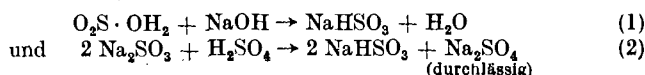


ligen Säure konnten optisch aufgefunden werden, und zwar führten die Reaktionen:



zu zwei völlig verschiedenen Spektren.

Das Spektrum (2) geht aber allmählich in das Spektrum (1) über, wobei sich ein eigenartiges Zeithänomen beobachten läßt, das wahrscheinlich mit dem Übergang der symmetrischen in die asymmetrische Form zusammenhängt.

Die angeführten Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, daß die quantitative Absorptionsspektroskopie in mannigfacher Weise bei der Bearbeitung von Konstitutionsfragen und bei der Ermittlung von Gleichgewichtsbeziehungen Verwendung finden kann.

Für die Konstitutionsforschung ist heute schon der Erfolg zu verzeichnen, daß das optische Verhalten anorganischer Verbindungen in voller Übereinstimmung mit der Koordinationslehre A. Werners steht und es ist das Verdienst von A. Hantzsch, auf diese Zusammenhänge zuerst hingewiesen zu haben. Ferner war es auf Grund optischer Messungen möglich, unsere theoretischen Vorstellungen von den Säuren umzugestalten oder zu erweitern und ihr scheinbar so widerspruchsvolles und regelloses Verhalten einem einheitlichen, chemisch-konstitutiven Prinzip unterzuordnen. Schließlich ist auch die elektrolitische Dissoziation zu nennen; es scheint jetzt, als ob dieses Phänomen oft nur das letzte Glied einer Reihe von chemischen Reaktionen sei, die im Rahmen der Koordinationslehre zu formulieren sind, und zu derer Aufklärung die Spektroskopie wertvolle Dienste leisten kann.

Trotz dieser Erfolge darf nicht verkannt werden, daß noch zahlreiche, grundlegende Fragen der Lösung harren.

Die bisher gewonnene Erkenntnis, daß jedem Stoff ein typisches Absorptionsspektrum zukommt und alle optischen Veränderungen auf chemische Vorgänge hinweisen, gestattet zwar eine mannigfaltige praktische Anwendung der Absorptionsspektroskopie, aber die wichtigste Aufgabe bleibt doch die Ableitung des Spektrums jeder Verbindung aus ihrer Konstitution, und umgekehrt.

Um diesem Ziel näher zu kommen, wird es erforderlich sein, den Bau der Absorptionsspektren ebenso zu studieren, wie dies bei den Emissionsspektren mit wachsendem Erfolge geschieht. Vermutlich wird es schließlich gelingen, die Gesamtabsorption in Teilabsorptionen zu zerlegen und für jede dieser Komponenten einen bestimmten zugehörigen Schwingungsmechanismus im untersuchten Molekül aufzufinden zu machen.

Zweifelloso stehen einer solchen Analyse der Spektren außerordentliche Schwierigkeiten entgegen, weil selbst einfache Stoffe sehr komplizierte Spektren haben. So zeigt SO_2 -Gas bei niederen Drucken ein Bandensystem, aber schon bei Atmosphärendruck fließen die schmalen Banden zusammen, und in SO_2 -Lösungen ist nur noch ein breites Absorptionsgebiet wahrzunehmen, das ungefähr dieselbe Lage hat wie das Bandensystem des Gases.

Dieses Beispiel beweist, daß eine Analyse der Absorptionskurven wenig aussichtsreich ist, solange man sich mit der Untersuchung gelöster Stoffe begnügt. Offenbar erleidet der lichtabsorbierende Schwingungsmechanismus eine Dämpfung, wenn die Moleküle eine Annäherung erfahren oder gar in Affinitätsaustausch mit den Molekülen des Lösungsmittels treten.

Man wird also das wahre Spektrum eines Stoffes nur dann erwarten können, wenn dieser in Gasform untersucht wird, ja die Gasspektren ermöglichen eigentlich erst ein Verständnis der Lösungsspektren, weil ihre Unterschiede ein Maß für die chemischen Änderungen geben, die der Stoff durch den Lösungsvorgang erfahren hat. Deshalb sind von solchen vergleichenden Untersuchungen auch wichtige Aufschlüsse über den Zustand der gelösten Stoffe zu gewinnen; insbesondere dürfte das Problem der Solvatation auf diesem Wege erfolgreicher bearbeitet werden können, als dies bisher möglich war.

[A. 184.]

Über Kühler.

Von FRITZ FRIEDRICHS.

(Mittellung aus dem glastechnischen Laboratorium der Firma Greiner & Friedrichs, G. m. b. H., Stützerbach.)

(Eingeg. 8./10. 1919.)

Der Vorgang der Kondensation im Kühler spielt sich wie folgt ab: Der Dampf gibt beim Auftreffen auf die Kühlfläche seine latente Wärme ab und geht in Flüssigkeit von der Temperatur des Dampfes

über, welche in dünner Schicht die Kühlflächen überzieht. Jede weitere Kondensation erfolgt also auf dieser Schicht, und der Wärmeaustausch erfolgt durch sie. Die Geschwindigkeit des Wärmeaustausches ist daher in erster Linie abhängig von der Leitfähigkeit des Kondensates. Durch die bedeutende Volumverminderung bei der Kondensation wird automatisch frischer Dampf von den Kühlflächen angesaugt. Komplizierter liegen die Verhältnisse bei der Kondensation von Dämpfen aus Gas-Dampfgemischen. Hier bildet sich an der Kühlfläche noch eine zweite Schicht aus fast dampffreiem Gase. Diese Gasschicht beeinträchtigt wegen ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit weiteren Wärmeaustausch ganz bedeutend, so daß die Dämpfe für weitere Kondensation fast ausschließlich auf Diffusion angewiesen sind, wenn ein Abfließen des spezifisch schweren kalten Gases nicht eintreten kann. Dies ist beim Erhitzen unter Rückfluß der Fall, wenn die Dämpfe von unten nach oben den Kühler passieren. Hier muß ein Ausweichen des gekühlten Gases nach Möglichkeit vermieden werden, so daß das frisch eintretende Gas-Dampfgemisch das abgekühlte Gas unter geringst möglicher Vermischung vor sich her aus den Kühler heraustrreibt. Das ist nur zu erreichen, wenn der Kondensationsraum möglichst eng gehalten wird. Durch entsprechende Länge des Kondensationsraumes muß dann der Ausfall an Kühlfläche ausgeglichen werden.

Da der weitaus größte Teil des Dampfes schon in der ersten Hälfte des Kühlers niedergeschlagen wird, bleibt die zweite Hälfte auch bei Kondensation reiner Dämpfe mit Luft gefüllt. Dieser Umstand wirkt bei Destillationen nicht weiter störend. Beim Erhitzen unter Rückfluß jedoch sinkt diese Luftmenge, wenn der Kondensationsraum zu weit ist, herab und bildet mit dem aufsteigenden Dampf Wirbel und pufferartig wirkende Gassäcke, welche einen beträchtlichen Teil der Kühlfläche absperren. Die Wirkung wird daher, wie bei Kondensation von Dämpfen aus Gas-Dampfgemischen, ganz wesentlich herabgemindert.

Besprechung der einzelnen Konstruktionen.

Je nach Lage des Kühlkörpers zum Kondensationsraum lassen sich die Kühler in solche mit Innen- und Außenkühlung und in solche mit beiden Kühlarten einteilen. Während bei der ersten Gruppe der Kondensationsraum allseitig von Kühlwasser umspült ist, umhüllt bei den Innenkühlern der Kondensationsraum den Kühlkörper, so daß der Kondensationsraum außen von Luft umgeben ist. Die Kühler mit Innen- und Außenkühlung bilden eine Kombination der beiden ersten Gruppen.

Der älteste Typ der ersten Gruppe ist der Liebig'sche Kühler. Dank seiner Einfachheit ist er der gebräuchlichste geblieben, nachteilig ist seine geringe Wirksamkeit, weshalb er bei Kondensation schwer kondensierbarer Substanzen in ganz unförmlicher Länge verwendet werden muß. Durch schlangenförmiges Zusammenbiegen des Kondensationsrohres wurde dieser Kühler ganz wesentlich kürzer und handlicher. Da jedoch bei Verwendung des Schlangenkühlers als Rückflußkühler das Kühlrohr dem rücklaufenden Kondensat keinen glatten Ablauf gestattet, bilden sich leicht Flüssigkeitsverschlüsse, die bei unregelmäßigem Sieden aus dem Kühler geschleudert werden und Brände verursachen können. Das Kondensationsrohr ist, ohne den Apparat ganz wesentlich zu verbreitern und zu verteuern, nicht weiter als üblich zu gestalten. Für Rückflußkühler ist der Schlangenkühler aus diesem Grunde nicht geeignet. Der Kühler von Zambelli¹⁾ unterscheidet sich vom Schlangenkühler nur dadurch, daß Zu- und Ablauf sich in gleicher Höhe am Kühler befinden. Zur Vergrößerung der Oberfläche wurde von Allihn²⁾ das Kühlrohr an verschiedenen Stellen kugelförmig erweitert, von Vigreux³⁾ mit Einstichen versehen. In der neuesten Form vergrößert Vigreux die Oberfläche des Kühlers durch Einschmelzen einer großen Anzahl von Röhrchen senkrecht zur Kühlerachse in das Kühlrohr. Die Schwierigkeiten der Herstellung sind jedoch so groß, daß sie der geringen Oberflächenvergrößerung in keiner Weise entsprechen. An Stelle der Kugeln wählt Landsiedl⁴⁾ eine mehr birnenförmige Gestalt der Aufbauchungen. Friese⁵⁾ sucht durch sehr komplizierte Gestaltung des Kühlrohres einen glatten Rücklauf des Kondensates zu erreichen, doch erscheint eine derartige Verteuerung des Kühlers nicht gerechtfertigt. An Stelle der vollständigen

¹⁾ Zambelli, Arendt, Technik der Experimentalchem. 1900, 273.

²⁾ Allihn, Anal. Chem. 25, 36 [1885].

³⁾ Vigreux, Preisl. Greiner & Friedrichs 1911, 94, Nr. 948; Ann. Fals. 11, 385 [1918]; C. 90, 518 (4) [1919].

⁴⁾ Landsiedl, Chem.-Ztg. 26, 325 [1902].

⁵⁾ Friese, Pharm. Ztg. 54, 670 [1913].

Kugeln des Allihn'schen Kühlers verwendet Kob⁶⁾ eine Reihe doppelwandiger Halbkugeln. Huguershoff⁷⁾ teilt das Kühlrohr des Liebig'schen Kühlers in zwei bis vier parallel nebeneinander laufende, sich oben wieder vereinigende Röhren. An Stelle der Kühlrohre mit kreisförmigem Querschnitt verwendet Friedrichs⁸⁾ ein oder mehrere seitlich flachgedrückte Kühlrohre. Göckel⁹⁾ verwendet zwei sich unten Y-förmig vereinigende Kühlrohre, die oben jedoch getrennt aus dem Kühlmantel heraustreten. Bei Destillation leicht siedender Substanzen will Göckel durch diese Anordnung eine besondere Kühlung der Vorlagen ersparen. Nur ganz unwesentlich unterscheidet sich der Kühler von Gödeker und Rose¹⁰⁾ vom eben beschriebenen. Auch eine neuerdings wiederholte Veröffentlichung des gleichen Kühlers unterscheidet sich nicht im geringsten von der früheren. Im Kühler von Soxhlet (I)¹¹⁾ ist das Kondensationsrohr als einzige große Kugel ausgebildet.

Die gebräuchlichste Form der Kühler mit Innenkühlung ist die der Kühler von Walter¹²⁾, Kreussler¹³⁾, Bidet¹⁴⁾ und Hopkins¹⁵⁾, die sich nur unwesentlich voneinander unterscheiden. Auch der Kühler von Pollak¹⁶⁾ besitzt einen zylinderförmigen Kühlkörper, ist jedoch schwieriger herzustellen und daher teurer. Der Kühler von Soxhlet (II)¹⁷⁾ ist ein Innenkühler mit kugelförmigem Kühlkörper. Lüdecke¹⁸⁾ und Silberrad¹⁹⁾ geben dem Kühlkörper die Form eines Kugelrohres, doch gebührt Silberrad wegen leichter Herstellbarkeit der Vorzug. Stolzenberg²⁰⁾ verwendet einen doppelwandigen, beiderseits offenen Zylinder als Kühlkörper. Katz²¹⁾ läßt den Kühlkörper des Bidet'schen Kühlers von einem zentralen Kondensationsrohr durchlaufen, so daß der Kühlkörper allein eine dem Liebig'schen Kühler sehr ähnliche Form erhält. Diese Abänderung erscheint aber nur gerechtfertigt, wenn dies zentrale Rohr, wie es Hartmann²²⁾ angibt, als Rührerdurchlaß Verwendung findet. Walter²³⁾ windet das Wasserzuflußrohr aus mir unverständlichem Grunde schlangenförmig um das Zentralrohr. Der Kühler von Faust²⁴⁾ ist vollständig identisch mit den Kühlern von Katz und Hartmann, der Kühler von Donath²⁵⁾, ursprünglich aus Metall gefertigt, erreicht die Kühlwasserzirkulation durch Einschalten einer dritten kulissenartig wirkenden Wand zwischen Zentralrohr und Außenrohr des Kühlkörpers. An einem zweiten Modell Stolzenberg's²⁶⁾ ist das Wasserzuleitungsrohr schlangenförmig um den Kühlkörper eines Hopkins'schen Kühlers gewunden, so daß es sowohl am Kühlkörper wie am äußeren Kühlmantel lose anliegt. Das Kondensat verschließt an den Berührungsstellen durch Capillarwirkung den Zwischenraum und zwingt den Dampf, den Windungen der Schlange zu folgen. Es ist jedoch recht schwer, die Schlange so zu winden, daß sich an beiden Berührungsflächen auch wirklich Capillarverschlüsse bilden können. Bei nebenstehend abgebildetem Schraubenkühler²⁷⁾ (Fig. 1) ist der Kühlkörper als Schraube ausgebildet, deren Gewindeschneiden lose am Kühlermantel anliegen. Das Kondensat läuft auf direktem Weg zurück, verschließt wie oben den Zwischenraum zwischen Gefäßwand und Gewindeschneiden und zwingt den Dampf in die Gewindegänge. Das Kondensat läuft auf direktem Weg zurück, wodurch Verstopfungen des Kühlers, wie sie oben bei den Schlangenkühlern geschildert wurden, nicht auftreten können.

Von den sogenannten doppelwirkenden Kühlern ist der Kühler von Gripp²⁸⁾ der älteste, er ist im Prinzip dem Hopkins'schen Modell ähnlich, das Kühlwasser rieselt nach Verlassen des inneren Kühlkörpers an der äußeren Oberfläche des Kühlers herab und wird in einer Schale aufgefangen. Auf analoge Weise hat Aston²⁹⁾ den Soxhlet'schen Kühler zu verbessern gesucht. Der Kühler von Evers³⁰⁾ besitzt außer der normalen Außenkühlung einen inneren Kühlkörper analog dem von Pollak. Landsiedl³¹⁾ und von der Heide³²⁾ verwenden einen inneren Kühlkörper von Schlangenform. Auch der Soxhlet'sche Kühler I wurde mit einem kugelförmigen Innenkühlkörper versehen³³⁾, so daß jetzt drei Kugeln ineinander eingeschmolzen sind, was schon zu den Glasbläserkunststücken gerechnet werden kann. Durch Anwendung eines Rohres mit Scheidewand als inneren Kühlkörper gelingt es Kob³⁴⁾, den Kühler von Evers noch weiterhin zu verteuern. Stolzenberg³⁵⁾ umgibt seinen zweiten Kühler mit einem äußeren Kühlmantel. Ebenso sind auch die Schraubenkühler von Friedrichs³⁶⁾ mit doppelter Kühlwirkung ausgestattet worden, indem ein innerer Kühlkörper eingeführt wurde, der sich an die inneren Schneiden der Schraube anlegt, wie der äußere an die äußeren Schneiden. Die Dämpfe folgen den Schraubengängen allseitig von Wasser umspült.

Nach dem Gegenstromprinzip arbeiten bei Destillation fast alle Kühler mit Ausnahme der Kühler von Stolzenberg, Gripp, Landsiedl, von der Heide, Kob II, und Soxhlet II.

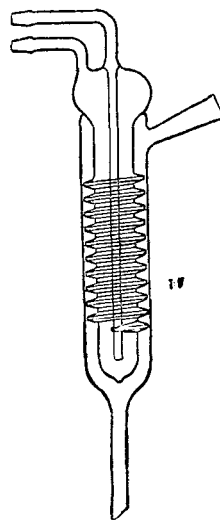


Fig. 1.

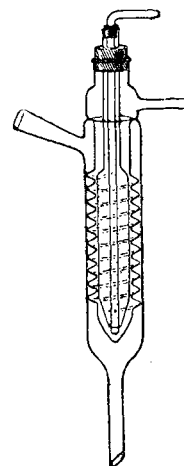


Fig. 2.

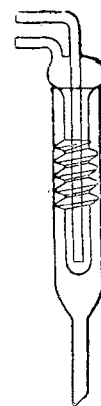


Fig. 3.

Teilweise illusorisch wird das Gegenstromprinzip bei den Kühlern von Zambelli, Bidet, Kreussler, Hopkins, Silberrad, Katz, Hartmann, Walter, Faust, Donath und der gewöhnlichen Form des Schraubenkühlers dadurch, daß das frische Kühlwasser durch ein Rohr, welches außen von dem abfließenden warmen Wasser umspült ist, zum Boden des Kühlkörpers geführt wird. Hierdurch tritt wegen Wärmeabgabe an das frische Kühlwasser eine Herabminderung der Kühlwirkung ein. Durch Umhüllung dieses Rohres mit einem Luftmantel wurde dieser Nachteil von Friedrichs³⁷⁾ (Fig. 2) vermieden. Bei Verwendung als Rückflußkühler ist nur bei der zuletzt erwähnten Modifikation des Schraubenkühlers das Gegenstromprinzip anwendbar, da hier der schmale Raum in den Schraubengängen eine Mischung des leichteren warmen Wassers mit dem schweren kalten nahezu verhindert. Im allgemeinen steht jedoch im Laboratorium genügend Wasser zur Verfügung, um diesen Nachteil durch erhöhte Durchflußgeschwindigkeit ausgleichen zu können.

²⁸⁾ Cripp, Analyst **23**, 119; C. **69**, 1 (II) [1898].

²⁹⁾ Aston, Marpmann, Ill. Fachlex. 666.

³⁰⁾ Evers, Arendt, Technik d. Experimentalchem. 1900, 276.

³¹⁾ Landsiedl, Chem.-Ztg. **34**, 523 u. 716 [1910].

³²⁾ von der Heide, Chem.-Ztg. **35**, 531 [1911].

³³⁾ Soxhlet, Marpmann, Ill. Fachlex. 665 u. 666.

³⁴⁾ Kob, Chem.-Ztg. **34**, 116 [1910].

³⁵⁾ Stolzenberg, Z. App. **3**, 243 [1908].

³⁶⁾ Friedrichs, Preisl. Greiner & Friedrichs 1911, Nachtr. I, 12 Nr. 2063.

³⁷⁾ Friedrichs, Chem.-Ztg. **35**, 1255 [1911].

⁶⁾ Kob, Chem.-Ztg. **34**, 116 [1910].

⁷⁾ Huguershoff, Marpmann, Ill. Fachlex. 661.

⁸⁾ Friedrichs, Angew. Chem. **10**, 89 [1897].

⁹⁾ Göckel, Chem.-Ztg. **26**, 633 [1902].

¹⁰⁾ Gödeker und Rose, Chem.-Ztg. **35**, 463 [1911]; **43**, 574 [1919].

¹¹⁾ Soxhlet, Marpmann, Ill. Fachlex. 945.

¹²⁾ Walter, Arendt, Technik d. Experimentalchem. 1900, 275.

¹³⁾ Kreussler, Anal. Chem. **24**, 80 [1884].

¹⁴⁾ Bidet, Compt. rend. **118**, 479; Chem.-Ztg. **11**, 881 [1894].

¹⁵⁾ Hopkins, Preisl. Greiner & Friedrichs 1911, 94 Nr. 949.

¹⁶⁾ Pollak, Arendt, Technik d. Experimentalchem. 1900, 276.

¹⁷⁾ Soxhlet, Preisl. Greiner & Friedrichs 1911, Nr. 950 und 951.

¹⁸⁾ Lüdecke, Chem.-Ztg. **37**, 838 [1913].

¹⁹⁾ Silberrad, Chem. News **104**, 54 [1911].

²⁰⁾ Stolzenberg, Z. App. **3**, 243 [1908].

²¹⁾ Katz, Marpmann, Ill. Fachlex. 661.

²²⁾ Hartmann, Stähler, Arbeitsmeth. d. anorg. Chemie I, 728.

²³⁾ Walter, Marpmann, Ill. Fachlex. 660.

²⁴⁾ Faust, Angew. Chem. **32**, 183 [1918].

²⁵⁾ Donath, Marpmann, Ill. Fachlex. 660.

²⁶⁾ Stolzenberg, Z. App. **3**, 249 [1908].

²⁷⁾ Friedrichs, Preisl. Greiner & Friedrichs 1911, 95 Nr. 955, Nachtr. 1912, Nr. 2060—2062.

Oft kann es vorteilhaft sein, zur Vermeidung von Schliff- und Korkverbindungen den Kühler direkt in den Apparat z. B. Kolbenhals oder Extraktionsapparat einhängen zu können. Eine derartige Verwendungsart ist bei den Kühlern von Silberrad, Katz, Hartmann, Walter, Faust, Donath, Stolzenberg und dem Schraubenkühler, in seiner einfachsten Form (Fig. 3), vorgesehen.

Um nach Erhitzen unter Rückfluß ohne Kühlerwechsel zur Destillation übergehen zu können, sind bei den Kühlern von Land-siedl I, Kob II, Bloom³⁸⁾, Hinden³⁹⁾, Shenstone⁴⁰⁾ besondere Vorrichtungen zum Abfangen des Destillates angebracht. Kob fängt nur das von seinem Innenkühler herabtropfende Kondensat ab, während die von der äußeren Kühlwand herablaufende Flüssigkeit in den Kolben zurückläuft, was das Abtreiben des Destillates ganz wesentlich verzögern muß. Der Kühler von Michel⁴¹⁾ ist ein Allihn'scher Kühler mit gesondertem Ablauf des Kondensates. Seine Herstellung ist nicht ohne Schwierigkeiten.

Prüfung der gebräuchlichsten Konstruktionen.

Vergleichende Versuche mit Kühlern sind bisher meines Wissens nur von Marpmann⁴²⁾ und Redfield⁴³⁾ beschrieben worden.

Marpmann vergleicht in seiner übrigens auch sonst recht kritiklosen Zusammenstellung einen doppelwirkenden Soxhlet'schen Kühler mit einem Liebig'schen Kühler nach einer Methode, die er, wie folgt, beschreibt: „Um die Vorzüge dieses Kühlers zu ermitteln, wurde derselbe mit der Leistungsfähigkeit eines Liebig'schen Kühlers von 30 cm Mantellänge und 3 1/2 cm Durchmesser verglichen. In einem geräumigen Kolben wurden 300 ccm Wasser, 150 ccm Alkohol, 100 ccm Äther, Petroläther und Benzol (letzteres in einem Wasserbad von 100°) unter gleichen Bedingungen erhitzt und die Destillationsgeschwindigkeit beider Kühler beobachtet. Kob's Kühler destilliert 1 l Wasser, vom Siedepunkt ab gerechnet, zeitlich ein Fünftel schneller als der oben beschriebene Liebig'sche Kühler. Bei der Destillation von Alkohol, Äther und anderen leicht siedenden Flüssigkeiten waren die Ergebnisse derart, daß eine Destillation in der Hälfte Zeit beendet war, als mittels eines gleich großen Liebig'schen Kühlers, sogar an der Art und Weise der Destillation konnte man eine erhöhte Energie der Destillation mit dem Auge wahrnehmen. Dieser letztere Umstand dürfte darin zu suchen sein daß durch die große Fläche, welche dem Kühlwasser längs des Destillationsrohres geboten wird, eine sehr schnelle Abkühlung des Destillates vor sich geht, was um so mehr der Fall sein wird, je niedriger der Siedepunkt der zu destillierenden Flüssigkeit liegt. Auch die Menge des verbrauchten Kühlwassers ist etwa 25% geringer bei diesem Apparat als beim Vergleichsobjekt.“ Über die Brauchbarkeit dieser Prüfungsmethode und ihre Darstellung erübrigt sich meiner Ansicht nach jede Kritik.

Redfield⁴⁴⁾ verwendet zum Vergleich der Kühler die Resultate der Bestimmung von Menthol in Pfefferminzöl. Das Öl wurde mit alkoholischer Kalilauge 1 Stunde unter Verwendung der zu untersuchenden Kühler als Rückflußkühler erhitzt, und das Menthol nach Vorschrift der Pharmakopöe weiter bestimmt. Je höher die gefundenen Mentholwerte waren, um so geringer war der Verlust beim Erhitzen, um so besser also der verwendete Kühler. Redfield vergleicht die Kühler von Allihn, Soxhlet II mit dem Schraubenkühler und findet die besten Resultate bei Verwendung des letzteren. Die Ausführung dieser Methode ist eine recht um ständliche und zeitraubende, auch sind die gefundenen Unterschiede zwischen den einzelnen Kühlerkonstruktionen so gering, daß sich diese Methode nicht für eine Klassifikation der Kühler eignet.

Das gleiche gilt auch von der anfangs hier verwendeten Methode, bei welcher versucht wurde, vergleichende Werte für die Wirksamkeit der einzelnen Kühler aus dem Ätherverlust zu erhalten, welcher bei längerem Erhitzen unter Rückfluß bei konstanter Wärmezufuhr eintritt.

Sehr gut vergleichbare Resultate wurden erst auf Grund folgender Überlegung erhalten.

Die Tension des Destillates bei der Temperatur des Kühlwassers

setzt der Verdichtung eine Grenze, über die auch mit den vollkommensten Kühlern nicht hinausgegangen werden kann. Während bei der Kondensation reiner Dämpfe bei einigermaßen wirksamen Kühlern Verluste nur durch Diffusion eintreten, werden dieselben ganz beträchtlich, wenn es sich um Verdichtung von Dämpfen aus Dampf-Gasgemischen handelt, da das Gas, naturgemäß bei der Temperatur des Kühlwassers mit dem Destillat gesättigt, den Kühler verläßt. Die Verluste sind also proportional der durchstreichenden Gasmenge und der Tension des Destillates bei Kühlwassertemperatur oder umgekehrt proportional dem Temperaturgefälle im Kühler, das ist die Differenz zwischen Siedepunkt des Destillates und der Kühlwassertemperatur. Um den praktischen Verhältnissen möglichst gerecht zu werden, wurde die Geschwindigkeit des Gasstromes konstant gehalten, und das Temperaturgefälle variiert. Dies geschah nicht durch Änderung der Siedetemperatur oder der zu destillierenden Flüssigkeit, sondern aus experimentellen Gründen durch Variation der Kühlwassertemperatur, was im allgemeinen wenigstens zum gleichen Resultate führen muß und besser vergleichbare Werte liefert. Als Destillationsflüssigkeit wurde Wasser gewählt, da dieses leicht in dem aus dem Kühler austretenden Gase zu bestimmen ist. Zur Ausführung der Prüfung waren also erforderlich: ein Gasstrom

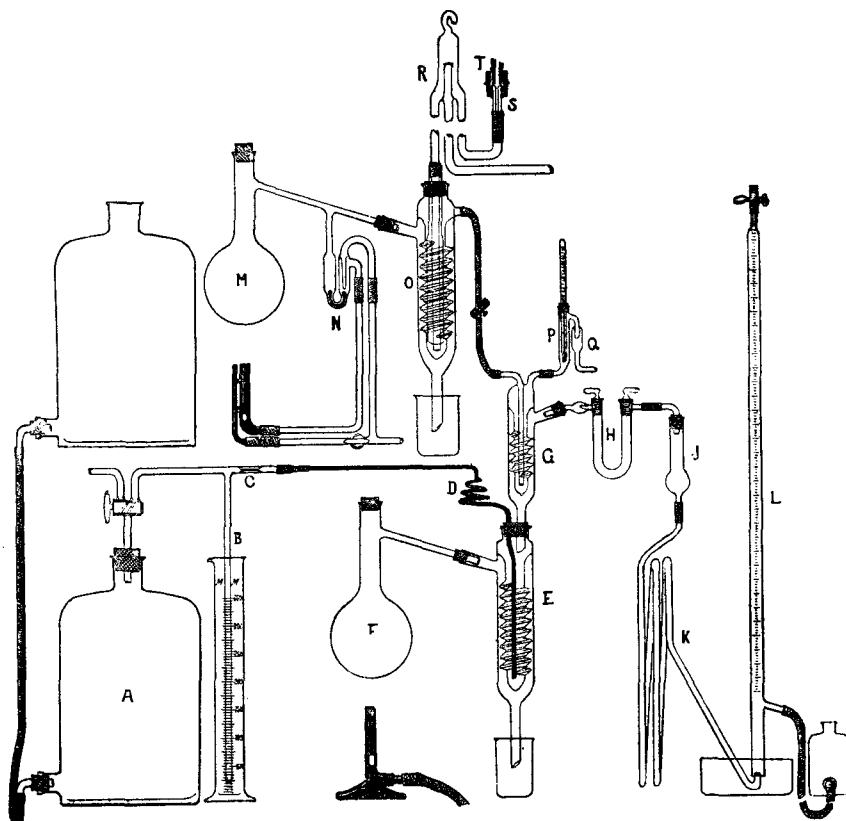


Fig. 4.

von konstanter Geschwindigkeit und ein Wasserstrom von konstanter Temperatur. Der Luftstrom war dem Aspirator A (Fig. 4) entnommen durch Druckregler B und Capillare C reguliert und nach Vorwärmen in der Kupferspirale D im Schraubengefäß E mit Wasserdampf gesättigt. Das Schraubengefäß wurde durch Dampf aus dem Kolben F auf Siedetemperatur gehalten, so daß die Luft hier 100 Vol.-Prozent Wasserdampf aufnahm. Dieses Luft-Dampfgemisch gelangte in den zu untersuchenden Kühler G und verließ denselben je nach Wirkungsgrad des Kühlers mehr oder minder zur Tension des Kühlwassers getrocknet. Die absolute Feuchtigkeit des austretenden Gases wurde aus Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres H und der Geschwindigkeit berechnet. Um Verluste an Wasserdampf zu vermeiden, reichte der eine Schenkel des U-Rohres bis dicht an das Kühlgefäß in den Kühler hinein und war capillar, damit in diesem Schenkel kondensierter Wasserdampf nicht zurückfließen konnte, sondern durch den Luftstrom in das Chlorcalciumrohr mitgerissen wurde. Nach Passieren dieses Chlorcalciumrohres strich die Luft durch ein zweites I, welches lediglich den Zweck hatte, etwa zurücksteigenden Wasserdampf vom ersten fernzuhalten. Die Geschwindigkeit wurde von Zeit zu Zeit im Eudiometer L kontrolliert. Die Glasfeder K diente dazu, das Eudiometer je nach Belieben aus- und einschalten zu können ohne Änderung des Widerstandes.

³⁸⁾ Bloom, J. Ind. Eng. Chem. 2, 103 [1910].

³⁹⁾ Hinden, Z. App. 1, 185 [1906].

⁴⁰⁾ Shenstone, J. Chem. Soc. 1883, 223.

⁴¹⁾ Michel, Angew. Chem. 26, 88 [1913].

⁴²⁾ Marpmann, Ill. Fachlex. 664.

⁴³⁾ Redfield, J. Ind. Eng. Chem. 6, 401 [1914].

Konstant temperiertes Kühlwasser wurde in der Weise erhalten, daß ein konstanter Wasserstrom durch konstanten Dampfstrom geheizt wurde. Das Wasser wurde mittels der Muffe T⁴⁴⁾ der Wasserleitung entnommen und durch eine Capillare S auf geringere Geschwindigkeit reduziert. Der Überlauf R regulierte den Wasserstrom. Der so erhaltene konstante Wasserstrom wurde in dem Kühler O durch Dampf erwärmt und trat dann in den zu untersuchenden Kühler G. Beim Verlassen desselben wurde die Temperatur des Kühlwassers durch Thermometer P gemessen. Der Chamotsche Überlauf Q⁴⁵⁾ diente der Kontrolle des Wasserstromes. Der Dampfstrom wurde im Kolben M erzeugt und durch den Dampfdruckregulator N auf konstanter Geschwindigkeit gehalten. Auf die geschilderte Weise war es möglich, die Temperatur des Kühlwassers für die ganze Dauer eines Versuches innerhalb 0,5° konstant zu halten. Die Temperatur konnte durch Abdröseln des Wasserstromes mit einem Quetschhahn zwischen 12 und 60° variiert werden.

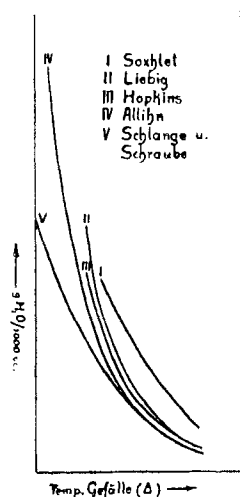


Fig. 5.

Die gebräuchlichsten Kühler, die Kühler von Soxhlet II, Liebig, Hopkins, Allihn, die Schlangen- und Schraubenkühler, wurden der eben geschilderten Prüfung unterworfen. Die Ergebnisse der Prüfung sind in folgender Tabelle und im Diagramm Fig. 5 zusammengestellt. Δ ist das Temperaturgefälle im Kühler, d. i. die Differenz zwischen Kühlwassertemperatur und dem Siedepunkt des Wassers.

Soxhlet II (Innenkühlung), 10 cm Durchmesser

Δ	
88°	0,27 g/1000 ccm
69°	0,65 „ „ „
50°	1,35 „ „ „

Liebig: 20 cm Mantellänge.

Δ	
84°	0,19 g/1000 ccm
62°	0,53 „ „ „
48°	1,35 „ „ „

Hopkins: 20 cm Mantellänge.

Δ	
82°	0,16 g/1000 ccm
58°	0,63 „ „ „
50°	1,08 „ „ „
35°	3,50 „ „ „

Allihn: 20 cm Mantellänge.

Δ	
83°	0,16 g/1000 ccm
52°	0,88 „ „ „
48°	1,17 „ „ „
33°	2,60 „ „ „

Schlangenkühler: 20 cm Mantellänge, 8 Windungen, 5 mm Durchmesser des Kondensationsrohres.

Δ	
47°	0,96 g/1000 ccm.

Schraubenkühler: 5 gängige Schrauben, 15 cm Mantellänge.

Δ	
84°	0,13 g/1000 ccm
69°	0,32 „ „ „
56°	0,61 „ „ „
51°	0,78 „ „ „
40°	1,30 „ „ „

Die angegebenen Werte für den Wassergehalt der den Kühler verlassenden Luft in g/1000 ccm stellen das Mittel aus mindestens 5 Versuchen dar.

⁴⁴⁾ Friedrichs, Angew. Chem. 32, 208 [1919].

⁴⁵⁾ Redfield, I. Ind. Eng. Chem. 6, 402 [1914].

Wie aus den Versuchen hervorgeht, stehen Schlangen- und Schraubenkühler an der Spitze der untersuchten Typen, was nach unseren Betrachtungen nicht wunderlich erscheinen kann, da diese Kühler diesen Anforderungen am besten entsprechen. Vor dem Schlangenkühler hat der Schraubenkühler den Vorteil der Verwendbarkeit als Rückflußkühler. Um ihn dennoch handlicher zu gestalten, vor allem zur Verwendung auf Extraktionsapparaten, und um seinen Preis weiter zu erniedrigen, wurden Schraubenkühler mit 5-gängiger Schraube (Fig. 6) an Stelle der ursprünglich 10-gängigen hergestellt und geprüft. Es zeigte sich, daß eine Abnahme der Kondensationswirkung nicht nachzuweisen war. Für Kondensationen normalkondensierender Dämpfe wie der Dampf von Äther bei Extraktionen genügen diese kleinen Schraubenkühler voll und ganz, jedenfalls übertreffen sie sämtliche bis jetzt zu diesem Zwecke verwendeten Kühler bei weitem. Für Dämpfe, die bei Kondensation zur Nebelbildung neigen, wie z. B. Toluoldämpfe, kann die Verwendung des 10-gängigen Kühlers angebracht erscheinen.

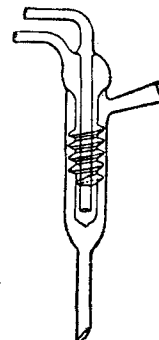


Fig. 6.

Da die Kurve der Schrauben- und Schlangenkühler bis zu einem Temperaturgefälle von 40° mit der Kurve für die maximale Feuchtigkeit der Luft bei der Temperatur des Kühlwassers innerhalb der Fehlergrenzen des Versuches zusammenfällt, ist eine wesentlich bessere Kühlwirkung nicht erreichbar. Die sogenannten doppelwirkenden Kühler, welche meist schwer herzustellen und daher recht teuer sind, ohne billigeren Apparaten gegenüber auch nur den geringsten Vorteil zu bieten, entbehren daher jeder Existenzberechtigung. Das gleiche gilt für die verschiedenen Formen des Soxhlet'schen Kühlers, deren Wirkung in keiner Weise den Herstellungskosten entspricht. Der ursprüngliche Soxhlet'sche Kühler war ja auch nicht aus Glas, sondern aus Metall, aus dem er verhältnismäßig billig hergestellt werden kann, gedacht. Daß seine geringe Wirkung schon frühzeitig erkannt wurde, beweist der Umstand, daß er oft zu zweit übereinander verwendet und empfohlen wird.

Zusammenfassung.

1. Sämtliche Kühler, soweit die Literatur zugänglich war, wurden einer kritischen Besprechung unterzogen.
2. Die gebräuchlichsten Kühler wurden nach einer besonders ausgearbeiteten Methode auf ihren Wirkungsgrad geprüft.
3. Der Wirkungsgrad der Soxhlet'schen Kühler aus Glas wurde als in keiner Weise den Herstellungskosten entsprechend gefunden.
4. Es wurde nachgewiesen, daß der Schraubenkühler schon mit einer 5-gängigen Schraube eine Kühlwirkung erreicht, die nicht wesentlich übertroffen werden kann.
5. Im Gegensatz zum Schlangenkühler ist der Schraubenkühler wegen des glatten Rücklaufs des Kondensates auch als Rückflußkühler geeignet.

[A. 167.]

Über Tintenfleckenentfernung.

Von Dr. GERHARDT, Großenhain i. Sa.

(Eingeg. 31./12. 1919.)

Ich hatte kürzlich aus einer baumwollenen Decke einen Tintenfleck zu entfernen. Die fragliche Tinte war eine Eisengallustinte 1. Klasse, und der Fleck widerstand nun der Einwirkung von warmer Oxalsäure, auch einem Gemisch von Oxalsäure, Citronensäure und Kochsalz, sowie der gleichzeitigen Einwirkung von Zinnstaub und Oxalsäure hartnäckig. Er wurde zwar hellblau, aber diese Farbe war nicht zum Verschwinden zu bringen.

Ich versuchte nun, den Farbstoff durch Kaliumpermanganat zu zerstören, und das gelang überraschend gut, so daß ich das Verfahren, das ich zur Tintenfleckenentfernung nirgends angegeben fand, zur Nachprüfung empfehlen möchte. Praktisch verfuhr ich so, daß ich den Fleck mit dünner z. B. Normalpermanganatlösung einpinselte, einige Minuten einwirken ließ, mit Wasser auswusch und dann mit Natriumthiosulfat und Citronensäure die Braunfärbung entfernte und wiederum gründlich nachspülte.

Ob bei gefärbten Decken dies Verfahren nicht auch die Farben zu stark angreift, muß an einer kleinen Stelle vorsichtig ausprobiert werden. Eventuell lokalisiert man die Reagenzien auf den Fleck selbst durch einen um denselben zu legenden Ölring, d. h. Einpinseln der direkten Umgebung mit etwas Öl. [A. 2.]