

Über Druckbirnen aus Steinzeug.

Von
Gustav Rauter.

Zur Förderung von Flüssigkeiten sind neben anderen Apparaten auch die Druckgefässe (Druckfässer, Druckzylinder, Druckbirnen) vielfach verbreitet, und zwar hat auch hierfür, ebenso wie für Pumpen, säurefestes Steinzeug in zahlreichen Fällen seine besonderen Vorteile. Vielfach wird gegen dieses Material seine Zerbrechlichkeit geltend gemacht, jedoch sind die auf diese Eigenschaft gegründeten Befürchtungen jedenfalls übertrieben. Zwar haben Druckbirnen starke auf sie wirkende Kräfte auszuhalten,

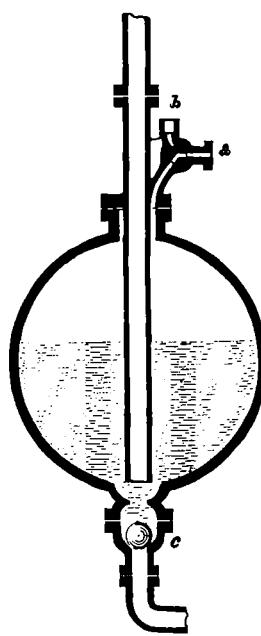


Fig. 295.

aber sie sind doch vor unvermittelten Stößen geschützt, und man kann ferner auch durch eine geeignete Umhüllung ihre Widerstandsfähigkeit gegen Innendruck noch bedeutend steigern. Man umgibt z. B. die Druckbirne passend mit einem Holzmantel und vergiesst den Zwischenraum mit Cement oder mit einem anderen passenden Material, das gegen die zu fördernde Flüssigkeit widerstandsfähig ist. Auf diese Weise gut eingebettete Druckbirnen sind ungemein lange haltbar.

Neuerdings hat die Firma Ernst March Söhne in Charlottenburg eine Druckbirne hergestellt, die sie unter dem Namen Druckbirne Wotan der chemischen Industrie anbietet. Sie ist nach einer Anregung des bekannten Civilingenieurs Friedrich Bode in Dresden-Blasewitz so eingerichtet, dass sie sich durchaus selbstthätig füllt und sich infolge dessen äusserst einfach bedienen lässt.

Die beistehende Abbildung zeigt ihre Construction. Durch das untere Rohr strömt die Flüssigkeit ein; der Hahn bei *a* *b* ist dann so gestellt, dass die Öffnung *b* mit dem Innern der Druckbirne in Verbindung steht; ist die Füllung vollendet, so zeigt sich dies in einem bei *b* eingesetzten Glasrohr, das über den höchsten Stand des Flüssigkeitsspiegels im Vorrathsgefäß emporreichen muss. Als dann dreht man den Hahn so, wie ihn die Abbildung zeigt, so dass bei *a* die Druckluft einströmt. Das bei *c* befindliche Kugelventil schliesst sich sodann, und die Flüssigkeit wird durch das senkrechte Rohr nach oben befördert. Das Ventil *c* besteht aus einer genau eingeschliffenen Kugel aus Steinzeug, die dadurch auf die nötige Schwere gebracht ist, dass ihre innere Höhlung mit Schrot gefüllt worden ist. Die zum Einbringen dieser Füllung benutzte feine Öffnung wird je nach der Natur der zu fördern Flüssigkeit mit einer geeigneten Masse fest und dauerhaft verschlossen. Derartige Kugeln haben sich auch bei den Säurepumpen der nämlichen Firma schon seit Langem aufs beste bewährt.

Die Druckbirne Wotan hat ferner den Vorzug, infolge ihrer Herstellung bedeutend haltbarer zu sein als die bisher gebräuchliche Form der thönernen Druckbirnen; denn dadurch, dass sie außer der oberen auch noch eine untere Öffnung besitzt, kann sie bei ihrer Herstellung viel gleichmässiger austrocknen als die nur oben offenen Druckbirnen bisheriger Art. Auch bietet die untere Öffnung die Annehmlichkeit, eine leichtere Reinigung und besonders ein bequemes Auspülen zu ermöglichen, was besonders bei Schlamm absetzenden Flüssigkeiten wichtig ist.

Die neuen Druckbirnen werden in Grössen von 150 bis 500 l Inhalt geliefert, und vor der Abgabe aus der Fabrik dort erst mit einem Druck von $2\frac{1}{2}$ (bei den grössten) bis $4\frac{1}{2}$ Atm. (bei den kleinsten) geprüft.

Über organische Fluorverbindungen.

Von
Dr. Fr. Valentiner.¹⁾

Gegen die organischen Chlor-, Brom- und Jodverbindungen ist die Gruppe der organischen Fluorverbindungen eine äusserst dürftige geblieben. Der Grund dieser Vernachlässigung dürfte weniger in der Schwierigkeit der zu behandelnden Materie als vielmehr in der bösartigen Natur des Fluors und der

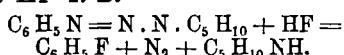
¹⁾ Vortrag, gehalten im Berliner Bezirksverein am 7. Nov. 1898.

Flusssäure zu suchen sein, die das Arbeiten mit denselben dem Chemiker verleiden.

Die Litteratur ist deshalb arm an Aufzeichnungen über Darstellungen organischer Fluorverbindungen und deren Eigenschaften. Sie beschränken sich lediglich auf einige rohe Methoden, mit deren Hilfe man im Stande ist, sich wenige Gramm eines für Laboratoriumszwecke nöthigen Körpers darzustellen. Alle bekannten Fluorirungsmethoden sind auf der Voraussetzung aufgebaut, dass die zu fluorirenden organischen Verbindungen in eine Form gebracht werden, in der sie wasserfrei zu erhalten sind. Bei der enormen elektronegativen Eigenschaft des Fluors hielt man die Gegenwart von Feuchtigkeit für durchaus unzuträglich.

Lenz zersetzte p-Amidobenzosulfosäure mit HF und erhielt Fluorbenzolsulfosäure durch Austausch der NH₂-Gruppe gegen Fluor. Paterno und Oliveri setzten o-, m- und p-Diazoamidobenzoësäure mit HF um und erhielten so die Fluorbenzoësäuren, aus denen auf rein physiologischem Wege Coppola die entsprechenden Fluorhippur-säuren gewann. Ek bōm und Mauzelius zersetzten fluorwasserstoffsaures Naphthylamin mit Kaliumnitrit in offener Platinschale und erhielten Fluornaphthalin. Alle diese Methoden sind nur beschränkt anwendbar und technisch unausführbar, weil sie einertheils nur auf aromatische Säuren anwendbar sind und anderentheils aber nur gestatten, mit ganz geringen Quantitäten zu arbeiten.

Die beste bisher bekannte Fluorirungsmethode, mit Hilfe deren man auch fluorirte Kohlenwasserstoffe erhalten kann, ist die Wallach'sche. Sie beruht auf der Umsetzung der entsprechenden Diazopiperididverbindungen mit HF z. B.



Da aber nur 10 bis 15 g der trocknen Diazopiperididverbindungen auf einmal zersetzt werden können (wegen des stürmischen Verlaufs der Reaction und wegen der Kostspieligkeit), ist auch sie technisch nicht zu verwenden. In unserem Laboratorium haben wir nun eine Fluorirungsmethode ausgearbeitet, die sich im Grossbetrieb vorzüglich bewährt und mit der man im Stande ist, sich jede aromatische Fluorverbindung in beliebig grossen Quantitäten zu beschaffen. Das Verfahren beruht auf der Zersetzung der wässerigen Diazochloridverbindung mit Flusssäure. Während bei allen übrigen F-Verfahren die Anwesenheit von Wasser ängstlich vermieden wurde, arbeiten wir direct mit stark verdünnten Diazols Lösungen, die wir

mit HF zersetzen. Die stürmische Zersetzung, die bei allen bisher bekannten Methoden zu bemerken war, wird durch die wässerige Verdünnung dermaassen gemildert, dass selbst bei Chargen von 20 k und mehr die Zersetzung allmählich und absolut ruhig verläuft.

Die praktische Ausführung des neuen Verfahrens gestaltet sich beispielsweise wie folgt.

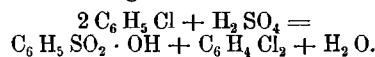
1. 10 k Anilin werden in ein Gemisch von 32,5 k Salzsäure und 20 k Wasser unter gutem Umschütteln eingetragen und die gut abgekühlte Lösung des salzauren Anilins mit 7,53 k salpetrigsaurem Natrium diazotirt. Die Diazochloridlösung wird darauf zusammen mit 20 k Flusssäure in einen doppelwandigen Kessel gebracht, der mit Kugelkühler und einem Rohr versehen ist, welches in zwei hintereinander folgende, in Eis stehende Wasserbehälter führt. Man erwärmt nun den Kessel vorsichtig, bis die Reaction unter Stickstoffentwicklung beginnt, und steigert die Hitze erst gegen Ende der Reaction. Steigen Stickstoffblasen im vorgelegten Wassercylinder nicht mehr auf, so ist die Reaction beendet. Das Reactionsgemisch wird darauf neutralisiert, das gebildete Öl abgehoben, durch Wasserdampf übergetrieben und durch fractionirte Destillation vollkommen gereinigt. Die grösste Menge des gebildeten Fluorbenzols findet sich gewöhnlich im letzten Vorlagegefäß und ist bereits so rein, dass es direct beim Siedepunkt 85° überdestillirt werden kann. Wasserhelles, stark lichtbrechendes Öl von aromatischem Geruch.

2. 10 k Pseudocumidin, in ein Gemisch von 24,7 k Salzsäure und 20 k Wasser eingetragen, werden bei etwa — 4° mit 5,56 k Natriumnitrit diazotirt und mit 25 k Flusssäure in Fluorpseudocumol übergeführt. Nach Übertreiben mit Wasserdämpfen und fractionirter Destillation stellt das Fluorpseudocumol eine bei 172° siedende und bei 24° zu schillernden Blättchen erstarrende, stark lichtbrechende, wasserhelle Flüssigkeit von stark aromatischem Geruch dar.

3. 9,2 k Benzidin werden mit einer Mischung von 13,8 k concentrirter Salzsäure und 20 k Wasser versetzt und die abgekühlte Masse mit 7 k Natriumnitrit diazotirt. Die klare Lösung des entstandenen Tetrachlorids wird hierauf in heisse Flusssäure eingetragen, und nach beendeteter Reaction wird das gebildete Difluordiphenyl mit Wasserdämpfen übergetrieben und gereinigt. Das reine Product bildet farblose Blättchen, die bei 87° schmelzen.

Eigenschaften. Die fluorirten aromatischen Kohlenwasserstoffe sind theils flüssig,

theils fest, je nach der Darstellung in der Reihe. Das Fluor sitzt dermaassen fest im Kern, dass es meist nur durch metallisches Natrium entfernt werden kann. Während die im Kern durch Cl, Br und J substituirten Kohlenwasserstoffe durch concentrirte H_2SO_4 molecular umgelagert werden, so dass das Halogen durch H_2SO_4 unter Bildung von Sulfosäure verdrängt und in ein zweites Molekül versetzt wird, zeigen die Fluorverbindungen diese Eigenschaften nicht.



Siedepunkte und Schmelzpunkte werden durch Eintritt von Fluor in die Kohlenwasserstoffe um wenig erhöht, zuweilen sogar erniedrigt. Aus nachstehender Tabelle lässt sich ersehen, in welcher Weise durch Eintritt des Fluors und des Chlors in die Kohlenwasserstoffe die Siedepunkte erhöht werden:

Benzol	Fluorbenzol	Chlorbenzol
80,36°	85°	132°
p-Toluol	p-Fluortoluol	p-Chlortoluol
110,3°	116 bis 117°	162,3°
p-Xylool	p-Fluorxylool	p-Chlorxylool
138°	153°	186°
Pseudocumol	Fluorpseudocumol	Chlorpseudocumol
170°	174 bis 175°	213 bis 215°

Mit Eintritt des Fluors nimmt die Flüchtigkeit der Kohlenwasserstoffe zu und in derselben Masse die Fähigkeit, durch thierische Membran zu diffundiren. Die festen Fluorverbindungen sublimiren leicht. Sie werden durch den Organismus nicht zerlegt. Eigenthümlich ist ihr Verhalten gegen Salpetersäure. Oft treibt Salpetersäure beim Nitrieren, nachdem bereits eine oder mehrere Nitrogruppen eingetreten sind, das Fluor aus, an dessen Stelle eine weitere Nitrogruppe tritt. Fluorkohlenwasserstoffe lösen sich leicht in fetten Ölen.

Physiologische Eigenschaften. Wie schon erwähnt, diffundiren organische Fluorverbindungen leicht durch thierische Membrane. So wies A. Beddoes sowohl mit Dialysator als an lebenden Meerschweinchen nach, dass Difluordiphenyl in $\frac{1}{2}$ Stunde, Fluorphenetol in $\frac{3}{4}$ Stunde und Fluorpseudocumol in 1 Stunde diffundirt waren und dass nach 2 Stunden in allen 3 Fällen die entsprechenden Fluorverbindungen im Harn nachweisbar waren.

Die Wirkung der Fluorpräparate ist nicht antiseptisch, sondern aseptisch. Eingehende bakteriologische Untersuchungen haben ergeben, dass die Fluorpräparate Krankheitserreger, welche auf Nährböden geimpft wurden, nicht abtöteten, dass sie aber die Vermehrung der Mikroorganismen

aufhielten. — Beddoes und Tischer haben in der „Ärztlichen Rundschau“ No. 48 und 49 ihre Erfahrungen mit Fluorpräparaten auf Enzyme (künstliche Verdauungsfüssigkeit), auf Infusorien, auf Anulosen, auf lebende Muskeln und Nerven veröffentlicht und fassen ihre Resultate kurz in folgendem Wortlaut zusammen:

Die vorliegenden Fluorverbindungen sind im vulgären Sinne in geringen Mengen relativ ungiftig. Der antiseptische Werth schwankt je nach der Anwendung. Concentrirtre Lösungen verlangsamen die Verdauung, sie werden jedoch von der Schleimhaut sowohl, wie von der Hautoberfläche leicht resorbirt. Sämtliche drei Körper reizen das Muskel- und Nervensystem und üben so bei geeigneter Anwendung auch wohlthätigen Einfluss auf Kreislauf und Respiration aus. Indicirt sind daher die Mittel bei Krankheiten der Muskulatur, dem Nervenschmerz, Entzündungen, der Hautträgheit, Ekzemen und sonstigen Hautleiden und erscheint nach Maassgabe der Versuche im Allgemeinen die Application in Salbenform am zweckmässigsten, wobei als günstiger Factor das leichte Diffusionsvermögen der Verbindungen sehr zu statthen kommt und auch die Massagewirkung als mechanisches Agens nicht zu unterschätzen ist. Es sind nun bereits für die Praxis drei Salbengemische mit Lanolin als Grundlage hergestellt. Diesen hat man der Verwendung entsprechend die Namen:

- I. Epidermin,
- II. Fluorrheumin,
- III. Antitussin

gegeben.

In medicinischer Hinsicht haben sich die Fluorpräparate schon ein grosses Feld erobert. Ihre Anwendung geschieht meist äusserlich, und zwar in Form von Salben. Mit grossem Erfolge werden sie äusserlich 1. gegen Keuchhusten, überhaupt gegen alle Krankheiten der Luftwege angewendet (Antitussin); 2. gegen Ischias, Rheumatismus in jeglicher Form (Fluorrheumin); 3. bei Wunden, Brandwunden, Ulcus cruris (Epidermin).

In der letzten Zeit haben wir uns auch mit der Darstellung des Fluoroforms beschäftigt, welches mit stets gleichbleibendem Erfolge gegen die mannigfachen Formen der Tuberkulose angewendet wurde: Phthise, Lupus und tuberkulöse Gelenkerkrankungen.

Die in der Praxis mit Fluoroform angestellten Versuche haben die Notwendigkeit ergeben, chemisch reines Gas zur Anwendung zu bringen, welches auch von Luftbeimischungen vollständig befreit ist. Nach unserm Fabrikationsverfahren (patentirt) wird das Fluoroform zwar in gewünschter Reinheit, aber noch stark mit Luft gemischt gewonnen. Der Trennung des Fluoroforms von der beigemischten Luft durch Verflüssigung des Gases steht die Kostspieligkeit eines solchen Verfahrens entgegen. Wir haben deshalb ein

neues Verfahren zur Darstellung von chemisch reinem Fluoroform für den Grossbetrieb ausgearbeitet, welches bei quantitativer Ausbeute jede Verunreinigung mit Luft ausschliesst.

Das Entwickelungsgefäß wird etwa bis zur halben Höhe schichtenweise mit Jodoform und Fluorsilber mit jedesmaliger Zwischenlage von Sand beschickt. Darauf wird durch Auffüllen des ganzen Gefäßes mit Wasser alle Luft daraus verdrängt. Sobald die wässrige Fluorsilberlösung durch den Sand bis zur ersten Jodoformschicht gedrungen ist, beginnt die Entwicklung von Fluoroform. Das Gas sammelt sich im oberen Theil des Gefäßes und drückt ein entsprechendes Volumen Wasser in ein Reservoir. Hat man auf diese Weise das Entwickelungsgefäß bis zur gewünschten Höhe unter Fluoroformatmosphäre gesetzt, so schliesst man das Reservoir ab und setzt ebenfalls auch das mit Kupferchloridlösung ganz angefüllte Waschgefäß und zuletzt ein mit Wasser gefülltes Waschgefäß unter Fluoroformatmosphäre. Darauf öffnet man die wie alle übrigen Leitungsröhren mit Wasser angefüllte Verbindungsrohre zum Gasometer, wo das luftfreie chemisch reine Fluoroformgas aufgefangen wird.

Die Entwicklung ist von Anfang bis zu Ende eine gleichmässig ruhige und kann durch ruhiges Vermischen des Jodoforms mit Sand zur besseren Durchdringung für die wässrige Fluorsilberlösung beliebig geregelt werden. Das hauptsächlich als Sperrflüssigkeit functionirende Wasser im Entwickelungsgefäß wirkt gleichzeitig als Kühlwasser für das Reactionsgemisch, so dass dieses Darstellungsverfahren in noch sichererer Weise wie das in der Patentanmeldung vom 4. Jan. 99 beschriebene jede Überhitzung und damit auch alle verunreinigenden Zersetzungspoducte ausschliesst.

Farbstoffe.

Farbstoffe der Vidal fixed Aniline Dyes (D.R.P. No. 106 721).

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Triphenylmethan- und Diphenylnaphylmethanfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass die durch Condensation von 1 Mol. Tetraalkyldiamidobenzhydrol mit 1 Mol. eines aus aromatischen Aminen erhältlichen Hydrazins in concentrirter Schwefelsäure bei 60 bis 70° erhaltenen Leukobasen gleichfalls in concentrirter Schwefelsäure auf 80 bis 90° erhitzt werden.

2. Ausführungsformen des unter 1. gekennzeichneten Verfahrens unter Anwendung von Te-

tramethyl- bez. Tetraäthyldiamidobenzhydrol und den Hydrazinen aus Anilin, Monomethylanilin, Monoäthyylanilin, Diphenylamin, p-Sulfansäure, $\alpha_1 \alpha_2$ -Naphtionsäure, α -Naphylamindisulfosäure (Gemisch der Dahl'schen α -Naphylamindisulfosäure II und III).

Gelbe basische Acridinfarbstoffe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 106 719).

Patentansprüche: 1. Darstellung gelber, basischer Acridinfarbstoffe, darin bestehend, dass man die p-Amidobenzylidenverbindungen aromatischer Amine, deren p-Stellung besetzt ist, mit den Chlorhydraten von m-Diaminen auf höhere Temperaturen erhitzt.

2. Ausführungsform des unter 1. geschützten Verfahrens mit p-Amidobenzyliden-p-toluidin, p-Amidobenzyliden-m-Xylin und p-Amidobenzyliden- β -Naphylamin als Amidobenzylidenverbindungen, m-Phenylendiamin und m-Toluylendiamin als m-Diaminen.

Gelbrothe basische Farbstoffe der Phtaleinreihe der Basler chemischen Fabrik (D.R.P. No. 106 720).

Patentansprüche: Verfahren zur Darstellung von gelbrothen basischen Farbstoffen der Phtaleinreihe, darin bestehend, dass man die durch Condensation von Dialkylamidoxybenzoylbenzoësäure und Resorcin oder p-Amido-o-Kresol und nachheriges Esterificiren erhaltenen Farbstoffe in geeigneten Lösungsmitteln mit Formaldehyd condensirt.

2. Als specielle Ausführungsform die Anwendung eines esterificirten Dimethylrhodols und eines esterificirten Diäthylrhodols.

Nahrungs- und Genussmittel.

Zum Conserviren von Eiern werden nach C. Reinhard (D.R.P. No. 104 909) die Eier mit Schwefelsäure behandelt, wodurch die Oberfläche derselben in ein vollständig luftdichtes Gefüge verwandelt wird, so dass ein Eindringen von Luft selbst bei sehr langer Aufbewahrungsduer ausgeschlossen ist.

Caseon — auch Plasmon genannt — ein aus Magermilch gewonnenes Eiweisspräparat — enthält nach M. Wintgen (Z. Nahrung. 1899, 761)

Wasser	10,66
Stickstoffsubstanz	70,51
Fett	4,40
Milchzucker	4,20
Asche	6,96

Nach Ernährungsversuchen kostet 1 kg verdauliches Eiweiss in Form von Caseon 9 M., in Form von Fleisch 8,75 M.

Verhalten von Theobromin im Harn.
Nach M. Krüger und P. Schmidt (Ber.