

Um 152 g Schwefelsäure von 64,5 Proc. auf 95,6 Proc. zu concentriren, ist folgende Wärmemenge nöthig:

1. $49,5 \times 1,835$ g Luft von 20° auf 80° , zu erwärmen; $90,86 \times 60 \times 0,2389 = \dots \dots \dots 1\,302$ cal.
2. 49,5 g Wasser von 20° in Dampf von 80° ; $(49,5 \times 60) + (607 - 0,708 \times 80) \times 49,5 = 30\,215$
3. 102,5 g Schwefelsäure (95,6 Proc.) von 20° auf 299 zu bringen; $102,5 \times 279 \times 0,331 = 9\,466$
4. Mischungswärme von $\frac{2}{3}/4$ H₂O und (H₂S O₄ + $\frac{1}{4}$ H₂O) = $\dots \dots \dots \dots \dots 9\,800$

Summa 50 783 cal.

100 k Säure erfordern darnach 49 500 Cal.

Wird der Concentrationsprocess so geleitet, dass unter sonst gleichen Annahmen wie oben, die Endgase das eine Mal bei 50° , das andere Mal bei 90° entweichen, so sind im ersten Fall 51 800 Cal., im zweiten 48 900 Cal. erforderlich zur Darstellung von 100 k der concentrirten Säure. Enthalten die Endgase Kohlensäure — sind es also die Rauchgase einer Feuerung —, so erfahren die erhaltenen Werthe nur eine sehr geringe Änderung. Unter der Annahme, dass Kohlenstoff zur Verbrennung gelangt und derselbe pro Gramm 8080 cal. entwickelt, berechnet sich dann bei Endgasen von 80° und 760 mm Spannung ein Kohlenstoffverbrauch von 6,12 k für die Darstellung von 100 k der 95,6 proc. Säure. Die Zusammensetzung eines Cubikmeters der Endgase ist dann 290,88 g Wasser, 132 g Kohlensäure, 447 g Luft, d. h. die Endgase sind völlig mit Wasserdampf gesättigt und enthalten getrocknet 16,1 Volumprocente Kohlensäure. Wird ein Brennstoff angewandt, der neben andern Verbrennungsproducten auch Wasser liefert, so ist dies natürlich für den Wärmebedarf ungünstig.

Es ist theoretisch selbstverständlich ganz gleichgültig, ob die nach den obigen Ausführungen zur Concentration erforderliche Wärmemenge durch die Luft oder durch die Schwefelsäure dem Process zugeführt wird. Bei der Concentration in Bleipfannen mit Unterfeuer erhitzt man die Schwefelsäure auf 130 bis 150° und überlässt es der Luft, sich über der Säure zu erwärmen und mit Wasserdämpfen zu beladen. Bei dieser Art der Concentration ist es allerdings nicht möglich, dass die Luft mit Wasserdämpfen gesättigt entweicht. Günstigsten Falls enthält die Luft soviel Wasserdampf, dass die Spannung der Luft für Wasserdampf und die Dampfspannung der heissen wässrigen Schwefelsäure einander gleich sind. Man überschreitet bei der Concentration in Bleipfannen nicht gerne 140° , bei dieser Temperatur ist aber die Tension einer Säure von 60° Bé. noch nicht sehr erheblich. Dass die Arbeit der Bleipfannen weit energischer vor sich geht, wenn dieselben überdacht werden und diese Dächer Abzugsrohre erhalten, welche gestatten, die Luft mit Tem-

peraturen von 80 bis 90° entweichen zu lassen, ist nach obigen Ausführungen zu erwarten. Lässt man die hoch erhitzte Luft

der zu concentrirenden Säure entgegenströmen, wie solches bei dem Apparat von L. Kessler geschieht, so ist es wohl möglich, dass die entweichende Luft eine höhere Dampfspannung besitzt als die zu concentrirende Schwefelsäure, mit der die Luft zuletzt in Berührung war. Doch von einer völligen Sättigung mit Wasserdampf kann auch bei dieser Concentrationsart keine Rede sein. Es wird darum stets erforderlich sein, mit einem bedeutend grösseren Luftquantum zu arbeiten als dem theoretisch nothwendigen. Aber selbst bei dem mehrfachen Luftüberschuss ist die Wärmeausnutzung nach dieser Methode noch eine gute; die Anlagenkosten sind gering, die Leistungsfähigkeit bedeutend, der Betrieb einfach; die Darstellung jeder Stärke bis 98 Proc. Monohydrat ist möglich; auch die unreinste Säure lässt sich verarbeiten.

Die Gewinnung von Monohydrat nach Lunge's Gefriermethode ist ausführlich im Handbuch von Lunge beschrieben. Andere Concentrationsmethoden werden z. Z. technisch nicht angewandt.

Elektrochemie.

Elektrischer Schmelzofen. Nach W. Rathenau (D.R.P. No. 86 226) wird die Elektrodenkohle von einem Trichter aus Kohle u. dgl. umgeben und dieser Trichter so bemessen, dass nahezu der ganze Ofenschacht von demselben ausgefüllt wird, so dass nur an den Rändern schmale Fugen offen bleiben. Durch diese Fugen kann alsdann die Stichflamme entweichen. Den grössten Theil ihres Weges legt die Flamme zwischen den Trichterwänden und den Ofenwänden zurück, sie berührt dabei nicht das Rohmaterial selbst und ist daher auch nicht im Stande, grössere Mengen desselben in's Freie zu führen. Der Trichter selbst wird hoch mit Rohstoff angehäuft, so dass die Elektrode darin luftdicht eingebettet ist. Höhlung und Öffnung des Trichters lassen sich so bemessen, dass das Material durch eigenen Druck in dem Maasse nachsinkt, wie dasselbe unten im Ofen niederschmilzt.

Eine einfache Ausführung dieser Vorrichtung zeigt Fig. 87 im Schnitt. Der Trichter besteht hier aus zwei Kohlenbalken *B*, welche an beiden Enden entweder fest oder, falls eine Einstellung wünschenswerth ist, auf Bügeln aufliegen, die durch Schrauben gehoben und gesenkt werden können, welche aber jeden-

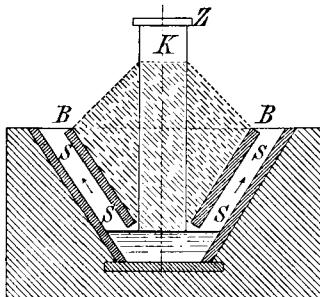


Fig. 87.

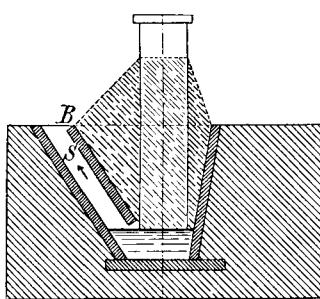


Fig. 88.

falls genügend weit vom Wärmecentrum entfernt sein müssen. Die Stichflamme nimmt ihren Weg durch *S*. Die Kohlenelektrode *K* ist von Rohmaterial nahezu bis zum Punkte der Stromzuführung *Z* bedeckt. Wie Fig. 88 zeigt, kann die Schutzvorrichtung auch einseitig verwendet werden.

Das Verfahren zur Herstellung der Säurecharakter besitzenden Peroxyde von L. P. Hulin (D.R.P. No. 86095) erstreckt sich auf alle Metalle, deren höhere Oxyde die Rolle einer Säure spielen, wie Zinn, Titan u. dgl.; unter diesen sind es besonders diejenigen, welche in diese Peroxydsäure nicht durch einfache Erhitzung des Metalles allein in Berührung mit Luft umgewandelt werden können, z. B. Blei, Antimon, Chrom und Mangan. Das Verfahren besteht darin, das zu peroxydirende Schwermetall mit einem Alkali- oder Alkalierdmetall zu legiren, die Legirung etwa auf dunkle Rothglut in Berührung mit Luftsauerstoff zu erwärmen; das Product dieser Oxydation ist eine Verbindung des Schwermetallperoxyds mit dem Alkali- bez. Alkalierdoxyd. Es ist ratsam, dieses Product von der nicht oxydirten Legirung

zu trennen, damit Verlust an Peroxyd vermieden werde.

Zur gleichzeitigen Erzeugung von Bleiperoxyd und Natron wird z. B. zunächst eine Legirung von Blei mit Natrium gebildet. Um das Blei mit Natrium zu legiren, wird ein beliebiges bekanntes Verfahren benutzt, zweckmässig jedoch das elektrolytische Verfahren (d. Z. 1895, 137).

Theoretisch muss die Legirung aus äquivalenten Mengen Blei und Natrium bestehen, doch empfiehlt sich eine Legirung, welche reicher an Blei als an Natrium ist. Die erhaltene Legirung wird in wasserfreies bleisaueres Natrium übergeführt, indem sie in einem Eisentiegel, welcher den freien Zutritt der Luft gestattet, bei einer Temperatur von annähernder Rothglut zum Schmelzen gebracht wird. Die Legirung oxydirt sich lebhaft; der Sauerstoff der Luft verbindet sich gleichzeitig mit dem Natrium und dem Blei, und es bildet sich auf der Oberfläche des geschmolzenen Bades ein brauner Schaum, der sich zusammensetzt aus Oxyd des Alkalimetalls mit einer veränderlichen Menge eines Bleioxyds. Während sich aber das Alkalimetall in dem Zustande des Protoxyds befindet, ist das Blei in den Zustand des Dioxyds übergegangen, d. h. in eine höhere Oxydationsstufe als diejenige, welche erhalten wurde bei gleicher Temperatur ohne Gegenwart des in die Legirung eingeführten Alkalimetalls.

In dieser Operation ist es das sich oxydirende Alkalimetall, welches die Bildung des Bleiperoxyds durch die Luft bewirkt hat. Das Peroxyd und das Oxyd des Alkalis entstehen gleichzeitig und vereinigen sich; beide bilden eine braune teigartige oder flüssige Schicht, welche als erstes Product abgeschöpft wird, um der Luft die Oxydation weiterer Mengen zu gestatten. Die Zusammensetzung des so erhaltenen Plumbats (bleisauren Salzes) ist veränderlich und hängt ab von der Art und Weise, wie die Operation geleitet wird. Werden die Oxydationsprodukte schnell herausgehoben, so erhält man das Maximum an Bleiperoxyd. Lässt man hingegen die Oxydschicht die Legirung bedecken, so oxydirt sich das unten schwimmende Alkalimetall auf Kosten des sich sammelnden Bleiperoxyds, welches wieder zu Metall wird, und tritt theilweise derart in die Legirung zurück, dass man eine an Alkali reichere und viel weniger Bleiperoxyd enthaltende Composition erhält als im ersten Falle. Wegen dieser rückgängigen Wirkung muss man das Product so schnell als möglich und ohne Unterbrechung herausschöpfen. Das Product ist kein ganz bestimmtes wasser-

freies, bleisaures Natrium. Nach der Operation lässt man einen Überschuss an metallischem Blei, welches noch ein wenig Alkalimetall enthält, übrig, um diesen in die Fabrikation der Legirung wieder zurückzuführen.

Erhöht man bei der Oxydation die Temperatur, so kann man nach Belieben das bleisaure Natrium in Form von fein vertheiltem sublimirten Pulver erhalten. Zu diesem Zwecke wird die Legirung in einem aus Stahl oder Eisen bestehenden und mittels eines mit zwei Röhren versehenen Deckels verschlossenen Behälter einer höheren Temperatur (Hellrothglut oder Weissglut) unterworfen. Die Luft tritt durch das eine dieser Rohre in das Innere des Behälters, die überhitzte Legirung entzündet sich, indem sie sich oxydirt; es bildet sich bleisaures Natrium, aber an Stelle einer sich auf der Legirung sammelnden Schicht nimmt dieses durch lebhafte Verbrennung erzeugte Bleisalz die Form von Dämpfen an, welche durch das zweite Rohr in eine geeignet geräumige, geschlossene Kammer geleitet werden, wo man sie in Form von sehr feinem Pulver sammelt. Die Luft, welche zur Einwirkung kommt, kann vorher erhitzt werden, auch kann sie mittels eines Tauchrohrs inmitten der Legirung selbst eingeführt werden, wo sie ein Durcharbeiten und eine energische Oxydation herbeiführt. Die nach diesem Prinzip zu treffenden Einrichtungen können mannigfach geändert werden.

Um das Natriumplumbat zu spalten, wird dasselbe in eine genügende Menge Wasser geschüttet, wo sofort die Hydratbildung des Alkalioxyds eintritt. Dieses zersetzt sich unter Wärmeentwicklung und das Bleiperoxyd schlägt sich als sehr feines Pulver nieder.

Wenn verschiedenen Umständen zufolge die Alkalilösung gelöstes Bleioxyd enthält, so wird letzteres dadurch ausgeschieden, dass man dieselbe der Elektrolyse unterwirft, wobei das Metall auf den Elektroden niedergeschlagen und die Flüssigkeit gleichfalls gereinigt wird. Auch kann man die Lösung des Alkalosalzes der Metallsäure (d. h. des Chromats, Stannats u. s. w.) mit Kalk zersetzen und das vom kaustischen Alkali entstandene unlösliche Kalksalz der Metallsäure mit Hülfe einer den Kalk bindenden Säure (in geeigneter Menge), z. B. mit Salzsäure oder Essigsäure u. s. w., in Freiheit setzen.

Der elektrolytische Apparat *A* dient zur Herstellung einer Legirung von Blei und Natrium durch Elektrolyse von Seesalz (beispielsweise) im schmelzflüssigen Zustande. Die geschmolzene Legirung wird mittels einer

geeigneten Speisevorrichtung in bestimmter Höhe erhalten, wie bei *a* angedeutet. In dem an der Seite gelegenen Theile *B* des Apparates geht die Bildung und Gewinnung des mit dem Natriumoxyd vereinigten Bleiperoxyds vor sich. Dieser Theil *B* besteht aus einem offenen, oben konischen und unten cylindrischen Napf, welcher mittels zweier über einander liegender Kanäle *CD* mit dem Boden des elektrolytischen Theils in Verbindung steht. Die Legirung wird auf einer solchen Höhe erhalten, dass der Elektrolyt nicht durch den Kanal *C* treten kann, so dass die Legirung allein in den Theil *B* tritt, welcher sich damit fast vollständig in gewissen Grenzen bis zur Linie *b* anfüllt.

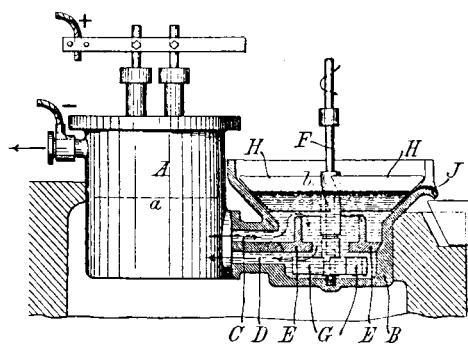


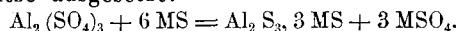
Fig. 89.

E ist eine Scheibe mit einer mittleren grossen Öffnung, welche Scheibe den Theil *B* des Apparates in zwei über einander liegende Kammern theilt, welche mit einander durch diese Öffnung Verbindung haben; die Scheibe trägt eine andere cylindrische Scheidewand, welche oben ganz offen ist. Auf der Welle *F* sitzt in der unteren Kammer ein Schaufelrad *G*, sowie in der oberen Kammer ein Schaufelrad *H* mit gekrümmten Schaufeln, welche die Wandung, die an der Seite mit einem Ausflussschnabel *I* versehen ist, berühren.

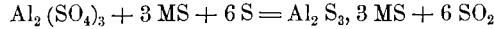
Angenommen, der elektrolytische Schmelz-
tiegel sei bereits mit einem Vorrath an Legirung gefüllt, dann wird die Welle *F* gedreht, wobei das Rad *G* das Legirungsbad im Sinne der eingezeichneten Pfeile in Bewegung versetzt, das Bad mit der Luft in Berührung kommt und sofort die Bildung der Säurecharakter besitzenden Peroxydschicht *b* und des Alkalioxyds vor sich geht. Die Schaufeln *H* streifen diese Schicht von der Oberfläche des Bades ab und entleeren sie durch den Schnabel *I* in einen bestehenden Behälter. Die Legirung kehrt durch Kanal *D* zum Apparat *A* zurück, um hier von Neuem fortlaufend oxydirt zu werden. An Stelle des Napfes *B* kann man einen geschlossenen Behälter anwenden, in welchem

die Legirung auf höhere Temperatur erhitzt wird und in welchen man Luft eintreten lässt, um die Legirung zu entzünden und die Producte der lebhaften Verbrennung als condensirbare Dämpfe entsprechend dem bereits Gesagten abzuführen. Gewöhnlich wird der ganze Apparat *A* und *B* auf einem Ofen angeordnet, um elektrische Energie zu sparen.

Zur Herstellung von Doppelsulfiden des Aluminiums für die Elektrolyse wird nach D. A. Peniakoff (D.R.P. No. 86 523) ein Gemisch von Thonerdesulfat mit einem Schwefelmetall (Alkali- und Erdalkalisulfiden, Zinksulfid oder Mangansulfid) oder dessen Polysulfid der Einwirkung der Hitze ausgesetzt:



Diese Reaction wird durch die Gegenwart von einer Schwefeldampf atmosphäre bedeutend befördert und das während der Reaction sich bildende Sulfat wird durch die Schwefeldämpfe in die ursprüngliche Sulfidverbindung übergeführt, so dass man grössere Mengen Thonerdesulfat mit verhältnissmässig kleinen Mengen von Metallsulfiden bearbeiten kann:



Bei der Durchführung dieses Verfahrens hat sich gezeigt, dass die anzuwendenden Metallsulfide sich durch leicht sulfurirbare Verbindungen (wie es z. B. Carbonate und Sulfate sind) ersetzen lassen und dass, statt Gemischen von Thonerdesulfat mit Alkalisulfat, man die entsprechenden Doppelsalze (Alaune) anwenden kann. Entsprechend dem Thonerdesulfat verhalten sich Magnesiumsulfat und Chromsulfat (-alaun), so dass man bei Behandlung von Gemischen derselben Aluminiumchromdoppelsulfid oder Aluminium-magnesiumdoppelsulfid erhält.

Die sorgfältig entwässerten Salze werden innig gemischt, wobei manchmal von Nutzen ist, die Masse in Kugeln oder Briquettes mittels der gewöhnlichen Klebemittel (z. B. Theer) zu formen. Das so vorbereitete Material wird in einem geeigneten Raum, in den man von Zeit zu Zeit Schwefel hineinführt, erhitzt.

Für die Elektrolyse ist ein leicht schmelzbares Product nothwendig, welches man dadurch erhält, dass man die Materialien den Molekulargewichten $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{ MS}$ entsprechend anwendet. Ist dagegen ein schwer schmelzbares Product erwünscht, so wird von dem Sulfid bedeutend weniger (etwa den Molekulargewichten $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 2 \text{ MS}$ oder gar $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{ MS}$ entsprechend) genommen.

Die Aluminiumwerke der Pittsburg Reduction Comp. beschreibt O. E. Dunlap in „Electrician“ (Elektr. 1896, 232). Die Fabrik

arbeitet seit 1888 nach dem Verfahren von Ch. M. Hall, nach welchem Doppelfluoride zerlegt werden. Die Fluoride des Kaliums und des Calciums mit Aluminiumfluorid sind die geeigneten Salze für das Schmelzbad, obwohl auch Aluminiumfluorid mit Natriumfluorid von der Pittsburg Reduction Company vielfach für ihre Werke verwendet worden ist. Das Doppelfluorid wird gewonnen durch Einwirkung von Flusssäure auf Thonerde und Kaliumcarbonat. Als Calciumfluorid wird Flusspath verwandt.

In der gegenwärtigen Anlage zu Niagara Falls sind zwei Reihen in Serie geschalteter, mit Kohle ausgekleideter eiserner Tiegel angeordnet. Der Strom wird durch Kohlenzylinder, die als Anoden dienen und in das geschmolzene Bad hineintauchen, zugeführt. Die Töpfe selbst mit ihrer Auskleidung und dem auf dem Grunde lagernden Metalle dienen als Kathode. Das Aluminium wird am Boden aus dem geschmolzenen Bade ausgeschieden. Der frei gewordene Sauerstoff verbindet sich mit der Kohle der Anode zu Kohlenoxyd oder Kohlensäure, indem er sie in einem etwas geringeren Verhältniss verzehrt, als dem Gewicht des erzeugten Aluminiums entspricht. Der Process wird jedesmal Monate lang fortgeführt, da die Abnützung der Tiegel sehr gering ist: das Metall wird täglich aus den Tiegeln mit Hülfe gusseiserner Kellen herausgebracht. In einigen Fabriken werden die Arbeiter sehr belästigt durch schädliche Gase, und ihre Angestellten können nur kurze Zeit hintereinander arbeiten. Die Pittsburg Reduction Company jedoch, dank den Vortheilen der eigenartigen chemischen Lösungsmittel, die sie zur Auflösung der Thonerde benutzt, und der passend gewählten Stromstärke, soll in dieser Hinsicht keine Schwierigkeiten haben.

Für jeden Tiegel ist eine Spannung von 6 bis 8 V. erforderlich. Der elektrische Erfolg wird nach dem Zweiphasensystem von der Niagara Falls Power Company mit 2000 V. Spannung geliefert, wobei der Strom von der Kraftstation nach der Fabrik durch Kupferkabel, die in einem unterirdischen Kanal liegen, zugeführt wird. Zur Fabrikation des Aluminiums muss der Drehstrom in Gleichstrom von niedriger Spannung umgewandelt werden. Durch gewöhnliche Transformatoren wird der Strom von 2000 V. auf 115 V. pro Phase herabtransformiert, und erst dieser Strom wird in rotirenden Umformern in Gleichstrom von 160 V. umgewandelt. Die Leistung der Anlage beträgt augenblicklich 10 000 A. bei 160 V., also 1600 Kilowatt. Die Oberfläche der Wechselstromtransformatoren ist nicht genügend, alle in ihnen entwickelte Wärme ohne besondere Kühlungsvorrichtungen auszustrahlen. Es wird deshalb fortwährend ein Luftstrom durch die Spulen geblasen.

Die Compagny gebraucht reine Thonerde, welche aus Bauxit hergestellt wird. Das Bauxitlager von Georgia und Alabama dehnt sich in nordöstlicher und südwestlicher Richtung aus mit einer Länge von etwa 120 km und in einer Breite von etwa 16 km. Die Zusammensetzung des zur Aluminiumerzeugung geeigneten Bauxits ist folgende:

Kieselsäure . . .	3 Proc.
Titansäure . . .	4 -
Eisenoxyd . . .	2 -
Krystallwasser . . .	32 -
Thonerde . . .	59 -

Um Natronaluminat herzustellen, braucht Bauxit nur wenig mit Soda gebrannt zu werden. Dies Natronaluminat wird aufgelöst, geklärt und die Lösung abgezogen, um sie von den Verunreinigungen durch Kieselsäure, Eisenoxyd und Titansäure zu befreien. Aus dieser Lösung wird das Thonerhydrat durch eingeleitete Kohlensäure gefällt, wobei die Kohlensäure kohlensaures Natron bildet. Das Thonerhydrat fällt nieder, und nachdem es mit heissem Wasser ausgelaugt und getrocknet worden ist, wird es zur Austreibung des Krystallwassers bis zur Rothglut erhitzt und bildet dann den Ausgangspunkt für die Darstellung des Aluminiums nach dem Hall-Versfahren.

Die Anlage ist so erfolgreich gewesen, dass die Gesellschaft, obwohl das jetzige Werk erst im August 1895 in Betrieb gesetzt wurde, im Begriff steht, die Anlage zu verdoppeln. Die Niagara-Falls Power Company hat sich verpflichtet, der Pittsburg Reduction Company jede von dieser Gesellschaft gewünschte Kraft zu liefern. Ausserdem hat diese Company einen Contract auf 4500 Pf. mit der Wasserkraftgesellschaft, der Niagara Falls Hydraulic and Power Manufacturing Company, abgeschlossen. Diese Anlage wird bei Beginn des Frühlings vollendet sein. Diese 4500 Pf. werden in der neuen auf den hohen Ufern der Niagaraschlucht im Bau befindlichen Fabrik benutzt werden. Die Gesellschaft hat auf diese Weise eine Anlage oberhalb und eine Anlage unterhalb der Fälle. Die letztere besteht aus direct mit den Turbinen gekuppelten Dynamos. Die Generatoren leisten jeder 750 Pf. Die Kraft wird der Fabrik durch Aluminiumleitungen zugeführt. Wenn diese neue Anlage fertiggestellt sein wird, hofft die Pittsburg Reduction Company täglich 4500 k Aluminium in Niagara Falls herzustellen.

Ausser der Anlage in Niagara Falls hat die Company noch ihre alten Werke mit einer Leistung von 2000 Pf. in New Kensington, Westmoreland County, Pennsylvania. Diese Anlage wird mit Dampfkraft betrieben.

Das in der Niagarafabrik erzeugte Aluminium wird in Blockform nach den Werken in New Kensington eingeschifft, wo sich die Walzwerke und Hämmer befinden, zur Verarbeitung des Aluminiums zu Blechen, Barren, Platten, Röhren, Draht und Gusswaren. Die billige elektrische Kraft zu Niagara ermöglicht es, dass die Anlage ein erfolgreicher Mitarbeiter der New Kensington-Werke ist. Letztere Anlage ist äusserst günstig inmitten der berühmten Naturgas- und billigen Kohlendistricte Pennsylvaniens gelegen, und obwohl hier der Preis der Kohle nur 2,75 M. die Tonne beträgt, so findet die Gesellschaft doch ihre Anlage in Niagara Falls vortheilhafter.

Die Production von Aluminium in den Vereinigten Staaten vom Jahre 1882 an war folgende:

Jahr	k	Jahr	k
1883	37	1889	21 500
1884	70	1890	27 800
1885	120	1891	68 000
1886	1350	1892	118 000
1887	8000	1893	154 000
1888	8600	1894	250 000

Die Production wird 1895 etwa 385 000 k betragen haben. Werden im Jahre 1896 täglich 4500 k Aluminium erzeugt, so stellt sich die Gesamtproduktion auf 1650 000 k.

Nach der neuesten Preisliste der Pittsburg Reduction Company kostet Aluminium, garantiert 98 Proc. reines Aluminium enthaltend, 5 M. 1 k in kleinen Posten, 4,80 M. in Posten von 45 k und 4,60 M. in Posten von 1000 k.

Brennstoffe, Feuerungen.

Koksofenthür. Nach C. Otto & C. (D.R.P. No. 86 145) werden, um eine vollständige Garung der Kohlenfüllung bei Koksofen auch an den Thürenseiten zu erzielen,

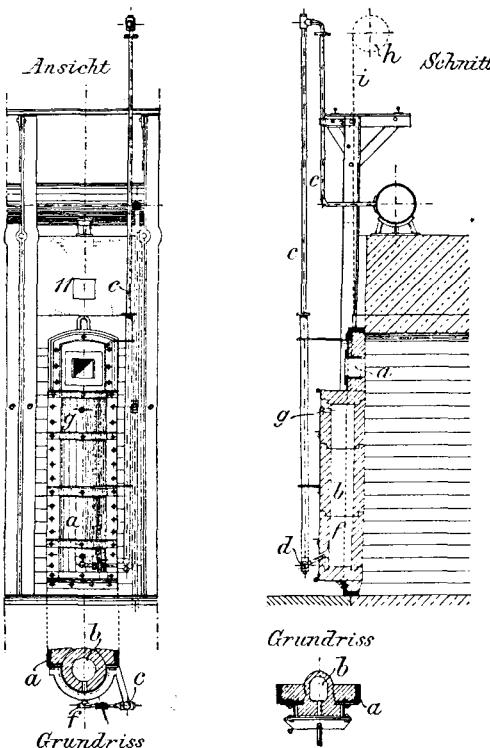


Fig. 90 und 91.

Fig. 92 und 93.

auch die Koksofenthüren beheizt. Demzufolge erhalten dieselben einen von feuerfestem Material umgebenen Hohlraum, welchem durch einen Brenner Gas zugeführt wird und aus dem die Abhitze beliebig entweichen kann. In Fig. 90 bis 95 bezeichnet *a* die eiserne Koksofenthür, *b* den Hohlraum in derselben, *c* die Gaszuführung mit dem Gelenk *d*, welches genau in der Mittellinie der Aufhängepunkte *e* der Thür liegt, *f* den Gasbrenner, *g* die Öffnung zum Entweichen der Abhitze.

In der Fig. 90 bis 93 ist die Thür um Angeln *e*, welche am oberen Kopfe derselben angebracht sind, drehbar und wird durch ein Kabel *h* mit Kette *i* am unteren Ende aufgezogen. Die feuerfeste Ausfütterung ist durch Nuthen und Falze vor dem Herausfallen aus dem Eisengerippe geschützt. Der hohle Verbrennungsraum *b* für die Gase springt nach innen in den Ofen ein, um die Abhitze tieferen Kohlenpartien mitzutheilen.

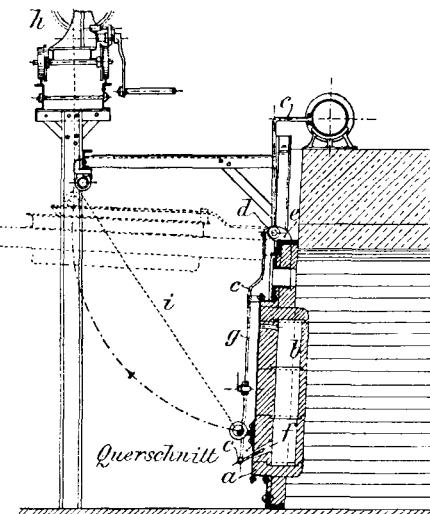


Fig. 94.

Ansicht

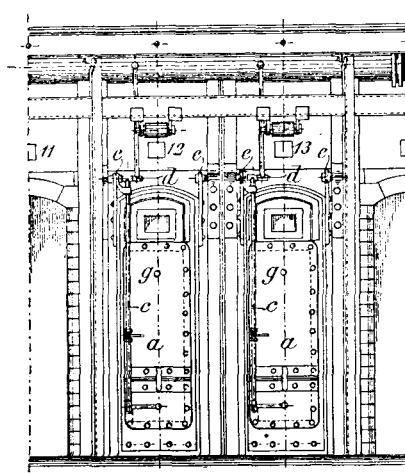


Fig. 95.

Wo man die bisherigen alten Koksofen-thüren benutzen will, welche senkrecht durch ein Kabel hochgezogen werden, wendet man die in Fig. 94 dargestellte Construction an, bei welcher der Hohlraum *b* nach aussen vorspringt und die ununterbrochene Gas-zuführung *c* durch ein Stopfbüchsenrohr erfolgt. Die Buchstaben bedeuten die gleichen Theile wie in den Fig. 90 bis 93.

Verkokungsofen für Braunkohlen der Anhaltischen Kohlenwerke (D.R.P. No. 86 144) zerfällt, wie aus dem Querschnitt (Fig. 96) zu ersehen, in zwei Haupttheile: den Vortrocknungsraum *A* für das aufgegebene Rohmaterial und den Schwelraum *B* für die selbstthätig nach unten fallende vorgetrocknete Kohle. Im Innern des Vortrocknungsraumes hängt von einem über dem Ofen liegenden gusseisernen Tragkreuz *a* ein Glockensystem *b* aus Gusseisen, welches die Wasserdämpfe und oberen Schwelgase in sich aufnimmt und diese von hier durch ein Rohr *c* nach der Condensationsvorlage führt.

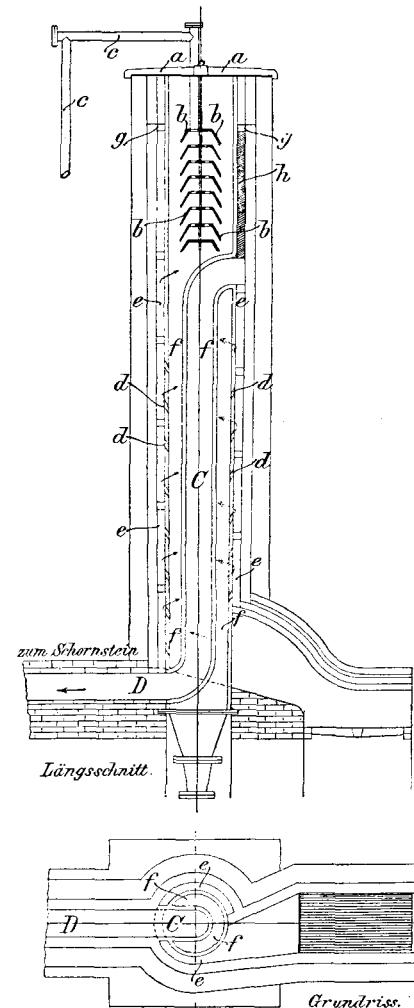


Fig. 96 und 97.

Die sich im Schwelraum *B* entwickelnden Gase werden durch seitlich im Cylinder befindliche Öffnungen *d* direct in die Feuerzüge *e* geleitet, wo sich die Theergase mit den Feuergasen mischen und verbrennen. Hierdurch wird der Cylinder von einem gleichmässigen Feuer umspült, welches eine schnelle Entgasung der Kohlenmassen bewirkt und

auf diese Weise die trockene Destillation beschleunigt.

Die brennenden Gase fallen nach Umstreichen des unteren Theiles vom Vortrocknungsraum *A*, wie die Pfeile andeuten, in eine S-förmig gebogene Retorte *C*, welche die Feuergase in lothrechter Richtung nach unten führt, und darauf in den Fuchs *D* zum Schornstein. Die Heizgase werden demnach doppelt ausgenutzt, einmal an der Aussenwandung des Schweicylinders und sodann auch an der Innenwandung der Retorte *C*, sodass der Cylinder von der Aussen- wie Innenseite von Feuergasen bestrichen wird. Diese doppelte Feuerberührungsfläche hat neben einer vollständigen Ausnutzung der brennbaren Gase den grossen Vortheil, dass die zu destillirenden Kohlenmassen in diesem Ofen doppelt so stark lagern können (15 cm), woraus sich eine weit grössere Leistungsfähigkeit ergibt als bei den bisherigen Öfen.

Die benötigte Unterfeuerung bei Anwendung dieses Ofens wird zunächst nur bei Inbetriebsetzung erforderlich sein, bei vollem Betriebe jedoch auf ein Minimum beschränkt bleiben. Die entwickelten Feuergase umziehen spiralförmig den Cylinder, vereinen sich mit den austretenden Schwelgasen und treten, am oberen letzten Zug angekommen, gegen eine bis zur Abdecke *g* führende Verticalwange *h*, umspülen darauf den oberen Cylinder des Vortrocknungsraumes *A* und fallen über Wange *i* in die innere Retorte *C*.

Apparate.

Gaslaternen zur Controle von Gasproessen. Führt man nach W. Hempel (Chem. Ind. 1896, 98) einer Flamme die Verbrennungsgase eines Ofens zu, so wird dieselbe lang, sie verliert ihre Leuchtkraft und erlischt schliesslich, wenn der Sauerstoffgehalt unter $12\frac{1}{2}$ Proc. sinkt. Aus der Länge der Flamme kann man den Gehalt von Rauchgasen an Kohlensäure schätzen. Man verwendet passend eine Rohrleitung *A* (Fig. 98), welche hinter dem Schieber in den Schornstein geführt ist. *B* ist eine Rohrleitung, welche die Rauchgase zuführt. Da die Flamme stets mehr oder weniger Flugasche mit sich führt, so mache man das letzte Stück des Absaugrohres etwa 4 cm weit und richte es so ein, dass man nach Öffnen einer Verschraubung mittels eines Eisenstabes die Asche von Zeit zu Zeit herausstossen kann.

C und *E* sind zwei Rohrkniestücke, welche durch den graduirten Glasylinder *D* miteinander verbunden werden. *G* ist eine dünne Röhre, die in eine ganz feine Spitze aus-

läuft. Die Röhre *G* steht durch einen Gummischlauch mit einer Gasleitung in Verbindung und ist mittels eines Stopfens in dem Stutzen *m* befestigt. Bei *h* und *i* sind Rosettenschieber angeordnet, welche gestatten, beliebige Mengen von Luft einzulassen. Bei *n* ist eine ganz dünne Bleiröhre eingesetzt, die den Apparat mit dem Zugmesser *F* in Verbindung bringt. Derselbe besteht aus einem Standcylinder, in welchem mittels des Stopfens *O* die Pipette *P* eingesetzt ist.

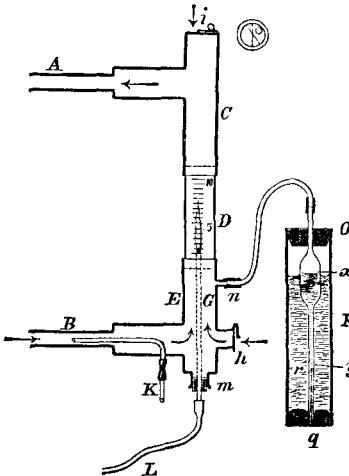


Fig. 98.

Der Stopfen *O* darf den Cylinder nicht luftdicht abschliessen. Bringt man in den Standcylinder eine etwa 4 cm hohe Schicht *Q* eines Gemisches eines schweren Paraffinöles mit so viel Schwefelkohlenstoff, dass dasselbe gerade im Wasser untersinkt, und überschichtet man dieses dann mit Wasser, so hat man einen Druckmesser von sehr grosser Empfindlichkeit. Vermindert sich nämlich der Druck in der Pipette *P*, so wird das darin befindliche Wasser sich um eine geringe Höhe heben, das die Pipette unten abschliessende Paraffinöl wird aber eine in dem Verhältniss grössere Verschiebung erleiden, in welchem der Querschnitt des Pipettenkörpers bei *x* zum Querschnitt der Pipettenröhre bei *y* steht. An einem solchen Druckmesser können mit Leichtigkeit Hundertstel eines Millimeter Wasserdruckes abgelesen werden.

Man zieht zunächst die Röhre *G* aus dem Apparat und zündet an deren Spitze das durch den Schlauch *L* zugeführte Gas an. Zur Speisung der Flamme kann gewöhnliches Leuchtgas, Wassergas, Luftgas oder Wasserstoff verwendet werden. Man kann auch an Stelle der Gasflammen Kerzen oder Öllampen brauchen, nur wird der Apparat viel weniger empfindlich. Nachdem man die Rosettenschieber *i* und *h* völlig

geöffnet hat, führt man die Flamme in den Apparat ein und stellt nun dieselbe auf eine bestimmte Höhe ein. Man hält durch teilweises Öffnen oder Schliessen der Rosette *i* den Zugmesser *F* immer auf gleicher Höhe. Vermöge einiger Analysen der bei *k* entnommenen Flammgase gelingt es, rein empirisch, die Kohlensäuregehalte zu ermitteln, welche den verschiedenen Flammenhöhen entsprechen.

Man kann, vorausgesetzt, dass man den Apparat nur aus entsprechendem Material herstellt, auch die Gase von Sulfatöfen, Chlorentwicklern, Schwefelbrennern u. s. w. controliren, da sie alle die Eigenschaft gemeinsam haben, auf die Flammenhöhe eines Gases oder einer Lampe zu wirken.



Fig. 99.

Normal siederohr von G.W.A.Kahlbaum (Ber.deutsch. 1896, 71). Wie Fig. 99 zeigt, umschliesst das zum Kühler führende Rohr die Thermometerkugel; die aufsteigenden Dämpfe bilden also nicht wie sonst zuerst den inneren und dann den äusseren Dampfmantel, sondern gerade umgekehrt. Bei solcher Anordnung können auch bei heftigem Kochen niemals Theilchen der siedenden Flüssigkeit an das Thermometer gelangen; das Prinzip des doppelten Dampfmantels ist voll gewahrt; da das innere Rohr frei hineinragt, ist eintretende Spannung mit ihren Folgen nicht zu befürchten, und endlich fliest die mit dem Kork in Berührung gekommene Flüssigkeit an den äusseren Wandungen in den Siedekolben zurück und gelangt nicht in die Vorlage.

Unorganische Stoffe.

Dichte des Wasserstoffes und des Sauerstoffes bestimmte J. Thomsen (Z. anorg. 12, 10); berechnet für den 45. Breitengrad, Meereshöhe, 0° und 760 mm Luftdruck ergab sich:

Gewicht eines Liter Wasserstoff	0,089947 g
Gewicht eines Liter Sauerstoff	1,42906 g
Dichtevehältniss	1 : 15,8878
Atomgewichtsverhältniss	1 : 15,8690
Volumerverhältniss der Wasserbildung	1 : 2,00237
Volumen von 1 g Wasserstoff	11,1176 l
Volumen von 1 g Sauerstoff	0,69976 l

Destillationsapparat für Ammoniak. Die Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Actiengesellschaft (D.R.P.

No. 86 228) will die Kalkwäscher in einer solchen Höhe über der Ammoniakblase anordnen, dass die nicht völlig ausgenutzte Kalkmilch freiwillig und ununterbrochen nach der Ammoniakblase abläuft, wobei stets dafür gesorgt werden muss, dass dem Wäscher bedeutend grössere Kalkmengen zugeführt werden, als zum Binden der Kohlensäure u. dgl. nothwendig sind. Hierdurch wird die bekannte Apparatenanordnung und deren Bedienung wesentlich vereinfacht, da dieselbe bisher besonderer Vorrichtungen, um den Inhalt der ausgeschalteten Wäscher in die Ammoniakblase zu entleeren, bedurfte. Aus dem Behälter *B* (Fig. 100) fliest der Am-

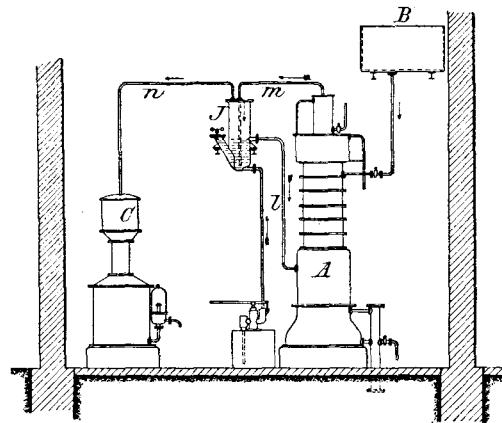
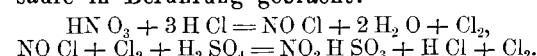


Fig. 100.

moniakblase *A* das zu verarbeitende Ammoniakwasser zu. Die Destillate werden durch das Eintauchrohr *m* in den Kalkwäscher *J* eingeführt und von dort durch das Rohr *n* zum Kühler *C*. Der Kalkwäscher *J* erhält am unteren Ende seinen Zufluss an Kalkmilch, während diese vermittels des Überlaufrohres *l* selbstthätig der Ammoniakblase *A* zugeführt wird. Damit die Kalkmilch selbstthätig den Kalkwäscher *J* verlässt, ist dieser derart angeordnet, dass seine Überlaufrohrmündung sich höher befindet als der Flüssigkeitsspiegel in der Destillirblase *A*.

Zur Herstellung von reinem trocknen Chlor werden nach J. Alsberg (D.R.P. No. 86 079) die Salzsäuredämpfe methodisch erst mit sehr verdünnter und dann mit immer stärkerer Salpetersäure, und die salpetrigen Chlorverbindungen mit immer weniger salpetrige Verbindungen enthaltender Schwefelsäure in Berührung gebracht:



Die Ausführung der ersten Reaction geschieht in einem Thurm I (Fig. 101), welcher mit durch Flüssigkeit verschliessbaren Scheidewänden *A A' A''* versehen ist. Der Thurm

dient dazu, reine Salpetersäure, welche oben bei *E* zugeführt wird, und die unten bei *G* einströmende gasförmige Chlorwasserstoffsäure miteinander in Berührung zu bringen, und zwar so, dass die an Chlorwasserstoffgas reichsten Gase methodisch zunächst mit sehr verdünnter und dann nach und nach mit immer stärkerer Salpetersäure in Berührung kommen.

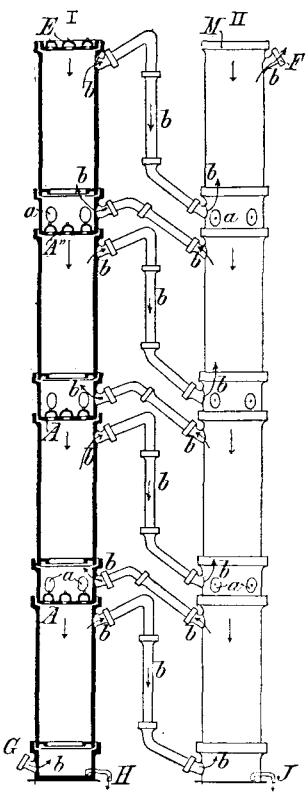


Fig. 101.

Die Ausführung der zweiten Reaction geschieht in einem auf gleiche Weise eingerichteten Thurm II, welcher bei *M* mit stark concentrirter Schwefelsäure gespeist wird. Die beiden Thürme sind durch Röhren verbunden, welche den Gasen in der Richtung der Pfeile *b* einen solchen Lauf geben, dass sie abwechselnd in Thurm I der Einwirkung der Salpetersäure und in Thurm II der Einwirkung der Schwefelsäure ausgesetzt werden. Die salpetrigen Chlorgase von Thurm I werden im Thurm II mit der Schwefelsäure, welche immer weniger salpetrighaltig ist, in Berührung gebracht, und so immer weiter, bis die Gase, oben im Thurm I angekommen, nur noch aus Chlorgas bestehen, welches dann durch reine Schwefelsäure strömt.

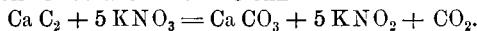
Aus den angeführten Reactionen ist zu ersehen, dass $\frac{2}{3}$ der am unteren Theile des Thurmes I eintretenden Chlorwasserstoffsäure dort oxydiert werden und auf ihrem Wege

durch den unteren Raum des Thurmes II Chlor abgeben; das übrigbleibende Drittel Chlorwasserstoffgas tritt dann zu erneuter Oxydation unmittelbar über der Scheidewand *A* wieder in den Thurm I. Nach dieser zweiten Oxydation gehen die Gase, wie die Zeichnung angibt, wieder in den Thurm II, wo sie wiederum mit der schon weniger salpetrige Verbindungen enthaltenden Schwefelsäure in Berührung gebracht werden. Nach Zersetzung der salpetrigen Chlorgase bestehen die austretenden Gase grösstentheils aus Chlor, und da andererseits die Salpetersäure, ehe sie in Reaction kommt, eine bedeutende Menge Chlorwasserstoffsäure auflost, so kann man behaupten, dass Thurm I von diesem Augenblick an nur dazu dient, die Chlorwasserstoffsäure, welche neben dem Chlor in den Gasen enthalten ist, durch Auflösung auszuscheiden, und Thurm II dazu, das Chlor zu trocknen, welches darauf rein und trocken, sowie für den Gebrauch fertig, bei *F* aus dem Apparate austritt. Hieraus ergibt sich, dass die Anzahl der Scheidewände (in der Zeichnung sind für jeden Thurm drei angenommen) auf zwei reducirt oder umgekehrt nach Wunsch vermehrt werden kann.

Über jeder Scheidewand und in der Wandung der Thürme sind Öffnungen *a* angebracht und durch eingekittete Propfen verschlossen, wodurch die Reinigung und Prüfung der wichtigsten Theile ohne ein Auseinandernehmen des Apparates ermöglicht wird.

Aus Thurm I fliest bei *H* eine mit Chlorwasserstoffsäure gesättigte und von Salpetersäure freie Flüssigkeit. Aus Thurm II fliest bei *J* salpetrige Schwefelsäure, welche nun zur Denitrification kommt. Ehe man zu dieser Denitrification schreitet, muss zur leichten Wiedergewinnung der Salpetersäure die in der Schwefelsäure enthaltene geringe Menge Chlorwasserstoffsäure ausgetrieben werden. Zu diesem Zweck fügt man der Schwefelsäure eine der Chlorwasserstoffsäure entsprechende Menge Salpetersäure hinzu. Durch diesen Zusatz verwandelt sich die Chlorwasserstoffsäure sofort in Chlor, welches, weil in concentrirter Schwefelsäure unlöslich, dadurch ausgeschieden wird. Die Denitrification der salpetrigen Schwefelsäure geschieht in einem gewöhnlichen Denitrificator, wobei die salpetrige Säure frei und zu Salpetersäure regeneriert wird. Letztere beginnt dann den Kreislauf der Operationen von Neuem. Die durch die Denitrification verdünnte Schwefelsäure wird wieder auf ihren ursprünglichen Grad concentrirt.

Zur Herstellung von Nitriten will E. Jacobsen (D.R.P. No. 86 254) Metallcarbide verwenden. Wenn man z. B. Kalisalpeter zum Schmelzen erhitzt und fein vertheiltes Calciumcarbid in die Schmelze einträgt, so findet bei fortgesetztem Erhitzen eine Reaction statt, die sich durch Entweichen von Gasblasen kennzeichnet:



Nach dem Aufhören der Reaction trennt man das erhaltene geschmolzene Nitrit von dem rückständigen Calciumcarbonat und unzersetzt gebliebenem Carbid bez. dessen Verunreinigungen.

Kochsalzgewinnung aus Soole. Nach B. Kosmann (D.R.P. No. 86 318) wird zu der durch Auflösen von Steinsalz gesättigten Soole eine ihrem Gehalt an Sulfaten äquivalente Menge von Baryumcarbonat zugesetzt und die Soole mässig erwärmt, was mittels am Boden des Gefäßes angebrachter Dampfschlangen geschieht. Die Umsetzung zwischen Baryumcarbonat und Calciumsulfat erzeugt die unlöslichen Niederschläge von Baryumsulfat und Calciumcarbonat, welche Reaction durch Erwärmung beschleunigt wird. Das gefällte Magnesiumcarbonat setzt sich mit vorhandenem Calciumchlorid zu Magnesiumchlorid und Calciumcarbonat um; aus vorhandenen Alkalisulfaten entstehen durch Umsetzung mit Baryumcarbonat zunächst Carbonate, welche indessen mit vorhandenem Calciumchlorid sich gleichfalls zu Alkalichloriden und Calciumcarbonat umsetzen. Die nach dem Erkalten abgezogene Soole wird in cylindrische Gefäße, deren Boden kegelförmig zugeführt und unten mit Ventilschluss versehen ist, abgelassen und mit einer ihrem Volumen gleichkommenden Menge von hochgrädigem Alkohol versetzt. Das Chlornatrium wird sofort, infolge der Entziehung des Lösewassers, ausgefällt, ohne dass die Mutterlaugensalze mitfallen, da sie nur noch Chloridverbindungen enthalten, welche in Alkohol löslich sind und daher nicht gefällt werden. Das Chlornatrium setzt sich als Speisesalz von feinkörnigster und lockerster Beschaffenheit sehr schnell zu Boden. Die überstehende Lauge wird abgelassen und das Salz nach Öffnung des Bodenventils in untergehängten Säcken aufgefangen, aus denen die anhaftende Lauge abtropft. Das ausgeschüttete Salz wird, um es von anhaftender Mutterlauge zu befreien, mit verdünntem Alkohol gedeckt, dann ausgeschleudert, ausgedämpft und ist nun bereits getrocknet. Es wird zwischen Porzellanwalzen zerdrückt und ist fertige Handelswaare. Die der Destillirblase zugelaufenen alkoholhaltigen Laugen werden in

derselben mittels Dampfschlangen erwärmt, um den Alkohol in Vorlagen überzudestilliren, für welche Erwärmung, da der Alkohol bei 78° siedet, der Dampfverbrauch ein geringer ist. Hierbei wird das Volumen der Rückstandslauge erheblich eingeengt. Der Alkohol wird abermals verwendet. Die Verdünnung, welche der Alkohol durch Aufnahme des Lösewassers aus der Salzsoole erfährt, setzt der Ausfällung des Chlornatriums eine gewisse Grenze. Die von Alkohol befreiten Laugen sind daher noch salzhaltig und können daher entweder zum Auflösen neuer Mengen von Steinsalz verwendet werden, oder man dampft sie bis zur Sättigung ein. Letzteres geschieht in Pfannen, deren Boden mit Dampfschlangen belegt ist. Nach geschehener Anreicherung und Abkühlung werden diese Soolen wie oben behandelt.

Wasserstoffsuperoxyd lässt sich nach R. Wolffenstein (D.R.P. No. 85 802) durch Destillation concentriren, es muss aber neutral oder sauer reagiren. Es darf keine Stoffe enthalten, welche zersetzbare Peroxyde liefern, wie z. B. die Schwermetalle, und es muss frei sein von unlöslichen Stoffen jeder Art, auch von ganz indifferenten chemischen Charakter, wie z. B. Sand. Ein solches Wasserstoffsuperoxyd kann dann mit oder ohne Hülfe des luftverdünnten Raumes bis auf etwa 50 Proc. concentrirt werden. Soweit eingedampft, kann es nun entweder im Vacuum direct weiter erhitzt werden, wobei mit steigender Temperatur höher concentrirte chemisch reine Wasserstoffsuperoxydlösungen überdestilliren, oder es kann zuerst mit einem in Wasser nicht löslichen Extractionsmittel, z. B. Äther, ausgezogen werden. Der Äther wird abdestillirt und das Wasserstoffsuperoxyd, wie oben, aus dem Wasserbade abdestillirt, wobei dann bei 68 mm Druck und 84 bis 85° 99 proc. chemisch reines Wasserstoffsuperoxyd überdestillirt.

132,2 g Wasserstoffsuperoxyd (3 proc.) werden im luftverdünnten Raum von 55 mm Druck aus dem Wasserbade auf 8 g Flüssigkeit eingedampft. Die übergegangenen 124,2 g Wasser enthalten dann 0,28 Proc. Wasserstoffsuperoxyd, welche nicht weiter verarbeitet werden, sondern höchstens bei der Darstellung von neuem Wasserstoffsuperoxyd Verwendung finden können. Die rückständigen 8 g enthalten 49,5 Proc. Wasserstoffsuperoxyd. Diese Lösung, mit Äther extrahirt, ergab nach Verdunsten des Lösungsmittels ein 74 proc. Wasserstoffsuperoxyd. Dieses letztere so erhaltene Wasserstoffsuperoxyd wurde nun aus dem Wasserbade bei 65 mm Druck destillirt und das Destillat in zwei

Fractionen von 71 bis 81° und 81 bis 85° aufgefangen. Die zweite Fraction enthielt dann 90,5 Proc. chemisch reines Wasserstoffsuperoxyd. Dieses wurde nun nochmals der Destillation unterworfen und erwies sich dabei die von 84 bis 85° siedende Menge als 99,1 proc. Wasserstoffsuperoxyd.

Gewinnung von Ammoniak und Alkalicarbonat aus Abfalllaugen. Nach H. & W. Pataky (D.R.P. No. 86 400) wird die nur wenig eingedickte Lauge mit schwach geglühter Thonerde gemischt, die Mischung bis zur schwachen Rothglut erhitzt, der Rückstand mit Wasser ausgelaugt und die in Lösung gegangenen, durch fractionirte Krystallisation vorher getrennten Alkalialuminate mittels Kohlensäure zersetzt.

Die braunen Abfalllaugen der Melasseentzuckerungen werden auf eine Concentration von etwa 70° Brix eingedickt und mit dem halben bis gleichen Gewicht (je nach der Concentration) geblühter Thonerde innig gemischt. Die Masse wird in eine eiserne Retorte gefüllt, welche man zu schwacher Rothglut erhitzen kann, ohne zu befürchten, dass die Masse sich irgendwie aufblättert oder gar überschäumt. Die entwickelten Gase streichen zunächst überschwach rothglühenden, grob zerkleinerten Kalk, welcher sich in einer an der Retorte angebrachten Vorlage befindet, werden sodann durch eine Vorlage mit Wasser und eine zweite mit Schwefelsäure geleitet, wodurch etwa $\frac{7}{8}$ des entstandenen Ammoniaks als Carbonat in Wasser gelöst und der Rest, an Schwefelsäure gebunden, gewonnen wird. Die aus der Schwefelsäurevorlage in grosser Menge entweichenden Gase sind brennbar und daher zur Heizung der Apparate zu verwerthen. Theerproducte treten bei diesem Verfahren fast gar nicht auf. Der in der Retorte verbleibende kohlige Rückstand wird mit Wasser behandelt. Der unlösliche Rückstand kann nach Trocknen und schwachem Glühen zur Behandlung neuer Mengen Abfallauge bis zur Erschöpfung der Thonerde verwerthet werden. Aus der erhaltenen Lösung wird entweder erst durch Abkühlen das Kaliumaluminat abgeschieden, oder es werden sofort beide Alkalialuminate durch Sättigen der Lösung mit Kohlensäure zersetzt. Das ausgefällt Thonerdehydrat kann wieder in den Process eingeführt werden. Aus der davon abgezogenen Lösung krystallisiert das schwerlösliche Natriumbicarbonat aus.

Atomgewicht des Kobalts bestimmten W. Hempel und H. Thiele (Z. anorg. 11, 73) zu 58,765 ($O = 15,96$).

Hexanitrodiphenylamin als Sprengmittel. Die Chemische Fabrik Griesheim (D.R.P. No. 86 295) verwendet das unsymmetrische Dinitrodiphenylamin, erhalten aus Dinitrochlorbenzol und Anilin. Die Nitrirung wird zweckmässig in zwei Stadien vorgenommen, wobei man zuerst mit dünner Salpetersäure ein Zwischenproduct gewinnt, das dann, ohne vorher isolirt zu werden, durch Erhitzen mit einer stärkeren Salpetersäure in das Hexanitrodiphenylamin übergeht.

100 k unsymmetrisches Dinitrodiphenylamin werden in 400 k Salpetersäure von 32° B. unter Röhren bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen und die Nitrirung bei Wasserbadtemperatur zu Ende geführt. Nachdem von dem hellgelben, im Wesentlichen aus symmetrischem Tetranitrodiphenylamin bestehenden Zwischenproduct vom Schmelzpunkt 180° bis 190° die darüber stehende Flüssigkeit abgezogen worden, fügt man 400 k Salpetersäure von 46° B. zu und erwärmt allmählich auf die Temperatur des siedenden Wassers. Man erhält so ein hellgelbes, völlig krystallinisches Product von hoher Reinheit. Will man die Nitrirung in einer Operation vollenden, so wendet man auf 100 k Dinitrodiphenylamin 600 k Salpetersäure von 46° B. an und verfährt im Übrigen ebenso. Product und Ausbeute sind jedoch dann nicht so gut, wie im anderen Falle.

Die Darstellung bei Abwesenheit von Schwefelsäure bietet für die Verwendung des Hexanitrodiphenylamins zu Sprengzwecken noch einen wesentlichen Vorteil, weil es bekanntlich sehr schwierig und kostspielig ist, die letzten Spuren dieser Säure aus dem Sprengstoff zu entfernen, was seiner Haltbarkeit wegen erforderlich ist, aber niemals ganz gelingt, während sich die flüchtige Salpetersäure schon beim Trocknen des Körpers völlig entfernen lässt.

Herstellung von Sprengpulver. Vereinigte Köln-Rottweiler Pulverfabriken (D.R.P. No. 86 568) bezwecken die Herstellung von Sicherheitssprengpulver durch eine innige, nach Art der Schwarzpulverfabrikation herbeigeführte mechanische Vermischung von salpetersaurem Ammoniak mit Thier- oder Pflanzenfett. Vorzüglich geeignet für diesen Zweck sind die flüssigen Fette, d. h. die Fettöle, wie z. B. Rüböl, Baumwollsaatöl, Leinöl u. a. m., weil sie bei der Verarbeitung mit dem Salpeter sich leicht vertheilen; doch können auch die bei Lufttemperatur halb oder ganz festen Fette, wie Palmöl, Schweinefett und dergl., Verwendung finden, da sie bei der vorgeschrie-

benen Verarbeitung mit dem Salpeter ohne Zuführung künstlicher Wärme flüssig werden und sich dann ebenfalls leicht vertheilen. Bei der Herstellung dieses Gemenges kommt es auf eine möglichst feine Zerkleinerung und möglichst innige Mischung der Bestandtheile an. Die Erreichung dieses Zweckes wird angestrebt durch Anwendung von ausschliesslich mechanischen Mitteln, wie sie das in technischer Hinsicht vollkommenste Verfahren der Schwarzpulverfabrikation bietet. Das Fett wird mit dem Ammoniaksalpeter von Hand vermengt, in der Mengtrommel innig vermischt und bis zur Mehlfeinheit vorgemahlen. Der aus der Trommel kommende Satz wird darauf im Läuferwerk so lange verarbeitet, bis die denkbar feinste Zerkleinerung und denkbar innigste Mischung der beiden Stoffe erreicht ist. Das Mahlgut bietet alsdann das Aussehen einer trockenen Masse, in welcher das Fett bez. Fettöl so fein zertheilt ist, dass die Masse staubt.

Man nimmt z. B. 1 Th. Rüböl oder Leinöl auf je 20 Th. Ammoniaksalpeter und mengt dieselben in einem geeigneten, z. B. hölzernen Behälter von Hand. Das Gemisch wird in die Mengtrommel eingesetzt und etwa 3 Stunden lang gemengt und vorgemahlen. Der aus der Mengtrommel kommende mehlfeine Satz wird alsdann im Läuferwerk so lange geläufert, bis Staubfeinheit erreicht ist. Das Mahlgut wird gekörnt, durch Siebe von etwa 1 bis 1,5 mm Maschenweite durchgelassen, langsam getrocknet und in Patronen mit wasserdichter Umhüllung laborirt.

Die genannten Fettöle, Rüböl und Leinöl, können durch andere verseifbare Fette ersetzt werden; auch können dieselben in rohem oder gekochtem Zustande oder durch Pressluft behandelt angewendet werden. Im Mischungsverhältniss können die verschiedensten Abstufungen zwischen 1 bis 10 Th. Fett bez. Fettöl auf 99 bis 90 Th. Ammoniaksalpeter Anwendung finden. Endlich kann das gemahlene Gut vor der Körnung in hydraulischen Pressen zu Kuchen gepresst und alsdann in beliebige Korngroesse gebracht werden. Dem Pulver kann nach Bedarf Schwefel zugesetzt werden, und zwar bis zu einem Zwanzigstel seines Gewichtes.

Bei der Wahl der Fette, insbesondere der Fettöle, als Zusatzkörper zum Ammoniaksalpeter war der Gedanke maassgebend, dass diese Fettöle als Kohlenstoffträger (als brennbare Bestandtheile des Sprengpulvers) bei geeigneter Zündung (durch starke Knallquecksilber-Sprengkapseln) eine vollkommene Zersetzung des Sprengpulvers herbeizuführen geeignet sind, weil sie sich leicht und fein zertheilen und so mit Ammoniaksalpeter ausser-

ordentlich innig zu einer homogenen Masse mischen lassen und sich leicht zersetzen und oxydiren. Auch besitzen diese Fette, insbesondere die Fettöle, die Eigenschaft, dass sie als flüssige, bez. sich leicht verflüssigende Kohlenstoffträger bei einem etwa nicht detonirenden Theil der Ladung leicht zerstäuben, wodurch die Entstehung glimmender Funken vermieden wird, ein Umstand, der für die Verwendung des Sprengpulvers in Schlagwettergruben von Bedeutung ist. Endlich liefert dieses Gemisch von Fett mit Ammoniaksalpeter bei unvollkommener Detonation keine giftigen Zersetzungspredkte.

Es ist bekannt, dass zu Sprengstoffmischungen bereits Ammoniaksalpeter in Verbindung einerseits mit Petroleumproducten, wie z. B. Paraffin und dergl., andererseits mit Harzen vorgeschlagen worden ist. Diesen Stoffen gegenüber unterscheiden sich die verseifbaren Fette wesentlich dadurch, dass sie in erster Linie eine viel höhere Reactionsfähigkeit gegen Oxydationsmittel besitzen, dann aber auch als leicht zersetzbare Ester selbst mässig hohe Temperatur nicht ertragen, ohne sich chemisch zu verändern und so auch nicht wie jene Stoffe, Petroleumproducte und Harze, sich unzersetzt destilliren lassen. Diese beiden Eigenschaften der Fettöle bewirken von vornherein eine leichtere Entzündlichkeit und vollkommenere Detonation ihrer Gemische mit Ammoniaksalpeter.

Das Paraffin und ähnliche Kohlenwasserstoffe sind bekannt als unter gewöhnlichen Verhältnissen indifferent, insbesondere auch gegen Oxydationsmittel. Sie sind in Verbindung mit Ammoniaksalpeter angewendet worden, um denselben als Schutzmittel gegen Feuchtigkeitsanziehung zu dienen. Zu diesem Zwecke werden diese Kohlenwasserstoffe in solcher Menge zugesetzt, dass das erzielte Gemisch an sich nicht mehr detonationsfähig ist, sondern nur unter Zusatz von andern Sauerstoffträgern zur Herstellung von Sprengstoffen Verwendung finden kann.

Im Gegensatz dazu werden die Fettöle in so geringer Menge zugesetzt, dass sie nicht genügen, um eine schützende Umhüllung um die Salpeterpartikelchen bilden zu können. Endlich wird auch das vorbeschriebene Gemisch von Ammoniaksalpeter und Fettöl nach der Vermengung einer so intensiven Verarbeitung unterworfen, dass nur eine Nebeneinanderlagerung der Partikelchen denkbar und jede Bildung von Schutzhüllen ausgeschlossen ist.

Auch die Gemische von Harz und Ammoniaksalpeter leiden an dem Übelstande, dass sie schwer entzündlich und demgemäß bei praktischer Verwendung unzuverlässig sind. Diesem Übelstand ist dadurch zu begegnen gesucht worden, dass das Harz in flüchtigen Lösemitteln aufgelöst, dem Ammoniaksalpeter zugesetzt, mit denselben innig vermischt und danach das Lösemittel durch Verdampfen wieder entfernt wird. Bei dieser Verdampfung des Lösemittels findet aber innerhalb des Gemenges wieder ein Ausscheiden des Harzes in fester Form statt, was eine theilweise Entmischung des Gemenges zur Folge hat.

Diesem Nachtheil suchten Andere dadurch vorzubeugen, dass das fertige Gemenge bis zum Schmelzpunkte des Harzes erwärmt und dadurch

eine grössere Adhäsion des Harzes an den Ammoniakalpeter erzielt wird. Naturgemäss wird aber das in der Masse fein vertheilte Harz bei dem Schmelzen das Bestreben haben, zusammenzufließen, was wiederum eine theilweise Entmischung zur Folge hat.

Die Harze als Bestandtheile von Sprengstoffmischungen besitzen überhaupt noch den Nachtheil, dass ihr saurer Charakter die Möglichkeit einer Einwirkung der Säure auf den Ammoniakalpeter nicht ausschliesst, was bei langer Lagerung des Sprengstoffes die Gefahr der Selbstzerstörung mit sich bringt.

Im Gegensatz dazu bieten Fette bez. Fettöle als Ester den Vortheil, dass sie chemisch neutral sind, und dass sie weder des Zusatzes von Lösemitteln noch der künstlichen Erwärmung bedürfen, um flüssige Form anzunehmen, welche für die innige Mischung mit dem Ammoniakalpeter am besten geeignet ist. Sie bieten demnach, von allem Anderen abgesehen, eine Vereinfachung des Verfahrens, bei welchem gleichwohl die denkbar innigste Mischung erzielt werden kann.

Ausserdem aber zeichnen sich die Fettöle auch dadurch vor den Harzen und Petroleumproducten aus, dass bei gleichem Mischungsverhältniss ein Gemisch mit Fettöl eine niedrigere Detonationstemperatur besitzt und demgemäß eine grössere Sicherheit gegen Zündung von Schlagwetterern bietet, als ein Gemisch von Harzen oder Petroleumproducten mit Ammoniakalpeter.

Das Product des vorliegenden Verfahrens, ein Sprengstoffgemisch aus Ammoniakalpeter und Fett, ist demnach für den Verwendungszweck eines Sicherheitspulvers für Schlagwettergruben in hervorragender Weise geeignet.

Organische Verbindungen.

Menthone. Nach E. Beckmann und H. Eickelberg (Ber. deutsch. 1896, 418) ist durch Überführung von Menthon in Thymol nachgewiesen, dass Menthol in Parstellung Methyl und Isopropyl enthält und das Sauerstoffatom sich in Nachbarstellung zum Isopropyl befindet.

Diazoverbindungen untersuchte eingehend E. Bamberger (Ber. deutsch. 1896, 446 und 564). Besonders beachtenswerth ist, dass die Diazoniumoxyde ausserordentlich explosiv sind; einzelne, wie z. B. Benzol- oder p-Toluoldiazoniumoxyd, in höherem Grade wie Chlorstickstoff, denn dieser ist in trocknem Zustand existenzfähig und sogar bis zu einem gewissen Grade gegen Temperaturerhöhung unempfindlich, das Diazobenzol- oder -toluolanhydrid aber explodirt unfehlbar von selbst, sobald man es durch Aufstreichen auf porösem Thon auch nur halbwegs zu entwässern versucht; die Explosion erfolgt alsdann ohne den geringsten Anstoss, bei gewöhnlicher Tempe-

ratur, lediglich als Folge des Feuchtigkeitsverlustes. Wenn man das Oxyd auf poröses Porzellan bringt, so ist man sicher, dass nach Verlauf von $\frac{1}{2}$ bis 1 Minute, sobald die unteren Partien halbtrocken gesaugt sind, ein lauter Knall erfolgt. Dass die Explosionswelle auch die inmitten einer Kältemischung befindliche und reichlich mit Eis durchsetzte Substanz zur Detonation bringen kann, davon wird im experimentellen Theil ein drastisches Beispiel gegeben werden. Das Benzol- und p-Toluoldiazoniumoxyd hat übrigens, auch wenn es von Wasser und Eis umgeben ist, nur eine Lebensdauer von wenig Minuten; nach dieser Zeit ist es zu einer schmutzig-braunen, harzigen, ganz unexplosiven Masse zersetzt, welche ihren Reactionen nach die entsprechende Diazoamidoverbindung zu enthalten scheint.

Sämmtliche Diazoanhydride sind von intensiv gelber Farbe, ihre Stammsubstanzen — die Diazometallsalze — dagegen farblos. Dass Metallhydroxyde farblos, ihre Anhydride aber gefärbt sein können, zeigen die Beispiele des Bleies, Zinns Wismuths, Silbers u. s. w.

Die gelben Diazoanhydride wandeln sich unter der Einwirkung von Alkalien wieder in die farblosen Diazometallsalze um.

Alkaloide der Granatwurzelrinde. Nach G. Ciamician und P. Silber (Ber. deutsch. 1896, 481) sind die Granatwurzelalkaloide als Kernhomologe der Tropinbasen aufzufassen.

Benzolgewinnung durch Zerlegung flüssiger Kohlenwasserstoffe. Nach A. Nikiforoff (D.R.P. No. 85 884) wird der beim Destilliren von Naphta und dessen Rückständen gewonnene sog. „nützliche Theer“, um daraus den grösseren Mengen von Benzol enthaltenden „aromatischen Theer“ zu gewinnen, bei einer höheren Temperatur und einem höheren Druck (ungefähr 2 Atm.) einer weiteren Zerlegung unterworfen. Zur Erreichung dieses Druckes dient der vorliegende Apparat. Die Fig. 102 zeigt einen Ofen im Schnitt mit den Retorten und der Druckregulirungsvorrichtung, Fig. 103 die Retorten mit der Druckregulirungsvorrichtung und dem Sammelgefäß im Schnitt, Fig. 104 den Zwischenflantsch mit einer Öffnung in der Mitte behufs Druckverminderung im Sammelgefäß und Aufrechterhalten des erforderlichen Druckes in den Retorten und eine Vorderansicht des Sammelgefäßdeckels.

In dem Ofen Z befinden sich eine Anzahl Retorten, von denen je zwei über einander liegen. Diese beiden über einander

liegenden Retorten *a* und *b* (Fig. 102 und 103) sind an einem Ende durch den Rohrstützen *c* verbunden, und an dem anderen Ende schliesst sich an die Retorte *b* das Sammelgefäß *d* an. Zwischen den beiden Rohrstützen der Retorte *b* und des Sammelgefäßes *d* ist der Vollflantsch *g* angebracht, in dessen Mitte sich eine kleine Öffnung *p* befindet. Die Reinigung dieser Öffnung *p*,

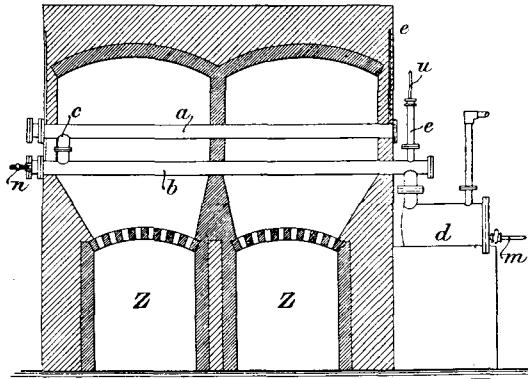


Fig. 102.

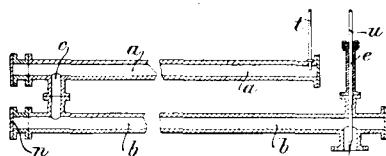


Fig. 103.

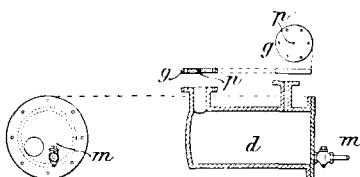


Fig. 104.

welche sich leicht durch Russ u. s. w. verstopft, geschieht durch den in der Stopfbüchse *e* beweglichen Stift *u*; der in der Retorte *b* sich ansetzende Russ wird durch Öffnen des Flantsches *n* entfernt. Die zu siedende Flüssigkeit gelangt unter einem Druck von ungefähr 2 Atm. durch die Röhre *t* in die erste Retorte *a* und aus dieser durch den Rohrstützen *c* in die zweite Retorte *b*, und das aus letzterer austretende Gas und die Kohlenwasserstoffdämpfe gelangen durch die schmale Öffnung des Flantsches *g* in das Sammelgefäß *d*. Durch diese Anordnung des mit der schmalen Öffnung *p* versehenen Flantsches *g* wird erreicht, dass in den Retorten der erforderliche bez. entsprechende Druck herrscht, trotzdem das Sammelgefäß *d* mit der Außenluft in Verbindung steht.

Formiate erhält man nach M. Goldschmidt (D.R.P. No. 86 419) durch Behandlung von Alkalien mit Kohlenoxyd unter Druck. Versuche ergaben, dass die Umsetzung schon bei einem Überdruck von 1 Atmosphäre ganz gut von stattzen geht. Bei etwa 6 bis 7 Atm. Druck ist die Absorption des Kohlenoxyds durch Natronhydrat schon bei 150 bis 170° eine vollkommene und vollzieht sich bequem in etwa 6 Stunden. Die sich ergebende Reactionsmasse zeigt einen Gehalt an ameisensaurem Natron, welcher gleich der theoretisch erwarteten Menge ist, so dass die Reactionsmasse kaum alkalisch reagiert und die schwach alkalische Reaction nicht etwa von freiem Ätznatron, sondern von der im angewendeten Natronhydrat vorhandenen Soda, vielleicht auch von durch eine Spur Kohlensäure in dem (verarbeiteten) Kohlenoxyd gebildeter Soda herrührt. Durch Erhöhung des Druckes kann die Reactionsdauer noch abgekürzt und die Temperatur erniedrigt werden.

Bei dem vorliegenden Verfahren ist es von Vortheil, die Base in möglichst fein vertheilter Form anzuwenden, damit das Kohlenoxydgas überall leichten Zutritt hat. Handelt es sich um die Herstellung von Natriumformiat, so kann man fein gepulvertes Natronhydrat mit Hülfe von Kalk oder durch irgend ein anderes Mittel, z. B. Kohle, zur feinen Vertheilung bringen. Für die Herstellung des Natronkalkes bedarf es keiner besonderen Methode; es genügt sogar ein Mischen von gepulvertem Natronhydrat und gelöschem Kalk, so dass auch die Schwierigkeit der Herstellung eines richtigen Natronkalks vermieden wird.

Farbstoffe.

Sulfosäuren von Anthracenfarbstoffen, der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & C. (D.R.P. No. 84 509).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung neuer wasserlöslicher Farbstoffe der Anthracenreihe, darin bestehend, dass man die in der Patentschrift No. 86 150 beschriebenen Condensationsprodukte von Oxyanthrachinonen und primären aromatischen Aminen mit sulfirenden Mitteln behandelt.

Direct ziehende Azofarbstoffe derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 86 100).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung neuer direct ziehender Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man statt der im Hauptpatent No. 84 991 verwendeten $\alpha_1\beta_2$ -Dioxynaphthalin- β_3 -sulfosäure hier die isomere β_1 -Sulfosäure des $\alpha_1\beta_2$ -Dioxynaphthalins (Naphthoresorcins) benutzt und demgemäß die letztgenannte Säure mit den Tetrazoverbindungen der p-Diamine combinirt.

Sulfosäuren der am Azinstickstoff alkylirten Eurhodine derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 86 109).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von im Naphtalinkern mindestens eine Sulfogruppe enthaltenden Sulfosäuren der am Azinstickstoff alkylirten Eurhodine, darin bestehend, dass man Phenyl-(tolyl)- α_1 -naphtylamin- α_4 -sulfosäure mit Amidoazo-p-toluol (Schmp. 118,5°) bei Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels condensirt, die erhaltene Eurhodinmonosulfosäure durch Behandeln mit Sulfurungsmitteln in eine leicht lösliche Disulfosäure überführt und diese gemäss dem durch das Patent No. 66 361 geschützten Verfahren durch Erhitzen mit Jodmethyl am Azinstickstoff alkylirt.

Einführung von Aminresten in Oxyanthrachinone derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 86 150).

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von neuen stickstoffhaltigen Farbkörpern der Anthracenreihe, darin bestehend, dass man Oxyanthrachinone oder deren Substitutionsproducte mit primären aromatischen Mono- oder Diaminen oder deren Substitutionsproducten unter Zusatz von sauren oder neutralen Condensationsmitteln erhitzt.

2. Die speciellen Ausführungsformen des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens unter Verwendung von Chinizarin, Purpurin und Alizarinbordeaux einerseits, Anilin, p-Toluidin, α - oder β -Naphtylamin, p-Phenyldiamin, Benzidin, Diimidodiphenylmethan andererseits unter Zusatz von Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Fluorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Chlorzink, Essigsäure und Benzoësäure als Condensationsmittel.

Basische Farbstoffe und deren Sulfosäuren erhalten dieselben Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cö. (D.R.P. No. 86 222) aus substituirten $\alpha_1\beta_2$ -Naphtylendiaminen.

Patentansprüche: Die Ausführung der durch die Ansprüche 1 und 2 des Hauptpatentes No. 78 497, sowie die Ansprüche 1 und 2 des Zusatzpatentes No. 79 189 geschützten Verfahren unter Verwendung der nach den Patenten No. 77 866 und 78 854, Kl. 12, erhältlichen substituirten $\alpha_1\beta_2$ -Naphtylendiamine oder deren Sulfosäuren, speciell von Di-p-tolyl- $\alpha_1\beta_2$ -naphtylendiamin- α_3 -sulfosäure, Äthylphenyl-(oder -p-tolyl)- $\alpha_1\beta_2$ -naphtylendiamin, Äthyl-p-tolyl- $\alpha_1\beta_2$ -naphtylendiamin- β_3 -sulfosäure, Äthylphenyl-(oder -p-tolyl)- $\alpha_1\beta_2$ -naphtylendiamin- α_4 -sulfosäure, Phenyl-p-tolyl- $\alpha_1\beta_2$ -naphtylendiamin- $\alpha_3\beta_4$ -sulfosäure.

2. Die specielle Ausführungsform des durch vorstehenden Anspruch 1 geschützten Verfahrens unter Benutzung der Nitroso- bez. Azoverbindungen des Dimethylanilins, Monomethyl-o-toluidins, Äthyldiphenylamins, der Äthylbenzylanilinsulfosäure, des Äthyl- α -naphtylamins und der Phenyl- α_1 -naphtylamin- α_4 -sulfosäure oder unter Benutzung von Chinondichlorimid.

3. Verfahren zur Darstellung von rothen bis blauen Azinfarbstoffen, darin bestehend, dass man die in den Patenten No. 79 189 und No. 80 778 sowie im vorstehenden Anspruch 1 verwendeten Amidoazokörper durch solche Azokörper ersetzt, die keine Amidogruppen enthalten.

4. Überführung der nach dem durch Anspruch 3 geschützten Verfahren aus den substituirten $\alpha_1\beta_2$ -Naphtylendiaminsulfosäuren erhaltenen unlöslichen oder schwerlöslichen Farbstoffsäuren in leicht lösliche Farbstoffpolysulfosäuren durch Behandeln mit Sulfurungsmitteln.

5. Die Ausführung des durch die Ansprüche 3 und 4 geschützten Verfahrens unter Verwendung von Azobenzol, p-Oxyazobenzol, Äthoxyazobenzol, Benzolazophenol-o-sulfosäure.

6. Die Ausführung des durch die Ansprüche 3 und 4 geschützten Verfahrens unter Anwendung von

Di-p-tolyl- $\alpha_1\beta_2$ -naphtylendiamin- α_3 -sulfosäure,
Di-p-tolyl- $\alpha_1\beta_2$ -naphtylendiamin- α_4 -sulfosäure,
Di-p-tolyl- $\alpha_1\beta_2$ -naphtylendiamin- β_3 -sulfosäure.

Ferneres (4.) Zusatzpat. 86 223.

Patentansprüche: 1. Neuerung in dem Verfahren der Patente No. 79 189, 80 778 und 86 222 (Zusätze zum Patente No. 78 497), darin bestehend, dass man die substituirten $\alpha_1\beta_2$ -Naphtylendiamine oder deren Sulfosäuren mit Azokörpern, Amido- oder Oxyazokörpern oder deren Derivaten bei Gegenwart eines neutralen oder basischen Lösungs- bez. Verdünnungsmittels auf Temperaturen über 100° erhitzt.

2. Überführung der nach dem durch Anspruch 1. geschützten Verfahren erhältlichen Farbstoffe, insoweit dieselben basisch, unlöslich oder schwer löslich sind, in leicht lösliche Farbstoffpolysulfosäuren durch Behandeln mit Sulfurungsmitteln.

3. Die Ausführung der durch vorstehende Patentansprüche geschützten Verfahren unter Anwendung

a) folgender $\alpha_1\beta_1$ -Naphtylendiaminderivate:

Diphenyl- (oder Di-p-tolyl-) $\alpha_1\beta_2$ -naphtylendiamin- α_3 -sulfosäure, Diphenyl- (oder Di-p-tolyl-) $\alpha_1\beta_2$ -naphtylendiamin- β_3 -sulfosäure, Phenyl-p-tolyl- $\alpha_1\beta_2$ -naphtylendiamin- β_4 -sulfosäure, Athyl-p-tolyl- $\alpha_1\beta_2$ -naphtylendiamin- β_4 -sulfosäure;

b) folgender Azoverbindungen:

Azobenzol, Amidoazobenzol, Benzolazodimethylanilin-m-sulfosäure, Benzolazo- α_1 -naphtylamin- β_4 -sulfosäure, Benzolazophenyl- α -naphtylamin, Benzolazophenyl- (oder -tolyl-) α_1 -naphtylamin- α_4 -sulfosäure, Äthoxyazobenzol;

c) folgender Lösungs- bez. Verdünnungsmittel:
Pheuol, Anilin.

Ferneres (5.) Zusatzpat. 86 224.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Hauptpatents No. 78 497 und seiner Zusätze No. 80 778 und 86 222 zur Darstellung von blauen basischen Azinfarbstoffen und deren Sulfosäuren, darin bestehend, dass man anstatt Nitrosoverbindungen mit substituirten $\alpha_1\beta_2$ -Naphtylendiaminen

zu condensiren, hier die Reductionsproducte dieser Nitrosoverbindungen, die p-Diamine, mit den substituirten $\alpha_1\beta_2$ -Naphthylendiaminen und deren Derivaten einer gemeinsamen Oxydation unterwirft.

Neue Farbstoffe aus der Rhodaminreihe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 85 805).

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Rhodaminsäureestern, darin bestehend, dass man

- a) die Alkylierung der Condensationsprodukte aus: Fluoresceinchlorid und o-Toluidin, Fluoresceinchlorid und p-Toluidin, Fluoresceinchlorid und Anilin,
ferner aus:
Dichlorfluoresceinchlorid und p-Anisidin,
Dichlorfluoresceinchlorid und p-Phenetidin
gemäss dem durch das Patent No. 66 238
geschützten Verfahren durch Erhitzen mit
Halogenalkylen oder gemäss dem durch das
Patent No. 71 490 geschützten Verfahren
mit Athyl- bez. Methylalkohol und concen-
trirter Salzsäure ausführt;

b) die vorstehend genannten Condensationspro-
dukte aus Fluoresceinchlorid bez. Dichlor-
fluoresceinchlorid und aromatischen Basen
zunächst nach dem durch das Patent No.
79 856 geschützten Verfahren mit Halogen-
alkylen unter Zusatz von Alkali behandelt
und darauf gemäss dem unter a) angegebe-
nen Verfahren esterifizirt.

2. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren
und deren Natrionsalzen aus den nach Anspruch 1.
gehaltenen spritlöslichen Körpern durch Behandeln
derselben mit hochprozentiger Schwefelsäure.

Sulfosäuren gemischter Rhodamine derselben Farbwerke (D.R.P. No. 85885).

Patentansprüche: 1. Abänderung des durch das Patent No. 48 367 und dessen Zusätze geschützten Verfahrens zur Darstellung von Rhodaminen, darin bestehend, dass man Fluoresceinchlorid oder dessen Derivate statt mit 2 Mol. zunächst nur mit 1 Mol. der in den betreffenden Patenten erwähnten Amine condensirt und das erhaltene Zwischenproduct — eventuell nach erfolgtem Sulfiren — mit einem weiteren Molekül geeigneter Amine behandelt.

2. Überführung der nach Anspruch 1 erhaltenen nicht sulfirten Producte in Sulfosäuren durch Behandeln mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure.

3. Als besondere Ausführungsform des durch Anspruch 1 und 2 gekennzeichneten Verfahrens die Darstellung von Sulfosäuren von

Monoäthylmesidylrhodamin,
Monoäthyl-o-tolylrhodamin,
Diäthyl-o-tolylrhodamin,
Diäthyl-p-tolylrhodamin,
Diäthyl- β -naphtylrhodamin,
Phenyl-o-tolylrhodamin,
Phenyl-p-tolylrhodamin,
Phenyl-p-phenetylrhodamin,
p-Tolyl-p-phenetylrhodamin,
Diäthylphenyl dichlorrhodamin

Direct ziehende Baumwollfarbstoffe erhalten dieselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 86108) aus Diamidosulfosäuren der Benzolreihe.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen, darin bestehend, dass man die Benzidin- oder die Diamidostilbensulfosäuren mit alkalischen Oxydationsmitteln behandelt.

Farbstoffe aus Flavo- und Anthra-purpurinsulfosäure derselben Farbwerke (D.R.P. No. 86 151).

(D.R.P. Nr. 80 151).
Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Flavo- und Anthrapurpurinsulfosäure, darin bestehend, dass man statt der im Hauptpatent 84 774 benutzten Purpurinsulfosäure hier die Lösung der vorgenannten Sulfo-säuren in concentrirter oder schwach rauchender Schwefelsäure bei niederer Temperatur mit Sal-petersäure oder geeigneten Nitraten behandelt.

Beizenfärrende Farbstoffe erhalten dieselben Farbwerke (D.R.P. No. 86 225) aus substituirte Fluoresceinen.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung beizentfärbender Farbstoffe aus substituierten Fluoresceinen darin bestehend, dass man

- a) diese mit wasserfreier oder anhydridhaltiger Schwefelsäure erhitzt;
b) dass man die nach a) erhaltenen Producte einer weiteren Erhitzung mit wasserhaltiger Schwefelsäure unterwirft.

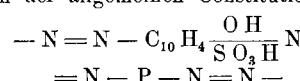
2. Als besondere Ausführungsform des durch Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens die Anwendung von Tetrabromfluorescein, Dibromfluorescein, Tetrajodfluorescein, Dichlortetrabromfluorescein, Dichlortetrajodfluorescein, Tetrachlortetrabrom- und Tetrachlortetrajodfluorescein.

Wasserlösliche Safraninfarbstoffe
von L. Casella & Cp. (D.R.P. No. 85 932).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Azofarbstoffen durch Combination von Diazosafraninen und β -Naphtol bei Gegenwart von freien organischen Säuren.

Polyazofarbstoffe erhalten Casella & Cp. (D.R.P. No. 86 110) aus γ -Amido-naphtolsulfosäure.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus γ -Amidonaphtholsulfosäure nach dem Verfahren der Patente No. 57 857 und No. 64 398, darin bestehend, dass die in der Patentschrift No. 67 104 beschriebenen Tetrazoverbindungen der allgemeinen Constitution



mit einem Molekül γ -Amidonaphtholsulfosäure (in alkalischer Lösung) combinirt, dann direct oder nach nochmaliger Diazotirung mit m-Phenyldiamin oder m-Toluylendiamin verbunden werden.

An Stelle von P- soll hierbei p-Phenyldiamin, Diamidodiphenylamin, Benzidin, Tolidin,

Diamidoäthoxydiphenyl oder Diamidodiphenoläther in Anwendung kommen.

Wasserlösliche Safraninfarbstoffe nach Badische Anilin- und Sodaefabrik (D.R.P. No. 85 690).

Patentanspruch: Verfahren zur Überführung der im Anspruch des Patentes No. 61 692 genannten, nach der Patentschrift desselben dargestellten, bei dem Überschuss des Alkalies, zumal Atzalkalis, unlöslichen Farbbasen in wasserlösliche, darin bestehend, dass man dieselben mit Wasser so lange auswäscht, bis die Waschwässer sich intensiver violett bis blau zu färben begonnen haben.

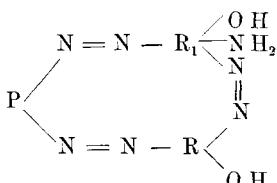
Rothviolette Azofarbstoffe derselben Bad. Fabrik (D.R.P. No. 86 071).

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung rothvioletter, gut egalisirender alkali- und lichtechter Wollfarbstoffe, darin bestehend, dass man diazotirtes m-Dinitranilin ($N H_2 : N O_2 : N O_2 = 1:2:4$) mit alkylirten m-Amidobenzolsulfosäuren kupfelt.

2. Die specielle Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man diazotirtes m-Dinitranilin mit Diäthyl-m-amidobenzolsulfosäure combinirt.

Trisazofarbstoffe von Kalle & Cp. (D.R.P. No. 86 198).

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen der allgemeinen Formel



darin bestehend, dass man die aus 1 Mol. Diazonaphthol bez. Diazonaptolsulfosäure mit 1 Mol. desselben oder eines anderen Amidonaphthols bez. deren Sulfosäuren erhaltenen Monoazofarbstoffe im Verhältniss von 1 Mol. : 1 Mol. mit der Tetrazoverbindung eines p-Diamins combinirt.

2. Die Ausführungsform des unter 1 geschützten Verfahrens unter Verwendung von Benzidin, Tolidin, Dianisidin, Diphenetidin, p-Phenylenediamin, $\alpha_1 \alpha_2$ -Naphtylenediamin.

3. Die Ausführungsform des unter 1 geschützten Verfahrens unter Verwendung von Amidonaptolsulfosäure γ , Amidonaptoldisulfosäure H, $\alpha_1 \alpha_4$ -Amidonaptol- $\alpha_2 \beta_3$ -disulfosäure, Amidonaptolsulfosäure S, Amidonaptoldisulfosäure S, $\alpha_1 \alpha_4$ -Amidonaptol- β_3 -sulfosäure, Amidonaptoldisulfosäure D (Patent No. 80 668) und der beim Sulfiren des $\alpha_1 \alpha_4$ -Amidonaphthols entstehenden Sulfosäuren (Patent No. 62 289).

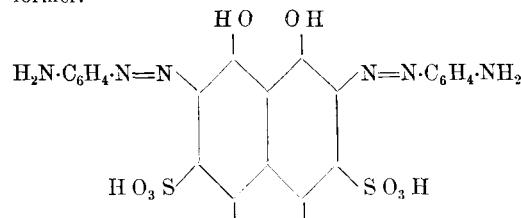
Trisazofarbstoffe von R. Oehler (D.R.P. No. 86 009).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffen durch Combination der Farbstoffe:

Benzidin $\begin{cases} \text{azo-Amidophenol- oder Amidokresol-} \\ \text{sulfosäure III,} \\ \text{azo-m-Phenylenediamin,} \end{cases}$
 Benzidin $\begin{cases} \text{azo-Amidophenol- oder Amidokresol-} \\ \text{sulfosäure III,} \\ \text{azo-Resorcin,} \end{cases}$
 Tolidin $\begin{cases} \text{azo-Amidokresolsulfosäure III,} \\ \text{azo-m-Phenylenediamin oder Resorcin} \\ \text{mit Diazonaphthosäure.} \end{cases}$

Polyazofarbstoffe der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D.R.P. No. 86 199).

Patentansprüche: 1. Neuerung in dem Verfahren des Patentes No. 84 390, darin bestehend, dass man an Stelle der dort zur Verwendung gelangenden Tetrazoverbindung hier die Tetrazoverbindung des durch nachstehende Constitutionsformel:



gekennzeichneten Produktes verwendet und dieselbe mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen combinirt.

2. Als besondere Ausführungsform des in Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens die Darstellung von Farbstoffen aus der oben erwähnten Tetrazoverbindung und 2 Mol. Toluylendiamin bez. β -Naphtol.

Disazofarbstoffe derselben Actiengesellschaft (D.R.P. No. 86 200).

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung substantiver Azofarbstoffe aus $\beta_1 \beta_2$ -Diamido- α_4 -naphtol- β_3 -monosulfosäure, darin bestehend, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindung eines p-Diamins mit 2 Mol. dieser Säure verbindet.

2. Verfahren zur Darstellung gemischter substantiver Azofarbstoffe aus $\beta_1 \beta_2$ -Diamido- α_4 -naphtol- β_3 -monosulfosäure, darin bestehend, dass man die eine Diazogruppe der Tetrazoverbindung eines p-Diamins mit 1 Mol. dieser Säure, die andere Diazogruppe mit 1 Mol. einer Sulfosäure eines Amins, Phenols und Amidophenols bez. einer Phenolecarbonsäure verbindet.

Farbstoffe der Phenazinreihe. Nach G. P. Jaubert (Ber. deutsch. 1896, 414) sind die Safranine als einfache Indoline zu betrachten. Der β -substituirte Stickstoff hat hier wohl hauptsächlich die Wirkung, das Molekül zu befestigen (wie die Schwefel- und Sauerstoffatome beim Methylen- oder Nilblau), und daher die sonst den Indaminen eigene Spaltbarkeit durch Säuren aufzuheben.

Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Dimethyl- und Diäthyl-m-amino-phenol untersuchte F. v. Meyenburg (Ber. deutsch. 1896, 501); er findet u. a., dass der rothe pyroninartige Farbstoff, der aus Dimethylmetaaminophenol und Phosgen bei höherer Temperatur entsteht, ein Triphenylmethanderivat ist, welches sich vom Methylrosamin durch Eintritt einer Hydroxyl- und einer Dimethylaminogruppe ableitet.

Thioaldolanilin und Aldehydgrün. Nach W. v. Miller und A. Plöchl (Ber. deutsch. 1896, 59) ist in Aldehydgrün der Schwefel an die C:N-Gruppen angelagert.

Induline und Safranine. O. Fischer und E. Hepp (Ber. deutsch. 1896, 361) haben festgestellt, dass Mauveine, Indazine, Rosinduline, Naphthylrot und -blau, die Magdalarothsfarbstoffe sowie die Safranine alle derselben Klasse von Parachinonfarbstoffen angehören. Alle diese Farbstoffe reagiren mehr oder weniger leicht mit Basen, wie Anilin, Toluidin, p-Phenyldiamin, indem, genau wie bei den einfachen p-Chinonen, Reste dieser Basen als Anilido-, Toluido-, NH₂C₆H₄NH₂-Gruppen eintreten. Die auf diese Weise entstehenden Körper sind Induline. Induline und Safranine unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen conc. Schwefelsäure. So viel bisher bekannt, lösen sich die einfacheren Safranine, wie Aposafranin, Phenosafranin, Mauveine, Indazine und Rosinduline alle grün in conc. Schwefelsäure, die Anilidoderivate derselben aber violett bis blau.

Bestimmung von Anilin und Toluidin. P. Dobriner und W. Schranz (Z. anal. 1895, 734) empfehlen die Titration mit Bromlauge nach Reinhardt; der Billigkeit halber verwenden sie aber ein Gemisch von Bromkalium und Salzsäure.

Gährungsgewerbe.

Wieviel Liter Verkaufsbier gibt 1 hl heiße Würze. Nach E. Prior (Bayer. Brauer. 1896, 98) erleiden die Brauereien sehr grosse Bierverluste durch die Filtrirapparate. Er gibt auf Grund seiner Wahrnehmungen die Menge Bier, welche aus 100 l heißer Würze erhalten werden, wie folgt an: 1. für gut eingerichtete und sehr sorgsam geleitete Brauereien 79 bis 81 l, im Mittel 80 l; — 2. für weniger gut eingerichtete und sorgsam geleitete oder gut eingerichtete und sorglos geführte Brauereien 76 bis 78 l, im Mittel 77 l; — 3. für

mangelhaft eingerichtete und sorglos arbeitende Brauereien 73 bis 75 l, im Mittel 74 l.

Geheimmittel für Brauereien. Das Mittel von J. Fuchs zur Conservirung und Verbesserung des Bieres besteht nach L. Aubry (Z. Brauer. 1896, 131) wesentlich aus Borsäure und Gerbstoff.

Ilovit zum Reinigen der Bierleitungen, welches H. P. M. Frisch in Berlin mit 20 Pf. das 28 g schwere Pack verkauft, ist nach Windisch (W. Brauer. 1896, 305) lediglich rohes Ätnatron.

Bierextract von Pralle & Reese ist nach E. Prior (Bayer. Brauer. 1896, 73) lediglich Zuckercouleur.

Neue Bücher.

O. Saare: Die Industrie der Stärke und der Stärkefabrikate in den Vereinigten Staaten von Amerika und ihr Einfluss auf den englischen Markt. (Berlin, Julius Springer.) Pr. 3 M.

Verf. bespricht den Handelsverkehr mit Stärke und Stärkefabrikaten und schildert dann eingehend die amerikanischen Verfahren zur Herstellung von Stärke, Dextrin und Stärkezucker. Die kleine Schrift ist sehr beachtenswerth.

Lothar Meyer: Die Atome und ihre Eigenschaften. (Breslau, Maruschke & Behrendt.) Pr. 5.60.

Die erste Auflage des grundlegenden Werkes des Verf.: „Die modernen Theorien der Chemie“ erschien i. J. 1864. Das vorliegende Heft bildet den ersten Theil der 6. Aufl. dieses vortrefflichen Buches, das auf's Neue zeigt, welchen schweren Verlust die wissenschaftliche Chemie durch den am 11. April 1895 plötzlich erfolgten Tod des Verfassers erlitten hat. Möge dieses letzte Werk Meyer's die verdiente weiteste Verbreitung finden.

C. Deite: Handbuch der Seifenfabrikation. 2. Aufl. (Berlin, Julius Springer.) Pr. 10 M.

Diese 2. Auflage dieses in Fachkreisen allgemein geschätzten Handbuches wird ebenfalls wieder unter Mitwirkung von Borchert, Eichbaum u. A. bearbeitet. Die vorliegenden ersten beiden Lieferungen lassen schon jetzt erkennen, dass es ein sehr gutes Werk über Seifenfabrikation wird.

J. Landauer: Die Spectralanalyse. (Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn.) Pr. 4 M.

Vorliegendes Buch ist ein erweiterter Neudruck aus dem Handwörterbuch der Chemie. Die mit vielen Quellenangaben verschene Zusammenstellung kann jedem empfohlen werden, welcher sich mit Spectralanalyse beschäftigen will.