

Über die Bestimmung der chemischen Constanten in Harzen.

Obgleich Herr Dieterich in seinem „Schlusswort“, Heft 12 d. Z. Seite 277 den Abbruch der Debatte über das obige Thema zu befehlen geruht, muss ich für einige thatsächliche Berichtigungen nochmals das Wort erbitten.

Dieterich gibt sich den Anschein, als ob er hinter dem citirten „He.“-Referenten der „chemischen Revue“ meine Person vermüthe; dem ist nun nicht so. Des Weiteren aber ist Dieterich im Irrthum, wenn er die Gegner seiner Ansichten und Vorschläge nur in Leipzig und dessen Umgebung sucht. Auch abgesehen von dem nicht in Leipzig wohnhaften He.-Referenten sind diese Gegner in erklecklicher Anzahl auch ausserhalb Deutschlands vertreten, und die Veröffentlichungen Dieterich's über Harzuntersuchungen haben bei erfahrenen Interessenten schon manches Kopfschütteln hervorgerufen. Solange diese Arbeiten Dieterich's in den Helfenberger Annalen vergraben lagen, hatte weder ich noch ein Anderer Veranlassung, denselben entgegenzutreten, weil diese Annalen als Specialbericht einer einzelnen chemischen Fabrik doch nur deren Abnehmer näher interessiren. Erst nachdem durch die Veröffentlichungen in den Heften 40 und 48, 1898 d. Z. die Vorschläge Dieterich's einem weiteren Leserkreis unterbreitet waren, habe auch ich meine gegentheilige Ansicht geäussert, welche übrigens, wie mir zahlreiche Zuschriften beweisen, von maassgebenden Autoritäten auf diesem Gebiet getheilt wird.

Zur Sache selbst bestreite ich entschieden, dass Dieterich jemals einen Nachweis für die Abwesenheit von Estern im Colophonium und andern Harzen erbracht hat. Wohl finde ich eine Angabe Dieterich's, dass er einmal Harz verseifte und in der wässerigen Unterlage nach Alkoholen suchte, aber keine fand. Das ist leicht erklärlich, denn wenn Alkohole vorhanden sind, so werden sie wohl kaum wasserlöslich sein. Nichtsdestoweniger behauptet Dieterich, den Beweis erbracht zu haben, dass Colophonium keine Ester enthalte. Wenn ich angesichts einer solch' gewagten Schlussfolgerung fernerhin davon absehe, mich mit Dieterich über neuere Harzchemie zu unterhalten so wird mir das kein Einsichtiger verdenken.

Es liegt mir fern, den wissenschaftlichen Werth der Arbeiten Tschirch's und seiner Schüler über Harze zu unterschätzen, aber in Dieterich's Veröffentlichungen über diesen Gegenstand habe ich bis jetzt weder wissenschaftlich interessante, noch praktisch verwertbare Ergebnisse gefunden.

Leipzig, im März 1899.

Dr. A. Heupel.

Elektrochemie.

Verfahren zum reducirenden Schmelzen. Nach Siemens & Halske (D.R.P. No. 102 241) wird das zu behandelnde Material fein gepulvert und die Höhe

der Materialschicht, welche die bewegliche obere Elektrode aussen umgibt, so gross gewählt, dass sie gasdicht wird und weder die Luft zum Lichtbogen, noch das im Lichtbogen entstehende Gas nach aussen dringen kann, wobei das letztere Gas durch das Rohr vom Lichtbogen in die Höhe und durch bewegliche Metallschläuche an eine Stelle geführt wird, an welcher es technisch verwerthet werden soll. Das Rohr besteht bei diesem Ofen aus Kohle und bildet zugleich die obere, bewegliche Elektrode. Durch das Abhalten der Luft vom Lichtbogen wird einerseits die Oxydation des im Lichtbogen sich bildenden Productes verhindert, andererseits aber auch das Verbrennen der Elektrodenkohlen. Der letztere Umstand fällt z. B. bei den zur Herstellung von Calciumcarbid dienenden elektrischen Öfen sehr ins Gewicht, da ohne Abhalten der Luft vom Lichtbogen die obere Elektrodenkohle namentlich an den Seitenflächen rasch abbrennt. Bei der vorliegenden Anordnung findet ein Abbrennen der Elektrodenkohle garnicht statt, sondern nur ein allmähliches Zerstäuben derselben im glühenden Zustand, wobei die Seitenflächen garnicht angegriffen werden, sondern nur die Unterkante; infolge dessen wird eine bedeutende Ersparniss an Elektrodenkohle erzielt.

Einen weiteren Vorthail bietet das vorliegende Verfahren dadurch, dass die Materialschicht, welche in den meisten Fällen die Wärme schlecht leitet, durch ihre Höhe die Steigerung der Temperatur im Lichtbogen und dessen Umgebung sehr begünstigt. In anderen elektrischen Öfen, bei welchen für einen besonderen Abzug des im Lichtbogen gebildeten Gases nicht gesorgt ist, kann die Materialschicht nur niedrig bemessen werden, weil das gebildete Gas diese Schicht durchbrechen muss und um so mehr Material emporschleudert, je höher die Materialschicht ist. Bei dem vorliegenden Verfahren bleibt hingegen die Materialschicht ruhig und wird in demselben Maass, wie sie unten im Lichtbogen verzehrt oder umgewandelt wird, von oben durch Aufschütten von neuem Material ergänzt. Das Stäuben des Materials, welches in vielen elektrischen Öfen so lästig auftritt, wird hier gänzlich vermieden.

Zur Abführung des im Lichtbogen gebildeten Productes dient, wenn dasselbe nicht zu leicht erstarrt, ein einfaches Abzugloch, oder aber, wenn das Product, wie z. B. Calciumcarbid, sehr leicht erstarrt, das in Pat. 97 406 (d. Z. 1898, 631) angegebene, mit Material bedeckte dachförmige Vorsatzstück, welches zwar den Abfluss des Productes, nicht aber das Nachstürzen des im

Tiegel enthaltenen Materials gestattet. Man kann dasselbe je nach Umständen zu periodischem Abstich benutzen, indem man es durch einen Hebel in lothrechtlicher Richtung beweglich einrichtet und die Abstichöffnung gewöhnlich geschlossen hält, von Zeit zu Zeit aber durch Senken des Vorsatzstückes öffnet, um auch die im Lichtbogen gebildeten festen Producte zu entfernen.

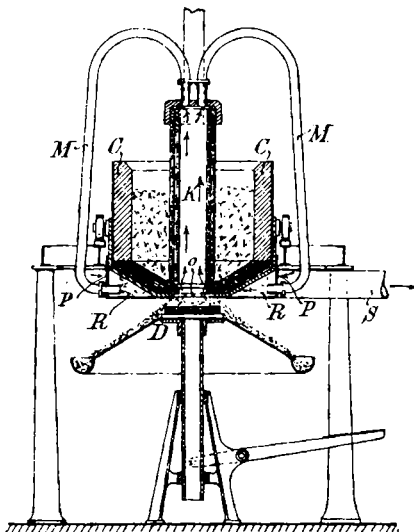


Fig. 96.

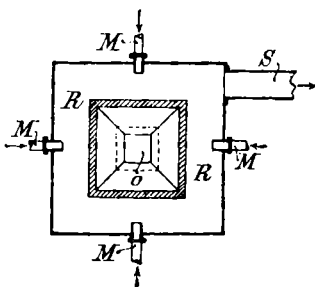


Fig. 97.

In Fig. 96 u. 97 stellt *K* das Kohlenrohr, *C* den unten mit Kohlenplatten gefütterten und mit der Abstichöffnung *O* versehenen Tiegel, *D* ein mit Material bedecktes, lothrecht bewegliches dachförmiges Vorsatzstück (d. Z. 1898, 631) dar. Das im Kohlenrohr aufsteigende Gas wird, wenn es brennbar ist, in der Regel durch die biegsamen Metallschläuche *M* in den unten am Tiegel angebrachten ringförmigen Raum *R* geführt, wo es angezündet wird und zur Vorwärmung des Tiegels dient, während durch die Löcher *P* die zur Verbrennung nöthige Luft in den Raum *R* einströmt und die Producte der Verbrennung des Gases durch das Rohr *S* in einen Kamin abströmen.

Apparat zur Elektrolyse von Flüssigkeiten. J. Sirotkin (D.R.P. No.

102 007) empfiehlt, die Elektroden als stehende Heizrohre anzuordnen; die Einrichtung soll besonders für Zuckerfabriken verwendbar sein.

Zur Entfernung der Plattirungen von Eisengegenständen werden nach H. von der Linde (D.R.P. 102 646) die plattirten Abfälle in einem Ammoniumcarbonat gelöst enthaltenden Bade als Anode verwendet und als Kathode das Metall, welches die Plattirung bildet. Wenn in dieser Weise die Abfälle der Wirkung des elektrischen Stromes unterworfen werden, wird, wenn Kupfer oder Nickel für sich allein die Plattirung bildet, das von der Anode gelöste Metall auf der Kathode in metallischem Zustande niederschlagen. Bei Plattirungen aus Kupfer- und Nickellegierungen kann durch Wahl der Stromspannungen gleichzeitig eine Trennung des Kupfers und Nickels erfolgen, indem bei niedriger Stromspannung (0,5 Volt) das gelöste Kupfer auf der Kathode niederschlagen wird, das Nickel dagegen in Lösung bleibt und erst bei höherer Spannung (2 Volt) niederschlagen wird. Das Wesen des geschilderten Verfahrens besteht also darin, dass Ammoniumcarbonat als Lösungsmittel des plattirenden Metalles unter der Wirkung des elektrischen Stromes dient, ohne dass Eisen angegriffen wird, und dass aus dem Lösungsmittel gleichzeitig das gelöste Metall niederschlagen wird.

Zur Darstellung gemischter Azoverbindungen empfiehlt W. Löb (D.R.P. No. 102 891) die elektrolytische Reduction eines Gemisches zweier verschiedener Nitrokörper der Benzolreihe in alkalischer Lösung, in welcher die Nitroverbindungen in äquimolekularen Verhältnissen gelöst sind.

Wählt man als eine der Ausgangscomponenten Nitraniline, so ist auch bei der elektrolytischen Reduction ein Condensationsvorgang zwischen Nitro- und Amidogruppe, so wie bei dem im Pat. 52 839 beschriebenen Verfahren, nicht ausgeschlossen, da bei Beendigung der Reaction die Nitrogruppe des Nitranilins auf alle Fälle zur Amidogruppe reducirt sein muss. Um Klarheit zu gewinnen, ob auch hier ein reiner Reducationsvorgang vorlag, musste bei den Nitranilinen die Amidogruppe intact bleiben, da bei der Ersetzung des Wasserstoffes dieser Gruppe durch andere Radicale, wie Formyl, Acetyl u. s. w., der Reducationsvorgang ohne Weiteres auf den der nicht amidirten Nitrobenzole zurückgeführt ist. Der typische Beweis lässt sich leicht dadurch führen, dass man z. B. Nitrotoluol in Gegenwart von Anilin der elektro-

lytischen Reduction unter den geeigneten Bedingungen unterwirft. Für den Fall einer Condensation zwischen Amido- und Nitrogruppe war das Methylazobenzol, für reine Reductionswirkung das Azotoluol selbst zu erwarten.

1. $C_6H_5NH_2 + O_2N \cdot C_6H_4CH_3 + H_2 =$
 $C_6H_5-N=NC_6H_4CH_3 + 2H_2O.$
2. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 + O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 + 4H_2 =$
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 + 4H_2O$

Bei dem Versuch in alkoholisch-alkalischer Lösung wurde das Anilin unverändert wiedergewonnen, während man leicht das Azotoluol in reiner Form erhielt. Diese Versuche, welche unter Anwendung von o-Toluidin und Nitrobenzol, m- und p-Nitrotoluol ausgeführt wurden, zeigten das Ergebniss, dass in verdünnter alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur Condensationsvorgänge zwischen Amido- und Nitrogruppe nicht auftreten. Es liegt also in dem beschriebenen Processe ein Verfahren vor, welches lediglich durch Reduction zu unsymmetrischen Azokörpern führt, ein Vorgang, der durch keine sonstigen, zur Azoreduction brauchbaren und technisch verwertbaren Mittel und Verfahren bisher erreicht wurde.

Die gemischten Azokörper sollen als Farbstoffe und Zwischenproducte der Farbstofffabrikation Anwendung finden.

1. o-Toluol-azo-benzol. 13,3 Th. o-Nitrotoluol werden mit 12,3 Th. Nitrobenzol in 150 Th. Alkohol und 50 Th. Wasser unter Zusatz von 8 Th. Natriumhydrat gelöst und unter Verwendung von Platin- oder Quecksilberelektroden bei 6,5 Volt Spannung mit einer Stromdichte von 0,8 bis 1 Amp. auf 100 qc bis zum Auftreten einer regelmässigen Wasserstoffentwicklung kathodisch elektrolysiert. Nach Übersättigen mit Salzsäure und Verdünnen mit Wasser wird das entstandene rothe Öl abgehebert, getrocknet und durch fractionirte Destillation im Vacuum gereinigt. Das Product ist identisch mit o-Methylazobenzol.

2. p-Toluol-azo-m-benzoësäure. 3,4 Th. p-Nitrotoluol, 4,2 Th. m-Nitrobenzoësäure werden in 70 Th. Alkohol und 30 Th. Wasser, dem 4 Th. Natriumhydroxyd zugesetzt sind, gelöst und unter Verwendung von Platin- oder Quecksilberkathoden bei 6 Volt Spannung mit 1,2 Amp. Stromdichte auf 100 qc bis zum Auftreten einer regelmässigen Wasserstoffentwicklung bei Zimmertemperatur elektrolytisch reducirt. Der durch Salzsäure gefällte Niederschlag wird durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol oder aus Äther gereinigt. Gelbe Blättchen; Schmp. etwa 190°.

3. Benzol-m-sulfo-azo-m-benzoë-

säure. 7 Th. m-nitrobenzoësulfosaures Kalium, 4,2 Th. m-Nitrobenzoësäure, 3 Th. Kalihydrat in 150 Th. Wasser gelöst, werden mit einer Stromdichte von 1,8 bis 2 Amp. auf 100 qc bei 6 bis 7 Volt Spannung unter Verwendung von Platinelektroden bei Zimmertemperatur bis zum Auftreten einer regelmässigen Wasserstoffentwicklung kathodisch elektrolysiert. Die klare, gelbrothe Lösung gibt mit Salzsäure einen rein gelben Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt wird. Die neue Säure bildet gelbe undeutliche Blättchen, die, ohne zu schmelzen, sich zersetzen. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich.

4. p-Amidobenzolsulfo-azo-m-benzoësäure. 5,5 Th. p-Nitranilinsulfosäure, 4,2 Th. m-Nitrobenzoësäure werden in 350 Th. Wasser unter Zusatz von 5 Th. Natriumhydroxyd gelöst. Bis zum Auftreten einer regelmässigen Wasserstoffentwicklung wird die Lösung unter Verwendung von Platinkathode mit einer Stromdichte von 1,5 Amp. auf 100 qc bei 6 Volt Spannung bei Zimmertemperatur elektrolysiert. Die tief gelb gefärbte Lösung gibt mit Salzsäure einen rein blutrothen Niederschlag, der nach starkem Abkühlen filtrirt wird. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft und der Rückstand ebenso wie der erste Niederschlag aus Alkohol gereinigt. Durch Fällung mit Äther gewinnt man die Säure violettroth, durch Eindunstung der wässrigen Lösung rein roth.

5. p-Dimethylamidobenzol-azo-m-benzoësäure. 5 Th. p-Nitrodimethylanilin und 5 Th. m-Nitrobenzoësäure werden in 150 Th. Methylalkohol gelöst und 3 Th. Natriumhydroxyd in 20 Th. Wasser hinzugefügt. Bei Verwendung von Platinelektroden der Elektrolyse bei einer Stromdichte von 0,8 Amp. auf 100 qc und einer Spannung von 9 Volt bei Zimmertemperatur unterworfen, ergibt sich nach beendigter Reduction eine rothe Lösung, aus der durch Salzsäure die bereits von Griess (Ber. 10, 527) erhaltene Azodimethylamidobenzoësäure in gelborangeroten Kryställchen mit allen ihren Eigenschaften gefällt wird.

Elektrolytische Abscheidung von Vanadium. Sh. Cowper-Coles (Chem. N. 1899, 147) erhält metallisches Vanadium als glänzendes Metall, indem er Vanadinsäure V_2O_5 (1,75 Th.) durch Kochen mit 2 Th. Ätznatron und 160 Th. Wasser löst und 32 Th. Salzsäure hinzufügt. Es wird mit einem Strom von der elektromotorischen Kraft 1,88 V. und der Dichte $ND_{100} = 1,9$ bis 2,2 A. elektrolysiert. Bei grösserer oder geringerer Stromdichte enthält der Niederschlag Oxyde. Vanadin erhöht die Dehnungs-

festigkeit von Eisen, Kupfer und Aluminium. Verf. hofft, dass, nachdem die Methode gefunden ist, es ohne Schwierigkeit darzustellen, das Metall bald grössere technische Bedeutung erlangen wird.

T. B.

Brennstoffe, Feuerungen.

Schweelofen für Braunkohlen u. dgl. von M. Ziegler (D.R.P. No. 102 233) besteht aus einer stehenden Retorte *A* (Fig. 98 bis 100), welche im unteren Theil aus Scharmotte, im oberen aus Gusseisen hergestellt ist. Die Retorte ist von einem starken gemauerten Schacht *B* umgeben. Zwischen dem Schacht und dem Retortenmantel befinden sich die Feuerkanäle *C*, welche mehrere Male rings um die Retorte laufen. Die Beheizung mittels Gas erfolgt in den in verschiedenen Höhen des gemauerten Schachtes *B* eingebauten Feuerstellen *D* und *E*. Als Brennstoff dient vorzugsweise das in der Retorte erzeugte Gas, welches durch Rohrleitungen den Feuerstellen zugeführt wird.

Der jalousieartige Aufbau, durch welchen die aus der Kohle sich entwickelnden Gase nach den Rohrleitungen *GH* abziehen, ist bei der vorliegenden Ausführung an drei Stellen unterbrochen, nämlich bei *J*, *K* und *L*. Bei *J* und *L* sind die Heizkammern eingeschaltet, auf deren Anordnung der Schutz im Besonderen beansprucht wird. Aus dem Feuer-raum *D* treten die Gase in den Ringkanal. Durch die rings um die Retorte verlaufende Einschnürung *b* werden sie gezwungen, die Retorte im ganzen Umfange zu umspülen, bis sie durch eine Öffnung *b*₁ in den nächst höheren Ringkanal *c*₁ gelangen können, welcher oben durch die Einschnürung *d* begrenzt ist. Nachdem die Gase zu beiden Seiten der Retorte diesen Kanal passirt haben, steigen sie durch die Öffnung *d*₁ in den dritten Ringkanal *c*₂. Durch diesen Kanal gelangen die Feuergase an der anderen Seite durch zwei Verbindungsstücke in die erste, im Innern der Retorte angeordnete, den jalousieartigen Aufbau unterbrechende Heizkammer *I*. Diese ist bei der dargestellten Ausführung aus einem äusseren und einem inneren Eisenmantel hergestellt, welche innen mit Scharmotte ausgekleidet sind. Der auf diese Weise gebildete Ringraum ist durch einen Gurt *i*₂ in zwei Hälften, eine untere *J*₁ und eine obere *J*₂, getheilt, welche durch eine Öffnung *j*₁ mit einander communiciren. Die Feuergase, welche bei *j* eintreten, durchströmen erst den Ringkanal *J*₁, gelangen durch die Anordnung *j*₁ zu dem oberen Ringkanal *J*₂, welchen sie in umgekehrter Richtung durchströmen, und schliesslich durch

die Öffnung *j*₂ zu dem äusseren Kanal *c*₃. Dort vereinigen sich die Feuergase mit der von der Feuerung *E* kommenden Flamme,

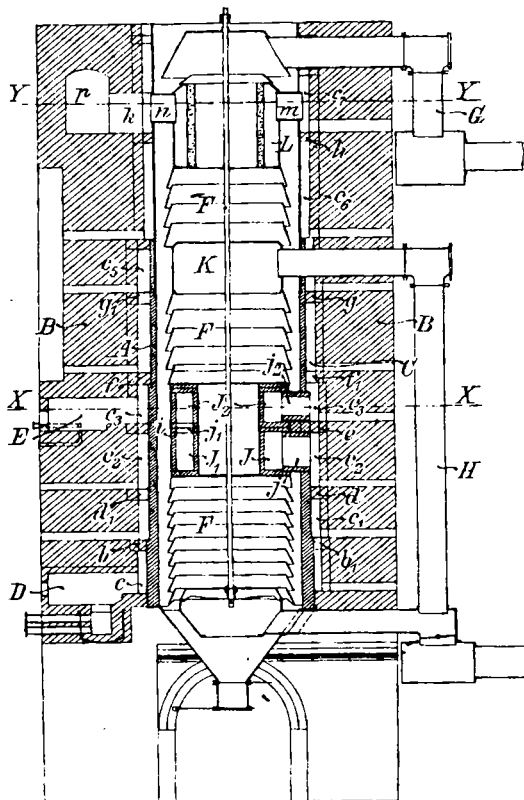


Fig. 98.

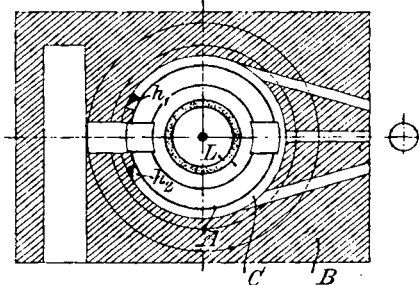


Fig. 99.

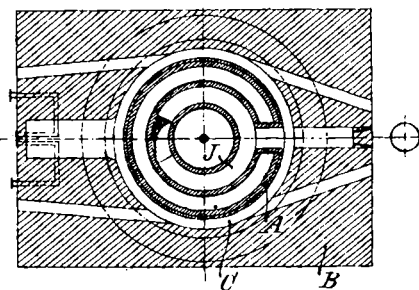


Fig. 100

steigen durch die Öffnung *f*₁ der Einschnürung *f* empor, durchziehen den äusseren Kanal *c*₄, steigen durch die Öffnung *g*₁ der Einschnürung *g* empor, durchströmen den