

folgenden Präparaten: 1. 1 Proc. Petrolsäure, 2. 1 Proc. Kupfersalz, 3. 1 Proc. Eisensalz, 4. 1 Proc. Aluminiumsalz, 5. 1 Proc. Zinksalz der Petrolsäuren. Im Gefäss, das keine Zugabe erhalten hatte, ging die Entwicklung des Pilzes sehr schnell vor sich, bis vor Ablauf von 5 Tagen bedeckten die Sporen die ganze Oberfläche. In der Probe 1 fand weder eine Entwicklung noch eine Zersetzung oder Fäulniss innerhalb 5 Wochen statt, im Falle 2 traten die ersten Pünktchen nach 20 Tagen auf, in der Probe 3 kamen sie nach 16 Tagen, im Falle 4 und 5 nach 2 Wochen zum Vorschein.

In dieser Zeit war jedoch in allen Fällen die Entwicklung äusserst schwach.

12. Dieselbe Untersuchung führte man mit der Cultur des *Bacillus amylobacter* aus. In keiner der mit Petrolsäurepräparaten versetzten Proben entdeckte man Spuren irgend einer Bakterienentwicklung, während in den Proben ohne Antisepticum schon am 3. Tage eine starke Säuregährung auftrat.

13. Wurden bei ähnlichen Untersuchungen allzu kleine Mengen etwa 0,1 Proc. Petrolsäure oder deren Salze angewendet, so liess sich infolge der geringen Zugabe nur eine sehr kleine Hintanhaltung der Pilzvermehrung erreichen.

14. An den mit Kupfereisensalz der Petrolsäure getränkten und mit dem Rostpilz geimpften Hobelspänen wurde noch nach einem Monat keine Pilzentwicklung bemerkbar, während die nichtgetränkten Späne schon nach einer Woche eine ziemlich starke Entwicklung aufwiesen.

15. Zwei Holzpfosten, von denen einer mit 6 Proc. Kupfersalz und der andere mit 5 Proc. Eisensalz getränkt war, impfte man mit dem Fruchtkörper des Pilzes *Polyporus* und tauchte dann die unteren Enden ins Wasser ein. Nach Ablauf von 2 Monaten waren am Holze keine Veränderungen zu sehen.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass sowohl Erdölrückstände (Masut) als auch schwere Petroleumzersetzungsöle keine antiseptischen Eigenschaften besitzen und demnach zu Desinfectionszwecken mit Erfolg nicht angewendet werden können.

Hingegen zeichnen sich jedoch von allen Petroleumproducten die Petrolsäuren und manche ihrer Salze durch hervorragende antiseptische Eigenschaften aus; die ersten können direct im reinen Zustande, die andern nach entsprechender Präparirung zu Desinfectionszwecken, im Besonderen aber zur Holzconservirung benutzt werden. Was die Desinfectionskraft anbelangt, so stehen

freie Erdölsäuren über allen ihren Salzen, von denen als die wirksamsten die Kupfersalze sich zeigen, dann folgen die Eisen-, Zink- und Aluminiumsalze, bis schliesslich die Salze der Alkalien und die der alkalischen Erden zu Desinfectionszwecken ganz und gar unbrauchbar sind. Aus den Untersuchungen folgt auch weiter, dass 1 Proc. freier Säuren oder deren Salze genügend sind, um der Entwicklung aller Art der niedrigsten Organismen wie Bakterien, Pilze und Schimmel vorzubeugen.

[Schluss folgt.]

Elektrochemie.

Überwachung elektrolytischer Metallfällungen. Die Electro-Metallurgical Comp. (D.R.P. No. 104793) hat bei Versuchen zur Gewinnung des Chroms durch Elektrolyse der Chrom enthaltenden schwefelsauren Salze beobachtet, dass mit einem Chrombad von bekannter Zusammensetzung und einer constanten Stromstärke die Abänderung der Fläche der Kathode eine Änderung der Natur des Niederschlags zur Folge hat. So erhält man z. B. in demselben Bad und mit derselben Stromstärke mit einer Stange von 8 mm Durchmesser einen Niederschlag von Oxyd, mit einer Stange von 15 mm Durchmesser einen schönen Niederschlag, welcher sich mit guter Ausbeute verdickt. Mit einer Stange von 18 mm Durchmesser wird ein sich nicht verdickender Niederschlag erhalten, und schliesslich, wenn man sich einer Stange von 20 mm Durchmesser bedient, erhält man keinen Niederschlag. Je nach der Zusammensetzung des Bades und dem Gehalt desselben an freier Säure sind die Ergebnisse ganz verschieden. Man kann daher mit einem gegebenen Bad, welches von einer bestimmten Stromstärke durchflossen wird und einen guten Niederschlag auf eine 15 mm dicke Stange ergibt, einen Stangendurchmesser (Probestange) finden, welcher, in Parallelschaltung mit der ersten und in demselben Bad angebracht, einen Chromniederschlag erhält, welcher sich nicht verdickt. Wird der Gehalt des Bades an Säure zu hoch, so schlägt sich kein Chrom auf der Stange nieder. Der Gehalt an Säure wird auf den gewünschten Punkt durch irgend ein geeignetes Mittel zurückgebracht, bis ein leichter Niederschlag wieder zum Vorschein kommt. Der Durchmesser der Probestange und die Stromstärke können derart ermittelt werden, dass der Gehalt an Säure zwischen solchen Grenzen variirt werden kann, dass die Ausbeute eine mittlere ist. Die Probestange

kann diese Angaben selbstthätig liefern. Zu diesem Zweck wird die Stange an den einen Arm einer Waage gehängt. Der andere Arm des Balkens ist mit einem Contact versehen, welcher den Stromkreis einer elektrischen Klingel schliesst, sobald die Stange ihren Niederschlag verloren hat, d. h. wenn der Gehalt an Säure sich vermehrt. Man braucht dann nur das Bad zu neutralisiren bez. zu speisen, um die Klingel still zu setzen. Dieselbe Vorrichtung kann auch verwendet werden, um eine Verminderung des Gehaltes an Säure zu vermeiden. In diesem Fall wird die Probestange so hergestellt, dass bei der gegebenen Stromstärke und Normalgang des Apparates nur ein einfacher, sich nicht verdickender Niederschlag stattfindet. Wird das Bad mehr neutral, so verdickt sich der Niederschlag. Das Gewicht der Stange vermehrt sich und das Übergewicht wird zum Schluss des Stromkreises verwendet. Um die Klingel zum Schweigen zu bringen, braucht man nur das Bad anzusäuern.

Darstellung von Beryllium. Versuche von L. Liebmann (D.R.P. No. 104632) mit dem Verfahren des Pat. 101 326 (S. 61 d. Z.) haben gezeigt, dass man vortheilhaft Berylliumlegierungen erhalten kann, wenn man berylliumhaltige Verbindungen bez. Mineralien in Gegenwart von Fluorverbindungen und Metallen (Kupfer, Silber, Zink o. dgl.) bez. Metallverbindungen, aus denen gleichzeitig das Metall befreit wird, der Wirkung des elektrischen Stromes aussetzt. Es werden auf diese Weise mit Leichtigkeit ärmere und reichere Berylliumlegierungen erhalten, die sich durch fortgesetzt weiteres Behandeln bez. durch stetige Zugabe neuer berylliumhaltiger Stoffe beliebig hoch anreichern lassen, ja es ist sogar auf diese Weise möglich, zu reinem Beryllium zu gelangen, vorausgesetzt, dass man bei ununterbrochenem Betrieb nach und nach die gebildeten Berylliumlegierungen absticht.

Elektrolytische Darstellung von Verbindungen durch Wechselstrom. Nach Ch. W. Roepper und J. W. Richards (D.R.P. No. 105 007) leitet man einen Wechselstrom mittels Elektroden durch einen Elektrolyten, von dem ein Bestandtheil auf die Elektroden elektrolytisch und abwechselnd wirkend mit dem Elektrodenmaterial eine Verbindung eingeht, die im Elektrolyten und den gleichzeitig an der anderen Elektrode gebildeten Producten unlöslich ist und von den Elektroden zu Boden fällt.

Bei der Darstellung von Schwefelcadmium z. B. verwendet man Elektroden aus

Cadmium und als Elektrolyt eine etwa 10 proc. Natriumhyposulfitlösung. Durch die Lösung sendet man einen Wechselstrom. Dabei wird an jeder Elektrode, so lange sie Anode ist, unlösliches Schwefelcadmium gebildet, während an derselben Elektrode, so lange sie Kathode ist, Wasserstoff frei wird.

Das Verfahren ist noch einer weiteren Anwendung fähig, bei welcher eine Doppelverbindung oder ein Gemisch von Verbindungen erhalten werden kann, indem man zweckmässig gewählte verschiedenartige Elektroden benutzt. Wenn z. B. von den beiden Elektroden die eine aus Zink und die andere aus Cadmium besteht und als Elektrolyt die erwähnte Natriumhyposulfitlösung verwendet wird, so bildet sich an der Cadmiumelektrode, wenn sie als Anode dient, Schwefelcadmium, an der Zinkelektrode unter gleichen Umständen Schwefelzink. Der entstehende Niederschlag ist dann ein Gemenge der beiden Salze.

Zur Reinigung und Anreicherung roher Potaschelaugen werden nach B. Moog (D.R.P. No. 104 910) gesättigte Lösungen von Kaliumverbindungen auf der positiven Seite eines elektrolytischen Apparates der Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen, während die Kathodenlauge die zu reinigende Rohpotaschelauge bildet. Das durch den elektrischen Strom aus den Kaliumverbindungen zur Abscheidung gebrachte Kaliumhydrat sammelt sich als solches in der Kathodenlauge an, oder es wird dasselbe durch gleichzeitiges oder nachheriges Einleiten von Kohlensäure in die Kathodenlauge in kohlensaures Kalium übergeführt.

Die der Reinigung zu unterwerfenden Potaschelaugen, welche aus den Schlempekohlen der Abfälle der Rübenzucker- und Spiritusfabrikation gewonnen werden, können ein spec. Gew. von 30° B. besitzen, und wird die Anreicherung dieser Laugen mit kohlensaurem Kalium bis zu einem Gesamtgehalt von etwa 35 bis 45 Proc. K_2CO_3 vorgenommen. Durch diese Anreicherung mit kohlensaurem Kalium findet die Abscheidung der die Potaschelauge verunreinigenden Salze, wie schwefelsaures Kalium, kohlensaures Natrium und Chlorkalium, statt. Diese Abscheidung der Salze findet nicht gleichzeitig statt, sondern zuerst gelangt das in der Lauge gelöste schwefelsaure Kalium zur Abscheidung, und erst wenn dieses fast vollständig zur Abscheidung gelangt ist, wird die grösste Menge des in der Potaschelauge vorhandenen kohlensauren Natriums neben geringeren Mengen von Chlorkalium zur

Ausscheidung gebracht. Zuletzt scheidet sich das Chlorkalium ab.

Z. B. eine Rohpotaschelauge vom spec. Gew. 29,5° B. und der Zusammensetzung:

K_2CO_3	17,60 Proc.
Na_2CO_3	9,81
KCl	7,42
K_2SO_4	3,50

welche mit etwa 20 Proc. K_2CO_3 nach Obigem angereichert worden war, ergab eine Endlaugung vom spec. Gew. 35° B. und Zusammensetzung:

K_2CO_3	38,45 Proc.
Na_2CO_3	2,62
KCl	3,65
K_2SO_4	0,27

Wird nun diese gereinigte Potaschelauge auf etwa 53° B. concentrirt, so erhält man nach der Trennung der Lauge vom ausgeschiedenen Salze ein Potaschelauge vom spec. Gew. 51,5 bis 52° B., deren Zusammensetzung die folgende ist:

K_2CO_3	79,00 Proc.
Na_2CO_3	0,50
KCl	0,79
K_2SO_4	Spuren.

Nimmt man dagegen die Anreicherung der Rohpotaschelauge in der Weise vor, dass das in der Kathodenlaugung sich ansammelnde Kalihydrat durch Einleiten von Kohlensäure nur theilweise in Kaliumcarbonat übergeführt wird, so dass noch freies Kalihydrat in der Lauge sich vorfindet (etwa 15 bis 20 Proc. KOH auf 25 bis 30 Proc. K_2CO_3), so geht die Abscheidung der die Potaschelauge verunreinigenden Salze glatter und leichter vor sich.

Darstellung von Piperidin. Nach E. Merck (D.R.P. No. 104664) ist das Verfahren des Pat. 90308 (nach welchem 10 Th. Pyridin in 100 Th. 10proc. Schwefelsäure gelöst der Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt wurden, wobei unter Benutzung einer Stromdichte von $D_{100} = 12$ Ampère als Kathoden Bleiplatten und als Anoden ein beliebiges unlösliches Material verwendet werden sollten) nicht erfolgreich. Versuche ergaben, dass bei einer zu geringen Menge Schwefelsäure kein Piperidin entsteht, und dass die Ausbeute bei gleichzeitiger Einhaltung der beiden anderen Bedingungen im Verhältniss mit dem Mehr an angewandeter Säure wächst, dass beispielsweise bei Verwendung von 1 Äq. Pyridin auf 1 Äq. Schwefelsäure gar kein Piperidin entsteht, während bei Benutzung von 1 Äq. Pyridin auf etwa 4 oder mehr Äq. Säure die Ausbeute eine sehr gute wird. Die Anwendung von zu geringen Mengen Säure bewirkt das Auftreten eines braunen Körpers. Dem-

entsprechend wurde festgestellt, dass für einen guten Verlauf der Reaction und eine gute Ausbeute die Menge der Säure so gewählt werden muss, dass für die ganze Dauer des Stromdurchgangs ein genügender Säureüberschuss vorhanden ist.

Obwohl in der Praxis für die Reduction schwefelsaure Pyridinlösungen in Betracht kommen, so wurde doch festgestellt, dass auch andere Säuren (z. B. Salzsäure) bei Beobachtung der gleichen, nach vorliegendem Verfahren gemeinsam anzuwendenden Bedingungen Piperidin liefern. Es zeigte sich weiter, dass man als Anode nicht jedes beliebige unlösliche Material verwenden kann. So war z. B. in Fällen, in welchen man mit Kathoden und Anoden aus Blei eine tadellose Ausbeute an Piperidin erhielt, bei Verwendung einer Anode aus Platin und einer Kathode aus Blei die Ausbeute gleich Null. Es zeigte sich, dass ausser Blei auch Kohle für die Anode wirksam ist; allerdings hat die Kohle die Unannehmlichkeit, dass sie sich stark abnutzt. Lösliche Metalle kommen als Anoden nicht in Betracht; aber auch das unlösliche Platin verhindert als Anode die Piperidinbildung.

Als Kathodenmaterial ist Blei und Kohle verwendbar, wobei ersterem der Vorrang gebührt. Schlecht wirkt Quecksilber, noch schlechter Silber, während Platin, Kupfer, Eisen u. a. gar kein Piperidin oder nur Spuren liefern. Es kommt dementsprechend ganz wesentlich auch darauf an, für die Elektroden Blei zu verwenden, und zwar sowohl für die Anode als auch für die Kathode, wobei man jedoch, wenn auch nicht mit so gutem Erfolg, statt des Bleis Kohle benutzen kann.

Ferner wurde gefunden, dass die Anwendung solcher Säuren und sonstiger in Betracht kommenden Materialien (so für Diaphragmen), welche mit Kupfer, Eisen u. s. w. verunreinigt sind, die Reaction beeinträchtigt oder gar verhindert; diese schädliche Wirkung ist um so grösser, je grösser der Procentsatz ist, in welchem die Metalle vorhanden sind. So verringert z. B. eine geringe Menge Eisen die Ausbeute ganz erheblich, ein geringer Zusatz von Kupfervitriol vermag dieselbe völlig zu verhindern.

Es soll daher die Herstellung von Piperidin in der Weise ausgeführt werden, dass man gleichzeitig drei Hauptbedingungen genau erfüllt. Erstens erhöht man die Menge der Säure erheblich derart, dass während des ganzen Verlaufes der Reaction ein hinreichender Überschuss an Säure gegenwärtig ist, und zwar zweckmässig bis auf 4 oder mehrere Äq. Säure auf 1 Äq. Pyridin. Zweitens

wendet man Bleielektroden an, bei welchen das Blei auch durch Kohle ersetzt werden kann; für die Kathoden könnte auch Quecksilber und Silber, aber mit erheblich geringerem Erfolg als Blei und Kohle benutzt werden. Drittens ist nach Möglichkeit die Anwesenheit verunreinigender Metallverbindungen in der Säure bez. in den sonstigen Materialien zu vermeiden, so z. B. die Anwesenheit von Kupfer oder Eisen. Unterwirft man unter solchen Bedingungen das Pyridin der elektrolytischen Reduction, so erhält man das Piperidin in sehr guter Ausbeute.

Bei Benutzung von Schwefelsäure für die Herstellung von Piperidin kann man beispielsweise in folgender Weise verfahren: 10 k Pyridin werden in 110 k Wasser und 25 k Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst und bei Anwendung von Bleielektroden mit einer mittleren Stromdichte unter Einhaltung der angegebenen Bedingungen elektrolysiert.

Das Piperidin ist bisher durch Reduction mittels Natriums in alkoholischer Lösung gewonnen worden; durch Beobachtung der vorstehenden Bedingungen für die elektrolytische Reduction des Pyridins hat man den Vortheil der grossen Einfachheit, Billigkeit und glatten technischen und sicheren Durchführung des Verfahrens.

Man kann von der Anwendung von Diaphragmen absehen, wenn sie sich auch im Allgemeinen empfiehlt. Das Arbeiten mit Diaphragmen bietet den Vortheil, dass man eine farblose Lösung erhält, während bei Nichtanwendung eines Diaphragmas eine braune Färbung und Geruch nach Essigsäure und Buttersäure auftritt. Dieser Umstand lässt für gewisse Zwecke, z. B. wenn das erhaltene Product direct verwendet werden soll, die Anwendung eines Diaphragmas wünschenswerth erscheinen. Für die Darstellung des Piperidins selbst ist dieses ohne Belang.

In ganz analoger Weise wie zu dem Piperidin erhält man, indem man das Pyridin durch Chinolin ersetzt, Dihydrochinolin.

Hüttenwesen.

Zur Herstellung leicht reducirbarer Erzblöcke werden nach J. Rudolphs und J. Landin (D.R.P. No. 104 669) die metallhaltigen Rohmaterialien in pulverförmigem oder fein vertheiltem Zustande zuerst mit pulverförmiger oder fein vertheilter Kohle, sowie mit fein vertheilter thierischer Kohle und flüssigen oder festen schweren kohlenwasserstoffhaltigen Stoffen (wie Steinkohlentheer) vermischt.

Das so erhaltene Gemenge wird sodann in Form von Klumpen oder Stücken von bestimmter Gestalt (Briketts), am besten nach vorhergegangenen Pressen und unter Druck einer Erhitzung von 300° bis 500° ausgesetzt. Dabei entsteht nach kurzer Zeit eine gesinterte Masse, die nach dem Erkalten eine harte, sehr schwer zerbrechliche, gegen Hitze, Feuchtigkeit und Druck widerstandsfähige Masse darstellt, welche eine dichte, glasartige Umhüllung zeigt.

Zu Eisenerz mit beispielsweise 87 Proc. Eisenoxyduloxyd, entsprechend 63 Proc. Eisen, wird, wenn man Eisen von etwa 1 Proc. Kohlenstoffgehalt erzeugen will, auf 1000 k Erz ein Zuschlag von fein vertheilten Anthracitkohlen, thierischer Kohle und Steinkohlentheer in solchen Quantitäten beigegeben, dass der in den Briketts oder Blöcken nach der Vorerhitzung verbleibende Kohlenstoff gerade zur Reducirung und Kohlung des Eisens ausreicht und gleichzeitig der gesinterte Zustand der Masse erhalten wird. Die Erfinder haben solche Resultate erreicht durch Mischung von 1000 k des genannten Erzes mit 130 k Anthracitkohlen, 50 k schwerem Steinkohlentheer und 50 k stickstoffreichen Thierkohlen (mit etwa 3 Proc. Stickstoffgehalt), welche Mischung in Form von Briketts auf etwa 450° erhitzt und nachher in einem Naphtaofen in sehr hoher Temperatur reducirt wurde.

Zur Herstellung von Aluminium wird Thonerde mit einem stickstoffhaltigen und kohlenwasserstoffhaltigen Material, z. B. Blutkohle und stickstoffhaltigem Theer, vermengt. Das Gemenge wird bei Bauxit so abgemessen, dass dessen Kohlenstoffgehalt dem in dem thonerdehaltigen Rohmaterial befindlichen Sauerstoff entspricht. Als ein passendes Gemenge hat sich ergeben: auf 100 k fein vertheilte Thonerde 25 k fein vertheilte Anthracitkohle, 10 k Steinkohlentheer und 5 k Blutmehl. Nachdem diese Ingredienzien gut mit einander vermengt worden sind, wird die Masse zu Briketts gepresst und unter Verwendung der Destillationsproducte, wie vorstehend bei Eisen angegeben, erhitzt. Die erhaltene gesinterte Masse wird zwischen die Elektroden eines elektrischen Ofens gebracht, wobei Aluminiummetall aus derselben reducirt wird.

Bei der Gewinnung von Zink aus Galmei oder gerösteter Blende wird in gleicher Weise verfahren. Das Erz wird in pulverisirtem Zustande mit beispielsweise fein vertheiltem Anthracit, Theer und Blutmehl in den für Aluminium angeführten Mengenverhältnissen unter Abpassung des totalen Kohlenstoffgehaltes so vermengt, dass er für die