

filtrirt ab und lässt das Ba-Salz auskristallisiren. Die Ausbeute beträgt 50 bis 70 Proc. der Theorie.

Das Baryumsalz ist ein orangerother, undeutlich krystallisirter Körper, der leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser löslich ist. Es enthält 2 Moleküle Krystallwasser und ist unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln. Bei Verlust des Krystallwassers geht die orange Farbe in Gelb über. Die wasserfreie Verbindung zieht aus der Luft unter Orangefärbung ziemlich rasch wieder Wasser an.

I. 0,1063 g getrocknete Substanz gaben beim Abdampfen mit Schwefelsäure 0,0480 BaSO₄;
II. 0,1400 g getrocknete Substanz gaben 6,80 cc feuchtes Stickgas bei 20,3° und 726 mm Druck;
III. 0,2117 g exsiccatortrockne Substanz gaben bei 115° 0,0135 H₂O.

Berechnet für		Gefunden		
C ₁₂ H ₈ N ₂ O ₈ S ₂ Ba	I	II	III	
Ba 26,9	26,25	—	—	
N 5,5	—	5,3	—	

Berechnet für		Gefunden		
C ₁₂ H ₈ N ₂ O ₈ S ₂ Ba + 2 H ₂ O		I	II	III
H ₂ O 6,60	—	—	—	6,88

Das Kaliumsalz stellt ein hellgelbes, in Wasser äusserst leicht lösliches, krystallinisches Pulver dar, das 1 1/2 Moleküle Krystallwasser enthält.

I. 0,1991 g bei 115° getrocknete Substanz gaben 0,0762 K₂SO₄;
II. 0,2033 g exsiccatortrockne Substanz verloren bei 115° 0,0042 H₂O.

Berechnet für		Gefunden		
C ₁₂ H ₈ N ₂ O ₈ S ₂ K ₂	I	II	III	
K 17,33	17,13	—	—	

Berechnet für		Gefunden		
C ₁₂ H ₈ N ₂ O ₈ S ₂ K ₂ + 1 1/2 H ₂ O		I	II	III
H ₂ O 1,90	—	—	—	2,06

Reduction der Mononitrodiphenylaminidisulfosäure. Die Reduction erfolgt am besten nach der Methode von Claisen⁹).

10 g mononitrodiphenylaminidisulfosäures Ba werden in viel Wasser gelöst und mit einem Überschuss von Barythydrat versetzt. Man gibt nun 30 bis 40 g Eisenvitriol in wässriger Lösung zu; es entsteht sofort ein dicker, schwarzer Brei von FeO. Sollte die Farbe in Roth umschlagen (durch Luftoxydation), so gibt man noch mehr Vitriol zu, sorgt aber immer dafür, dass der Schaleninhalt alkalisch reagirt. Man setzt nun auf das Wasserbad und erhitzt eine Stunde. Nach dieser Zeit ist die Reduction beendet; die tiefgelbe Farbe der Nitroverbindung ist vollständig verschwunden. Man fällt nun das überschüssige Barythydrat mit Kohlen-

säure aus, filtrirt ab und entfärbt mit Thierkohle.

Aus der wässrigen Lösung, die jedoch bald wieder Rosafarbe annimmt, scheidet sich auf Zusatz von Alkohol das Ba-Salz in Form einer röthlich gefärbten krystallinischen Masse ab; dieselbe ist äusserst leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

I. 0,1943 g bei 115° getrocknete Substanz gaben 0,0613 BaSO₄.

II. 0,1421 g bei 115° getrocknete Substanz gaben 7,30 cc feuchtes Stickgas bei 22,6° und 727,8 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden	
C ₁₂ H ₁₀ N ₂ S ₂ O ₆ Ba	I	II
Ba 18,90	18,59	—
N 5,84	—	5,56

Von der Isolirung der freien Amidosulfosäure wurde Umgang genommen, weil es nicht gelingen wollte, sie in einer zur Analyse geeigneten Form abzuscheiden.

Zürich, Techn.-chem. Laboratorium, Eidg. Polytechnikum, Aug. 1899.

Der Linde'sche Laboratoriumsapparat zur Verflüssigung von Luft.

Von
der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen.

In den Nummern 31 und 32 d. Zft. beschäftigt sich Herr Dr. O. Müller in ungewöhnlicher Ausführlichkeit und Schärfe der Kritik mit den von uns gelieferten Apparaten zur Luftverflüssigung nach der von Prof. Linde angegebenen Methode. Niemand kann völliger davon überzeugt sein als wir, dass diese Apparate weiterer Verbesserung fähig und bedürftig sind. Für die neue constructive Lösung einer Aufgabe, welche bis dahin als eine ungewöhnlich schwierige galt, wird der Fachmann auch nur relative Vollkommenheit nicht sogleich beanspruchen. Wir hatten es uns zur Aufgabe gemacht, nicht bloss für den technischen Gebrauch Luftverflüssigungsmaschinen zu bauen, sondern zunächst auch (unter Verzicht auf jeden geschäftlichen Gewinn) kleine Apparate zusammenzustellen, welche bei genügender Betriebssicherheit und mässigem Energieverbrauch den Laboratorien der Hochschulen zu einem Preise angeboten werden könnten, welcher denselben die Anschaffung ermöglicht. Von dieser Gelegenheit haben so viele Laboratorien des In- und Auslandes Gebrauch gemacht, dass Ende dieses Jahres 50 Apparate aufgestellt sein werden. Das Experimentieren mit flüssiger Luft, vor wenigen Jahren ein Laboratoriumsmonopol, ist dadurch All-

⁹) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 1946.

gemeingut geworden. Von begeisterter Anerkennung aus dem Munde und von der Hand hervorragender Physiker bis zu öffentlichem herben Tadel, wie ihn Herrn Müller's Artikel zeigt, bewegen sich die Urtheile über das von uns Dargebotene. Wir müssten kein Interesse am Fortgange unserer eigenen Sache haben, wenn wir nicht mit lebhaftem Danke jede aus wohlwollendem Ernste kommende Kritik und jeden Vorschlag zu einer wirklichen Verbesserung begrüssen wollten. Leider haben wir es aber bei den Ausführungen des Herrn Müller fast gar nicht mit solchen zu thun, ja wir halten uns für verpflichtet, die jetzigen und künftigen Besitzer unserer Apparate vor mehreren der Müller'schen Verbesserungsvorschläge dringend zu warnen.

Herr Müller gibt nach Beschreibung des Gegenstromapparates eine eingehende Vorschrift für die Bedienung des Apparates, zu welcher wir bemerken, dass die Absper rungen h_1 , h_2 und h_3 selbstverständlich Ventile sind, und nicht Hähne, wie der Verfasser sagt. Diese Vorschrift deckt sich zum grossen Theile mit der unsren Apparaten beigegebenen gedruckten Betriebsanweisung, weicht aber in einzelnen Punkten nicht un wesentlich von unseren Regeln ab. In den folgenden Spalten gibt der Verfasser eine eingehende Begründung dieser Abweichungen, und hierauf haben wir zunächst einzugehen.

Gegen die Austrocknung des Gegenstromapparates dadurch, dass man mittels einer Wasserstrahlpumpe trockne Luft durch denselben saugt, ist nichts einzuwenden, aber wir müssen uns gegen die Behauptung verwahren, dass das von uns empfohlene Ausblasen mittels Druckluft die Glasflasche in Gefahr bringe. Genau so gut, wie während des Betriebes, lassen sich beim Ausblasen die Drucke an jeder Stelle mittels der Ventile reguliren.

Des Weiteren empfiehlt Herr Müller, den Druck im Wasserabscheider auf 180 bis 200 Atm. steigen zu lassen, ehe das erste Regulirventil geöffnet wird, mit der Begründung, dass der Hochdruck „naturgemäß“ langsamer steige, sobald dasselbe geöffnet sei. Nun ist aber die vom Niederdruckzylinder gelieferte Luftmenge selbstverständlich nur von dessen Rauminhalt abhängig (abgesehen von dem geringen Einfluss des schädlichen Raumes), also constant, und der Hochdruck steigt daher gleich schnell, ob das 1. Regulirventil offen ist, oder nicht. Deshalb kommt man nicht nach Hrn. Müller's, sondern nach unserer Methode rascher zum Ziele, indem die Abkühlung beginnt, sobald das Ventil geöffnet ist.

Auch bezüglich der Bedienung des 2. Regulirventiles stimmt Herr Müller nicht mit uns überein, worauf wir später einzugehen haben werden.

Zur Herstellung der Kältemischung ziehen wir (natürlich krystallisiertes) Chlorcalcium dem Viehsalz vor, weil man mit ersterem tiefere Temperaturen erreicht, also nicht nur eine vollkommnere Trocknung der Luft, sondern auch eine grössere Leistung des Apparates erzielt.

Wir empfehlen, das Gemisch 2 bis 3 mal stündlich aufzufüllen, wogegen Herr Müller dasselbe stündlich einmal erneuert. Das Nachfüllen ist jedenfalls ökonomischer und erhält die Mischung gut wirksam, wenn dieselbe im richtigen Verhältniss, nämlich in dem einer annähernd concentrirten Lösung hergestellt wird. Ist zu wenig Salz dabei, so geht es bald ganz in Lösung, diese wird durch nachschmelzendes Eis verdünnt und die Temperatur steigt. Einige Spalten voreilig wenden wir uns gegen Herrn Müller's Tadel darüber, dass der Hahn zum Ablassen des Schmelzwassers nicht, „wie es allein zweckmäßig wäre“, im Boden des Eiskastens, sondern einige Centimeter höher angebracht ist. Er sieht sich hierdurch genötigt, das Wasser mittels eines bis auf den Boden eintauchenden Hebers zu entfernen. Nun ist aber (wie wohl selbstverständlich) die Kühlfläche der Spirale nicht für einen Wärmeübergang auf trockne Brocken berechnet, welche das Rohr nur an wenigen Stellen berühren, sondern es muss letzteres von einer kalten Salzlösung umgeben sein. Wenn auch die trockne Mischung — 15° zeigt, so kühlte sich die comprimirte Luft doch nicht annähernd auf diese Temperatur ab. Deshalb wurde der Hahn nicht im Boden des Kastens angebracht und in der Betriebsanweisung ausdrücklich bemerkt, dass das „überschüssige“ Schmelzwasser durch denselben zu entfernen sei.

Wahrscheinlich infolge unvorsichtigen Umgehens mit genanntem Heber sog sich die Filzisolirung des Eiskastens voll Wasser und wurde daher von Herrn Müller beseitigt. Der Verbrauch an Kältemischung dürfte biernach nicht unerheblich gestiegen sein.

Die erste scharfe Kritik übt der Verfasser an den Dichtungen unserer Flanschen. Wir haben indess mit denselben vorzügliche Erfahrungen gemacht und gedenken nicht, hier etwas zu ändern, obwohl wir hier nach Herrn Müller den gegentheiligen Erfahrungen „der gesammten Technik“ gegenüberstehen. Die „grössten Schwierigkeiten“, welche unser Monteur in Chemnitz gehabt haben soll, be-

schränken sich nach einem vor uns liegenden Brief des Herrn Weinhold darauf, dass jener die Schrauben einigemal nachziehen musste.

Dass die beiden Regulirventile noch nicht vollkommen sind, wissen wir leider nur zu gut. Es sind dies gerade die empfindlichsten Theile des Apparates und haben mehrere schwierige Bedingungen gleichzeitig zu erfüllen. Sie müssen bei möglichst geringem Gewicht gegen hohe Drucke abdichten und noch bei den tiefsten Temperaturen bewegungsfähig bleiben. Leider beschränkt sich Herr Müller darauf, zu tadeln, ohne einen Verbesserungsvorschlag machen zu können. Nur über einen Punkt möchten wir ihn beruhigen. Man wird viel eher die Spindel des 1. Regulirventiles abdrehen, bevor die Hartgummikuppelung bricht.

Die Feder am Hebel des 2. Regulirventiles soll bei nicht zu stark angezogener Stopfbüchse das Ventil schliessen oder dies wenigstens erleichtern. Liegt sie bei geschlossenem Ventil nicht am Hebel an, so ist sie allerdings viel zu schwach. Die Bedienung dieses Ventiles hat nach Herrn Müller in einem momentanen fast vollständigen Öffnen desselben zu bestehen. Die natürliche Folge ist, dass dabei jedesmal das Quecksilber aus dem Manometer herausgeschleudert wird. Zwei Spalten später nennt deshalb der Verfasser unser Manometer gänzlich unbrauchbar und gibt ihm die dort abgebildete abenteuerliche Form. Wir hätten ja ebensogut ein Federmanometer anbringen können. Zur Wahl eines Quecksilbermanometers, und zwar in der daneben gezeichneten Form wurden wir aber in der Absicht geführt, eine Sicherheit gegen Entstehung zu hohen Druckes in der doppelwandigen Flasche zu erreichen, eine Absicht, welche natürlich durch Herrn Müller's Form vereitelt wird. Denn sicher kann der Druck daselbst auf mehrere Atmosphären steigen, ehe die Quecksilbermenge aus dem weiten Cylinder *e* durch das enge Rohr in die Kugel getrieben ist.

An der tiefsten Stelle der Kühlslange vermisst Herr Müller einen Hahn zum Ablassen des Wassers. (Er meint wohl wieder ein Ventil.) Das kunstvolle Hin- und Herdrehen der Spirale ist unnötig, wenn man dieselbe nach unserer von Herrn Müller selbst im Anfang der Abhandlung gebilligten Vorschrift ausbläst.

Über den Werth einer guten Isolirung und die Mittel zur Erreichung einer solchen bei einem Temperaturgefälle von über 200° ist Herr Müller ganz anderer Ansicht als wir. Er isolirt den kältesten Theil des

Gegenstromapparates mit Luftschichten¹⁾ und hält den luftdichten Abschluss des Holzmantels nach unten für Luxus. Dass nach Beseitigung desselben die schwere kalte Luft unten ausströmen und durch oben eintretende warme Luft ersetzt werden würde, hat er sich wohl nicht klar gemacht. Wir haben vielfach Versuche angestellt, die Isolirung so zu gestalten, dass man schneller und bequemer zu den Regulirventilen gelangen könne, aber leider ohne Erfolg.

Die Trübung der flüssigen Luft durch feste Kohlensäure sucht der Verfasser dadurch zu verringern, dass er die Auspuffleitung des Gegenstromapparates mit dem Saugrohr des Compressors verbindet. Bei der von ihm eingeführten gewaltsamen Handhabung des 2. Regulirventiles treten in dieser Leitung naturgemäss enorme Druckschwankungen auf, welche sicherlich noch in dem über dem Saugventil aufgestellten T-Stück zu verspüren sind. Nun fliesst aber das Einspritzwasser, von dessen regelmässiger Zuführung das richtige Arbeiten beider Cylinder des Compressors abhängt, dem Niederdruckcylinder durch ein im Saugrohr angebrachtes Hähnchen zu, welches etwa 1 cm unter dem Spiegel des den Cylinder umgebenden Kühlwassers liegt. Es ist klar, dass ein Überdruck von 1 cm Wassersäule (= 0,001 Atm.) in der Saugleitung genügt, um den Zufluss des Einspritzwassers zu verhindern.

Die durch seine Verbesserung hervorgerufenen Störungen beschreibt Herr Müller sogleich im folgenden Absatz:

„Schliesslich sei bemerkt, dass der Apparat nicht regelmässig Luft und Wasser im Niederdruckcylinder ansaugt, was wahrscheinlich an den dort befindlichen Saugventilen liegt“, wie es scheint, ohne zu ahnen, dass diese Unregelmässigkeit die unmittelbare Folge seiner Verbesserung ist.

Der nächste Absatz ist dem Compressor gewidmet. Herr Müller behauptet, dasselbe sei für andere Zwecke, nämlich den Dienst auf Torpedobooten und mit Rücksicht auf den dort so ausserordentlich beschränkten Raum gebaut und ohne Weiteres unverändert für den Apparat verwendet worden. Wir brauchen wohl kaum zu versichern, dass dies nicht der Fall ist. Jeder, der einen unserer Compressoren aufmerksam betrachtet, sieht dies sofort. Dieselben sind darauf ein-

¹⁾ Die von Herrn M. angezogenen Versuche von Russner, Chemnitz, haben gerade bewiesen, dass Luftschichten lange nicht so gut isolieren, als man bisher angenommen hatte, wegen des ungehinderten Durchgangs der Wärmestrahlen (S. Ztschr. f. d. ges. Kälteind. 1898, S. 71).

gerichtet, ein verhältnissmässig grosses Luftquantum einen Kreislauf zwischen 15 und 200 Atm. ausführen zu lassen und nur eine kleine Luftmenge in diesen Kreislauf continuirlich neu einzuführen, während es bei den Torpedocompressoren darauf ankommt, möglichst viel Luft von atmosphärischem Druck auf 100 bis 150 Atm. zu comprimiren. Aber auch abgesehen von diesem principiellen Unterschied sind unsere Compressoren von denen der Torpedoboote in der Construction total verschieden. Letztere sind der Raumersparniss halber stehend, mit angebauter Dampfmaschine. Der Umstand, dass wir die Compressoren von der als Torpedofabrik bekannten Firma Whitehead & Co., Fiume, eben wegen ihrer grossen Erfahrung im Bau von Hochdruckcompressoren, ausführen lassen, scheint für Herrn Müller eine genügende Veranlassung zu seiner obigen Behauptung gegeben zu haben. Der Grund, warum das Lösen und Anziehen einiger Muttern nicht ganz so bequem ist, wie etwa bei einer Dampfmaschine, liegt einfach darin, dass wegen des hohen Druckes von 200 Atm. die Schrauben des Cylinderdeckels ziemlich dicht nebeneinander gesetzt werden müssen.

Im Gegensatz zu Herrn Müller haben wir nun noch festzustellen, dass unsere Apparate mit Leichtigkeit und ohne Ermüdung dauernd von einer sachverständigen Person bedient werden können. Nur die Unterhaltung der Kältemischung macht die Hülfe einer zweiten Person auf einige Minuten für die Stunde wünschenswerth. Allerdings haben wir die Erfahrung gemacht, dass manche Leute, welche im Bedienen von Maschinen keine Übung haben, in der ersten Zeit wegen der hohen Drucke ängstlich sind, sich aufregen und daher rasch ermüden. Es erscheint uns ganz selbstverständlich, dass eine Luftverflüssigungsmaschine ebenso wie jede andere Maschine einer sachverständigen Wartung bedarf, und wir glaubten schon etwas praktisch Brauchbares erreicht zu haben damit, dass unsere Apparate einem tüchtigen Maschinisten in die Hand gegeben werden können. Es kann billig nicht verlangt werden, dass eine Person, die sich nicht getrauen würde, eine Dampf- oder Gaskraftmaschine in Betrieb zu setzen, ohne Weiteres eine Luftverflüssigungsmaschine soll bedienen können.

Wir wiederholen zum Schluss, dass wir von der Unvollkommenheit unserer Apparate durchdrungen sind und jeden Verbesserungsvorschlag mit Dank aufnehmen und prüfen werden. In Herrn Müller's Abänderungen vermögen wir aber keinerlei Vortheil zu er-

blicken, glauben im Gegentheil gezeigt zu haben, dass viele derselben neue Missstände herbeiführen, welche ärger sind als die, welche beseitigt werden sollten, und müssen die scharfe Kritik Herrn Müller's als unberechtigt zurückweisen. Den Zweck unserer Zeilen fassen wir zusammen in der Bitte, bei der Behandlung unserer Apparate nicht von unserer Betriebsanweisung abzuweichen.

Gesellschaft für Linde's Eismaschinen (Filiale München). Abtheilung B: Gasverflüssigung.

Die Prioritätsfrage des Calciumcarbids.

Von

Dr. L. K. Böhm, New York.

Mit Bezug auf den Artikel: Zur Geschichte des Calciumcarbids von Dr. H. Schweitzer (d. Z. 1898, 411) in New York, von welchem ich soeben Kenntniß erhielt, erlaube ich mir Folgendes zur Ergänzung und theilweisen Berichtigung mitzutheilen.

Während der letzten Jahre geschah es zuweilen, dass der Process der Metallreduction durch den elektrischen Strom und der Process der Carbidfabrikation durch den elektrischen Process als identisch behandelt wurden. Eine wissenschaftliche Betrachtung beider Processe zeigt, dass diese Ansicht eine irrite ist.

Die Gewinnung der Metalle ist eine Reduction, i. e. aus einem zusammengesetzten Körper, welcher aus zwei oder mehreren Elementen besteht, erhalten wir einen einfachen Körper, ein Element. Dieser Process bildet, im streng chemischen Sinne, einen analytischen Vorgang, während wir bei der Carbidgewinnung aus einem zusammengesetzten Körper (Calciumoxyd) und einem Element (Kohle) einen neuen zusammengesetzten Körper, Calciumcarbid, erhalten. Dieser Process constituiert folglich einen synthetischen Vorgang.

Dieser Unterschied zeigt klar, dass alle Processe, die eine Metallgewinnung auf elektrischem Wege anstreben, in der Geschichte der Erfindung des Calciumcarbids nicht berücksichtigt werden sollten.

Der Process, Metalle auf elektrischem Wege zu reduciren, ist verhältnissmässig alt. Humphrey Davy entdeckte hierdurch bekanntlich 1807 die Alkalimetalle Natrium und Kalium¹⁾. Ein anderes Beispiel ist die Reduction des Magnesiums durch Bunsen im Jahre 1851²⁾, ein drittes die Gewinnung des Aluminiums und seiner werthvollen Legirungen durch den elektrischen Strom³⁾.

Edward Davy stellte i. J. 1836 das Metall Kalium her, er erhielt einen schwarzen Rückstand, welcher auf Zusatz von Wasser ein schlecht riechendes brennbares Gas entwickelte, welches Acetylen enthielt. Aus diesem Grunde wurde von Einigen

¹⁾ Philosophical Transactions, London 1808, 1810.

²⁾ Liebig's Annalen, 1852. Vol. II. S. 137.

³⁾ Cowles, V. S. Patent 324, 658. Aug. 1858 u. s. w.