

von der Anodenlauge, wobei man durch zweckmässige Circulation letztere beiden sich vermischen lassen kann, so ist die Elektrolyse leicht so zu leiten, dass alles Brom frei wird und auch in solchem Zustand verbleibt, ohne sich zu Bromsauerstoffsalzen umzusetzen. Nur bei zu langer Einwirkung des elektrischen Stromes, wobei ausser den Bromiden auch die Chloride zerlegt werden, entstehen Halogensauerstoffverbindungen. Der Grund, weshalb das Brom sich nicht umsetzt, ist der, dass als Base Magnesiumhydrat gebildet wird, welches an und für sich eine schwache Base, in der Lauge fast unlöslich ist und, leichter als die Lauge, deren specifisches Gewicht 1,34 beträgt, auf letzterer sich als Schaum sammelt.

Die Zersetzung der Lauge kann demnach in ähnlichen Apparaten erfolgen, wie sie seither zur Darstellung von Bleichflüssigkeiten in Anwendung sind. Während bei letzteren jedoch eine Umsetzung zu Halogensauerstoffsalzen erfolgt, bleibt hier das Brom im freien Zustande gelöst in der Lauge. Der an der Kathode auftretende Wasserstoff entweicht aus dem offenen Zersetzungssapparat ins Freie. Das freigemachte Chlor setzt sich zum grössten Theil mit dem in der Lauge noch nicht zersetzenen Brommagnesium unter Freiwerden von Brom zu Chlormagnesium um. Das freigemachte Brom bleibt in der Lauge gelöst und wird dann in einem besonderen Destillationsapparat durch Destillation gewonnen oder kann auf irgend eine andere Weise, z. B. einen Luftstrom, gleichfalls in einem besonderen Apparat von der Lauge trennt werden.

In einem wasserdichten, offenen Holzkasten, innen 2 m lang, 0,73 m breit und 0,5 m tief, wurden Kohlenelektroden eingebaut. Die Elektrodenwände waren 70 cm breit, 25 cm hoch und 1,8 cm dick. Die Wände bestanden aus einzelnen Stücken, welche dicht ohne eine andere Verbindung an einander gestellt waren. Nur die Theile der ersten und letzten Elektrodenwand waren, unter einander elektrisch gut leitend, oben durch Metall verbunden, und es wurde die eine dieser Wände mit dem positiven, die andere mit dem negativen Pol der Elektricitätsquelle verbunden. Die einzelnen Elektrodenwände wirkten demnach nach dem Prinzip des sogen. Mittelschalters, indem die eine Seite einer Elektrodenwand die Eigenschaften einer Kathode und die andere diejenigen einer Anode zeigte. Die Elektrodenwände hatten einen Abstand von 13 mm und waren im Interesse einer vollständigen Circulation der Lauge alternierend an je eine Seitenwand des Kastens angelehnt, so dass

zwischen ihr und der anderen Seitenwand ein Spielraum von 3 cm blieb. Die zu zersetzende Lauge fliesst, ihren Weg zwischen den einzelnen Elektrodenwänden hindurch nehmend, durch den Kasten zunächst in einen Behälter, in welchem sie sich vollständig klärt von dem Magnesiumhydroxydschaum, um dann je nach Bedarf in die Destillationsgefässe abgelassen zu werden.

Die Zersetzung erfolgt zweckmässig mit einer Spannung von 3 bis 3,5 Volt, so dass bei 30 hintereinander geschalteten Elektrodenwänden mindestens  $3 \times 30 = 90$  Volt Spannung angewendet wurden. Bei dieser Spannung betrug die Stromausbeute, bezogen auf frei gemachtes Brom, 50 Proc. der theoretischen, während sie bei Anwendung geringerer Spannung bedeutend weniger betrug. Erforderlich ist es, dieser Leistung des Stromes entsprechend, die Menge der Lauge, welche den Zersetzungssapparat durchfliesst, zu bemessen. Wenn zu viel Lauge durchfliesst, wird nicht genügend Brom frei gemacht, beim Durchfliessen zu geringer Laugenmengen entstehen Bromverluste durch Bildung von Bromaten.

Von der Temperatur der zu zersetzenden Lauge war der Erfolg unabhängig, da innerhalb der Grenzen von 16 bis 75° gleiche Ampèrestunden gleiche Mengen Brom lieferten, nämlich 1 Ampèrestunde 1,5 g. Bei einer Lauge von 60° Wärme war die Stromstärke und somit auch die Stromdichte etwa doppelt so gross als bei Lauge von 20° Wärme. Die Stromstärke betrug bei 20° 25 bis 30 Ampère und bei 60° 60 bis 65 Ampère und die Elektrodenfläche 17,5 qdc.

Zweckmässig erfolgt die Elektrolyse bei diesem Verfahren unter Anwendung von heisser Lauge, da in diesem Falle die Wärme der abdestillirten Lauge benutzt werden kann, die ursprüngliche Lauge, bevor sie zur Elektrolyse gelangt, vorzuwärmten. Die Verluste an Brom durch Verdunstung sind hierbei so gering, dass sie nicht messbar waren, obwohl der Siedepunkt des Broms bei etwa 61° liegt. Das Verfahren ist selbstverständlich ein ununterbrochenes, indem die zu zersetzende Lauge gleichmässig den Zersetzungskasten unter gleichmässigen Spannungs- und Stromverhältnissen durchfliesst. Es ist so möglich, sofort ein ziemlich chlorfreies Product zu erzielen. Das erhaltene Brom hatte nur 0,4 Proc. Chlor.

### Organische Verbindungen.

Zur Trennung der o- und p-Toluolsulfosäure verwendet C. Fahlberg (D.R.P. No. 103 299) deren Zinksalze.

3 Th. Toluol werden mit 8 Th. gewöhnlicher concentrirter 66 proc. Schwefelsäure gemäss Pat. 35 211 in p- und o-Toluolsulfosäure übergeführt. (Sehr wenig m-Toluolsulfosäure bildet sich auch daneben, kann jedoch, weil ihre Gegenwart keine Störung bedingt, bei der Beschreibung des Verfahrens unberücksichtigt gelassen werden.)

Das Gemenge der Toluolsulfosäuren wird zum Zwecke der Abscheidung der überschüssigen Schwefelsäure mit kohlensaurem Kalk behandelt und hierauf die Toluolsulfosäuren mit Zinkoxyd oder Zinkcarbonat behandelt, oder aber das ganze Gemenge wird vorher mit kohlensaurem Kalk vollständig neutralisiert und in die toluolsulfosauren Kalksalze übergeführt und hierauf diese mit schwefelsaurem Zink in die toluolsulfosauren Zinksalze umgewandelt.

Die von dem Gyps abfiltrirte Lösung der toluolsulfosauren Zinksalze wird nun vollständig eingeengt, und zwar so, dass nur p-toluolsulfosaures Zink zur Ausscheidung kommt, dagegen das o-toluolsulfosaure Zink und ein geringer Theil des p-toluolsulfosauren Zinks in Lösung verbleiben.

Die Lösung wird zwecks Überführung der toluolsulfosauren Zinksalze in die toluolsulfosauren Alkalosalze mit Potasche oder Soda in genügender Menge versetzt, wobei sich kohlensaures Zink abscheidet, das wieder benutzt werden kann.

Die Lösung der Alkalosalze kann mit Kalium- oder Natrium-Permanganat oder irgend einem anderen Oxydationsmittel zu o- und p-benzoësulfosaurem Alkali oxydiert werden. Die hierbei entstehende Lauge, welche neben freiem und kohlensaurem Alkali die Alkalosalze der o- und p-Benzoësulfosäure enthält, wird stark eingeengt und durch Krystallisation entweder auf das Gemenge der neutralen o- und p-benzoësulfosauren Alkalosalze verarbeitet, oder es werden aus der kalten gesättigten Lösung durch Fällung mit Salzsäure die sauren o- und p-benzoësulfosauren Alkalosalze gewonnen. Beide Salze lassen sich mit Vortheil zur Darstellung von Saccharin neben p-Sulfamin-benzoësäure oder deren Ester oder p-Sulfo-benzoësäurediamid gemäss Pat. 103 298 verwenden.

Das p-toluolsulfosaure Zink wird zum Zwecke der Regeneration des Toluols mit concentrirter Schwefelsäure (auf 1 Th. des Salzes 2 Th. gewöhnlicher Handelsschwefelsäure) versetzt und mit stark überhitztem Wasserdampf das Toluol abgetrieben, welches, mit Wasser gewaschen, in den Kreislauf des Verfahrens zurückgeführt wird, während die schwefelsaures Zink enthaltende Schwefel-

säure auf Schwefelsäure und schwefelsaures Zink verarbeitet wird.

Zur Darstellung der Homologen der Brenzkatechinmonoalkyläther ersetzt man nach Kalle & C. (D.R.P. No. 103 146) das in dem Verfahren des Hauptpatentes 95 339 verwendete o-Anisidin durch die entsprechenden Homologen der Amidophenoläther. 151 k m-Amido-p-kresoläthyläther



werden in schwefelsaurer Lösung diazotirt. Die Diazolösung lässt man zufließen zu dem in einem Abtreiber auf 135 bis 140° erhitzten Gemisch von 450 l Wasser und 1100 k concentrirter Schwefelsäure. Durch äussere Wärmezufuhr hält man die Temperatur über 135°. Das entstehende Verkochungsproduct destilliert mit den Wasserdämpfen über und scheidet sich als fester Körper aus, soweit es nicht im Wasser gelöst bleibt, dem man es durch geeignete Mittel, wie Äther, entziehen kann. Es schmilzt bei 58°.

Auch die o-Amidonaphtholäther lassen sich in dieses Verfahren einführen und liefern hierbei die entsprechenden Oxyäther.

Ätherisches Jasminblüthenöl untersuchten eingehend A. Hesse und F. Müller (Ber. deutsch. 1899, 565 u. 765). Darnach enthält das ätherische Jasminblüthenöl keine nachweisbaren Mengen Phenylglykollmethylen-acetal, welches von Verley als das riechende Princip des Jasmams bezeichnet wird. Nach vorliegenden Versuchen ergibt sich folgende Zusammensetzung des ätherischen Jasminblüthenöls in etwas abgerundeten Zahlen:

65 Proc. Benzylacetat,  
7,5 Proc. Linalylacetat (darunter ev. andere Terpenalkoholester),  
6 Proc. Benzylalkohol,  
5,5 Proc. andere Richstoffe,  
16 Proc. Linalool (darunter ev. noch andere Bestandtheile).

Orangeblüthenöl oder Neroliöl enthält nach H. Walbaum (J. prakt. 59, 350) als wichtigen Bestandtheil Anthranilsäuremethyl-ester.

Majoranöl besteht nach W. Biltz (Ber. deutsch. 1899, 995) zu  $\frac{2}{5}$  aus Terpenen, von denen Terpinen nachgewiesen wurde. Als Hauptbestandtheil der übrigen  $\frac{3}{5}$  ist das rechtsdrehende Terpineol anzusehen. Ester finden sich in wechselnder Menge. Unter den Säuren, die diesen Estergehalt bedingen, wurde Essigsäure nachgewiesen. Sesquiterpene oder Derivate derselben finden sich nur in verschwindender Menge.