

Phenalgin wird bezeichnet als Ammoniumphenylacetamid (!), „aus welchem im Magen Ammoniak frei wird (!), wodurch es stimulierend wirkt“. Bezeichnend für die amerikanische Reclame auf diesem Gebiete ist der Umstand, dass über Zusammensetzung, Darstellungsweise oder auch nur Eigenschaften der neuen Panacee ausser dem mehrfachen Hinweis auf „its being pure white“ nichts angegeben, dagegen eine Abbildung der zu seiner Fabrikation gebrauchten Apparatur, anscheinend einiger durch Röhren verbundener Trockenkästen, an die leidende Menschheit versandt wird. Bei der Krystallisation des pulverförmigen Phenalgins aus Alkohol wurden schöne Krystalle erhalten, welche Schmelzpunkt sowie die charakteristischen Reactionen des Antifebrins zeigten.

Die Concurrenz der Etna Chemical Company auf synthetisch pharmaceutischem Gebiete hat also die deutsche Industrie nicht zu fürchten.

### Herstellung von krystallisirtem Salmiak in directer Verbindung mit dem Ammoniaksoadaprocasse.

Von

Dr. Max Adler.

[Schluss von S. 203.]

Durch diese Anordnung erreicht man nach der Operation ein völliges Entleeren des Gefässes vom kohlensauren Kalk. Denn es handelt sich darum, denselben recht schnell von der Salmiaklauge zu trennen, da sonst die rhombische Form des Aragonits die Neigung hat, in die rhomboëdrische des Calcits überzugehen. Aus demselben Grunde soll der ganze Umsetzungsprocess so schnell als möglich erfolgen, und wird man deshalb für die einzelnen Operationen keine allzu grossen Flüssigkeitsmengen anwenden dürfen, umsomehr als man auf die gründliche Durchmischung noch eine geraume Zeit rechnen muss. Die Umsetzung ist als beendetigt und das Verhältniss der angewendeten Flüssigkeitsmengen als richtig anzusehen, wenn eine kleine Probe filtrirt auf Zusatz von Chlorcalcium keinen Niederschlag mehr gibt.

Die Fälle sind nicht selten, in denen die ammoniakalische Lauge neben den Carbonaten auch freies Ammoniak enthält, das natürlich als solches durch Chlorcalcium nicht mit in Umsetzung tritt. Da nun jenes nicht vor oder während der Operation durch eingeleitete Kohlensäure in Carbonat übergeführt werden kann, da die rhombische Form des Kalkes in einer Kohlensäureatmo-

sphäre labil ist, so bleibt nur übrig, die das freie Ammoniak mitführende Salmiaklauge nach der Trennung vom Kalk mit einer durch Rechnung bestimmten Menge Salzsäure zu behandeln, um das Ammoniak direct in Salmiak überzuführen. Eine nachträgliche Saturirung mit Kohlensäure, wobei der Überschuss an Chlorcalcium zur Umsetzung des frisch gebildeten Ammoniumcarbonates dienen könnte, ist nicht empfehlenswerth.

Die Trennung des gefällten kohlensauren Kalkes von der Salmiakflüssigkeit geschieht am einfachsten in Kammerfilterpressen mit absoluter Auslaugung und Lufttrocknung. Da es sich darum handelt, den Kalk so viel als möglich vor Verunreinigungen zu schützen um ihn nicht missfarbig erscheinen zu lassen, eiserne Platten der Pressen aber durch die Berührung mit der Salmiakflüssigkeit leicht rosten, wählt man hölzerne und macht nur die vordere und hintere Stirnplatte von Eisen.

Das Filtrat fliesst in einen tieferstehenden Behälter, und nachdem die Presse bis auf einen bestimmten Druck gefüllt ist, wird das Pressgut von der noch anhaftenden Flüssigkeit so viel als nur irgend möglich befreit. Das Waschen geschieht nunmehr so, dass die in einem besonderen Reservoir gesammelten Waschwässer von einer früheren Operation vorerst Verwendung finden; dadurch reichern sie sich mit Salmiak an, werden annähernd wie das eigentliche Filtrat concentrirt und auch mit diesem vereinigt. Dann erst wird frisches Wasser eingeführt, um die absolute Auslaugung zu beenden. Schliesslich werden die Kuchen noch eine Zeit lang mit durchgeblasener Luft ausgedrückt und verlassen die Presse mit einem Feuchtigkeitsgehalte von etwa 50 Proc. Die definitive Trocknung kann auf die verschiedenste Art herbeigeführt werden; nur ist auch hierbei darauf zu achten, dass die Temperaturen mit grosser Aufmerksamkeit regulirt werden, um Übertrocknung zu verhüten. (Vgl. d. Z. 1897, No. 17.)

Die grössten Schwierigkeiten des ganzen Processes bietet die Eindampfung der filtrirten Salmiaklauge, einerseits wegen des für diesen Zweck geeigneten Materials der Gefässe, andererseits weil diese Operation unter Umständen zu einer sehr merklichen Quelle des Ammoniakverlustes werden kann. Wir wollen ganz davon absehen, dass bei einer bestimmten Temperatur eine gewisse Dissociirung des Salmiaks in  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCl}$  unvermeidlich ist, was übrigens für die Rechnung nur minimal in Betracht kommt. Dagegen wird der Verlust ein ganz erheblicher, sofern man nicht für die völlige Neu-

tralisierung der Lauge Sorge getragen und ganz besonders etwa in der Ursprungslauge vorhanden gewesenes freies Ammoniak auf die eine oder die andere Weise in Salmiak übergeführt hat. Mit Rücksicht auf die freiwerdenden Salzsäuredämpfe sind eiserne Gefässe für die Fabrikation zu verwerfen, da die geringsten Eisenspuren, die in den Salmiak übergehen, diesen während der weiteren Behandlung durch Färbung beeinflussen. Ein fast völlig eisenfreies und weisses Product erhält man dadurch, dass man die Lauge in verbleiten Gefässen verdampft. Zwar hat man auch hierbei von Zeit zu Zeit kleineren Corrosionen des Bleiblechs zu begegnen, aber immerhin reduciren sich die Schwierigkeiten um ein Bedeutendes, und die Materialabnutzung ist eine minimale. Trotz des geringen Gehaltes an Blei ist der erzeugte Salmiak für technische Zwecke durchaus brauchbar.

Statt der freien Feuerung versieht man die Abdampfgefässe mit Heizschlangen von Blei oder besser Hartblei, und sofern man erst einmal den Laugenzufluss sowohl wie das nöthige Dampfquantum regulirt hat, bedarf diese ganze Station so gut wie gar keiner Bedienung mehr. Sobald sich an der Oberfläche der Lauge eine Salzhaut zeigt und das Gefäss hinreichend gefüllt ist, erscheint es angezeigt, den Inhalt auf die Krystallisationskasten abzulassen. Dampf man noch weiter ein, so fällt bereits während des Entleerens des Verdampfgefässes so viel krystallisirter Salmiak aus, dass der Ablaufstutzen fortwährend damit verstopft wird, was den Betrieb stören würde. Dann aber will man manchmal die Lauge nur eben so weit concentrirt haben, dass die Krystallisation nicht so rapid, sondern eher etwas verzögert vor sich geht; es wird dann dieselbe durch häufiges Umrühren absichtlich gestört. Auf diese Weise entsteht eine Masse von äusserst feinen, sehr harten und winzig kleinen Krystallen, die für gewisse Zwecke dem gewöhnlichen Krystallmehl vorgezogen werden.

Die Krystallkasten sind einfache eiserne oder auch hölzerne Gefässe, innen verbleit; es ist gleichgültig, ob sie tief oder flach gebaut sind; der Zulauf wird durch eine von dem Verdampfgefäss kommende die Kasten entlanglaufende Rinne bewerkstelligt. Man stellt so viel Krystallisationsgefässe an einem möglichst kühlen Raume auf, dass die Lauge in den einzelnen hinlänglich Zeit hat, Lufttemperatur anzunehmen. Dann ist die Krystallisation als beendet anzusehen, die Mutterlauge wird in passender Weise von den Krystallen getrennt, entweder mit frischer

Anfangslauge auf den Verdampfgefässen vereinigt oder separat eingedampft, besonders wenn sie schon öfter gebraucht, oder endlich, sofern sie bereits zu reich an Chlorcalcium ist, aus der Fabrikation überhaupt herausgeschafft.

Krystalle, die ausschliesslich aus Anfangslauge resultiren, geben eine durchaus marktfähige Waare; es erübrigt nur noch, dieselben gehörig abtropfen zu lassen, sie ev. zu centrifugiren und zu trocknen. Letzteres geschieht sehr bequem auf mit Jute bespannten, etwa 12 bis 15 cm hohen Holzrahmen, auf denen man das Krystallmehl leicht aufhäuft. Man stapelt sie auf Stelagen in einem durch Dampf erwärmten Trockenraume auf und krückt das Gut von Zeit zu Zeit um.

Mutterlaugenkrystalle enthalten so viel Chlorcalcium und andere Beimengungen, dass sie noch einer Umkrystallisation unterworfen werden müssen. Die hierbei verbleibende Mutterlauge wird noch einige Male zu weiteren Raffinierungsoperationen wiederverwendet und schliesslich mit der Mutterlauge der Ursprungskrystalle vereinigt.

Eine besonders schöne Form von auffallend grossen Salmiakkrystallen fabrikmässig herzustellen, gelang mir auf folgende Weise: Ein bis zweimal wiedergebrauchte Mutterlauge, deren Chlorcalciumgehalt also höher ist als in der Anfangslauge, wird besonders auf Salzhaut eingedampft, hierauf unter beständigem Umrühren mit Anfangslauge auf ihr doppeltes Volumen gebracht und sofort auf die Krystallisationsgefässe abgelassen. Während des Einlaufes setzt man der Lauge eine ganz kleine Menge von in Wasser gelöstem Kupfervitriol zu (bereits 0,01 g auf 1 l genügen) und lässt krystallisiren. Nach Verlauf von etwa 24 Std. zeigt sich an den Wänden und am Boden der Gefässe der erste Anbruch von octaëdrischen Krystallen, die in der Mitte durchgeschnitten erscheinen und mit der breiten Fläche an den Gefässwänden aufsitzen. Gar nichts Seltenes ist es, dass sich an je eine Ecke des Krystalls ein neuer anheftet. Kanten- oder Flächenangliederung aber nach Art der Zwillingskrystalle habe ich nicht beobachten können. Je niedriger die Lufttemperatur, desto schneller ist das Wachsthum der Krystalle, die übrigens von durchsichtiger Reinheit und grosser Härte sind. Letztere Eigenschaft scheint ihren Grund in dem Zusatz von Kupfervitriol zu haben; denn ohne diesen waren die Krystalle entschieden weicher und auch nicht so durchsichtig. Jedenfalls wohl scheint diese Beimengung die Rolle eines „agent minéralisateur“ zu spielen. Auffallend

grosse Exemplare maassen in der Höhe 10 cm, die die Aufsatzfläche bildenden Kanten hatten eine Länge von 7 cm. Die gewöhnliche Höhe betrug 5 bis 6 cm. Natürlich ist die Ausbeute hierbei geringer als bei der Fabrikation von Krystallmehl; aber die grossen Krystalle haben andererseits den Vorzug eines viel grösseren Gewichts.

Ich möchte diese Ausführungen nicht be-  
schliessen, ohne einiger Beobachtungen Erwähnung zu thun, die ich bei der Sublimation des krystallisierten Salmiaks machte. Es ist eine bekannte Thatsache, dass selbst die allergeringsten Eisenspuren, die sogar analytisch vernachlässigt werden können, sich bei dem Sublimationsprocesse derart äussern, dass das ganze Product mehr oder minder gelb bis blutroth geädert erscheint. Die Annahme, dass das Eisen seine directe Quelle in den eisernen Sublimationsgefässen habe, bestätigte sich nur insoweit, als bei nicht genauer Einhaltung der für den Process nothwendigen Temperatur durch theilweise Dissociation des Salmiaks sich Chlorverbindungen des Eisens bildeten und mit-sublimierten. Gleichwohl zeigten Versuche, die mit dem nämlichen Salmiak im Kleinen und zwar im Porzellantiegel angestellt wurden, dass das Sublimat ebenfalls gefärbt war. Die Angabe, Ammoniumphosphat in einem bestimmten Verhältnisse in inniger Mischung mit dem Salmiak anzuwenden, um die färbende Wirkung des Eisens aufzuheben, erweist sich für fabrikatorische Zwecke wegen seines hohen Preises nicht durchführbar. Dagegen leistet gewöhnliches käufliches Superphosphat, das vor dem Gebrauche sorgfältig getrocknet wird, ausgezeichnete Dienste, indem 20 bis 25 Proc. desselben vom Gewichte des anzuwendenden Salmiaks mit letzterem vermengt werden. Um eventuell noch vorhandene Wasserreste nicht am eisernen Deckel sich condensiren zu lassen, wird letzterer erst dann auf das Sublimationsgefäss aufgesetzt, wenn der Process eben beginnt, was durch das Entweichen weisser Nebel gekennzeichnet wird. Sehr wichtig bleibt immerhin ein recht vorsichtiges Erhitzen und möglichst constante Temperatur. Der Deckel soll während des ganzen Processes etwas mehr als handwarm sein. Je langsamer die Operation verläuft, desto schöner ist die Structur des rein weissen Productes; es ist durchsichtig wie Glas und leicht nach einer Richtung hin spaltbar. Hat es sich dagegen durch schnelle Sublimation gebildet, so ist es sehr spröde.

Versuche, das Superphosphat bereits der einzudampfenden Salmiaklauge zuzusetzen, um das in ihr enthaltene Eisen in unlös-

licher Form niederzuschlagen, hatten ebenfalls recht guten Erfolg; der auf diese Weise erhaltene krystallisierte Salmiak gab bei der Sublimation ein völlig weisses Product. Allein das Auslaugen der Superphosphatrückstände in den Verdampfgefässen ist umständlich, und aus diesem Grunde die Verwendung desselben im Sublimationsgefässe vorzuziehen.

### Brennstoffe, Feuerungen.

Trockene Destillation von Holz. F. Schmidt (D.R.P. No. 101 588) empfiehlt, auf die Retorte einen Aufsatz anzubringen, um das Nachsinken von Holz zu veranlassen.

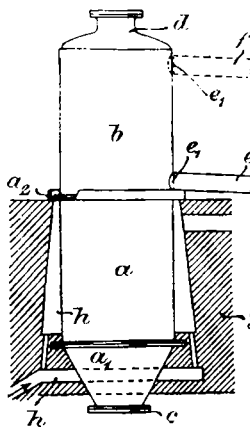


Fig. 66.

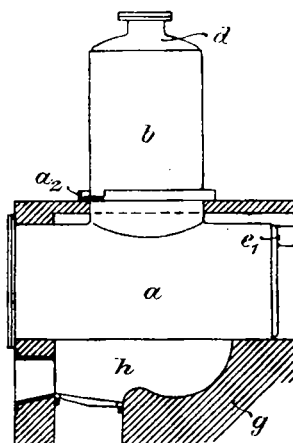


Fig. 67.

Der Behälter *b* (Fig. 66 und 67) ist ohne Boden, oben mit einer gasdicht verschliessbaren Öffnung versehen. Wie Fig. 66 zeigt, ist die durch die Einmauerung *g* nach unten durchragende Retorte *a* hier mit einem verjüngten Bodenstück *a*<sub>1</sub> versehen, in welchem eine Entleerungsthür *c* angeordnet ist. Der Retortenmund ist von einem flantschartigen Rand *a*<sub>2</sub> umgeben zum Aufsetzen des cylindrischen Magazins *b*. Letzteres trägt auf dem oberen Ende die Beschickungsthür *d* und unten seitlich das Abzugsrohr *e*, welches innen mit einer gelochten Platte *e*<sub>1</sub> überdeckt ist; oben ist punktirt ein zweiter Abzug *f* angegeben, der im Falle der Vor-  
nahme der Destillation unter vermindertem Druck Anwendung findet; *h* sind die Heizzüge. Während des Betriebes sind die Thüren *c* und *d* geschlossen. In dem Maasse, als in der Retorte *a* das Holz infolge fortschreitender Destillation bez. Verkohlungs-schwindet, sinkt aus dem Magazin Material nach, so dass beständig die Retorte gefüllt, d. h. ihre Wandung von Wärme aufbrauchender Substanz bedeckt bleibt; die Destillationsproducte