

ständen zu regeneriren, und zwar durch ein sehr billiges Verfahren: die verseiften alkalischen Lösungen wurden mit den Naphtarückständen gemengt, in Reflectionsöfen durchgeglüht und so das ursprüngliche Ätznatron wieder gewonnen. Dieser Fortschritt der russischen Technik hat dazu beigetragen, dass die Einfuhr von Alkalien beträchtlich abnahm. Um die Bedeutung dieses Regenerationsverfahrens richtig zu beurtheilen, muss man die Thatsache in Betracht ziehen, dass Naphtaproducte jährlich bis hundert Millionen Pud gereinigt werden, wobei zur Zeit nicht weniger als 0,3 Proc. Ätznatron verwendet wird (früher nahm es 2 bis 2,5 Proc. in Anspruch); Baku verbraucht somit für die Naphtaproducte nicht weniger als 300 000 Pud Ätznatron. Diese colossale Nachfrage wird durch die heimische Production nahezu gedeckt, da die Regeneration selbst mehr als 125 000 Pud liefert. Die Einfuhr des Ätznatrons aus dem Auslande hat infolgedessen stark abgenommen. Im Jahre 1885 wurden über die asiatische Grenze (also bloss für Baku) 134 784 Pud eingeführt, im Jahre 1894 aber sank diese Zahl auf 7000 Pud.

Von den anderen Natriumsalzen hat eine besondere Bedeutung das sogenannte Glaubersalz, dessen natürliche Läger sich in Russland befinden. Im Gouvernement Tiflis sind colossale Läger von Mirabilit vorhanden, die den gegenwärtigen und künftigen Consum Russlands zu decken vermögen. Die offenen Läger sind als der Boden eines ausgetrockneten bittersalzenen Sees zu betrachten.

Die Sodafabrikation concentrirte sich anfangs in Russland in den Gouvernements Perm und Jekaterinoslaw. In neuester Zeit wurde eine Sodafabrik in Baku zur Verarbeitung des Mirabilits nach dem Leblanch'schen Verfahren gegründet, welche jetzt schon bis 30 000 Pud Soda jährlich liefert. Diese Fabrik arbeitete unter besonders günstigen Umständen, da die nebenbei gewonnene Salzsäure am Orte ihren Absatz zur Verfertigung von Zinkchlorid findet, welches zur Tränkung der Eisenbahnschwellen verwendet wird.

Die Einfuhr der ausländischen Soda nimmt ihren Weg hauptsächlich zur See — über Petersburg, Odessa, Riga und Libau; von da wird die Soda auf die russischen Eisenbahnlinien vertheilt. Die hauptsächlichsten Absendungs- und Bestimmungspunkte stellen sich nach den Eisenbahnlinien für die letzten drei Jahre folgendermaassen dar (in Tausenden Pud):

Absendungs-Stationen	1891	1892	1893
Lissitschansk	—	449	896
Jaroslawl	706	375	208
Petersburg	296	235	179
Moskau	135	164	138
Ribinsk	13	101	145
Nischni-Nowgorod	151	229	122
Riga	116	124	107
Odessa	123	108	95
Alexandrowo	60	98	94
Batum	116	137	83
Bestimmungs-Stationen	1891	1892	1893
Moskau	443	531	583
Lodz	134	158	170
Warschau	14	120	158
Petersburg	116	116	106
Baku	125	128	84
Grajewo	29	51	75
Odessa	59	40	74
Iwanowo	54	66	73
Bjalystok	42	64	70
Wladimir	35	36	54

Moskau ist demnach als Hauptcentrum des russischen Sodahandels sowie des Sodaconsums zu bezeichnen.

E. Davidson, Chemiker.

Elektrochemie.

Elektrische Zellstoffbleiche. Nach C. Hofmann (Papierzg. 1896, 2482) wird in der von K. Kellner geleiteten Papierfabrik in Hallein der mit Calciumsulfit hergestellte Holzstoff mit elektrisch hergestellter Bleichflüssigkeit in Holländern aus Cementmauerwerk, die 2 t Stoff fassen, und in welche zur Erwärmung des Stoffes Dampf geleitet wird, gebleicht. Die Einrichtung zur Herstellung der Bleichlösung besteht aus zwei übereinander liegenden, in Cement gemauerten Behältern, von denen der untere die aus dem Salzwerk Hallein bezogene Soole, der obere die Bleichflüssigkeit aufnimmt. Auf diesem stehen 8 elektrolytische Zersetzer, deren jeder etwa einen Quadratfuss Fläche einnimmt und die ihnen zugepumpte Kochsalzlösung zersetzt. Sie verrichten die ganze Arbeit, indem sie einen Theil des Chlornatriums in unterchlorigsaures Natron und damit die Soole in eine Flüssigkeit mit 1,2 Proc. wirksamen Chlors verwandeln. Zum Bleichen von 15 000 k Stoff täglich werden etwa 200 Pf. und 4000 k fest gedachtes Chlornatrium verbraucht. Zwei Siemens & Halske'sche Dynamo-Maschinen setzen die Kraft in elektrischen Strom um. (Die Kellner'schen Patente, welche die Herstellung von Chlorkalk und Ätzkalken bezwecken, sind an Solvay in Brüssel verkauft. Auf Grund der britischen Patente ist die Castner Kellner Alkali Co. mit

300 000 £ Capital entstanden, deren Anlagen in Runcorn bei Widnes und Liverpool, England, mit einstweilen 2000 Pf. noch in diesem Jahre in Betrieb kommen sollen.)

Das Verfahren zur Erzeugung kristallinischer Metallmassen auf elektrolytischem Wege der Elektrizitäts-Actiengesellschaft vorm. Schuckert & Co. (D.R.P. No. 88 273) beruht auf der Beobachtung, dass bei der elektrolytischen Metallgewinnung Krystallausscheidungen am leichtesten erreicht werden aus einem Elektrolyten, welcher Metallsalze in der Oxydstufe enthält, die unter Bildung der Oxydulstufe das abzuscheidende Metall wieder aufzulösen vermögen. Für die Kupferausfällung kann z. B. eine Kupferchlorürlösung, welche beständig etwas Kupferchlorid oder Eisenchlorid enthält, verwendet werden, desgleichen für Zinn eine Lösung von Eisenchlorid oder Eisenoxysulfat. Als Anoden werden aus demselben Stoffe, wie das herzustellende Metall, bestehende Platten benutzt. Membrane sind nicht erforderlich.

Gaselement. Nach A. H. Bucherer (D.R.P. No. 88 327) wird der aus kohlenstoffreichem Eisen oder Nickel bestehenden hohlen Anode Kohlenoxyd zugeführt, so dass infolge der Eigenschaft des kohlenstoffreichen Eisens und Nickels, Kohlenoxyd zu absorbieren, eine Vereinigung des letzteren mit dem der Kathode zugeführten Sauerstoff zu Kohlendioxyd und dadurch ein elektrischer Strom erzielt wird. Als Elektrolyt werden geschmolzene Alkalicarbonate, Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , oder Mischungen derselben verwendet. Die Elektroden bestehen aus einer Anzahl im Kreise angeordneter und mit einander in Verbindung stehender Röhren.

Brennstoffe, Feuerungen.

Steinkohlen in Norwegen. Auf Andö, der nördlichsten Lofoteninsel, ist ein Steinkohlenlager von 9 km Länge und 5 km Breite festgestellt; an der Oberfläche befindet sich ein 3 bis 4 m mächtiges Torfmoor, dann folgen bis 140 m Tiefe die Kohlenflötze (Z. Geol. 1896, 416).

Gasheizöfen untersuchte A. v. Ihering (J. Gasbel. 1896, 635). Die Abgase enthielten nur 2 bis 5,3 Proc. Kohlensäure, der dadurch bewirkte Wärmeverlust betrug 3 bis 27 Proc. (Vgl. Fischer's Jahresber. 1883 S. 1283.)

Zur Herstellung von Torfkohle empfiehlt P. Jebsen (D.R.P. No. 88 947) Erhitzung des Torfes mittels elektrischer Heizkörper. Es werden z. B. die Wände der Retorte mit Asbest oder einem anderen Isolirmaterial bekleidet und die elektrischen Heizkörper an der Innenseite dieser Auskleidung und ausserdem z. B. in der Mitte der Retorte oder in mehreren Reihen in deren Innenraum angebracht. Der Torf wird dadurch direct erhitzt ohne wesentliche Erwärmung der Retorte.

Glühlichtbrenner. Nach F. Deimel (D.R.P. No. 86 399) ist die Öffnung des blaubrennenden Zündbrenners so auf den Glühkörper gerichtet, dass die Zündflamme nur einen Theil des Glühkörpers zum Erglühen bringt.

Spiritusglühlicht. Wie bereits S. 433 d. Z. ausgeführt, ist es jetzt¹⁾ gelungen, wirklich gutes Spiritusglühlicht herzustellen. F. Schuchardt (Berlin S.O., Brückenstr. 5) gibt für seine S. 434 erwähnte Lampe folgende Gebrauchsanweisung:

Man fülle das Bassin bei der Füllschraube *a* mit denaturirtem, rectificirtem, von jeder Verunreinigung freiem Alkohol von möglichst 94, mindestens aber 90 Vol.-Proc. und achte mit ganz besonderer Aufmerksamkeit darauf, dass der höchste Spiritusstand im Bassin mindestens einen Finger breit unter dem Fusspunkt der Verschraubung zurückbleibt, stelle den Knebel *b*, der vor Füllung des Bassins wagrecht zu stellen ist, senkrecht und nach Verlauf einer Secunde wieder in die horizontale Lage zurück.

Nun entzündet man bei der Öffnung *c* die wenigen Tropfen Spiritus, welche durch die letztere Manipulation auf die innerhalb der Gallerie liegende Pfanne geflossen sind.

Man wartet jetzt, bis dieses Quantum Spiritus völlig ausgebrannt ist und bis sich das fortdauernd brennende Stichflämmchen

gebildet hat. Hierauf zündet man die Lampe, wie beim Gas-Glühlicht, oberhalb des Cylinders an.

Das Auslöschen geschieht durch Ausblasen der unteren Stichflamme, worauf die Leuchtflamme

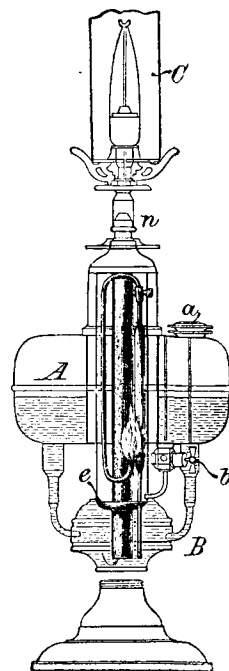


Fig. 230.

¹⁾ Vgl. die früheren Versuche: Dingl., 110, 397; 111, 234.

der Lampe nach Verlauf einiger Zeit von selbst verlöscht.

Zum Schutze des Hilfsflämmchens gegen Zugluft sind alle Modelle der „Sphinx“ mit einer Ummantelung versehen, in der sich eine Thür befindet, welche nach dem Anzünden stets zu verschliessen ist.

Wenn während des Betriebes ein Nachfüllen der Lampe nothwendig werden sollte, so muss unbedingt vorher die Stichflamme ausgeblasen und gewartet werden, bis auch die Leuchtflamme im Strumpfe verlöschen ist.

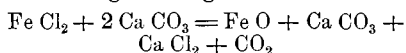
Wo man kein Leuchtgas hat, ist diese Lampe empfehlenswerth. Das Licht ist schöner und besonders bei weitem nicht so heiss, als das der Erdöllampe. F.

Zur Gewinnung von Cyan aus Leuchtgas und Koksofengasen u. dgl. empfiehlt H. Drehschmidt (D.R.P. No. 88 614) Gemenge von Erdalkalicarbonaten und Eisenoxyd. Fällt man durch einen Überschuss von Erdalkali oder Erdalkalicarbonat, der so bemessen sein muss, dass in dem Niederschlag auf 1 At. Metall 1 bis 2 Mol. Erdalkali kommen, aus einer Eisenoxydlösung Eisenoxydul aus, so ist es nicht zu vermeiden, dass letzteres bei dem nachfolgenden Auswaschen, Trocknen und Zerkleinern sich vollständig in Oxyd verwandelt, welches mit Cyan sich nicht verbinden kann. Eisenoxyd, welches vorzugsweise verwendet werden soll, wird in festen Massen bei Gegenwart und allseitiger Berührung von genügend Erdalkali oder Erdalkalicarbonat durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff vollständig in Einfachschwefeleisen umgewandelt ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = 2\text{FeS} + \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$) und nicht in Anderthalbfachschwefeleisen (Fe_2S_3). Das Einfachschwefeleisen kann bei Gegenwart von Erdalkali in hinreichender Menge und der erwähnten geeigneten Form vollständig in Cyandoppelsalz übergeführt werden, nicht aber das Anderthalbfachschwefeleisen. Leitet man durch gewöhnliche, aus Eisenoxydhydrat mit geringen Zusätzen bestehende Reinigungsmasse Leuchtgas, welches Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff enthält, so wird nur wenig Cyan absorbiert und die Cyanabsorption hört nach kurzer Zeit auf. Setzt man das Durchleiten auch noch so lange fort, so erhält man doch keine an Cyan reiche Masse, während die nach vorstehender Weise bereitete Masse fast vollständig in Cyandoppelsalz übergeführt wird. Es ist aber dabei nicht zu vermeiden, dass der neben dem Einfachschwefeleisen gebildete freie Schwefel Anlass zur Rhodanbildung gibt, die Masse darf daher nicht regeneriert werden, wie es bei den gewöhnlichen Eisenreinigungsmassen und bei der Reini-

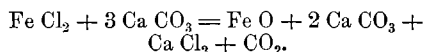
gung von Schwefelwasserstoff geschieht, um nicht die Menge des freien Schwefels und somit des Rhodans zu vermehren, sondern das Gas wird durchgeleitet, bis die Masse technisch vollständig umgewandelt ist und keine Absorption von Cyan mehr stattfindet.

Eine gleich wirksame Masse erhält man, wenn man auf Eisenoxyd Erdalkali oder Erdalkalicarbonat aus einer Lösung durch Zusatz von Alkali oder Alkalicarbonat niederschlägt, oder wenn man Eisen und Erdalkali aus deren gemischten Lösungen zugleich fällt. Statt des Eisenoxyds können in besonderen Fällen auch Metalloxyde von ähnlichen Eigenschaften verwendet werden. Enthält das betreffende Gas keinen Schwefelwasserstoff, so kommt Zinkoxyd zur Anwendung, weil letzteres nicht durch Schwefelwasserstoff in eine niedrigere Oxydationsstufe übergeführt zu werden braucht, um wirksam zu sein.

Die pulverförmigen Oxyde oder Carbonate der Erdalkalimetalle (Kalk, Magnesia u. a.) werden z. B. im Wasser suspendirt und unter Umrühren Lösungen von Salzen solcher Schwermetalle (wie Eisen, Mangan, Zink u. s. w.), z. B. Eisenchlorür, Chlormangan, Chlorzink, zufließen gelassen, welche Schwermetalle mit Cyan und jenen Leichtmetallen durch Schwefelwasserstoff und Kohlensäure nicht zersetzbare Doppelverbindungen bilden. Durch die chemische Einwirkung der Leichtmetalloyde oder -carbonate, z. B. Ätzkalk oder Calciumcarbonat, werden die Schwermetalloyde bez. Carbonate in fein zertheilter Form und in innigster Mischung mit dem für diese chemische Reaction überschüssigen Leichtmetalloyd bez. -carbonat niedergeschlagen. Die Mengenverhältnisse werden zweckmässig so gewählt, dass in dem Niederschlag auf 1 At. des Metalles in dem Schwermetalloyd oder -carbonat etwa 1 bis 2 Mol. Leichtmetalloyd oder -carbonat kommen. Es sind also z. B. bei der Anwendung von Eisenchlorür und Calciumcarbonat die Verhältnisse nach folgenden Reaktionsgleichungen zu bemessen:



oder

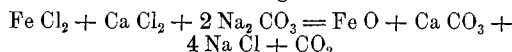


Bei Benutzung von Magnesia an Stelle des Calciumcarbonats kann auch die Anwendung von Eisensulfat stattfinden. Der erhaltene Niederschlag, bestehend aus Oxyden bez. Carbonaten der Leicht- und Schwermetalle, wird von der Flüssigkeit getrennt, gewaschen, getrocknet und gepulvert.

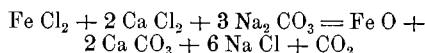
Man kann auch die Oxyde oder Carbo-

nate der besagten Leichtmetalle wiederholt mit der Schwermetallsalzlösung tränken, bis schliesslich die unlösliche Masse die oben angegebene Zusammensetzung hat. Die erhaltene Masse wird ausgewaschen, getrocknet und zerkleinert. Dieselbe unterscheidet sich von der nur zur Beseitigung von Schwefelwasserstoff aus den Gasen benutzten Laming'schen Masse durch ihre Zusammensetzung, durch die Abwesenheit von Chloriden und Sulfaten.

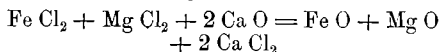
Oder man lässt eine gemischte Lösung aus den Salzen der Leichtmetalle (z. B. Chlorcalcium) und der Schwermetalle (z. B. Eisenchlorür) in eine Lösung von Alkalioxyd bez. -carbonat oder, falls man Magnesiumsalz als Leichtmetallsalz angewendet hat, in Kalkmilch fliessen. Die Art des Schwermetallsalzes, die Zusammensetzung des Niederschlags und die weitere Behandlung desselben bleibt wie bei No. 1. Die Mengenverhältnisse der anzuwendenden Salze berechnen sich nach der Gleichung:



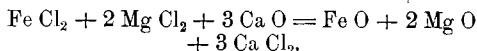
oder



Bei Anwendung von Magnesiumsalz werden die anzuwendenden Mengen sich nach folgenden Gleichungen bemessen lassen:



oder

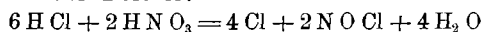


Man benutzt die Masse zur Absorption und Gewinnung des Cyans, indem man sie in bei der Gasreinigung gebräuchlichen Reinigungskasten auf Holzhorden oder Rosten ausbreitet und dann das Gas durchleitet. Die Absorption des Cyans ist eine sehr energische und sichere, trotzdem Schwefelwasserstoff und Kohlensäure im Gas zugegen sind. Ist die Masse mit Cyan gesättigt bez. hat die Absorption von Cyan aufgehört, so wird die Masse entfernt und auf Cyanverbindungen verarbeitet. Um die vollständige Absorption unter gleichzeitiger Erzielung einer mit Cyan möglichst gesättigten Masse zu erreichen, benutzt man vortheilhaft zwei hintereinander geschaltete Kasten mit der in Vorstehendem beschriebenen Masse. Der erste Kasten nimmt zunächst die Hauptmengen des Cyans auf, während der zweite Kasten etwa noch aus dem ersten Kasten entweichendes Cyan völlig absorbiert. Ist die Masse des ersten Kastens mit Cyan gesättigt, so wird derselbe ausgeschaltet und entleert, während der zweite Kasten erster

und der früher erste nach seiner Neufüllung zweiter wird.

Unorganische Stoffe.

Herstellung von Chlor geschieht nach P. R. Krause (D.R.P. No. 88 281) mit Hilfe von überhitztem Wasserdampf, und 125 bis 130° heisser Schwefelsäure. Durch die heisse Schwefelsäure wird die wässrige Salpetersäure vergast, welche nun auf die gasförmige Salzsäure derart einwirkt, dass Chlor und chlornitrose Gase und Wasserdampf entstehen; der letztere wird von der Schwefelsäure absorbiert. Es wird vorausgesetzt, dass die Menge des einströmenden Salzsäuregases bekannt ist, damit die nach der Formel:



äquivalente, in den Thurm *a* (Fig. 231) einzuführende Menge Salpetersäure durch geeig-

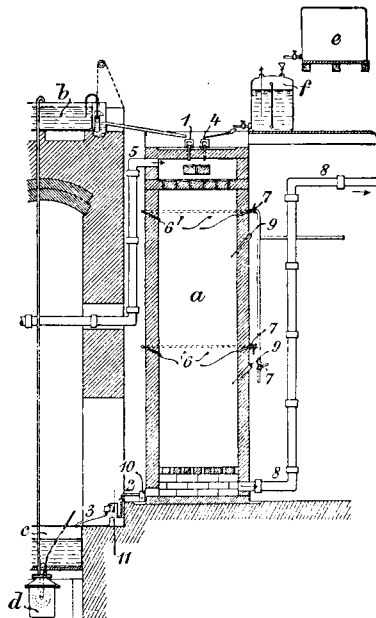


Fig. 231.

nete Messvorrichtungen reguliert werden kann. Ebenso wird die Schwefelsäure nach der Stärke, mit welcher sie am Fusse des Thurmes abfliesst, reguliert, so dass ihr spec. Gewicht nie unter 1,45 bis 1,50 fällt. Neben dem Thurm *a* zeigt *b* einen Concentrationsapparat für die zu verwendende Schwefelsäure, welche bei 1 in den Thurm *a* eintritt und nach gethener Arbeit durch 2 und 3 in den Behälter *c* abfliesst, von wo sie mittels der Pumpe *d* in den Concentrator *b* zurückgepumpt wird. *e* ist das Reservoir für Salpetersäure, welche durch den Messapparat *f* bei 4 in den Thurm tritt. Bei 5 wird die gasförmige Salzsäure und durch

die Düsen 6 der trockene Dampf eingeführt. Letzterer kann durch die Ventile 7 regulirt werden. 8 ist der Abzugskanal für das erzeugte Chlor- und Chlornitrosegas; 9 und 10 sind seitlich am Thurm und am Boden angebrachte Thermometer und 11 ist ein Aräometer zur continuirlichen Beobachtung der Schwefelsäurestärken.

Der ganze Thurm wird zuerst mit heisser Schwefelsäure getränkt, die ununterbrochen in den Thurm einfließt. Alsdann lässt man gasförmige Salzsäure, entweder direct aus den Sulfatöfen oder von anderen Quellen herstammend, gleichzeitig mit einer der Salzsäure äquivalenten Menge Salpetersäure ununterbrochen in den Apparat treten, ebenso trockenen Dampf, damit die durch die kalte Salpetersäure abgekühlte Schwefelsäure sofort auf ihre richtige Temperatur (125°) gebracht und darauf erhalten wird. Die abfließende Schwefelsäure muss noch diese Temperatur zeigen, damit nicht Spuren von Salpetersäure mit fortgehen.

Herstellung von Schwefelsäure ohne Bleikammern. Nach A. Staub (D.R.P. No. 88 784) werden die vom Kiesofen kommenden Gase gemischt mit Luft unten in die mit den Contactkörpern vollständig gefüllten Räume eingeführt, während man von oben Salpetersäure enthaltende Schwefelsäure, Schwefelsäure und Wasser entgegenrieseln lässt. Der erforderliche Zusatz von Salpetersäure kann an jeder passenden Stelle bewirkt werden. Die Speisung der Räume wird so eingerichtet, dass, so lange ein Überschuss von schwefliger Säure vorhanden ist, diese in den ersten Räumen durch herabfließende, salpetrige Säure enthaltende Schwefelsäure oxydirt wird und Schwefelsäure bildet, wobei die herabrieselnde Säure sich weiter concentrirt. Die Bildung der Schwefelsäure setzt sich dann in dem mit Wasser bespülten Raum fort, so dass schwächere, schweflige Säure enthaltende Schwefelsäure entsteht. Ist in dem Gasmisch die salpetrige Säure vorherrschend, dann wird der nächste Raum mit der eben erhaltenen Säure berieselt. Die herabfließende Säure bringt den Rest der schwefligen Säure zur Reaction, indem sie sich wieder durch die neu entstandene Schwefelsäure verstärkt und dadurch die Eigenschaft erhält, gleichzeitig die aus dem Process hervorgehende überschüssige salpetrige Säure zurückzuhalten, was im letzten Raum unter weiterer Concentration zum Abschluss gebracht wird. Die Concentration in diesen Räumen ist derart, dass sie von der Mitte nach aussen hin zunimmt, dass

also in den mittelsten Räumen bez. in der Mitte die Säure am schwächsten ist und die Endräume bez. die Enden die stärkste Säure liefern. Es soll bei diesem Verfahren eine bedeutend geringere Wärmeentwicklung stattfinden, so dass die Gase ein geringeres Volumen einnehmen, und die Concentration der gebildeten Schwefelsäure schneller vorschreitet.

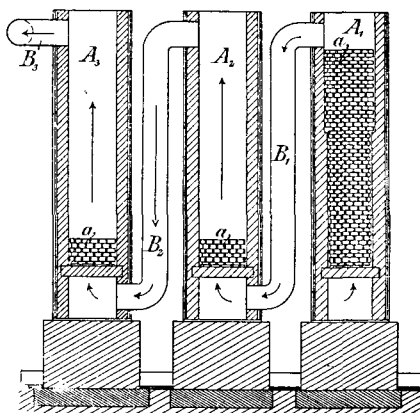


Fig. 232.

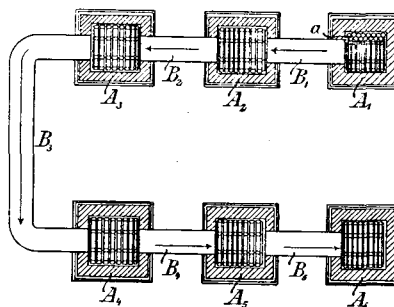


Fig. 233.

Die Thürme A_1 , A_2 (Fig. 232 u. 233) sind mit säurebeständigen Contactkörpern vollständig gefüllt und so mit einander verbunden, dass die Gase unten ein- und oben austreten. Die von dem Schwefel- oder Kiesofen kommenden Gase treten zunächst unten in den Thurm A_1 ein. Durch die möglichst dichte Füllung mit den Körpern a werden die Gase gezwungen, sich langsam in dem Thurme nach oben zu drängen, wobei die Molecüle möglichst nahe an einander gebracht werden und die chemische Reaction leichter eingeleitet wird. Sind die Gase in dem oberen Theil des Thurmes A_1 angelangt, dann ziehen sie durch die Röhre B_1 nach unten und treten von unten in den zweiten Thurm A_2 ein, drängen sich wieder durch die Contactkörper a nach oben und gelangen dann durch B_2 in den unteren Theil des dritten Thurmes A_3 , u. s. f. durch alle Thürme. Von oben herab wird der Apparat mit Schwefelsäure und Wasser

zweckentsprechend berieselt. Der nöthig werdende Zusatz von Salpetersäure kann an jeder passenden Stelle des Apparates bewirkt werden. Es fliesst so aus den ersten und letzten Thürmen die stärkste Säure ab, während die in der Mitte liegenden Thürme die schwächste Säure liefern. Die Stärke der Säure ist ungefähr derart, dass am Fusse des ersten Thurmes eine Säure vom höchsten specifischen Gewicht abläuft und die Stärke sich dann nach der Mitte zu verringert. Die folgenden Thürme liefern dann wieder Säure von einem höher werdenden specifischen Gewicht.



Fig. 234.

Die Füllung der Thürme besteht zweckentsprechend aus oben mit einer Schale versehenen Körperchen, deren Aussenmantel gerieft ist. Auch kann man die in Fig. 234 gezeigten Röhrchen anwenden, die im Innern mit schräg und versetzt angeordneten Querwänden oder mit einer Spirale versehen sind.

Apparat zum Verdampfen von Flüssigkeiten von O. Franz und Deutsche Steinzeugwaarenfabrik (D.R.P. No. 89 025) besteht im Wesentlichen aus Gruppen von treppenartig aufsteigenden, zu einer Kegelform über einander geschichteten Tropfringen a, a_1 (Fig. 235), sowie aus den die einzelnen Tropfingruppen getrennt von einander haltenden Dreibeinen b . Jeder einzelne Tropfing besitzt oben eine Vertiefung, welche durch seitlich emporragende, wellenförmig ausgezackte Wände c begrenzt wird. Radial zulaufende Stangen d theilen die Vertiefungen wieder in kleinere Abtheilungen. Die Stege d selbst können beliebig geformt sein, d. h. entweder überall gleich breit oder in der Mitte verbreitert oder auch mit tellerförmigen Vertiefungen versehen sein. Auf der Unterseite jedes Tropfringes ist eine Tropfnase e angebracht. Der oberste kleinste Tropfing besitzt keine Stege d , er hat die Form eines Tellers mit ausgebuchtetem Rande und ist in der Mitte mit einem Loch f versehen. Die einzelnen Tropfringe ruhen unter sich jeder mit seinen drei an der unteren Seite befindlichen Füßchen g auf dem oberen inneren Rand des nächstliegenden grösseren Tropfringes auf. Der äusserste und grösste Tropfing a_1 ruht mit seinen Füßchen g auf dem gleich grossen Ring a mit den hohen Dreibeinen b auf. Die Unterseite des Ringes a besitzt die gleichen Nasen e , wie der auf ihm ruhende Tropfing a_1 . Die Füße b stehen auf dem äus-

sersten grössten Tropfing a_1 der zunächst folgenden, ebenso wie die oben gestaltete Tropfinggruppe B . Die Tropfringe von gleicher Grösse liegen den Gruppen nach senkrecht unter einander, und zwar derart, dass die Tropfnasen e des oberen Tropfringes senkrecht über der Mitte der Stege d des untersten gleich grossen Tropfringes der nächstfolgenden Tropfinggruppe zu liegen kommen.

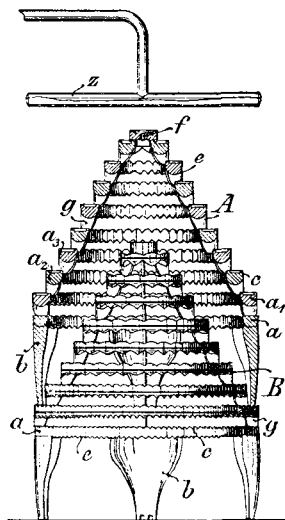


Fig. 235.

Die zu vermengende oder zu verdampfende Flüssigkeit wird durch eine oberhalb der obersten Tropfinggruppe angeordnete Zuführungs- und Vertheilungsvorrichtung z derart in die Vertiefungen der einzelnen Ringe der obersten Gruppe befördert, dass sie in den durch die Stege geschiedenen Abtheilungen gleichmässig vertheilt ist. Dort hält sich dieselbe so lange auf, bis sie durch Hinzutreten der ständig nachdrängenden Flüssigkeit daraus verdrängt wird und, über die ausgezackten Wände c nach der Unterseite des Tropfringes laufend, sich dort naturgemäss an die Tropfnase e anhängt, von der sie auf den Steg d des der darunterliegenden Gruppe angehörigen entsprechenden Ringes tropft. Der Tropfen fällt auf die Mitte der Stege d auf und zertheilt sich von da aus in die umliegenden Abtheilungen der Vertiefungen der Tropfringe, aus welchen die Flüssigkeit dann wieder in derselben Weise nach dem nächsten Ring der nächstfolgenden Tropfinggruppe gelangt und so fort durch den ganzen Apparat hindurch.

Zur Darstellung von Alkalithiosulfat wird vom Verein chemischer Fabriken (D.R.P. No. 88 594) Salzsoole in einem Colonnenapparat mit Ammoniak gesättigt. Die

ammoniakalische Natriumchloridlauge fließt in einen Kessel und trifft hier einen Strom Kohlensäure, welche das Alkali als schwer lösliches Bicarbonat aus der sich bildenden Chlorammoniumlauge ausfällt. Letztere wird in einen Apparat abgelassen, in welchem das Ammoniak wiedergewonnen wird, um sich dann im Columnenapparat mit einer neuen Soole zu verbinden. Das im Kessel zurückbleibende Bicarbonat wird mit Wasser

der Thiosulfatlösung nur noch eine schwach alkalische ist. In diesem Falle braucht man nicht zu befürchten, dass Schwefligsäureüberschuss die Bildung des Thiosulfats theilweise wieder rückgängig macht.

Angenommen, es seien sechs Kessel vorhanden, die in der Richtung des Gasstromes numerirt gedacht werden mögen; Fig. 236 zeigt die Kessel neben einander angeordnet in Ansicht und Fig. 237 die ganze Anord-

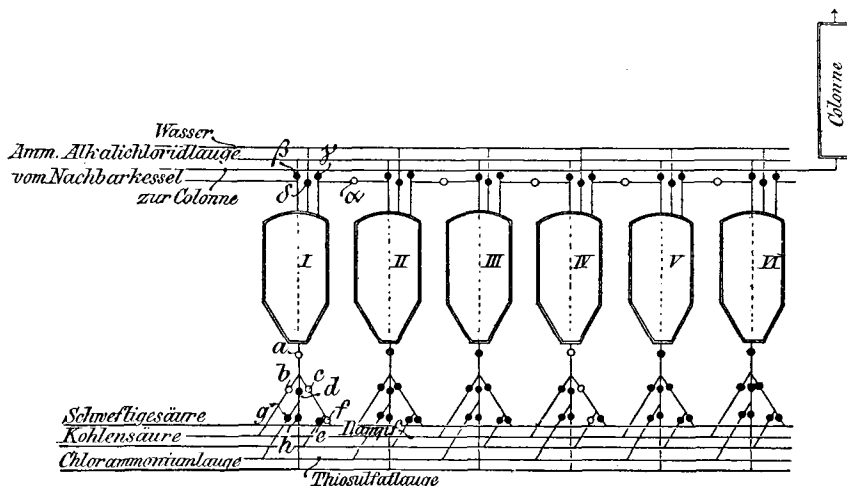


Fig. 236.

gedeckt und mit einer dem Alkalimetall äquivalenten Menge Schwefel versetzt. Hierauf wird getrennt ein Strom von Schwefligsäuregas und Wasserdampf eingeführt. Die

nung in Aufsicht, während Fig. 238 einen Kessel mit seinen Anschlüssen in grösserem

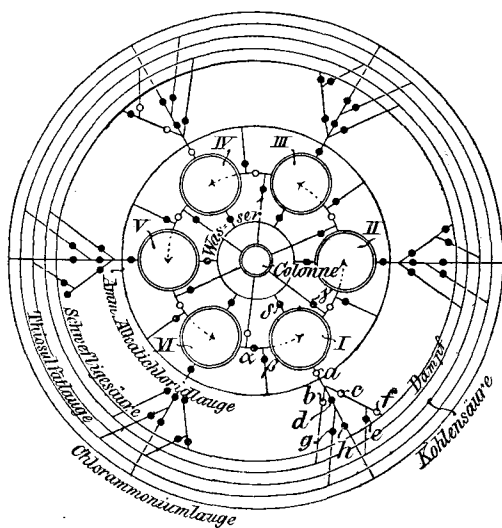


Fig. 237.

Schwefligsäure zersetzt das Bicarbonat unter Bildung von Natriumsulfit und Freiwerden von Kohlensäure; das Natriumsulfit verbindet sich mit dem beigegebenen Schwefel zu Thiosulfat. Die Zufuhr von Schwefligsäure wird so lange fortgesetzt, bis die Reaction

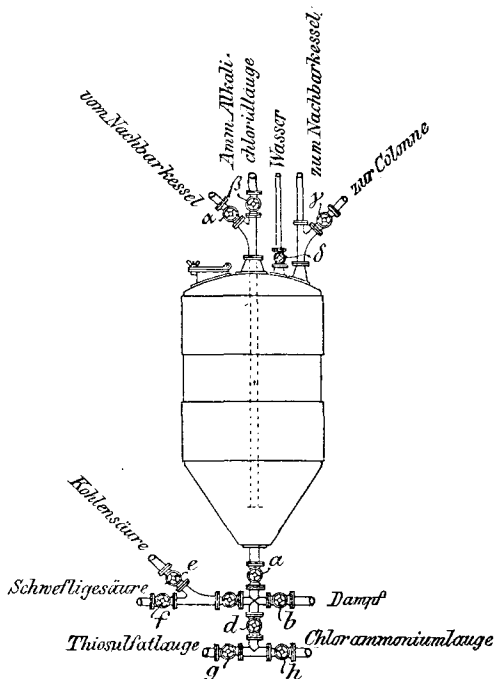


Fig. 238.

Maasse zeigt. Die Kessel I bis VI sind durch doppelt gezogene Linien, die Leitungen durch einfache Linien, die geöffneten

Ventile durch kleine Kreise und die geschlossenen Ventile durch entsprechende Punkte angedeutet. Wenn Salzsoole als Ausgangsproduct angenommen wird, so enthalten die Kessel I bis III Natriumbicarbonat theils gelöst, theils in fester Form, wie es der Process gebildet hat, und eine dem Natrium äquivalente Menge Schwefel. In den Kessel I wird durch Leitung *f c a* Schwefligsäuregas und durch Leitung *b a* Dampf eingeleitet. Die Dampfzufuhr wird so geregelt, dass im Apparat eine Temperatur von 90 bis 100° herrscht. Das Schwefligsäuregas zersetzt das Natriumbicarbonat unter Bildung von Natriumsulfit und Freiwerden von Kohlensäure, das Sulfit verbindet sich mit dem Schwefel zu Thiosulfat.

Die dem Kessel durch α entströmenden Gase, Kohlensäure und Wasserdampf, gelangen nach einander in den nächstfolgenden Kessel, den Bicarbonatgehalt desselben anwärmend und sich selbst kühlend. Der condensirte Dampf liefert das für die spätere Thiosulfatlösung nöthige Wasser. Zahl und Grösse der Kessel sind so gewählt, dass die Kohlensäure gekühlt und im Wesentlichen von Wasserdampf befreit, in den Kessel IV eintritt. Die Kessel IV bis VI sind aus dem Colonnenapparat mit ammoniakalischer Natriumchloridlösung gespeist worden. Die in IV eintretende Kohlensäure carbonisirt den Kesselinhalt.

Wenn im Verlauf des Processes die Natriumthiosulfatbildung im Kessel I beendet ist, wird dieser ausgeschaltet und das Schwefligsäuregas und der Dampf in Kessel I gerichtet. Die Thiosulfatlauge, die man leicht als concentrirte Krystallisirlauge direct erhalten kann, wird durch *a d g* zur Klärung und darauffolgenden Krystallisation abgelassen. Kessel I wird sodann aus der Colonne durch β mit ammoniakalischer Natriumchloridlösung gefüllt und nunmehr als letzter Kessel hinter Kessel VI geschaltet. Inzwischen ist die Bicarbonatbildung in Kessel IV so weit vorgeschritten, dass dieser ausgeschaltet werden kann. Die Chlorammoniumlauge wird durch *a d h* entfernt und aus ihr nach bekanntem Verfahren das Ammoniak regenerirt, welches weiter zur Herstellung neuer ammoniakalischer Natriumchloridlauge in die Colonne geleitet wird. In diese Colonne wird auch das nicht absorbirte Ammoniakgas aus dem gegen den Kessel I hin abgeschlossenen Kessel VI durch die Leitung γ abgeführt. Das im Kessel IV zurückbleibende Bicarbonat wird durch Leitung δ mit Wasser gedeckt, der Kessel mit Schwefel beschickt und dann geschlossen. Er rückt nun um eine Nummer

vor und wird dritter Kessel. In dieser Weise setzt sich das Verfahren von Kessel zu Kessel fort. Dem System wird auf der einen Seite ammoniakalische Alkalichloridlauge zugesetzt und ihm auf der anderen Thiosulfat entzogen. Das Ammoniak gelangt nur bis zur Mitte des Systems, wo es dieses als Chlorammonium verlässt, um der Regeneration und frischen Alkalichloridlösung zugeführt zu werden. Die Kohlensäure, soweit es sich nicht um Verluste handelt, verlässt den Apparat überhaupt nicht, sondern bewegt sich nur im Kreislauf von einem Apparat zum andern.

Zur Darstellung von Alkalinitrit schmilzt man nach L. G. Paul (D.R.P. No. 89 441) in einer gusseisernen Pfanne 50 k Natriumnitrat und etwa 12 k festes Ätznatron (70 Proc. Na_2O enthaltend), setzt der Schmelze unter beständigem Umrühren gepulverten Schwefel (etwa 3,5 k) in kleinen Posten hinzu, wobei man die Temperatur so regelt, dass die Schmelze in gleichmäßigem, ruhigem Fluss bleibt. Dann fügt man noch 12 k Ätznatron und wie vorher noch 3,5 k Schwefel hinzu. Um die Reduction zum Abschluss zu bringen, erhitzt man die Schmelze etwas höher; die Schmelze wird dann dünnflüssiger und schliesslich klar. Die von Zeit zu Zeit genommenen Proben der Schmelze werden in bekannter Weise auf Nitrit geprüft; die Reduction ist beendet, wenn der Procentgehalt der Schmelze an Natriumnitrit nicht mehr zunimmt.

Zur Gewinnung von Brom wird nach F. Blau (D.R.P. No. 89 434) das aus den bromhaltigen Flüssigkeiten auf beliebige Art freigemachte Brom bez. die dieses letztere enthaltende Flüssigkeit mit gewissen organischen Stoffen, welche mit verdünnten, bromhaltigen Lösungen unter Bildung wasserunlöslicher Bromverbindungen reagiren, innig vermischt. Als solche können Terpentinöl oder die Kohlenwasserstoffe aus Ölgas oder Phenol dienen, welche sämmtlich aus Mutterlaugen das Brom in Form von unlöslichen Verbindungen abscheiden, Terpentinöl z. B. nach:

1. $\text{C}_{10}\text{H}_{16} + \text{Br}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Br}_2$
2. $\text{C}_{10}\text{H}_{16} + \text{Br}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Br} + \text{H Br}$

Das gebildete Gemisch von Bromirungsproducten ist in Wasser unlöslich und setzt sich aus klaren Flüssigkeiten in Gestalt schwerer, öligler Tropfen, aus trüben schäumenden Lösungen als fadenziehende, zähe Masse ab. Die von diesem Niederschlag abgezogene Flüssigkeit enthält den nach obiger Gleichung 2 gebildeten Bromwasser-

stoff und kann demnach ihrerseits wieder als Ausgangsmaterial für den beschriebenen Process dienen. Das hergestellte Bromirungsproduct zersetzt sich entweder schon beim Erhitzen für sich allein oder leichter mit Wasser, am vortheilhaftesten jedoch mit Wasser im Druckkessel oder mit überhitztem Wasserdampf; es entsteht hierbei Bromwasserstoff und als Nebenproduct ein wasserstoffärmerer Kohlenwasserstoff, als der zur Bromlauge hinzugesetzte (das werthvolle Cymol) nach den Gleichungen:

1. $C_{10}H_{16}Br_2 = 2HBr + C_{10}H_{14}$ (Cymol)
2. $C_{10}H_{15}Br = HBr + C_{10}H_{14}$ (Cymol).

Soll nicht Bromwasserstoff als solcher, sondern in Gestalt bromwasserstoffsaurer Salze gewonnen werden, so setzt man dem zur Zersetzung der Bromirungsproducte die-

Lässt man ein Gas unter einem gewissen Druck in einen Raum ausströmen, in welchem ein niedrigerer Druck herrscht, so ist nach den Gesetzen der Thermodynamik die Temperatur des ausgeströmten Gases, nachdem es wieder zur Ruhe gelangt ist, dieselbe, welche ihm vor dem Ausströmen eigen war, so lange das Gas vollkommen den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac folgt, so lange also die inneren anziehenden Kräfte der kleinsten Theile keinen merkbaren Einfluss auf den Wärmezustand haben. Sobald aber mit einer Volumvergrößerung ein Verbrauch von latenter Wärme zur Überwindung dieser inneren Kräfte verbunden ist, so wird das Gas nach der Ausströmung eine niedrigere Temperatur zeigen als vorher. Nun sind bekanntlich für atmosphärische Luft die vorgenannten Gesetze selbst bei gewöhnlichem Wärmezustand nicht streng richtig, und haben insbesondere die bekannten Versuche von Thomson und Joule ergeben, dass thatsächlich

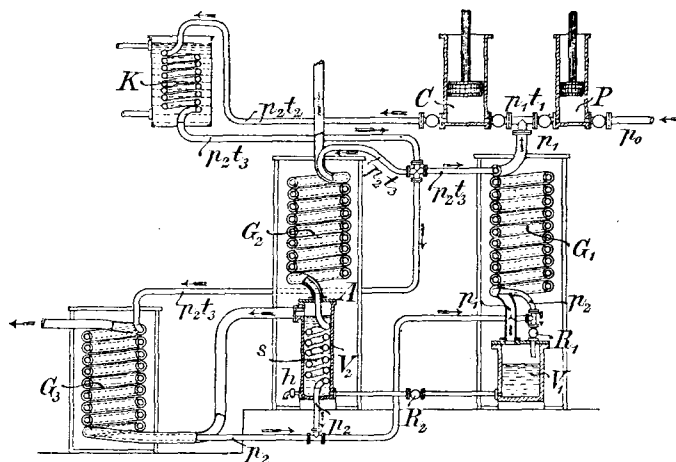


Fig. 239.

nenden Wasser die betreffende salzbildende basische Substanz zu, wie Ätzkali, Natriumcarbonat, Baryumcarbonat, Zinkoxyd, oder Reductionsmittel, wie Eisen, Zink u. s. w., wobei dann sogleich Lösungen der entsprechenden bromwasserstoffsaurer Salze entstehen. Das Reactionsergebniss der Erhitzung der Bromirungsproducte mit Wasser besteht in einer geschichteten Flüssigkeit bez. einer unteren wässerigen, die Bromwasserstoffsäure oder deren Salze enthaltenen Schicht, und einer oberen, auf der ersteren schwimmenden, das Rohcymol enthaltenden Schicht. Aus der wässerigen Schicht werden in bekannter Weise die Bromwasserstoffsäure bez. Salze derselben dargestellt, während das Rohcymol durch Destillation mit oder ohne Wasserdampf und Ausfractioniren gereinigt wird.

Verflüssigung atmosphärischer Luft nach C. Linde (D.R.P. No. 88 824). Die Patentschrift lautet — nach Fortlassung der Einleitung:

bei dem Ausströmen eine gewisse Abkühlung eintritt, und zwar beträgt diese Abkühlung in Graden nach der Celsius'schen Scala

$$j^0 = 0,276 [p_2 - p_1] \left(\frac{273}{T} \right)^2,$$

wenn $p_2 - p_1$ die Druckdifferenz in Atmosphären und T die absolute Ausflusstemperatur bedeutet.

Je mehr das spezifische Volumen der Luft (durch Druckvermehrung und Temperaturverminderung) verkleinert wird, desto erheblicher ist diese Abkühlung. Von diesem gesetzlichen Zusammenhange wird in der vorliegenden Maschine der folgende Gebrauch gemacht:

In Fig. 239 stellt C einen Compressor dar, mittels dessen die Luft vom Drucke p_1 auf den höheren Druck p_2 versetzt wird, wobei sie sich von der Temperatur t_1 auf die Temperatur t_2 erwärmt. Indem die Luft alsdann den Kühlapparat K passirt, in welchem ihr durch Kühlwasser oder durch eine andere verfügbare Kältequelle Wärme entzogen wird, sinkt ihre Temperatur bei constantem Druck p_2 von t_2 auf t_3 .

In diesem Zustande wird die Luft einem möglichst vollkommen functionirenden und gegen Wärmeaufnahme von aussen möglichst gut geschützten Gegenstromapparat G_1 zugeführt und wird

beim Durchgang durch denselben (aus sogleich ersichtlich werdender Ursache) ihre Temperatur weiterhin (auf t_4) herabgemindert. Am Ende dieses Gegenstromapparates G_1 befindet sich nämlich ein Regulirventil R_1 , durch welches die Luft in das (ebenfalls sorgfältig gegen Wärmeaufnahme geschützte) Gefäss V_1 ausströmt, woselbst der Druck p_1 herrscht.

Nach dem Ausströmen wird die Luft eine Temperatur t_5 zeigen, welche um so tiefer unter t_4 liegt, je grösser die Druckdifferenz $p_0 - p_1$ und je tiefer die Temperatur t_4 ist. Mit der Temperatur t_5 wird nunmehr die Luft in dem Gegenstromapparat G_1 der ankommenden Luft entgegengeführt und wird hierdurch deren Temperatur vor dem Ausströmen weiter erniedrigt, so dass die beiden Temperaturen t_4 und t_5 fortdauernd sinken, so lange, bis eine Zuführung von Wärme von aussen oder bis ein Freiwerden von Wärme im Innern den Beharrungszustand herstellt. Das letztere tritt ein, sobald die Abkühlung bis zum Condensationspunkt der atmosphärischen Luft vorgeschritten ist, indem alsdann eine Verflüssigung beginnt, bei welcher latente Wärme frei wird. Nach eingetretenem Beharrungszustand wird ein ganz bestimmter und sich selbst regulirender Theil der ausströmenden Luft in flüssigem Zustand sich im Gefäss V_1 sammeln, während der übrige Theil durch den Gegenstromapparat zum Compressor C zurückkehrt. Die im Gefäss V_1 angesammelte Flüssigkeit aber gelangt durch ein zweites Regulirventil R_2 in das Gefäss V_2 , in welchem atmosphärischer Druck p_0 herrscht. Bei der Druckreduction von p_1 auf p_0 verdampft ein Theil der Flüssigkeit, und zwar ein Theil des Stickstoffes. Indem alsdann der Flüssigkeit in dem Gefässe V_2 Wärme dadurch zugeführt wird, dass ein mehr oder weniger grosser Theil der vom Compressor C auf p_2 gebrachten Luft durch die Spirale s strömt, kann die Abdampfung des Stickstoffes beliebig weiter geführt und alsdann durch den Hahn h die verbleibende Sauerstoffmischung (bez. der reine Sauerstoff) zum Abfluss gebracht werden. Der bei A entweichende Stickstoff tauscht in einem Gegenstromapparat G_2 Wärme gegen die ankommende comprimirt Luft aus. Wenn der Sauerstoff nicht als Flüssigkeit, sondern als Gas gewonnen werden soll, so lässt man die Flüssigkeit durch den Gegenstromapparat G_2 einer dritten Partie der comprimirt Luft entgegenströmen, wobei die zur Verdampfung und Wiedererwärmung des Sauerstoffes erforderliche Wärme der comprimirt Luft entzogen wird. Auf solche Weise wird eine vollständige Wiedergewinnung der zur Abkühlung und Verflüssigung der Luft angewendeten Kälte erreicht und hat die Maschine lediglich die zur Deckung der Verluste erforderliche Kälte zu produciren.

Zur Füllung der Maschine mit Gas und zum Ersatz des verflüssigten Gases dient die Speisepumpe P .

Das Leistungsverhältniss der vorliegenden Maschine erscheint abhängig insbesondere von folgenden Bedingungen:

1. Da nach obenstehender Formel die Abkühlung pro Atm. Druckdifferenz nur etwa $\frac{1}{4}^\circ$ beträgt, so ist der Verflüssigungsprocess nur unter Anwendung sehr grosser Druckdifferenz $p_2 - p_1$ mög-

lich. Die Erfahrung hat gezeigt, dass zur blossen Deckung der Verluste $p_2 - p_1$ grösser als 20 Atm. sein muss.

2. Um trotz solcher grossen Druckdifferenzen die erforderliche Compressionsarbeit innerhalb mässiger Grenzen zu halten, muss das Druckverhältniss $p_2 - p_1$ möglichst klein gewählt werden. Setzt man beispielsweise $p_2 = 200$ Atm. und $p_1 = 100$ Atm., so erhält man eine Abkühlung von etwa 25° bei einem Arbeitsaufwand, welcher nicht grösser ist, als wenn die Luft von einer auf zwei Atm. zu comprimiren wäre.

3. Der ganze Apparat muss, soweit sehr niedrige Temperaturen in demselben herrschen, vollständig in ein gut isolirendes Material eingehüllt werden können, ohne dass bewegte (Triebwerks-) oder unbewegte Theile desselben den atmosphärischen Temperaturen ausgesetzt sind. Die Verbindungen nach aussen sollen also lediglich an solchen Stellen der Gegenstromapparate erfolgen, in welchen atmosphärische Temperaturen herrschen.

4. Im Innern des Apparates dürfen solche Theile, welche unter Reibung sich bewegen, nicht den zur Verflüssigung der Luft erforderlichen niedrigen Temperaturen ausgesetzt sein, weil die kleinsten Beimengungen, wie Feuchtigkeit, Spuren von Schmiermaterial, Kohlensäure u. s. w., sich bei diesen Temperaturen im Zustande der Erstarrung befinden und die Bewegung verhindern.

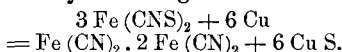
5. Die Gegenstromapparate müssen Kanäle mit metallischen Wandungen von sehr bedeutender Erstreckung darstellen, welche nur an ihren Enden metallisch mit einander verbunden sein dürfen und durchweg ihrer ganzen Länge nach in vollkommenster Weise gegen Wärmemittheilung ihrer einzelnen Theile untereinander, sowie gegen Wärmeaufnahme von aussen her geschützt sein müssen.

Zur Darstellung von Nitriden will H. Mehner (D.R.P. No. 88 999) Sauerstoffverbindungen solcher Elemente, welche, wie Bor, Silicium, Magnesium, Titan, Vanadium u. s. w., bei hoher Temperatur Stickstoff zu binden vermögen, mit Kohle bez. Koks gemengt, unter gleichzeitiger Hindurchbewegung von Stickstoff, Luft oder eines elementaren, Stickstoff enthaltenden geeigneten Gasgemenges der Hitze des elektrischen Ofens aussetzen. Hierbei reducirt sich die Sauerstoffverbindung zu Bor, Silicium, Magnesium u. s. w. und treten diese mit dem Stickstoff zum Nitrit zusammen. Letzteres wird dem Ofen an geeigneter Stelle unterhalb der Zone der Elektroden entnommen.

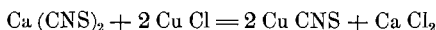
Zur Überführung flüchtiger organischer Stickstoffverbindungen in Ammoniak empfiehlt F. O. Matthiessen (D.R.P. No. 89 147) Aluminat-Contactmassen. Zur Herstellung derselben mischt man lufttrockenen feingemahlten Bauxit mit ebenfalls feingemahlener Schlempekohle, roher Potasche, calcinirter Soda u. s. w. im Ver-

hältniss von etwa 1,5 : 1 und fügt so viel Wasser zu, dass die Masse eben plastisch und bearbeitbar wird, worauf sie in Ziegel beliebiger Form gepresst wird. Diese Ziegel werden langsam, schliesslich bei 100°, getrocknet und nach geeigneter Zerkleinerung zur Rothglut erhitzt. Das Product des Glühprocesses sind feste, harte Körper, die im Wesentlichen aus Kalium- bez. Natriumaluminat und Thonerde bestehen. Ein Überschuss von Thonerde ist empfehlenswerth, um den geglühten Körpern die genügende Festigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen äussere mechanische Einflüsse zu geben. Werden diese Körper in Retorten bekannter Construction zur Rothglut erhitzt und gasförmige stickstoffhaltige organische Verbindungen, für sich oder mit anderen Gasen und Wasserdampfgemisch, über sie geleitet, so wird der Stickstoff dieser Verbindungen praktisch vollständig in Ammoniak übergeführt, das in bekannter Weise gewonnen werden kann.

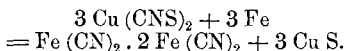
Herstellung von Ferrocyanisen.
Wenn nach H. Bower (D.R.P. No. 88 951) Rhodaneisen mit Kupfer unter Zuhülfenahme von Wärme und Druck in einem geschlossenen Gefäss oder Autoclaven behandelt wird, verbindet sich das Kupfer mit dem Schwefel des Rhodaneisens und es wird Schwefelkupfer neben Ferrocyanisen gebildet:



Dieser Vorgang soll bei der Darstellung von Ferrocyaniden aus Rhodanverbindungen benutzt werden. Man fällt ein lösliches Sulfocyanid beliebigen Ursprungs mit Kupferchlorür



und behandelt den so erhaltenen Niederschlag in einem Autoclaven unter Wärme und Druck mit einem Überschuss von fein vertheiltem metallischen Eisen. Man verwandelt hierdurch das Rhodankupfer in ein Gemenge von Ferrocyanisen und Schwefelkupfer



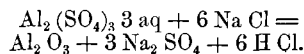
Das Gemenge behandelt man dann mit einem Alkali oder einer alkalischen Erde, um eine lösliche Ferrocyanverbindung zu erhalten. Der Rückstand wird, nachdem er durch Waschen von Cyanverbindungen befreit worden ist, in der wohlbekannten Weise behandelt, um das darin enthaltene Kupfer zu regenerieren.

Zur Darstellung von Ätzalkalien werden nach D. A. Peniakoff (D.R.P. No.

89 119) klare Aluminatlauge in bekannter Weise in Rührbottichen bearbeitet, bis der weitaus grösste Theil (bis 80 Proc.) der Thonerde ausfällt. Die dabei erhaltene klare Lauge, die nun die Gesamtmenge des Alkalis, aber nur den fünften Theil der ursprünglich in der Lösung vorhandenen Thonerde enthält, wird abgehebert und mit einer der in Lösung zurückgebliebenen Thonerde äquivalenten Menge von Erdalkali versetzt.

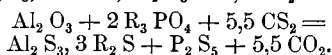
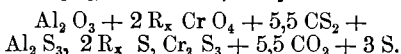
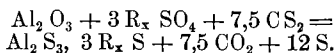
Auf diese Weise wird das ganze Ätzalkali unter Anwendung von nur $\frac{1}{5}$ der früher angewendeten Erdalkalimenge gewonnen. Die reine Ätzalkalilösung wird von dem geringen Niederschlage abgehebert und in gewöhnlicher Weise auf Ätzalkali eingedampft und geschmolzen. Der Niederschlag, aus Erdalkalialuminat bestehend, wird mit einer Säure behandelt, um das Erdalkali oder die Thonerde in Lösung zu bringen und so von einander zu trennen. Auch die dabei verbrauchte Säuremenge beträgt nur $\frac{1}{5}$ der nach dem früheren Verfahren erforderlichen Säuremenge.

Die Herstellung von Doppelsulfiden des Aluminiums geschieht nach D. A. Peniakoff (D.R.P. No. 88 840) durch Behandlung von wasserfreier Thonerde mit Schwefelkohlenstoffdämpfen oder Schwefeloxykohlenstoff bei Gegenwart von sauerstoffreichen Salzen (z. B. Sulfaten, Phosphaten, Chromaten, Manganaten u. s. w.) eines entsprechenden Metalls. Man stellt zunächst eine innige Mischung von Thonerde mit dem zur Bildung der Doppelverbindungen bestimmten Metallsalz her, wobei sowohl die Thonerde wie das Metallsalz gut getrocknet sein müssen. Eine sehr innige Mischung der betreffenden Materialien kann man erhalten, indem wasserhaltiges Thonerdesulfat mit Alkalichlorid zusammen eingedampft wird:



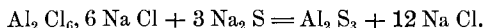
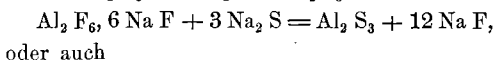
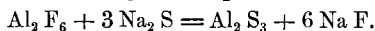
Statt der Haloidsalze kann man dabei auch andere Salze mit flüchtigen Säuren (z. B. Nitrate, Acetate u. s. w.) verwenden. Der verbleibende Rückstand oder das künstliche Gemisch von Thonerde mit dem Sauerstoffsaltz wird entweder direct oder nachdem es, mit oder ohne Anwendung irgend welches Bindemittels, zu Briquettes geformt worden ist, in Retorten gebracht und, je nach der Natur des die Mischung bildenden Salzes, einer höheren oder weniger hohen Temperatur ausgesetzt. Die Retorten müssen luftdicht geschlossen werden können und mit einer Tubulatur zur Einführung der sulfu-

rireind wirkenden Dämpfe oder deren Gemische, sowie mit einer zweiten, genügend weiten Tubulatur versehen sein, zur Ableitung der während der Reaction sich bildenden Dämpfe und Gase (Kohlensäure, Schwefel, Schwefelphosphid). Die im Retortenraum stattfindenden Reactionen lassen sich in folgender Weise ausdrücken:



Je nachdem man die erhaltenen Doppelsulfide leichter oder schwerer schmelzbar haben will, wird mehr oder weniger vom Sauerstoffsaltz genommen. Die auf diesem Wege erhaltenen Doppelsulfide können in bekannter Weise (durch chemische Reduction oder Elektrolyse) in metallisches Aluminium oder dessen Legirungen übergeführt werden.

Nimmt man nach dem ferneren Pat. No. 89 143 ein Aluminiumhalogensaltz entweder als einfaches oder als Doppelsaltz, wie z. B. Fluor-, Chlor- und andere Salze, in wasserfreiem Zustande, gemischt mit einem Schwefelalkali oder Schwefelerdalkali, und bringt dasselbe unter Anwendung eines Flussmittels, wie z. B. eines Gemisches von Alkalichlorid und Alkalifluorid, zum Schmelzen, so vollzieht sich eine doppelte Zerlegung, den folgenden Gleichungen entsprechend:

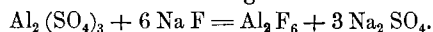


Will man mit einer Schwefelverbindung vereinigt Schwefelaluminium erzeugen, so muss man einen genügenden Überschuss an Schwefelalkali oder Schwefelerdalkali anwenden, z. B.:



Bei Ausführung des Verfahrens erhitzt man einen Schmelztiegel bis zur Schmelztemperatur der anzuwendenden Materialien und führt dann die letzteren in den Tiegel ein, entweder nachdem man sie mit einander gemischt hat oder indem man zunächst das Aluminiumsaltz mit dem Flussmittel einbringt und dann, nachdem diese Masse in Fluss gekommen, nach und nach das Schwefelalkali zusetzt. Das so erzeugte Schwefelaluminium kann im Bade selbst zu metallischem Aluminium reducirt werden entweder durch die Einwirkung eines elektrischen Stromes oder durch reducirende Gase, wie z. B. Kohlenwasserstoffe u. s. w. In diesem Falle

ist es erforderlich, das Bad mit den zur Wiederbildung des Schwefelaluminiums nothwendigen Elementen in dem Maasse anzureichern, in welchem das letztere zu metallischem Aluminium reducirt wird. Um im Bade Fluoraluminium wieder zu bilden, kann man diesem Bade Aluminiumsulfat zusetzen, welches bei Gegenwart von Fluoralkali in geschmolzenem Zustande sich umsetzt nach der bekannten Gleichung:



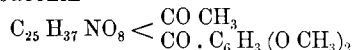
Das aus dieser Reaction herrührende Alkalisulfat kann seinerseits wieder zur Rückbildung des Schwefelalkalis im Bade dienen, indem man die Vorsicht anwendet, mit dem Aluminiumsulfat zugleich den zur Reduction des gebildeten Alkalisulfates zu Schwefel erforderlichen Kohlenstoff zuzufügen. Der Schwefel seinerseits ist wieder zur doppelten Zersetzung des regenerirten Fluoraluminiums erforderlich.

Organische Verbindungen.

Rhodinol, Menthon, Citronellal und Licareol untersuchten Ph. Barbier und L. Bouveault (C. r. 122, 673, 737, 795 u. 842), — Ch. Moureu (das. S. 792) das Safrol und Isosafrol, — G. Bouchardat und Tardy (das. S. 198, 624 u. 765) russisches Anisöl und Eukalypten, — Olivier (Bull. chim. 13, 917) Valerianaöl.

Verhalten des Papaverins und Narkotins bei dem Stas-Otto'schen Verfahren der Ausmittlung der Alkaloide bespricht R. Otto (das. S. 317).

Pseudaconitin wird nach M. Freund und R. Niederhofheim (Ber. deutsch. 1896, 852) wahrscheinlich als Acetylveratroylanhydroaconin



anzusprechen sein.

Farbstoffe.

Blauviolette Farbstoff erhält die Badische Anilin- und Soda-Fabrik (D.R.P. No. 88236) aus $\alpha_1\alpha_4$ -Dinitronaphthalin.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines blauviolette wasserlöslichen Farbstoffes aus $\alpha_1\alpha_4$ -Dinitronaphthalin, darin bestehend, dass man dasselbe mit Traubenzucker in alkalischer Lösung in Gegenwart von Sulfiten oder Bisulfiten der Alkalien oder alkalischen Erden erhitzt.

Polyazofarbstoffe der Benzidinreihe erhält dieselbe Bad. Fabrik (D.R.P.

No. 88595) aus Azofarbstoffen durch Oxydation.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen der Benzidinreihe, darin bestehend, dass man an Stelle der im Haupt-Patent 84 893 und ersten Zusatz-Patent verwendeten Monoazofarbstoffe der Anilinreihe aus Aminen der Benzolreihe mit freier Parastellung hier solche Dis- und Polyazofarbstoffe zur Verwendung bringt, welche ein gleiches Amin als primären Componenten enthalten.

2. Die specielle Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man secundäre Disazofarbstoffe zur Anwendung bringt, welche sich vom Amidoazobenzol, Amidoazo-o-toluol, Anilin-azo- α -naphthylamin, Anilin-azo- α_1 -naphthylamin- β_3 - oder β_4 -sulfosäure, Anilin-azo- α_1 -amido- β_1 -naphtholäther und dessen Sulfosäuren, Anilin-azo- β_1 -amido- α_3 -naphthol- β_4 -sulfosäure, Anilin-azo- β_1 -amido- α_4 -naphthol- β_3 -sulfosäure und Anilin-azo- α_1 α_4 -Amidonaphthol- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure, sowie den entsprechenden o-Toluidincombinationen durch Weiterdiazotiren und Combiniren mit den im Haupt-Patent und ersten Zusatz-Patent genannten Endcomponenten ableiten.

3. Die specielle Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, nach welcher als Disazofarbstoffe die primären Disazofarbstoffe verwendet werden, welche aus Anilin-azo-m-phenylendiamin oder -m-toluylendiamin, Anilin-azo-resorcin, Anilin-azo- α_1 α_4 -Amidonaphthol- α_2 - und - α_3 -sulfosäure und - $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure, Anilin-azo- α_1 α_4 -dioxynaphthalin- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure, sowie den entsprechenden o-Toluidincombinationen durch Vereinigung mit der Diazoverbindung eines anderen primären Amins, wie Sulfanilsäure, Naphtionsäure, Dehydrothiotoluidinsulfosäure, Primulin entstehen.

4. Die specielle Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, nach welcher als Polyazofarbstoffe solche primäre Azofarbstoffe zur Anwendung gelangen, welche sich von den in Anspruch 3 genannten primären Disazofarbstoffen dadurch ableiten, dass an die Stelle des darin enthaltenen Anilins u. s. w. einer der in Anspruch 2 genannten secundären Disazokörper, wie Anilin-azo- α_1 -naphthylamin- β_3 -sulfosäure, tritt, oder dass an die Stelle des weiter eingeführten Amins eine Amidoazoverbindung, wie α -Naphthylamindisulfosäure-azo- α -naphthylamin tritt.

Ferner Zusatzpat. No. 88596.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung unsymmetrischer Dis- und Polyazofarbstoffe der Benzidinreihe, darin bestehend, dass man im Verfahren des Haupt-Patentes und der seitherigen Zusätze an Stelle je zweier Molecüle des gleichen Ausgangsmaterials ein Gemisch gleicher Molecüle zweier von einander verschiedenen Azoverbindungen der Anilinreihe (mit freier Parastellung) verwendet.

2. In dem durch Anspruch 1 geschützten Verfahren die Verwendung von gleichen Molecülen Anilin-azo- β_1 -amido- α_4 -naphthol- β_3 -sulfosäure und o-Toluidin-azo- α_1 -naphthylamin- α_2 -sulfosäure zur Darstellung eines gemischten Disazofarbstoffs, sowie die Verwendung von Amidoazo-o-toluol-azo- β_1 -amido- α_3 -naphthol- β_4 -sulfosäure und o-Toluidin-azo-

naphtionsäure zur Darstellung eines gemischten Trisazofarbstoffs.

Ferner Zusatzpat. No. 88597.

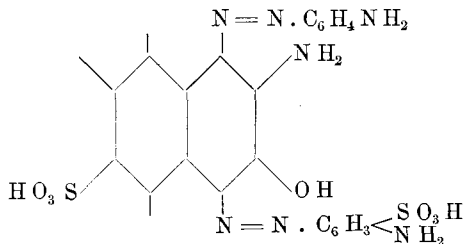
Patentanspruch: Die Ausführung des durch Patent-Anspruch 1 und 3 des Hauptpatentes, sowie durch die Ansprüche der Zusatzpatente No. 87976, No. 88595 und No. 88596 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Azofarbstoffen der Benzidinreihe unter Anwendung von Electricität als Oxydationsmittel in concentrirter Schwefelsäure.

Schwarzer Baumwollfarbstoff derselben Bad. Fabrik (D.R.P. No. 88847).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen, die vegetabilische Faser in der Kälte direct schwarz färbenden Farbstoffs oder Farbstoffgemisches, darin bestehend, dass der in Anspruch 2 des Patent No. 84989 mit B bezeichnete, in Soda unlösliche Farbstoff entweder für sich oder in den nach Anspruch 1 dieses Patenten erhaltenen Gemischen mit dem daselbst erwähnten, in Soda löslichen Farbstoff C oder in den nach Anspruch 3 dieses Patenten erhaltenen Gemischen mit Farbstoff C und den Einwirkungsproducten aus α_1 α_3 -Dinitronaphthalin mit Alkalien oder anderen stark alkalischen Lösungen, wie z. B. Natriumsulfid, bis zur Lösung erhitzt wird.

Polyazofarbstoffe erhält die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D.R.P. No. 88848) aus primären Disazofarbstoffen.

Patentanspruch: Neuerung in dem Verfahren des Patent No. 84390 und dessen Zusätzen, darin bestehend, dass man an Stelle der dort zur Verwendung gelangenden Tetrazoverbindungen hier die Tetrazoverbindung des durch nachstehende Constitutionsformel:



gekennzeichneten Productes mit 2 Mol. m-Toluylendiamin combinirt.

Säurefarbstoffe der Triphenylmethanreihe derselben Actiengesellschaft (D.R.P. No. 88338).

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung violetter bis blauer Säurefarbstoffe, darin bestehend, dass man in den durch Patent No. 50782 und das Zusatz-Patent No. 73126 geschützten Verfahren den Dimethyl-p-amidobenzaldehyd ersetzt durch den o-Chlordimethyl-p-amidobenzaldehyd.

Triphenylmethanfarbstoffe von J. R. Geigy & Cp. (D.R.P. No. 88085).

Patentspruch: Verfahren zur Darstellung alkaliechter, blauvioletter Farbstoffe, darin bestehend, dass man die durch Sulfurierung von Tetramethyldiamidodiphenylmethan erhältliche Monosulfosäure desselben durch Oxydation in eine Hydrosulfosäure überführt, diese mit Dibenzylanilinmono- oder Dibenzylanilindisulfosäure condensirt und die entstandenen Leukosulfosäuren zu den Farbstoffen oxydirt.

Azofarbstoffe aus m-Nitranilinsulfosäure der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 89 091).

Patentspruch: Verfahren zur Darstellung gelber bis rother Azofarbstoffe, darin bestehend, dass man die Diazoverbindung der m-Nitranilinsulfosäure des Patentes No. 86 097 auf Oxy- oder Amidoderivate oder Amidoxyderivate der Benzol- oder Naphtalinreihe oder Sulfo- und Carbonsäuren von solchen einwirken lässt, unter Anwendung folgender Combinationen:

m-Nitranilinsulfosäure (diaz.)

- + Amidonaphtolmonosulfosäure G,
- + Amidonaphtoldisulfosäure Patent No. 53 023,
- + Chromotropsäure,
- + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S,
- + Naphtionsäure,
- + β -Naphtolsulfosäure F,
- + β_1 -Naphtol- β_2 -sulfosäure,
- + α -Naphtolsulfosäure Nev.-Winth.,
- + β_1 -Naphtol- α_1 -sulfosäure,
- + Salicylsäure,
- + β -Oxynaphtoësäure,
- + Dimethylanilin,
- + Diäthylanilin,
- + Methylidiphenylamin,
- + Methylbenzylanilin,
- + m-Phenylendiamin,
- + m-Toluylendiamin,
- + Phenyl- β -naphtylamin.

Safraninfarbstoffe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D.R.P. No. 87 175).

Patentspruch: Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Safraninreihe, darin bestehend, dass man die einen oder mehrere o-Toluidinreste enthaltenden Safranine mit Alkylierungsmitteln behandelt.

Rhodamine erhält die Badische Anilin- und Sodafabrik (D.R.P. No. 89 092) mittels Phtalonsäure.

Patentsprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Rhodaminen, darin bestehend, dass man zunächst Phtalonsäure und alkylirte Metamidophenole im Verhältniss von 1 Mol. zu 3 Mol. durch Erhitzen auf etwa 100° bei oder ohne Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels zu farblosen Condensationsproducten vereinigt und diese dann mit oxydirenden Mitteln behandelt.

2. Bei dem durch Anspruch 1 geschützten Verfahren die Anwendung von Dimethyl- oder Diäthyl- oder Monoäthyl-m-amidophenol und der Oxydationsmittel Eisenchlorid, Braunstein oder Persulfate.

Blaue beizenfärbende Farbstoffe erhält dieselbe Bad. Fabrik (D.R.P. No. 89 144) aus Dinitroanthrachinon.

Patentsprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Zwischenproducten, welche den Charakter von Schwefelsäureäthern besitzen, aus 1,4-Di-o-nitroanthrachinon bez. rohem, durch Nitriren von Anthrachinon darstellbarem Dinitroanthrachinon, darin bestehend, dass die letzteren Verbindungen mit einem Überschuss einer hochprocentigen rauchenden Schwefelsäure (70 bis 100 Proc. Anhydridgehalt) bei einer 40° nicht wesentlich übersteigenden Temperatur so lange behandelt werden, bis das entstehende Product sich in Alkali mit blauvioletter Farbe löst.

2. Die Abänderung des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens in der Weise, dass an Stelle des Dinitroanthrachinons die Reductionsproducte des letzteren, wie sie bei partieller Reduction mittels geeigneter Reduktionsmittel, z. B. Zinnchlorür in alkalischer oder saurer Lösung, Schwefelammonium, Schwefelnatrium entstehen, verwendet werden.

3. Die Abänderung des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man die Behandlung des Dinitroanthrachinons mit Schwefelsäure in Gegenwart von Zink, Zinn, Eisen, Kohle, Schwefel u. s. w. vornimmt.

4. Überführung der nach dem durch Anspruch 1, 2 und 3 geschützten Verfahren dargestellten Zwischenproducte in blaue beizenfärbende Farbstoffe, darin bestehend, dass man dieselben in Alkalilauge löst und kochend mit Säuren zersetzt, oder mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt.

5. Überführung der nach dem durch Anspruch 1, 2 und 3 geschützten Verfahren dargestellten Zwischenproducte in blaue beizenfärbende Farbstoffe, darin bestehend, dass man dieselben direct in der Mischung mit concentrirter Schwefelsäure oder Monohydrat auf etwa 120 bis 130° erhitzt.

Leukooxyanthrachinone erhalten die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D.R.P. No. 89 027) durch Reduction des Purpurins.

Patentsprüche: 1. Verfahren zur Überführung von solchen Oxyanthrachinonderivaten, welche Hydroxylgruppen in Purpurinstellung (1, 2, 4) enthalten, in Leukoverbindungen von Oxyanthrachinonderivaten, welche die Hydroxylgruppen in Chinizarinstellung (1, 4) enthalten, darin bestehend, dass man erstere in neutraler, schwach alkalischer oder saurer Lösung mit geeigneten Reduktionsmitteln behandelt.

2. Die speciellen Ausführungsformen des unter 1. beanspruchten Verfahrens unter Anwendung von

- a) Purpurin behufs Darstellung von Leukoderivaten des Chinizarins,
- b) Hexaoxyanthrachinon und Alizarinhexacyanin behufs Darstellung von Leukoderivaten des Alizarinpentacyanins,
- c) Purpurinsulfosäure behufs Darstellung von Leukoderivaten der Chinizarinsulfosäure.

Verschiedenes.

Unfälle in Fabriken. Nach dem Berichte der „Beauftragten“ der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie sind unter den durch giftige Stoffe und Gase verursachten Unfällen folgende erwähnenswerth.

Beim Umgießen eines Ballons Salpetersäure zersprang der Boden des Ballons; die Salpetersäure floss in den Fabrikraum. Nachdem zu derselben, um die Einwirkung auf den Fussboden abzuschwächen, einige Eimer Wasser gegossen waren, wurde die Flüssigkeit ausgefegt und vor der Thür mittels einer Schaufel in Eimer gebracht. Einer der Arbeiter, der das Einschaufeln und auch später noch das Ausfegen des Raumes besorgt hatte, ist dann, ohne dass er beim Verlassen der Arbeit über irgend welche Beschwerden geklagt hätte, am anderen Abend in Folge der Einathmung von Salpetersäuredämpfen verstorben. Die vorgenommene Section lässt einen Zweifel an der Todesursache nicht zu, gibt aber der bei dem Verstorbenen constatirten Herzerweiterung mit Schuld an den tödtlichen Folgen des Unfalles. Alle übrigen Arbeiter, die das Ausfegen mit besorgten, haben keine Folgen vom Aufenthalt in dem mit Gasen angefüllten Raume verspürt.

Ein gleicher Unfall ereignete sich im Materialkeller einer Apotheke. Ein Ballon mit Salpetersäure zerbrach dort. In Abwesenheit des Betriebsunternehmers machten sich 3 Arbeiter daran, die ausgelaufene Säure durch Streuen von Sägemehl aufzutrocknen. Dabei entwickelten sich massenhaft nitrose Gase, was ganz natürlich war, da durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Sägemehl ein förmlicher Nitrirungsprocess eingeleitet wurde. In Folge des Einathmens dieser giftigen Gase starb einer der Arbeiter an Lungenödem, während die anderen beiden mit Entzündung der Luftwege davorkamen.

Ganz das gleiche falsche Verhalten hatte auch beim Ausfließen von Schwefelsäure noch einen weiteren Unfall zur Folge. Statt Kreide in die Säure zu schütten, hatten die Arbeiter Sägespäne genommen; hierbei entwickelte sich schwellige Säure, durch deren Einathmen ein Arbeiter betäubt wurde.

Es muss bedauert werden, dass die Arbeiter bezüglich ihres Verhaltens bei der Handhabung von Säuren vorher nicht genügend belehrt worden waren. Es hätte dadurch verhindert werden können, dass ganz verkehrte Maassregeln ergriffen wurden, welche die Gefahr gewissermaassen erst heraufbeschworen.

Über einen durch Einathmen von Schwefelwasserstoff verursachten Unfall wird Folgendes berichtet. Es sollte die Reinigung des Zugkanals eines Schwefelwasserstoff-Ofens vorgenommen werden. Der zum Kamin führende Kanal war längere Zeit aufgedeckt gewesen; ein Arbeiter arbeitete schon darin. Als der zweite einstieg, gerieth er 2 bis 3 m vom anderen Arbeiter entfernt an eine Stelle im Kanal, an der sich hinter einem Vorsprung das giftige Gas angesammelt hatte. Der Arbeiter fiel hin und konnte, obgleich er sofort herausgezogen wurde, nicht wieder zum Leben gebracht werden. Der Kanal war längere

Zeit in gleicher Weise gereinigt worden; man hielt deshalb andere Vorsichtsmaassregeln, wie gute vorherige natürliche Lüftung, nicht für erforderlich. Diese sollen für die Folge nicht vernachlässigt, namentlich jedesmal eine künstliche Lüftung bewirkt werden.

Es ist wieder der Fall vorgekommen, dass beim Reinigen eines Schwefelsäurewagens von Schlamm ein Arbeiter an den Folgen der Gasvergiftung gestorben ist. Auch hier hatte man öfter die Reinigung in gleicher Weise ohne schädliche Folgen vorgenommen, unter Beobachtung der Vorsicht, nur in Zeitabschnitten von kurzer Dauer auszuschöpfen. Die Benutzung von Respiratoren erscheint bei diesen Reinigungsarbeiten aber als durchaus erforderlich.

Das Einathmen von Benzoldämpfen hatte zwei Todesfälle zur Folge. Der eine Unfall wurde dadurch herbeigeführt, dass bei der Destillation die entwickelten Dämpfe in den Raum traten, weil der Arbeiter die Hähne für die Kühlwasser nicht geöffnet hatte, wodurch die Dämpfe nur zum Theil condensirt wurden. Der Tod ist dann durch Betäubung und Erstickung eingetreten.

Der andere hierher gehörige Unfall ereignete sich beim Reinigen eines Benzolextractionsapparates; wie sich später herausstellte, war der Arbeiter schon längere Zeit schwächlich gewesen und hätte mit dergleichen Arbeiten nicht betraut werden dürfen.

Beim Eintragen von Hydrazotoluol in kalt gehaltene rohe Salzsäure entwickelte sich Arsenwasserstoff, der von zwei Arbeitern eingeathmet wurde; die Arbeiter starben an den Folgen der Vergiftung. Vergiftungen durch Arsenwasserstoff sind vielfach vorgekommen, aber immer wurden sie bei der Extraction, niemals bei der Umsetzung der Hydrazokörper beobachtet. Der Unfall lehrt, dass darauf geachtet werden muss, an den Bütten stets die nöthigen Schutzvorrichtungen, wie Abzüge mit Ventilatoren, Dampfstrahlgebläse u. s. w. anzubringen.

Patentanmeldungen.

Klasse: (R. A. 17. September 1896.)

40. M. 12 850. Gewinnung von Zink und Chlor durch chlorirende Röstung; Zus. z. Pat. 84 579. — Matthes & Weber, Duisburg. 5. 5. 96.

(R. A. 21. September 1896.)

12. H. 17 029. Darstellung von Vanillin aus i-Eugenol oder Eugenol. — Haarmanu & Reimer, Holzminden. 24. 2. 96.

40. H. 17 556. Saigern von Zinkschaum. — W. H. Howard, Pueblo. 13. 7. 96.

(R. A. 8. October 1896.)

22. B. 13 575. Darstellung blauer bis grünblauer beizenfärbender Anthracenfarbstoffe; Zus. z. Pat. 77 721. — Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 8. 8. 92.

— F. 8918. Einführung von Aminresten in Oxyanthrachinone; Zus. z. Pat. 86 150. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 10. 3. 96.

— F. 9089. Darstellung von stickstoffhaltigen Leukofarbstoffen der Anthracenreihe. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 10. 3. 96.

— H. 13 893. Herstellung lichtechter Lacküberzüge. — C. F. Heyde, Berlin. 20. 9. 93.

— M. 11 978. Metall, Porzellan u. dgl. braun bis schwarz zu färben. — F. Mayer und Th. Häusermann, Wien. 11. 7. 95.

22. T. 5044. Herstellung eines **Klebmittels** aus Kasein, Kalk und Harzen. — L. H. C. Thomsen, Hannover. 24. 7. 96.
40. D. 7050. Aufschliessen von im Bleihüttenbetrieb fallenden **Schlacken**. — Fr. Dehn, Langelsheim. 1. 8. 95.
75. W. 10 642. Darstellung von **Chlor** aus Salzsäure und Salpetersäure unter Zuhilfenahme von Schwefelsäure. — The Wallis Chlorine Syndicate Limited, London. 1. 11. 94.

(R. A. 12. October 1896.)

22. A. 4802. Darstellung eines chlorhaltigen blauen **Farbstoffs** der Triphenylmethanreihe. — Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin SO. 19. 6. 96.
— F. 8619. Einführung von Aminresten in hydrirte **Oxyanthrachinone**; Zus. z. Pat. 86 150. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 12. 10. 95.

Verein deutscher Chemiker.

Herr Fabrikbesitzer Richard Curtius tritt aus Gesundheitsrücksichten bis auf weiteres von der Geschäftsleitung des Vereins zurück. Herr Geheimrath Volhard in Halle hat für diese Zeit den Vorsitz übernommen.

Der Vorstand.

Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

Berliner Bezirksverein.

Sonnabend, 7. November, abends 8 $\frac{1}{2}$ Uhr findet im Leistbräu-Ausschank, Friedrichstr. 136, Berlin, eine Besprechung zur Gründung eines Berliner Bezirksvereins statt. Die durch Herrn Dr. Heffter versandte Einladung ist von 50 Chemikern unterschrieben.

Württembergischer Bezirksverein.

Sitzung vom 9. October 1896 im „Oberem Museum“, Stuttgart.

Nach Erledigung des Geschäftlichen berichtet Dr. Dorn über die Hauptversammlung zu Halle und ferner über seine officiële Theilnahme an den Versammlungen des Vereins deutscher Ingenieure und der Elektrochemischen Gesellschaft. Dr. Bujard führt sodann den Amberger Gas-erzeuger vor und stellt nach Beendigung seiner diesbezüglichen Untersuchung einige nähere Angaben über das verbrennende Gas-Luft-Gemisch, Wirkungsdauer u. s. w. in Aussicht.

Zum Schluss ergreift Prof. **Häussermann** das Wort, um auf seine in der Sitzung vom 13. Mai gemachte Mittheilung über den Gehalt des „elektrolytisch hergestellten“ Chlorkalks an Calciumcarbonat zurückzukommen. Auf Grund dieser Angabe ist von anderer Seite derartige Chlorkalk als nicht geeignet für die Bleicherei bezeichnet worden, mit dem Zusatz, dass ein Gehalt an Calciumcarbonat hierbei nachtheilig wirke.

Nach Ansicht des Redners ist diese Behauptung durchaus unrichtig: im Gegentheil werde ein Chlorkalk, welcher freies Kalkhydrat enthält, viel eher schädlich wirken können als ein solcher, in welchem sich an Stelle des Kalkhydrats das indifferente Carbonat befinde. Soviel dem Redner bekannt sei, ziehen manche Etablissements bei gleichem Preis und gleichem Gehalt an bleichendem Chlor elektrolytisch hergestellten Chlorkalk dem gewöhnlichen Product vor und diese Thatsache spreche entschieden für die Richtigkeit seiner Auffassung.

Zum Mitgliederverzeichniss.

Als Mitglieder des Vereins deutscher Chemiker werden vorgeschlagen:

- Otto Fuhse**, Betriebschemiker bei Kunheim & Cp., Niederschönweide (durch Dr. A. Lange).
C. Göpner, i. F.: Joh. Diedr. Bieber, Hamburg, Frauenthalstr. 20 (durch Dr. Pieper). Hb.
Dr. Adolf Hand, Chemiker, Niederschönweide, Berlinerstr. 2 (durch Dr. W. Heffter).
Dr. Joh. Hertz, Betriebschemiker, Niederschönweide (durch Dr. W. Heffter).
Erich Kunheim, Chemiker, Berlin, Dorotheenstr. 32 (durch Dr. W. Heffter).
Hch. Mauritz, Bergrath, Hüttendirector der Lerbacher Hütte zu Lerbach a. H. (durch R. Curtius).
Dr. O. Sandmann, Chemiker in Wülfel vor Hannover (durch E. Bergmann).
Dr. F. Valeur, Betriebschemiker an der Cementfabrik Hemmoor bei Stade (durch Dr. Th. Meyer).

Der Vorstand.