

vermögen in einem aliquoten Theile der in Lösung gebrachten, ihrem Gewichte nach bekannten, rein dargestellten Phenole feststellt, so wie dies von Ditz und Clauser (a. a. O.) speciell für die Analyse des Lysols durchgeführt wurde.

Gegenstand unserer weiteren Untersuchung wird es sein, die genauen Bedingungen für das auf obigem Principe basirende Verfahren zur Bestimmung des Gesamtphenolgehaltes in Carbolölen u. s. w. festzustellen und werden auch die Versuche fortgesetzt, um den Gehalt an Phenol und den isomeren Kresolen in diesen Producten bestimmen zu können.

Elektrochemie.

Apparat zur continuirlichen Elektrolyse von Alkalisalzen mittels Quecksilberkathode. Nach Solvay & Cie. (D.R.P. No. 104 900) ist für den Bau von Apparaten zur continuirlichen Elektrolyse von Chloralkalien bez. Alkalisalzen vermittelst Quecksilberkathode als Princip maassgebend, das freiwerdende Alkalimetall durch das Quecksilber der Kathode aufnehmen zu lassen und folgend das so erhaltene Amalgam in einem anderen Theil des Apparates in Alkalihydrat und metallisches Quecksilber zu zerlegen, welches letztere dem elektrolytischen Behälter wieder zugeführt wird. Diese Grundlage bedingt, dass beträchtliche Quecksilbermengen beständig in Circulationsfluss erhalten bleiben. Dies zu erreichen, hat man verschiedene Wege eingeschlagen: man hat den ganzen Apparat beweglich gestaltet und ihm Schaukelbewegung ertheilt; man hat permanente Neigung vorgesehen, so dass der Boden in geneigter Lage angeordnet und das Quecksilber darüber fliessen gelassen wird, oder dass man das Quecksilber durch Kanäle leitet, welche sich in einer Schraubenlinie hinziehen; man hat zur Verdrängung vermittelst Tauchkolben gegriffen und schliesslich auch Circulation durch Pumpen eingerichtet. Indem bei allen diesen Vorkehrungen die Gesamtmasse des Quecksilbers in Fluss ist, haben sie den gemeinsamen Übelstand, dass, wenn die Quecksilberbewegung aus irgend einem Grunde Einhalt erfährt, der Apparat von Quecksilber entblösst wird, während der Durchgang des Stromes ununterbrochen bleibt, woraus sich grössere oder geringere, immer aber ernste Störungen ergeben.

Es ist bekannt, dass die Bildung des Amalgams insbesondere an der Oberfläche des Quecksilbers sich vollzieht und das

Amalgam infolge seiner geringen Schwere sich an der Oberfläche zu halten strebt. Man braucht also das Quecksilber nur an der Oberfläche zu erneuern bez. in Circulation zu halten, während man die tiefere Schicht mehr oder minder in Ruhe verharren lassen kann. Man richtet dementsprechend den neuen Apparat so ein, dass die Quecksilberoberfläche eine vollkommen wagerechte Lage einnimmt, und lässt das Amalgam am einen Apparatende durch einen in ungefährer Höhe des Quecksilberspiegels angeordneten Überlauf abfliessen. Der Wiedereintritt des regenerirten Quecksilbers erfolgt am entgegengesetzten Apparatende in einen vertieften Theil, der zugleich ein Reservoir bildet. Der Apparat erhält demnach keinerlei mechanische Bewegungsvorrichtung. Er besteht aus einem rechteckigen Gefäss (Fig. 244 u. 245). Der Boden kann wagerecht oder geneigt sein; seine Lage ist ohne Bedeutung, denn er bleibt beständig mit Quecksilber bedeckt, auch dann, wenn die Zurückführung des regenerirten Quecksilbers in Stillstand gerathen würde. Um den Apparat behufs Reinigung vollständig zu entleeren, bringt man ihn durch einseitiges Anheben vermittelst der Schraube *A* in eine geneigte Lage, oder man versieht ihn im tiefsten Theil mit einem Hahn. Der Wiedereintritt des regenerirten Quecksilbers vollzieht sich in *B*, der Abfluss des Amalgams am entgegengesetzten Ende vermittelst verstellbarer Überlaufvorrichtung *C*, die so eingestellt wird, dass sie wesentlich nur die Oberflächenschicht austreten lässt, welche am reichsten an Amalgam ist. Das übergelaufene Amalgam tritt durch ein Übersteigrohr *D* nach dem Zersetzungsapparat.

Der Hauptvorteil der beschriebenen Einrichtung soll darin bestehen, dass man nicht, wie z. B. bei den Apparaten mit Circulation infolge Neigung des Bodens, an eine vorher festgesetzte Abflussmenge gebunden ist, sondern einen jeweils als den vorteilhaftesten sich ergebenden Abfluss herstellen kann, ohne dass die gute Ausnutzung des elektrischen Stromes Störung erfährt. Man könnte selbst, was bei den üblichen Apparaten unthunlich ist, bis zur Erzeugung von festem, auf der Quecksilberoberfläche schwimmendem Amalgam gehen, dessen Abziehen keine Schwierigkeit bildet. Daraus ergibt sich, dass die Circulation unabhängig ist von der Amalgambildung, d. h. nicht von letzterer bedingt wird. Hierin liegt der kennzeichnende Unterschied des vorliegenden Verfahrens gegenüber der durch den Apparat nach Pat. 96 020 verkörperten Methode. Hier soll sich ebenfalls das Quecksilber an der Berührung mit der Salzlösung beständig erneuern durch

fortwährende Wegrückung der obersten, amalgamreichsten Schicht. Hierzu wird der Auftrieb des Amalgams in der Art ausgenutzt, dass zwischen Salzlösung und Quecksilber ein Diaphragma in geneigter Lage ange-

(D.R.P. No. 105501). In Patent 96364 und 100136 ist gezeigt, dass man durch Reduction von Dinitroanthrarufindisulfosäure und Dinitrochryszindisulfosäure blaue Wollfarbstoffe von hervorragendem Werth erhält. Es wurde nun gefunden, dass man die rein chemischen Reductionsmittel mit Vortheil durch den reducirend wirkenden elektrischen Strom ersetzen kann. Die Vortheile dieser Reductionsmethode bestehen darin, dass die Reduction sehr glatt verläuft und leicht zu regeln ist, und dass dieses Verfahren zudem wesentlich billiger arbeitet als z. B. die ebenfalls gute Resultate liefernde Reduction mit Zinnoxidulsalzen. Es werden z. B. 15 k dinitroanthrarufindisulfosaures Natron in 300 k verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit einer Kathodenstromdichte von beispielsweise 300 Ampère auf 1 qm bei einer Temperatur von 80 bis 90° der Einwirkung des elektrolytischen Wasserstoffs ausgesetzt. Anoden und Kathoden werden dabei durch ein geeignetes Diaphragma getrennt. Die Anoden, welche aus Platin, Kohle u. s. w. bestehen können, befinden sich in verdünnter Schwefelsäure; die Kathoden werden am besten aus Blei hergestellt. Ausserdem empfiehlt es sich, die Kathodenlauge durch ein gutes Rührwerk in steter Bewegung zu halten.

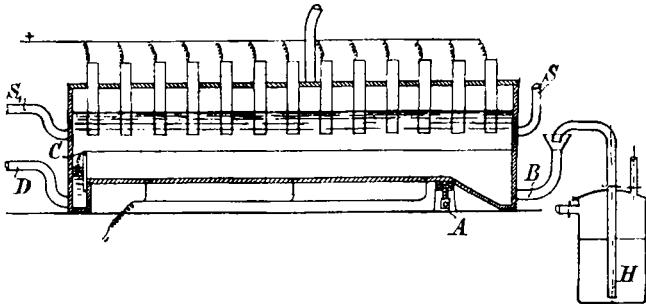


Fig. 244.

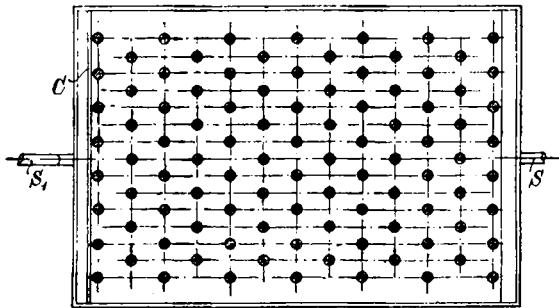


Fig. 245.

ordnet ist, an welchem nun das Amalgam infolge seines Auftriebes sich sozusagen schräg aufwärts fortschiebt. Es liegt auf der Hand, dass diese Art des Berührungswechsels zwischen Quecksilber und Salzlösung einer ganzen Reihe von Zufälligkeiten unterworfen ist; die Circulation vollzieht sich immer nur träge, dagegen wird der Apparat ungemein verwickelt.

Um die Circulation der Quecksilberoberfläche zu fördern, kann man der Salzlösung Bewegung in der gleichen Richtung ertheilen, wie in der Zeichnung durch die Zu- und Abflussröhren $S S_1$ angedeutet. Zum Zurückheben des regenerirten Quecksilbers in das Speisenniveau ist auf der Zeichnung beispielsweise ein Druckkopf H angenommen, an dessen Stelle selbstverständlich auch eine Pumpe oder andere geeignete mechanische Vorrichtung treten kann. Der zur Regenerirung des Quecksilbers dienende Apparat, in welchem das Amalgam als Anode wirkt, kann nach dem gleichen Princip wie der Elektrolysator mit oder ohne methodische Circulation der Flüssigkeiten eingerichtet werden.

Diamidoanthrarufindisulfosäure der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.

Die Lösung färbt sich intensiv blau und scheidet im weiteren Verlauf der Elektrolyse das Reductionsproduct in bronzeglänzenden Nadeln ab. Sobald die Lösung entfärbt ist und die Wasserstoffentwicklung zunimmt, unterbricht man den Strom und filtrirt den abgeschiedenen Farbstoff ab. Das so erhaltene Product ist identisch mit der Diamidoanthrarufindisulfosäure.

Zur Darstellung der Diamidochryszindisulfosäure verfährt man in gleicher Weise. Auch hier sind die auf rein chemischem und auf elektrochemischem Wege erhaltenen Producte identisch.

Vorrichtung zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen, die leichter sind als ihre Elektrolyte von H. Becker (D.R.P. No. 104955). In dem Boden des Behälters A (Fig. 246) ist ein weites Rohr a eingesetzt, durch das die Stange b hindurchgeht, an deren Ende die eigentliche Kathode B befestigt ist. Das untere Ende des Rohres a ist von einem Ringe a_1 aus Porzellan oder dergl. verschlossen. Die Stange b geht durch die Mitte dieses Ringes a_1 hindurch. Das Rohr a ist von einem doppelwandigen Mantel h oder einer anderen geeigneten Kühlvorrichtung umgeben. Die Kühlung des Rohres a hat den Zweck,

den darin enthaltenen Elektrolyten teigförmig oder, wenn möglich, fest werden zu lassen, so dass der Elektrolyt zwischen dem Rohre *a* und dem Verschlussstück *a*₁ nicht entweichen kann. Die Kathode *B* besteht aus einem Metallstück oder Retortenkohle und ist leicht kegelförmig gestaltet, um den an der Oberfläche dieser Kathode sich bildenden Metallkügelchen ein leichtes, senkrecht aufsteigen

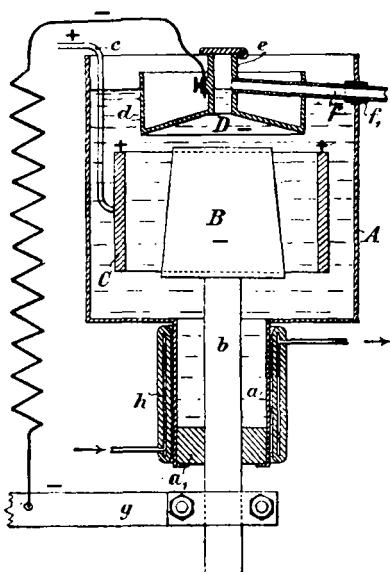


Fig. 246.

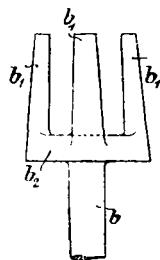


Fig. 247.

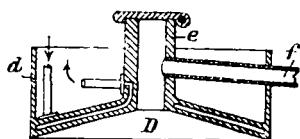


Fig. 248.

an die Oberfläche zu gestatten. Fig. 247 zeigt eine besondere Form für diese Kathode; hier besteht letztere aus einer Anzahl rechteckiger, quadratischer oder runder Stäbe *b*₁, die an das Metallstück *b* angegossen sind; letzteres ist auf der Stange *b* befestigt. Die ringförmige Anode *C* umschliesst die Kathode vollständig. Je nach Art des Elektrolyten ist sie aus Retortenkohle oder aus Metall gefertigt. Diese Anode ist an einem oder mehreren Stäben *c* aufgehängt, die als Leiter dienen; diese Stäbe sind an der Aussenseite der Anode oder an Theilen derselben derart befestigt, dass zwischen diesen Stäben und der Kathode ein grösserer Abstand besteht als zwischen der Anode selbst und der Kathode. Die Anode darf nicht bis auf den Grund des Behälters *A* herabreichen,

sondern höchstens die Höhe der Kathode haben.

Über der Kathode ist ein Metallkegel *D* aufgehängt, der gegen den Apparat isolirt und dazu bestimmt ist, die Metallkügelchen zu sammeln, welche an die Oberfläche des Elektrolyten steigen. An seinen Rand schliesst sich ein senkrechter oder nahezu senkrechter Kranz *d* an. In seiner Mitte befindet sich ein Steigrohr von ziemlich grossem Durchmesser und mit dicker Wandung; dieses Rohr *e* ist oben durch einen schweren, als Ventil dienenden Deckel oder auf andere Art geschlossen und mit einem leicht abfallenden Ausflussrohr *f* versehen, welches durch die Wand des Behälters *A* nach aussen geführt ist. An der Durchgangsstelle durch die Wandung von *A* ist dieses Rohr *f* durch einen Ring *f*₁ aus Asbest, Porzellan o. dergl. isolirt. Der Durchmesser des Metallkegels *D* muss etwas grösser sein als der der Kathode *B* und kleiner als der der Anode *C*, so dass alle Metallkügelchen, die sich von der Kathode lösen, unter diesen kegelförmigen Sammler gelangen, während die an der Anode frei werdenden Gase daran vorbeistreichen.

Der kegelförmige Sammler *D* darf in den Elektrolyten nicht tiefer eintauchen, als der Kranz *d* hoch ist, damit der Elektrolyt den Metallkegel *D* nicht bedeckt. Die Oberfläche dieses Metallkegels befindet sich daher beständig in Berührung mit der Luft, wodurch jedes übermässige Steigen der Wärme verhütet wird. Fig. 248 zeigt einen kegelförmigen Sammler, dessen Schirm von einer Hohlwand gebildet wird, welche von einem gasförmigen oder flüssigen Kühlmittel durchströmt wird, um die Temperatur so weit zu erniedrigen, dass das frei werdende Metall nicht destillirt wird und sich beim Ausfliessen aus dem Rohr *f* nicht oxydirt.

Der Sammelkegel ist mit einer Stromabzweigung des negativen Leiters *g* durch einen Widerstand verbunden, der so bemessen ist, dass nur ein sehr kleiner Theil des Hauptstromes hindurchgeht. Der Kegel hat dadurch die Wirkung einer Hilfskathode, so dass das an der Hauptkathode *B* frei werdende Metall, welches in dem Sammelkegel emporsteigt, wieder negativ wird, während es an der Innenfläche des Kegels entlang gleitet und in dem zum Ausfluss führenden Rohre emporsteigt. Der Weg von der Hauptkathode *B* nach der Hilfskathode *D* wird von dem Metall so schnell zurückgelegt, dass es sich im Elektrolyten nicht wieder lösen kann. Sobald es sich dann in Berührung mit dieser Hilfskathode befindet, bildet das Metall einen Theil dieser

letzteren, so dass es von dem Bade nicht mehr angegriffen wird.

In dem Behälter *A* wird der Elektrolyt durch die vom durchgehenden Strom entwickelte Hitze in Schmelzung gehalten, wodurch nur der mittlere Theil in flüssigem Zustande erhalten zu werden braucht, was dem ganzen Apparat eine lange Betriebsfähigkeit sichert. Da das aus dem Röhrchen *f* ausfliessende Metall durch eine der beschriebenen Kühlmethode auf eine mässige Temperatur gebracht worden ist, so kann man es, wenn es der Oxydation nicht sehr stark ausgesetzt ist, in einer Giessflasche beliebiger Form, welche unter den Ausfluss gestellt wird, auffangen. Wenn jedoch das Metall leicht oxydirbar ist, so wendet man eine nahezu luftdicht schliessende Giessflasche an, die oben mit einer Öffnung versehen ist, durch welche das Ende des Ausflussrohres *f* eingeführt wird.

Zur Herstellung von Phosphormetallen setzt man nach M. Meyer (D.R.P. No. 105 834) Phosphorverbindungen, z. B. phosphorsauren Kalk, und beispielsweise eine Sauerstoffverbindung des mit dem Phosphor zu verbindenden Metalles der Wirkung des elektrischen Stromes aus. Um den Process zu beschleunigen, steigert man zur Einleitung des Processes die Spannung künstlich, indem man solche Elektroden anwendet, welche sich gegen die zu erhitzende Masse und deren Producte indifferent verhalten und schlecht leitend sind. Als solche haben sich Elektroden aus Carborundum, Calciumcarbid, Magneteisen oder Ferrosilicium bewährt. Bei Verwendung solcher Elektroden erwärmt sich die Masse in sehr kurzer Zeit auf die Reactionstemperatur; das betreffende Metall beginnt sich unter der elektrolytischen Wirkung des Stromes aus seiner Sauerstoffverbindung auszuscheiden und umhüllt den einen Pol (Kathode). Dadurch wird aber die Spannung sofort bedeutend ermässigt, die Stromstärke kann in demselben Maasse erhöht und dadurch der Process unter günstigerer Stromausbeutung ökonomisch durchgeführt werden. Ferner hat sich bei solcher Leitung des Processes die Thatsache ergeben, dass von dem durch die Einwirkung der Hitze und der Elektrolyse frei gewordenen Phosphor nichts verbrennt oder entweicht, vielmehr sich die ganze Menge desselben mit dem vorhandenen oder gleichzeitig ausgeschiedenen Metall verbindet und dabei ein Phosphid von einem bisher niemals erreichten Phosphorgehalt erzielt werden kann.

Hüttenwesen.

Die Destillation des Zinks aus seinen Legirungen mit Silber und Blei geschieht nach W. Florence (D.R.P. No. 104 990) unter Anwendung des Vacuums. Die Retorte *A* von flach-elliptischem Querschnitt (Fig. 249 bis 251) ist durch eine Brücke *B*

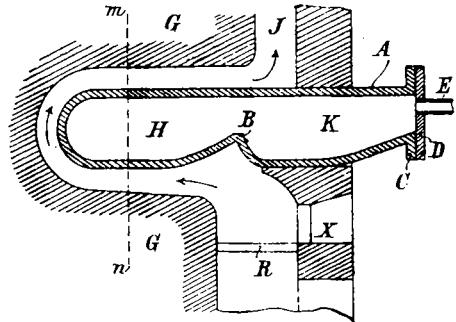


Fig. 249.

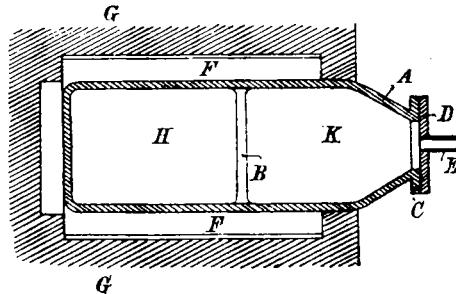


Fig. 250.

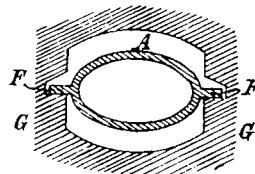


Fig. 251.

in zwei Abtheilungen *H* und *K* getheilt. Der vordere Theil *K* der Retorte ist mit einem Flansch *C* versehen, der durch den Deckel *D* unter Asbestabdichtung luftdicht verschlossen wird. Durch den Deckel *D* geht ein Rohr *E*, welches mit einer Luftpumpe oder dgl. in Verbindung steht. Die Retorte ist mit seitlichen Ansätzen *F* im Mauerwerk *G* gelagert. Die Feuerung befindet sich unter dem hinter der Brücke *B* gelegenen Theil *H*, in welchen die zu destillirende Legirung durch den vorderen Theil hindurch eingebracht wird. *R* ist der Rost, *X* die Feuerthür. Die Feuer-gase umspülen den ganzen Theil *H* und ziehen in der durch Pfeile angedeuteten Weise durch den Kanal *J* in eine Esse. In dem vorderen, kühler gelegenen Theil *K* schlägt sich das Zink nieder, während die weniger flüchtigen Metalle im Raum *H* zu-