee. Nach M. Martin (D.R.P. No. 82 128) wird geschälte Gerste mit warmem Wasser und dann mit Dampf bez. mit Dampf allein behandelt. Dadurch werden die Celluloserückstände der Gerste gelöst und können durch einen Bürst- und Siebprocess entfernt werden. Gleichzeitig werden durch letztere Behandlung auch die Fettkörper der aufgelockerten Kleberschicht, sofern sie nicht schon während des Dämpfens mit dem Dampf oder durch das Condenswasser abgeführt wurden, von der Gerste getrennt. Die so behandelte Gerste wird hierauf geröstet. Vor dem Rösten kann die gedämpfte Gerste auch noch einer Quetschung mittels elastisch gelagerter Walzen unterworfen werden, wodurch die Einwirkung der Hitze beim Rösten auf das gelockerte Korn eine gleichmässige und intensivere ist.

Verminderung des Caseingehalts von Milch unter gleichzeitiger Regelung des Fettgehalts. Nach G. Gärtner (D.R.P. No. 82 510) wird Milch mit so viel Wasser verdünnt, dass der Caseingehalt des Gemenges sich möglichst dem Caseingehalt der Frauenmilch nähert, und alsdann centrifugirt, wobei man das Ausfluss- und Zulaufrohr und die Umdrehungsgeschwindigkeit der Schleuder so regelt, dass das an Casein arme Endproduct mit einem der Frauenmilch möglichst entsprechenden Fettgehalt die Schleuder verlässt.

Neue Bücher.

Centenarul lui Lavoisier 1794—1894 (Bukarest, C. Göbl).

Vorliegende Festnummer von „Buletinu lui Societatei de stiinte fice“ enthält einen mit vielen Abbildungen geschmückten Nachruf auf Lavoisier, der alle Beachtung verdient.