

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1904. Heft 39.

Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annoncenexpedition von August Scherl G. m. b. H.,
Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Düsseldorf**, Schadowstr. 59. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Zeil 63. **Hamburg**, Neuer Wall 60. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Königstr. 38 (bei Ernst Keils Nachf. G. m. b. H.). **Magdeburg**, Breiteweg 184. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M. für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

Albert Neuburger: Die Fortschritte der elektrolytischen Darstellung von Chlor und Alkalien während der letzten beiden Jahre (Schluß) 1473.

W. Fahrion: Beiträge zur Fettanalyse: Über die Bestimmung der gesättigten Fettsäuren 1482.

Engelbert Kettler: Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Calciums 1488.

Referate:

Explosivstoffe 1489; — Mineralöle; — Teerdestillation; organische Halbfabrikate und Präparate 1492.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handels-Rundschau: Weltausstellung in St. Louis (5. Brief.) 1496; — Handels-Notizen 1499;

— Dividenden; — Personal-Notizen 1501; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen; — Patentlisten 1502.

Berichtigung zum Artikel von Max Bamberger und Friedr. Böck 1504.

Die Fortschritte der elektrolytischen Darstellung von Chlor und Alkalien während der letzten beiden Jahre.

Von ALBERT NEUBURGER, Berlin.

(Schluß von S. 1447.)

3. Glockenverfahren.

Das Glockenverfahren hat, wie wir bereits erwähnt haben, verhältnismäßig schnell Eingang gefunden, und insbesondere haben sich verschiedene deutsche Fabriken demselben zugewandt. Im Vergleich mit der Kürze seiner Existenz muß seine Verbreitung als eine rasche bezeichnet werden, und zweifellos wäre dieselbe eine noch bedeutendere geworden, wenn nicht ungünstige äußere Umstände der weiteren Einführung dieses, ebenso wie jedes anderen Verfahrens zur Elektrolyse von Chloralkalien vorläufig einen Riegel vorgeschoben hätten. Diese äußeren Umstände lagen darin, daß die Einführung des Glockenverfahrens bereits in die Zeit außerordentlich ungünstiger Konjunkturen fiel, die durch die Überproduktion von Chlorkalk herbeigeführt worden waren. Es ist anzunehmen, daß nach Aufhebung dieser noch herrschenden ungünstigen Konjunktur eine rasche Weiterverbreitung des Verfahrens eintritt. Gegenwärtig wird dasselbe in einer Fabrik in Österreich und in drei Fabriken in Deutschland ausgeübt — eine ziemliche Anzahl, wenn man die kurze Zeit, die zu seiner Einführung zur Verfügung stand, ehe die geschilderten

ungünstigen Umstände eintraten, in Betracht zieht.

Das Prinzip dieses Verfahrens, wie es vom „Österreichischen Verein für chemische und metallurgische Produktion“ in Außig a. E. ausgeübt wird, dürfen wir auf Grund einer früheren Veröffentlichung in dieser Zeitschrift³⁰⁾ als bekannt voraussetzen. Als Ergänzung dieser Beschreibung des Verfahrens, die im wesentlichen auf den Patentangaben der britischen Patentschrift Nr. 16129 vom Jahre 1898 basiert, stellt sich die inzwischen im Jahre 1903 erschienene deutsche Patentschrift dar, welche sich auf den Apparat selbst bezieht³¹⁾, und die in der Tat den in die Praxis eingeführten Apparat und seine Arbeitsweise wiedergibt. Es ist aus derselben ersichtlich, daß zur Sicherung des vollen Erfolges in der Ausführung dieses Verfahrens die Anwendung eines Apparates von ganz bestimmten Konstruktionsverhältnissen notwendig ist, und es wurde insbesondere festgestellt, daß in erster Linie auf zwei Punkte Rücksicht genommen werden muß. Zunächst muß der Anodenkörper den horizontalen Querschnitt der Zelle so weit ausfüllen, daß die oberhalb desselben zufließende Elektrolytlösung nur durch enge Zwischenräume, die sich entweder zwischen Anode und Zellwand oder zwischen einer Anzahl von Anoden oder endlich in Form von Löchern, Schlitzen u. dgl. im Anodenkörper selbst befinden, nach abwärts be-

³⁰⁾ Diese Z. 1901, 191.

³¹⁾ D. R. P. 141187.

wegen kann; nur auf diese Weise kann ohne Verwendung irgend eines anderen Hilfsmittels eine innige Durchmischung der zufließenden und der schon vorhandenen Elektrolytlösung erreicht werden, und zwar mit Hilfe der durch dieselben Zwischenräume aufsteigenden Chlorblasen. Ferner muß zwischen dem Abstand der unteren Anodenfläche und dem Niveau des unteren Zellrandes bei gegebenem, horizontalem Querschnitt der Zelle und dem Alkaligehalte der erzielten Alkalilauge ein ganz bestimmtes Verhältnis bestehen. Es hat sich herausgestellt, daß dieser Abstand für jedes Prozent Alkalihydrat in der abfließenden Kathodenlauge mindestens 0,5 cm betragen muß. Die zweite der eben angeführten Bedingungen führt nur im Verein mit der strikten Innenhaltung der ersten zum Erfolge.

Der auf Basis dieser Grundsätze konstruierte Apparat (Fig. 14) besteht aus einem schmalen, unten offenen, oben geschlossenen Kasten aus Eisenblech. Eine den Strom nicht leitende und für Flüssigkeiten undurchlässige Schicht

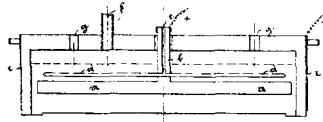


Fig. 14.

kleidet ihn aus und überragt den Blechrand noch etwas nach unten. Ein horizontal liegender Kohlenstab a bildet die Anode, und seine senkrechten ebenen Seitenflächen, ebenso wie seine Endflächen, schließen sich an die Innenfläche der Zelle so an, daß rings herum nur ein nach Millimetern bemessener Zwischenraum frei bleibt. In der Mitte der Anode erhebt sich ein senkrecht nach oben und durch den Deckel des Kastens hindurchgehendes hohles Kohlenstück b, das mit der Anode fest verbunden ist. Dieses Kohlenstück dient einsteils dazu, den Strom zuzuführen, andererseits wird sein Hohlraum zur Zuführung der frischen Elektrolytlösung benutzt. Um diese Zuführung der Elektrolytlösung zu einer gleichmäßigen zu gestalten, gehen von dem in der Mitte dieses Kohlenstücks befindlichen Kanal c zwei Verteilungsrohren d aus, die in einiger Entfernung oberhalb des Anodenkörpers mit diesem parallel verlaufen. In diesen Verteilungsrohren sind eine Anzahl kleiner Löcher angebracht, die die Elektrolytlösung in feiner Verteilung ausströmen lassen.

Das hohle Kohlenstück selbst ist, um es vor allen zerstörenden Einflüssen zu schützen, an seiner ganzen Außenfläche sorgfältig iso-

liert. Als Kathoden dienen die Außenwände e der Zelle, soweit sie in die Flüssigkeit eintauchen; sie sind, wie bereits erwähnt, aus Eisenblech hergestellt. Wählt man zur Herstellung der Zelle anstatt Eisenblech aus Gründen der Dauerhaftigkeit oder aus sonstigen Ursachen irgend ein anderes nicht leitendes Material, so müssen dann in entsprechender Lage besondere Kathoden angebracht werden. Im Deckel des Eisenkastens sind besondere Abzugsöffnungen f und g für das Chlor angebracht, und zwar dienen die Abzugsöffnungen g dazu, das Chlorgas von Zelle zu Zelle überzuleiten, während die Öffnungen f den Zweck haben, die Verbindung mit der Hauptableitung herzustellen. Eine Anzahl der eben beschriebenen Zellen werden in einen großen, aus isolierendem Material hergestellten Kasten so eingesetzt, daß unterhalb desselben und seitlich genügender Raum für die Aufnahme der alkalischen Lauge vorhanden ist. Ein in diesem Kasten angebrachter Ablauf befindet sich in solcher Höhe, daß das Flüssigkeitsniveau in allen Zellen stets so hoch sein muß, daß die Flüssigkeit Anode und Verteilungsrohr reichlich mehrere Zentimeter hoch bedeckt. Daß der Vertikalabstand der unteren Anodenflächen für jedes in der ablaufenden Lauge zu erzielende Prozent an Alkalihydrat mindestens 0,5 cm betragen muß, haben wir bereits erwähnt.

Was nun die Arbeitsweise des Verfahrens betrifft, so bin ich durch die Freundlichkeit der Direktion des „Österreichischen Vereins für chemische und metallurgische Produktion“ in die Lage versetzt, hierüber folgende Angaben zu machen:

Die Stromausbeute beträgt bei neuen Anoden 90%, und darüber bei einer Spannung von etwa 3,7 Volt, und fällt, wenn nach jahrelangem Betriebe eine größere Anzahl Anoden schadhaft geworden ist, auf 80% bei etwa 4,3 Volt Spannung. Im Durchschnitte kann demnach mit 85% Stromausbeute und 4 Volt Spannung gerechnet werden, da in einer großen, längere Zeit in Betrieb befindlichen Anlage immer neue und alte Anoden sich das Gleichgewicht halten.

Diese Daten bilden die Grundlage zur Berechnung der per Kilowattstunde zu erzielenden Ausbeute, jedoch muß bemerkt werden, daß die aus dem Elektrolyseur entweichenden Produkte noch keine fertige Ware darstellen, und bei der Überführung in solche weitere Manipulationsverluste erleiden (wie auch bei jedem anderen Verfahren), deren Höhe von der Zweckmäßigkeit der betreffenden Fabrikseinrichtung abhängt und mit der Elektrolyse selbst nichts zu tun hat. Ebenso wird außer für die

Elektrolyse auch noch für diverse motorische Zwecke elektrische Kraft verbraucht. Wir führen diese eigentlich selbstverständlichen Umstände hier nochmals an, um die Erklärung der Widersprüche zu geben, die sich in den Ausführungen verschiedener Autoren über das Glockenverfahren befinden. Je nachdem dieselben nämlich auf diese Nebenumstände Rücksicht genommen haben oder nicht, fallen auch die Angaben über Stromausbeute, Kraftverbrauch usw. sehr verschieden aus. So hat z. B. B. Kershaw in einem Artikel³²⁾ auf Grund faktischer ungeschmeichelster Betriebsdaten, die einer ca. 1000 pferdigen Anlage entnommen waren, für das Glockenverfahren eine Spannung von 4,9 Volt und eine Ausbeute von 266 g NaOH per Kilowattstunde herausgerechnet, während die bezüglichen Zahlen in Wirklichkeit 4,0 und 318 sind, wenn die nur für die Elektrolyse verbrauchte Kraft in Betracht gezogen wird. Da eine Stromausbeute von 85% und eine Spannung von 4 Volt im großen und ganzen auch bei anderen Verfahren zur Elektrolyse von Chloralkalien erzielt wird, so liegt hierin noch kein besonderer Vorzug des Glockenverfahrens. Der hauptsächlichste Vorzug, durch den das Glockenverfahren sich in der Tat wesentlich auszeichnet, ist die lange Haltbarkeit der Anoden, der außerordentlich einfache Betrieb und infolgedessen geringe Reparaturen und Löhne. Ein weiterer Vorzug ist die Reinheit des Chlors, dessen Kohlensäuregehalt ein sehr niedriger ist, und die Erzielung eines sehr hochprozentigen haltbaren Chloralkals, sowie endlich eine ziemlich weitgehende Zerlegung der Elektrolytlösung, die mit etwa 12—13% NaOH die Apparate verläßt.

Ein weiteres Glockenverfahren, das samt einem älteren Patente³³⁾ desselben Autors vor wenigen Monaten in den Besitz des „Österreichischen Vereins für chemische und metallurgische Produktion“ in Außig a. E. übergegangen ist, ist das im Jahre 1903 zur Patentierung gelangte Verfahren zur Elektrolyse von Alkalosalzen von Willy Bein³⁴⁾. Dieses Verfahren, das aus sorgfältigen Arbeiten über Wanderungsgeschwindigkeiten von Ionen hervorgegangen ist, basiert auf der Konstruktion eines Glockenapparates. Die Glocke desselben ist aus stromundurchlässigem Material gefertigt und umgreift eine horizontal gelagerte Anode. An den Seiten der Glocke sind die Kathoden angeordnet. Um nun eine unregelmäßige Ausbreitung der Lauge nach dem Anoden-

raum hin zu verhindern, und um hochprozentige Zersetzungprodukte getrennt gewinnen zu können, sind am Kathodengefäß verschiedene Abflußöffnungen angebracht, die an demselben symmetrisch verteilt sind, und durch die die Kathodenlauge abgeleitet wird. Um diese Ableitung der Kathodenlauge unabhängig von der Menge des zufließenden frischen Elektrolyten zu gestalten, ist eine schwimmende Hebervorrichtung angebracht, die auch bei wechselndem Niveau stets gleichmäßig wirkt, und zwar in der Weise, daß die Grenzschicht zwischen der konzentrierten Laugenschicht und der darüber gelagerten Schicht stets in gleicher Weise erhalten wird.

Eingehendere Studien über das Glockenverfahren hat Steiner³⁵⁾ ausgeführt, die zwar vieles bereits Bekannte und von Bein, Sproesser, Foerster, Haber, Adolph und anderen Aufgefundenen bestätigen, aber doch einiges Interessante enthalten. Die Arbeiten sind Laboratoriumsarbeiten, und ihr Verfasser resümiert dahin, daß das Glockenverfahren im kontinuierlichen Betrieb eine Stromausbeute von 85—94%, eine Alkalilauge mit einem Gehalt von 120—130 g KOH im 1 und ein 97—100%iges Chlorgas bei einer Stromdichte von 2—4 Amp./qdm horizontalem Glockenquerschnitt und 3,7 bis 4,2 Volt Elektrodenspannung zu erzielen gestattet. Die Stromausbeute ist bis zu einem Maximum von 130 g KOH im 1 nahezu unabhängig von dem Alkaligehalt der Endlauge. Für die Schonung des Anodenmaterials, die Reinheit des Chlors und die Stromausbeute ist es erforderlich, die zufließende Lösung über den ganzen horizontalen Glockenquerschnitt gleichmäßig zu verteilen, so daß der Zufluß ohne Schlierenbildung erfolgt. Kunstkohle kann nur unter gleichzeitiger Sandfiltration verwendet werden, da sonst eine bräunliche Färbung der Lauge entsteht, die durch Oxydationsmittel wie durch Chlor entfernt werden kann. Die Entfernung der neutralen Trennungszone vom Niveau des unteren Glockenraumes wird umso größer, je geringer einerseits der Alkalichloridgehalt der zufließenden Lösung und die Stromdichte bezogen auf den horizontalen Glockenquerschnitt und je höher anderseits der Alkaligehalt der Kathodenlauge ist. Der Vertikalabstand der unteren Anodenfläche vom Niveau des unteren Glockenrandes soll ein solcher sein, daß sich die neutrale Schicht noch mindestens 1 cm unter der Anode befindet. Achesongraphit wird bei einer Stromdichte von 2 Amp./qdm horizontalem Glockenquerschnitt nicht angegriffen, wenn die zufließende

³²⁾ Electrician 12, 12.

³³⁾ D. R. P. 107917.

³⁴⁾ D. R. P. 142245.

³⁵⁾ Z. f. Elektrochem. 10, 317.

Lösung über den ganzen horizontalen Glockenquerschnitt gleichmäßig verteilt wird, und wenn der Vertikalabstand der unteren Anodenfläche vom Niveau des unteren Glockenrandes richtig eingehalten wird, sowie wenn ferner die zufließende Lösung mindestens 270 g Chlorkalium im l enthält, gleichmäßig über den ganzen Anodenkörper verteilt wird, und wenn der Alkaligehalt der Endlauge 125 g KOH im l nicht überschreitet.

4. Elektrolyse geschmolzener Chloralkalien.

Der wesentlichste Repräsentant eines im größeren Betriebe ausgeübten Verfahrens zur Elektrolyse geschmolzener Chloralkalien ist der Acker-Prozeß, der während der Jahre, über die wir berichten, durch eine reichhaltige Literatur und insbesondere durch verschiedene Veröffentlichungen seines Erfinders in weiteren Kreisen bekannt geworden und in seinen verschiedenen Details erörtert worden ist³⁶⁾. Wir geben nachstehend das Wesentlichste aus diesen Veröffentlichungen wieder. Das Verfahren selbst wurde während der Jahre 1901 und 1902 in Betrieb gesetzt. Es basiert auf der Benutzung der lebendigen Kraft des zur Oxydation des Alkalimetalls dienenden Dampfes zur Erzeugung einer Zirkulation der in dem elektrolytischen Apparat erzeugten geschmolzenen alkalireichen Legierung durch ein Kanalsystem, das eine Verbindung zwischen entgegengesetzten Enden des elektrolytischen Apparates herstellt. Der Apparat, der zur Elektrolyse dient, ist ein elektrischer Ofen, der aus einem unregelmäßig geformten Gußeisenkasten besteht. Er enthält drei Abteilungen, von denen die eine verhältnismäßig groß und mit Magnesia verkleidet ist; sie enthält das geschmolzene Salz und stellt also die Zersetzungskammer dar. Am Boden dieser Kammer ist ein flacher Bleikörper angebracht, der auch in die anderen Kammern hineinreicht und sich in einer Richtung nach dem einen Ende der Zersetzungskammer bewegt, wo er durch einen kurzen Kanal hindurch in eine der kleinen Kammern geht. Er wird von hier aus in die Höhe gehoben und über eine Scheidewand hinweg in die nächste kleine Kammer geführt, von wo aus er wieder in die erste Kammer getrieben und in Kontakt mit dem Salz gebracht wird. Die Kreisbewegung wird durch einen Apparat bewirkt, der einem Dampfinjektor ähnelt. (Für den

Ofen existieren verschiedene Modelle; welches derselben zum Betrieb dient, wird trotz aller möglichen Veröffentlichungen über diesen geheim gehalten.) Es entstehen so reiche Legierungen von Natrium und Blei, die durch Injektion von Dampf in Alkali und Blei zerfallen. Ein Teil des Kanalsystems, in dem die Oxydation des Alkalimetalls durch eingeblasenen Dampf stattfindet, ist in unmittelbarer Nachbarschaft des zur Erzeugung der Alkalimetalllegierung dienenden elektrolytischen Behälters angeordnet, um die bei der Verbindung von Alkalimetall und Sauerstoff frei werdende Verbindungswärme zur Erhaltung der Wärmeenergie des Verfahrens nutzbar zu machen. Acker setzt seinen Ofen in der Weise in Tätigkeit, daß er einen sehr starken elektrischen Strom von niedriger Spannung verwendet und alle Schwankungen vermeidet. Es steigt dann die Temperatur allmählich an, das Bad erwärmt sich und wird flüssig; hierauf wird der Ofen in Betrieb gesetzt und die Zersetzung eingeleitet. An den Anoden entstehen große Mengen von Chlor, während sich das Natrium an der Bleikathode niederschlägt und sich mit dieser verbindet, um dann durch die beschriebene Zersetzung mit Dampf oxydiert zu werden.

Der Acker-Prozeß scheint das hauptsächlichste Beispiel eines Verfahrens zur Elektrolyse geschmolzener Chloralkalien bleiben zu sollen, denn seit seiner Inbetriebsetzung bis heute ist uns kein weiteres ähnliches Verfahren bekannt geworden, wenn man von demjenigen von Roepper und Scholl³⁷⁾ absieht, das aber wohl kaum irgendwo in Betrieb genommen worden sein dürfte. Da der Apparat sich für die Technik wohl kaum eignet, erübrigt es sich auch, hier näher auf ihn einzugehen.

5. Vakuumverfahren.

Verfahren zur Elektrolyse im Vakuum sind bereits früher mehrere erdacht worden, doch gestattete keines derselben einen kontinuierlichen Betrieb. Ein solcher soll nunmehr durch den von Wilfred Barnes in Lynn (V. St. A.)³⁸⁾ angegebenen Apparat ermöglicht werden. Die in Amerika in größerem Maßstabe durchgeföhrten Versuche mit demselben haben in der Tat seine Brauchbarkeit bewiesen. Die Lauge tritt bei diesem Apparat zunächst in die am höchsten stehenden Aufnahmebehälter. Aus diesen fließt sie in mit Schwimmerventil versehene Speisebehälter, und aus diesen in die Elektroden-

³⁶⁾ D. R. P. 117358; D. R. P. 118048. Electrician (London) **48**, 484. Electrical World and Engineer 1902, 586. Electrochem. Ind. **1**, 41. Elektrochem. Z. **8**, 142, 189, 245, 258; **10**, 18. Eng. Min. Journ. 1902, 658. Trans. Americ. Soc. 1902, 165—175.

³⁷⁾ Amerik. Pat. 699851.

³⁸⁾ D. R. P. 130049. Elektrochem. Z. **9**, 205, 249.

kammern, die mit den Speisebehältern in gleicher Höhe liegen, mit ihnen kommunizieren und daher dasselbe Niveau haben. Aus den Elektrodenkammern tritt die erschöpfte Lauge in die unteren Abläuffässer. Die Gasräume dieser sämtlichen Apparate sind durch ein gemeinsames Rohr verbunden, das zur Luftpumpe führt, die in denselben ein Vakuum erzeugt. Der Apparat kann zur Elektrolyse der verschiedensten Elektrolyte verwendet werden, er eignet sich jedoch am besten zur Elektrolyse von solchen Lösungen, die bei der elektrolytischen Zersetzung an jeder Elektrode ein Gas entwickeln, wie z. B. zur Elektrolyse von Chlorammonium. Bei den Versuchen in Amerika sind mittels desselben jedoch auch Kochsalzlösungen mit Erfolg bearbeitet worden. Der Apparat ermöglicht es, während seiner Wirksamkeit einige Zellen aus der Reihe zum Zwecke der

leichten und indifferenten Substanz, wie Naphta, bedeckt sein können, bei derart starker Abkühlung ausgeführt, daß das entstandene Alkali sofort in fester Form ausgeschieden wird. Auf diese Weise soll es von der Alkalichloridlösung und dem entwickelten Chlor getrennt und somit eine Vermischung oder eine Einwirkung verhindert werden. Der zur Ausführung des Verfahrens dienende Apparat besteht aus einem als Kathode dienenden Zylinder, in dem sich zwei Gefäße befinden. Das eine dient als Anodenraum, das andere als Kathodenraum. Dieser ist so angeordnet, daß ein besonders angebrachtes Kratzmesser das abgeschiedene feste Alkali sofort mechanisch entfernt. Der Zylinder mitsamt den beiden Gefäßen, also die ganze Einrichtung, steht in einem Kühlraum.

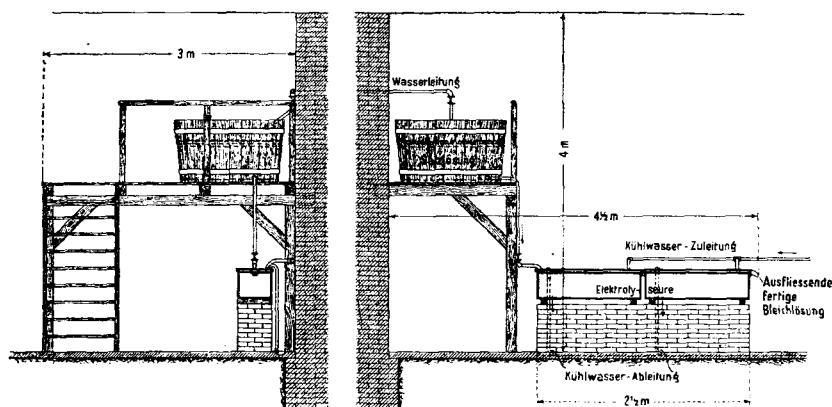


Fig. 15.

Ausbesserung, Erneuerung oder Reinigung auszuschalten, ohne daß dadurch die Gesamtwirkung gestört wird. Die Höhe des zu erzeugenden Vakuums ist im allgemeinen je nach der Größe des Betriebs, sowie je nach der Natur des zu zersetzenen Salzes verschieden, doch haben die Versuche im Großbetrieb gezeigt, daß es sich nicht empfiehlt, ein Vakuum von mehr als 390 mm zu erzeugen.

6. Kälteverfahren.

Das Verfahren von Cohu und Geisenberger³⁹⁾ ist zwar bereits kurze Zeit vor der Periode, über die wir berichten, veröffentlicht worden, wir möchten es jedoch als einziges Beispiel eines in jüngster Zeit bekannt gewordenen Kälteverfahrens der Vollständigkeit halber doch in Kürze erwähnen. Bei demselben wird die Elektrolyse der Chloralkalilösungen, die mit einer

B. Hypochlorite.

Ein technisches Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Hypochloritlösungen von höherem Bleichwert hat die Elektrizitäts-A.-G. vorm. Schuckert & Co. ausgearbeitet⁴⁰⁾. Dieses neue Verfahren, das eine bedeutende Verbesserung gegenüber den älteren darstellt, basiert im wesentlichen darauf, daß die zu elektrisierende Bleichlauge außer einem Zusatz von Chlorcalcium und Kalk einen solchen von Kolophonium in Sodalösung erhält. Dieser Überzug fördert die bekannte Wirkung des Chlorcalciums, die darin besteht, daß die kathodische Reduktion des Hypochlorits verhindert wird, so daß also eine bedeutend wirksamere Lauge entsteht. Während nach den besten bisher bekannten Verfahren aus 10%iger Lösung bei 14° mit Chromatzusatz maximal 23 g Chlor im l erreicht werden konnten, und aus konzentrierter Salzlösung maximal 38,5 g

³⁹⁾ D. R. P. 121932. Franz. Pat. 316224. Elektrochem. Z. 8, 285.

⁴⁰⁾ D. R. P. 141372. Z. f. Elektrochem. 8, 421.

im 1, erzielt man nach dem vorliegenden Verfahren bei 53—40° aus 10%iger Salzlösung 33,5 g Chlor im 1. Die Einrichtung eines neuen vervollkommenen Elektrolyseurs ist die folgende: Die Salzlösung fließt aus dem höher stehenden Salzlösgefäß in den aus zwei Steinzeugwannen bestehenden, mit der Stromquelle verbundenen Apparat ein, passiert die Kammern desselben im Zackzackweg einmalig ohne Verwendung einer Pumpe und verläßt denselben am anderen Ende als eine hochprozentige klare Bleichlauge, welche in ein darunter gestelltes Sammelgefäß aus Zement oder dergleichen einfließt. Da die Temperatur der Flüssigkeit im Apparat nicht über eine gewisse Grenze steigen darf, so ist in demselben eine Kühlvorrichtung für Wasserzirkulation eingebaut. Die Elektroden des Apparates bestehen an der positiven Seite aus Platin, an der negativen aus Kohle. Die Einrichtung einer Anlage zeigt Fig. 15.

Über die Leistungen eines derartigen Apparates kleinerer Art zum Anschluß an Lichtleitungen für 50, 75, 100, 125 und 150 Ampère Betriebsstrom gibt die nachfolgende Tabelle Aufschluß.

Mittlere Leistung in 10 Stunden bei einer Spannung von 110 Volt

bei einer mittl. Stromstärke in Ampère	50	75	100	125	150
Bleichlösung in l	340	500	700	850	1100
mit einem Gehalt an aktivem Chlor in kg	7,2	10,6	14,4	17,6	21,6

Salzverbrauch für 1 kg aktives Chlor in kg	5	5	5	5	5
--	---	---	---	---	---

Bei großem Salzkonsum und billiger Betriebskraft erweisen sich im allgemeinen hohe Chlorkonzentrationen als vorteilhaft, da ihre Herstellung höheren Energieverbrauch bedingt. So benötigen

- 1 kg Chlor bei 10—12 g Chlor im 1 6 Kilowattstunden,
- 1 kg Chlor bei 16 g Chlor im 1 6—7 Kilowattstunden,
- 1 kg Chlor bei 20 g Chlor im 1 7—8 Kilowattstunden.

Der Vorteil der so erreichbaren hohen Chlorkonzentration liegt in der mit ihnen erzielbaren schnelleren Bleicharbeit.

Über die in Schuckertschen Apparaten bei Verwendung von 20%iger Salzlösungen erzeugten Chlorkonzentrationen gibt nachstehende Tabelle die einzelnen im Laboratorium ermittelten Daten an.

Zeit	% Stromausbeute auf aktives Chlor bezogen	g aktives Chlor im 1
40'	77	16,4
60'	70,5	23,6
80'	68,5	30,2
100'	62,1	34,4
120'	54	35,6
140'	52	40,2
160'	46,6	40,8
180'	45,3	44,6
200'	41,0	45,6

Zu dem Verfahren von Schuckert machen Förster und Müller⁴¹⁾ einige Bemerkungen, in denen sie darauf hinwiesen, daß die von ihnen in einer früheren Arbeit (Loc. cit. 8, Heft 1) mitgeteilten Bleichwerte keineswegs die maximalen Hypochloritkonzentrationen darstellen, die bei ihrer Arbeitsweise überhaupt erreicht werden konnten, und daß die mit dem Apparat der Elektrizitäts-A.-G. vorm. Schuckert & Co. erreichten Bleichwerte offenbar die überhaupt erreichbaren Höchstwerte sind. Die in der Patentschrift den Förster und Müllerschen gegenüber gestellten Ergebnisse sind also mit ihnen gar nicht streng vergleichbar, da diese beiden Autoren nicht systematisch darauf hingearbeitet haben, möglichst hochkonzentrierte Hypochloritlösungen elektrolytisch darzustellen, sondern nur darauf, die Bedingungen zu begründen, die der Anreicherung des Hypochlorits günstig sind.

Auch die Firma Haas & Stahl hat ihren Apparat auf Grund der Verbesserungen von Haas und Oettel vervollkommen⁴²⁾. Die Vervollkommenung besteht darin, daß Nebenschlüsse durch die Laugenzirkulation möglichst eingeschränkt werden, was dadurch erreicht wird, daß sowohl die Laugendurchflüsse von einer Kammer zur anderen, als auch die Zu- und Abflüsse nach und von den einzelnen Kammern als Flüssigkeitswiderstände ausgebildet sind. Es werden also die betreffenden Leitungen oder Kanäle möglichst lang gemacht und mit geringem Querschnitt ausgestattet. In den Apparaten selbst kommt das Prinzip zur Anwendung, stetig gekühlte Lauge dadurch zuzuführen, daß der bei der Elektrolyse entwickelte Wasserstoff benutzt wird, um völlig automatisch, ohne Regulierung, ohne Wartung und ohne alle Kosten die abgekühlte Lauge durch den Elektrolyseur hindurchzutreiben. Mit den ersten Exemplaren der neuen Apparate wurden in zehnstündigem Betrieb bei durchschnittlich 68 Ampère Stromverbrauch 8,4 kg Chlor

⁴¹⁾ Z. f. Elektrochem. 9, 583.

⁴²⁾ D. R. P. 130345. Elektrochem. Z. 8, 250; 9, 187.

erzielt, in Form einer Lauge von 10,6 g Gehalt pro l. Dabei belief sich der Kraftverbrauch per kg Chlor bei einer Konzentration von 3,0 g auf 5,4 Pferdekraftstunden, bei der Endkonzentration von 10,6 g auf 12,3 Pferdekraftstunden. Über die Verhältnisse in einem versandfähigen Apparat gibt die nachstehende Tabelle alles Nähere an:

Stunden	Grad	A	V	HP-Stunden	Bleich. Chlor g pro l	Gesamtmenge kg	Stromausbeute %	HP-Std. pro 1 kg Chlor
1	17	61	116	9,6	2,55	2,14	95,0	4,48
2	22	63	116	19,5	4,59	3,85	82,4	5,07
3	23	62	115	29,2	5,90	4,95	72,1	5,90
4	23	61,5	116	38,9	7,41	6,22	68,2	6,26
5	23	62	117	48,8	8,82	7,41	64,8	6,60
6	23	61	117	58,5	10,50	8,82	61,9	6,64
7	23	62	117	68,4	11,22	9,43	59,1	7,25
8	23	61	117	78,1	12,30	10,32	56,7	7,56
9	23	61	117	87,8	13,35	11,21	54,8	7,82
10	23	61	117	97,5	14,31	12,00	52,8	8,11

Den Einfluß der Salzkonzentrationen mit einem anderen Apparat der gleichen Güte zeigt die folgende Tabelle, wozu zu bemerken ist, daß die Zahlen in der Reihe a) sich auf Lauge von 10° Bé., die in der Reihe b) sich auf solche von 15° Bé. in beiden Fällen nach zehnstündiger Betriebsdauer beziehen.

	A	V	HP-Stunden	Bleich. Chlor g pro l	Gesamtmenge kg	Stromausbeute %	HP-Std. pro 1 kg Chlor
a)	40	110	60	8,97	6,73	44,7	8,9
b)	50	110	75	14,3	10,73	57,3	7,0

Der Schoopsche Bleichapparat⁴³⁾ (Fig. 16) besteht aus drei Teilen, dem Verteiler, dem Zersetzer und der Zirkulationsvorrichtung. Von diesen interessiert in erster Linie der Zersetzer, der aus einer Art Treppe besteht, auf der die horizontal liegenden Platten angeordnet sind. Jede dieser Platten bildet eine Einheit und stellt einen Elektrolyseur für sich dar. Die Zahl der Platten richtet sich nach der verlangten Leistungsfähigkeit des Apparates. Die einzelnen Platten bestehen aus einem glänzend schwarzen, harten, ebonitähnlichen Material, und jede derselben ist von Furchen durchzogen, in denen eigen-

tümlich geformte Körper aus Platiniridium eingebettet sind. Die Platiniridiumkörper sind derart beschaffen, daß die elektrisch polarisierten Flächen nicht gleich groß sind; die chlorpolarisierte Elektrodenfläche besitzt eine mehrfach größere Ausdehnung, als die wasserstoffpolarisierte Fläche. Bezuglich der Leistungen ist zu bemerken, daß 60 Platten eine Kraft von 300 Pferdestunden beanspruchen und bei 8000 kg Salzverbrauch täglich 1600 kg Chlor produzieren. Es können Bleichflüssigkeiten mit 30 per Mille Chlorgehalt erhalten werden.

Die viel umstrittene Frage, ob sich Kohle- oder Graphitelektroden für die Zwecke der Hypochloritgewinnung eignen, sucht Martin⁴⁴⁾ dadurch zu umgehen, daß er Schieferplatten anwendet, die er mit einer sehr dünnen Platinsschicht bedeckt. Er will so die Wirkung oder Dauerhaftigkeit einer Platinelektrode erzielen, ohne den teuren Preis für dieselbe auf-

wenden zu müssen. Dieses Verfahren dürfte, so einfach es auch erscheint, jetzt insofern etwas überholt sein, als es sich inzwischen gezeigt hat, daß gute Graphitelektroden wohl die Konkurrenz mit dem Platin aufzunehmen vermögen, und daß sogar Fir-

men, die früher ausschließlich Platinelektroden lieferten, jetzt zur teilweisen Lieferung von Graphitelektroden übergegangen sind.

Die Apparate von Atkins⁴⁵⁾ und Clark⁴⁶⁾, die wir der Vollständigkeit halber noch erwähnen, bieten nichts besonderes dar.

C. Chlorate und Perchlorate.

Auf dem Gebiete der Chloratindustrie werden in neuerer Zeit in erheblich größerem Maßstabe als früher Perchlorate dargestellt, da sie den Vorzug der größeren Wirksamkeit mit dem der geringeren Gefährlichkeit vereinigen. Nennenswerte Neuerungen sind auf diesem Gebiete jedoch nur wenige zu verzeichnen.

Unter ihnen ist in erster Linie das Verfahren von Pierre Lederlin in Chedde⁴⁷⁾ zu erwähnen, der Chlorate und Perchlorate

⁴⁴⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1902, 342. Franz. Pat. 311580.

⁴⁵⁾ Amerik. Pat. 699 907.

⁴⁶⁾ Amerik. Pat. 708 796.

⁴⁷⁾ Amerik. Pat. 693 035. D. R. P. 136 678. Electrical World and Engineer 1902, 348. Elektrochem. Z. 10, 39.

durch Elektrolyse von Lösungen von Chloriden oder Chloraten oder Mischungen derselben bei Gegenwart von Chromsäure als Hilfsmittel darstellt. Es kommt hierbei darauf an, die Chromsäure während des ganzen Verlaufs der Elektrolyse ganz oder teilweise im Zustand von Bichromat zu erhalten. Zu diesem Zwecke fügt man der Flüssigkeit entweder kontinuierlich oder in Zwischenräumen im Lauf der Elektrolyse oder auch nach der Elektrolyse mit einem Male eine geringe Menge einer verdünnten Säure zu. In erster Linie eignet sich hierzu Salzsäure. Die Säure führt das neutrale Chromat ganz oder teilweise in Bichromat über. Bei Anwendung von verdünnter Salzsäure wird außerdem der Chlorgehalt während der Elektrolyse sehr niedrig gehalten, und er sinkt nach derselben sehr rasch ohne jede andere Operation und ohne irgend eine Entwicklung von störendem Chlorgas auf Null. Dies hat den Vorteil, daß man mit den aus dem Elektrolysator austretenden Flüssigkeiten, die vollkommen entchlort sind und nicht mehr oxydierend wirken, bequem weiter arbeiten kann. Außerdem kann man zu den Rohrleitungen, die sie durchfließen, und ebenso zu den Behältern für sie ein beliebiges Material verwenden.

Das Verfahren von Corbin⁴⁸⁾ unterscheidet sich fast in nichts von dem eben beschriebenen Lederlinschen; auch dieser gewinnt Chlorate und Perchlorate, sowie Jodate und Bromate dadurch, daß er während der Elektrolyse mit Salzsäure versetzte Bichromatlösung zugibt. Sein Verfahren ist nur deshalb interessant, weil er das nach seiner Methode gewonnene Chlorat unter dem Namen „Cheddite“ als Sprengmittel in den Handel bringt, und weil über dieses „neue“ Sprengmittel auch in den Tageszeitungen eine Zeitlang die verschiedenartigsten Dinge zu lesen waren. Jedenfalls waren es diese Erfolge mit dem „Cheddite“, die die „National Electrolytic Company“ veranlaßt haben, das Verfahren Corbins zu erwerben.

Threlfall⁴⁹⁾ will die elektrolytische Wirkung an der Anode dadurch verstärken, daß er ihr zwei Kathoden gegenüberstellt, von denen sich die eine in einem Diaphragma befindet. Dieses soll den Zweck haben, das an dieser Kathode entstehende Natron möglichst langsam zur Anode diffundieren zu lassen. Es soll sich dann an dieser Anode ein Überschuß von Chlor bilden, der mit vorhandenem Hypochlorit Chlorat bilden soll, wobei intermediär freie unterchlorige Säure

entsteht. Diese Bildung der unterchlorigen Säure hält Threlfall für unbedingt nötig zur Erzielung einer zufriedenstellenden Ausbeute, und zwar soll ihre Menge etwa 2 pro Mille betragen. Nach Threlfalls Angabe gehen von 1000 Ampère bei einer Stromausbeute von 90% 50 Ampère durch die im Diaphragma befindliche Kathode.

Auf eine bereits früher erschienene, aber in Vergessenheit geratene Arbeit macht Tommasi⁵⁰⁾ von neuem aufmerksam, da inzwischen Bancroft, Barrows und Brochet zu denselben Resultaten gekommen sind. Er bemerkt, daß aus einer mit Schwefelsäure versetzten Chloratlösung an der Anode Perchlorat, an der Kathode Wasserstoff entstehe, sofern man die beiden Elektroden aus Platin herstellt. Nimmt man jedoch eine Zinkanode, so entstehen Chlorkalium, Zinkoxyd und Zinksulfat. Eine Reduktion von Kaliumperchlorat tritt auch an der Zinkanode nicht ein. Die weiteren Ausführungen, die sich noch über verschiedene andere Kombinationen erstrecken, haben für die Technik wenig Interesse.

Eine Anzahl von Chloratfabriken wird von Kershaw⁵¹⁾ beschrieben; der Artikel, der durch eine ganze Anzahl von englischen Zeitschriften ging, bringt aber gar nichts Neues und geht über die wesentlichen Punkte fast stets in Kürze hinweg. Einzelne Angaben sind ungenau.

D. Wissenschaftliche Arbeiten.

Über die einzelnen zum Gebiet der Alkalichloridelektrolyse gehörigen Prozesse sind eine ganze Anzahl wissenschaftlicher Arbeiten erschienen, die zum Teil sehr interessante Ergebnisse geliefert haben. Wenn auch die Alkalichloridelektrolyse ein so ausgebauter Zweig der chemischen Großindustrie ist, daß die Technik aus den Ergebnissen dieser Arbeiten im ganzen und großen wohl wenig Nutzen mehr wird ziehen können, um so mehr, da einzelne dieser Ergebnisse in technischen Betrieben schon länger bekannt waren, so haben diese Arbeiten doch zum Teil so viel zur Klärung einzelner Vorgänge beigetragen, daß wir es für notwendig halten, wenigstens die wichtigeren hier anzuführen, und ihren Inhalt kurz zu streifen.

Eine für die Kenntnis eines Hauptprodukts der elektrolytischen Alkaliindustrie des Chloralkals sehr wichtige Arbeit ist die von Winterer⁵²⁾, der die viel umstrittene Konstitution desselben aufzuklären sucht. Er kommt zu dem Resultat, daß es von den Chlorierungs-

⁴⁸⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1902, 970.
⁴⁹⁾ Amerik. Pat. 716780.

⁵⁰⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 1903, 1005.
L'Eclairage Électrique 1903, 226.

⁵¹⁾ Electrical World 1902, 37.

⁵²⁾ Z. anorg. Chem. 27, 161; 28, 252.

bedingungen, wie Temperatur, Wassergehalt usw. abhängt, welche Stoffe vorhanden sind, und er gibt verschiedene Konstitutionsformen für die Chlorkalkzusammensetzung. Über den Chlorkalk handelt ebenfalls Tiesenhold⁵³⁾; F. Förster und Erich Müller⁵⁴⁾ bringen eine Arbeit über die bei der elektrolytischen Darstellung von Alkalihypochloriten und Chloraten erreichbaren Strom- und Energieausbeuten, während Glaser⁵⁵⁾ die elektrolytische Gewinnung von Chlor und Alkali nach dem Solvay-Kellnerschen Quecksilberprozeß einer eingehenden Untersuchung unterwirft. Er kommt hierbei zu dem Resultate, daß die Stromverluste zum größten Teil auf die depolarisierende Wirkung des Chlors auf das Alkaliamalgam zurückzuführen sind. Stromverluste infolge Zersetzung des Wassers sind von untergeordneter Bedeutung. Gute Ausbeuten sind nur bei hohen Stromdichten zu erzielen; arbeitet man jedoch mit eigens dazu hergestellten Diaphragmen, so wird die Ausbeute auch bei niederen Stromdichten gut. Über die Gesetze der Elektrolyse von Alkalisalzdämpfen stellt Wilson⁵⁶⁾ eingehende Untersuchungen an. Eine Arbeit von James⁵⁷⁾ handelt über die einzelnen Methoden der Analysen im Chloralkalibetrieb; mit dem gleichen Gegenstand befassen sich Hardén⁵⁸⁾ und James und Ritchey⁵⁹⁾, die die Analyse der Rohmaterialien, der Zwischen- und Endprodukte, sowie die Betriebskontrolle zum Teil an der Hand neuer Methoden beschreiben. Den Vorgang bei der elektrolytischen Perchloratbildung sucht Oechsli aufzuklären⁶⁰⁾, und er kommt hierbei zu dem Resultate, daß die elektrolytische Perchloratbildung durch Selbstzersetzung entladener ClO_3^- -Ionen in ClO_4^- und ClO_2 vor sich geht, während die hierbei auftretende chlorige Säure vom Strom zu Chlorsäure oxydiert wird. Die bisherige Auffassung, daß es sich um eine einfache Oxydation handele, bietet eine erhebliche Anzahl von Bedenken. Müller⁶¹⁾ ergänzt eine frühere Arbeit über Störung der kathodischen Polarisation durch Kaliumchromat durch einen Nachtrag, wobei er darauf hinweist, daß Chromat die Reduktion des Chlorats hindere, und zwar wahrscheinlich infolge der Entstehung eines aus einer Chromverbindung entstehenden Diaphragmas. Diese Arbeit ist besonders für die Erkenntnis der

Vorgänge bei dem oben beschriebenen Bleich-elektrolyseur von Schuckert, sowie für die bei den Lederlinschen und Corbinschen Chloratverfahren von Wichtigkeit. Müller und Friedberger⁶²⁾ arbeiten über die Darstellung freier Überjodsäure durch Elektrolyse.

E. Allgemeines.

Eine interessante Abhandlung über die Erkrankungen bei der elektrolytischen Darstellung des Chlors publiziert F. Russig⁶³⁾. Er weist darauf hin, daß die hierbei auftretenden Erkrankungen nicht den Chlorerkrankungen, wie man sie sonst kenne, ähneln, sondern daß sie in ihren einzelnen Stadien mit denjenigen Krankheiten übereinstimmen, die in den Paraffin verbrauchenden Industrien, wie z. B. in der Braunkohlen- und Zündhölzerindustrie auftreten und dort unter dem Namen der „Paraffinkräfte“ bekannt sind. Infolge dieser Ähnlichkeit glaubt Russig, daß nicht das Chlor, sondern die zum Schutze der Apparate angewendeten Paraffinüberzüge die Ursache der Erkrankungen seien. Mit diesen Ausführungen stimmen die von Professor Jaquet⁶⁴⁾ nicht überein. Dieser macht darauf aufmerksam, daß eine bestimmte Krankheit sich fast nur bei Arbeitern elektrolytischer Chlor- und Alkalifabriken findet, die „Chlorakne“ genannt wird. Als Ursache dieser Krankheit sprach man früher die Einatmung der Dämpfe organischer Chlorverbindungen an, Tierversuche haben jedoch bestätigt, daß diese Dämpfe wohl kaum die Erkrankung herbeiführen dürften. In den Ausscheidungen der Haut von Aknekranken fand sich freie Natronlauge vor, und Jaquet glaubt deshalb, daß die Erkrankung auf das freie Alkali zurückzuführen sei.

Mit dem maschinellen Teil der Anlage der „Electrolytic Alcali Company“ beschäftigt sich eine Abhandlung in „The Electrochemist and Metallurgist“⁶⁵⁾. Dieselbe enthält eine ausführliche Beschreibung der von der Firma D. Bruce Pebbles & Co. aufgestellten Dynamos, die zusammen 5000 Ampère und 60 Volt liefern.

Eine ausführliche Darstellung der Tätigkeit des Patentamtes auf dem Gebiete der Verarbeitung der Chloralkalien während der letzten zehn Jahre bringt die „Electrochemicalische Zeitschrift“⁶⁶⁾. Ebenda findet sich

⁵³⁾ J. prakt. Chem. **65**, 512.

⁵⁴⁾ Z. f. Elektrochem. 1902, 8.

⁵⁵⁾ Z. f. Elektrochem. 1902, 552.

⁵⁶⁾ Phil. Mag. 1902, 6, 207.

⁵⁷⁾ Chem. Centralbl. 1902, 1425.

⁵⁸⁾ Elektrotechn. Anz. **19**, 1197, 1237.

⁵⁹⁾ J. Am. Chem. Soc. **24**, 467.

⁶⁰⁾ Z. f. Elektrochem. 1903, 807.

⁶¹⁾ Z. f. Elektrochem. **8**, 909.

⁶²⁾ Berl. Berichte **35**, 2652. Z. anorg. Chem. **20**, 1.

⁶³⁾ Chem. Industr. 1902, 10.

⁶⁴⁾ Verh. d. Naturf.-Gesellsch. Basel, Sitzung vom 3. Dez. 1902.

⁶⁵⁾ The Electrochemist and Metallurgist 1903, 3. Qkt.

⁶⁶⁾ Elektrochem. Z. **9**, 151.

auch ein Bericht über die Zukunft der Fabrikation von Alkali und Chlor in Italien⁶⁷⁾, aus dem hervorgeht, daß diese Fabrikation dortselbst gute Fortschritte macht und schon ziemlich entwickelt ist.

Über die Verhältnisse der englischen und amerikanischen Industrie geben die bereits im Laufe obiger Abhandlung zitierten Arbeiten von Townsend und Kershaw verschiedene Aufschlüsse, auf die näher einzugehen sich jedoch um so mehr erübrigt, als die Angaben bei beiden Autoren zum großen Teil ungenau und insbesondere in bezug auf die investierten Kapitalien und verwendeten Kräfte sehr unzuverlässig sind.

Beiträge zur Fettanalyse: Über die Bestimmung der gesättigten Fettsäuren.



Von Dr. W. FAHRION.

Eingeg. 21.7. 1904.

Vor einiger Zeit haben Partheil und Ferié¹⁾ ein Verfahren zur Fettuntersuchung mitgeteilt, welches auf folgenden Voraussetzungen beruht:

Die Methode von Varrentrapp, bzw. Farnsteiner zur Trennung der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren (durch Ausziehen der Bleisalze mit Äther oder Benzol) liefert aus dem Grunde keine zuverlässigen Resultate, weil Stearin- und Palmitinsäure, wenn sie gemeinsam mit Ölsäure als Bleisalze gefällt werden, auch gemischte, in Äther und Benzol unlösliche Salze bilden. Dagegen lassen sich Stearin- und Palmitinsäure von den ungesättigten Fettsäuren durch die Unlöslichkeit ihrer Lithiumsalze in 50% Alkohol trennen. Ein Teil der Myristinsäure fällt hierbei mit aus, doch ist das Lithiummyristat in kaltem, absolutem Alkohol löslich und läßt sich dadurch beseitigen. Der Rest der Myristin-, sowie die Laurinsäure lassen sich von den ungesättigten Fettsäuren nach der Methode von Farnsteiner trennen, weil jene beiden Säuren mit Ölsäure keine gemischten Bleisalze bilden. Schließlich läßt sich die Ölsäure von den „höher ungesättigten Fettsäuren“ durch die Unlöslichkeit ihres Barytsalzes in wasserhaltigem Äther trennen.

Es wurde schon von verschiedenen Seiten²⁾

auf die Unzuverlässigkeit der seitherigen Trennungsmethoden hingewiesen, ohne daß es bis jetzt gelungen wäre, etwas Besseres an ihre Stelle zu setzen. Es wäre daher als ein großer Fortschritt zu begrüßen, wenn die neue Methode durchweg so günstige Resultate liefern würde, wie sie anscheinend P. und F. für Butterfett, Margarine, Schweineschmalz und Menschenfett erhalten haben. Leider ist dies, wie nachstehend gezeigt werden soll, nicht der Fall.

Schon der Umstand, daß stearin- und palmitinsaures Lithium in heißem 50%igen Alkohol vollkommen löslich sind, weist darauf hin, daß die Fällung keine quantitative ist. Mir ist aus der anorganisch-analytischen Chemie kein Fall bekannt, wo sich ein Niederschlag in der Flüssigkeit, aus welcher er quantitativ abgeschieden werden soll, beim Erwärmen vollständig auflöst. Dagegen ist es eine bekannte Tatsache, daß bei dem Prozeß des Umkristallisierens Verluste nicht zu vermeiden sind, und daß die Ausbeute durch die Konzentration der Lösung und durch die Temperatur stark beeinflußt wird. Schließlich sprechen auch schon die von P. und F. angegebenen Löslichkeitszahlen dafür, daß die betreffenden Lithiumniederschläge keineswegs ein so kleines Löslichkeitsprodukt³⁾ haben, als eine einigermaßen genaue Analyse erfordert. Beispielsweise wird angegeben, daß 100 ccm Wasser von 18° 11 mg, 100 ccm Alkohol von 18° 80 mg Lithiumpalmitat lösen. Nimmt man für 100 ccm 50%igen Alkohol das Mittel mit 45 mg an und zieht ferner in Betracht, daß P. und F. mit 1 g Fett und etwas über 100 ccm Flüssigkeit arbeiten, so läßt sich voraussehen, daß ein Fett, welches von gesättigten Fettsäuren lediglich 4% Palmitinsäure enthält, nach der Methode P. und F. ein negatives Resultat liefern wird. In der Tat versagt denn auch die Methode bei geringen Mengen gesättigter Fettsäuren vollständig, und auch bei größeren Mengen bleibt ein keineswegs zu vernachlässigender Anteil in Lösung. Andererseits bleiben, wenigstens in den von mir untersuchten Fällen, die ungesättigten Fettsäuren durchaus nicht vollständig in Lösung, sondern ein nicht unbeträchtlicher Teil derselben fällt mit aus, und die ungesättigten Lithiumsalze sind durch Auswaschen nicht zu beseitigen. Den Beweis für diese Behauptungen mögen die folgenden Versuche erbringen.

Versuch 1. 0,5055 g chemisch reine Stearinäure⁴⁾ wurden in 50 ccm Alkohol

⁶⁷⁾ Elektrochem. Z. 10, 239.
¹⁾ Zur Kenntnis der Fette, Ar. d. Pharmacie 1903, 545.

²⁾ Vgl. auch meine Abhandlung: Über die Zusammensetzung des Leinöls und über die Bestimmung der gesättigten Fettsäuren, diese Z. 1903, 1193. Bei Drucklegung derselben war mir die Arbeit von P. und F. noch nicht bekannt.

³⁾ Vgl. Ostwald, Grundlagen der analytischen Chemie, S. 75.

⁴⁾ Von Kahlbaum.