

Man müßte übrigens beim Hofmannschen Abbau von Hydraminen auch sonst O-Alkyläthern begegnen.

Es ließe sich noch einiges mehr gegen die Ausführungen der Herren Autoren sagen. Wir kommen erst an anderer Stelle bei der Wiedergabe unserer Versuchsergebnisse darauf zu sprechen. Ich schließe hier vorläufig die Erwiderung ab. Sie zeigt, daß die Gadamerischen Einwände durch kein neues Experiment gestützt werden können. Ich möchte die Gelegenheit benutzen, Herrn Kollegen I. Gadamer zu bitten, mir die Bearbeitung des Scopolins, wenigstens bezüglich des Hofmannschen Abbaus und der sich im Rahmen unserer Versuche ergebenden Gesichtspunkte, weiter zu überlassen. [A. 141.]

### Arsendoppelröhren.

(Mitteilung aus der chemischen Abteilung des Instituts für Infektionskrankheiten „Robert Koch“ in Berlin.)

Von GEORG LOCKEMANN.

(Eingeg. 6./7. 1921.)

Für den zuverlässigen Nachweis sehr kleiner Arsenmengen hat sich trotz mehrerer anderer Versuche das alte Verfahren von Marsh-Liebig in einer die Fehlerquellen möglichst ausschaltenden Form immer wieder bewährt. Vor mehreren Jahren habe ich meine in der Beziehung angestellten Versuche in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> ausführlich beschrieben. Der durch die Art des Nachweises bedingte Verbrauch von Glühröhren, die für empfindliche Proben aus besonderem Glase und mit besonderer Sorgfalt angefertigt werden müssen, war bei den früheren Glaspreisen wenig bedenklich. Der Preis dieser Röhren, der etwa 25 oder 30 Pf. betrug, ist aber neuerdings der allgemeinen Umwertung entsprechend auf mehr als das Zehnfache gestiegen, so daß er sich bei größeren Versuchsreihen recht unangenehm bemerkbar machen kann.

Dieser Umstand legt den Gedanken nahe, zu versuchen, ob es nicht möglich sein sollte, mit einer einzigen Röhre, die bisher für zwei Versuche geeignet war, vielleicht noch mehr Proben auszuführen. Hat sich der Arsenspiegel sehr schnell abgeschieden, so daß nur recht kurzes Glühen notwendig war, so wird man, nach Vertreiben des Spiegels durch gelindes Erwärmen, die Röhre an derselben Stelle auch ein zweites Mal erhitzten können. Das wird aber nur in Ausnahmefällen möglich sein, da meistens ein längeres Erhitzen auf die Dauer von ein bis zwei Stunden notwendig ist und die Röhre dann ein nochmaliges Glühen an derselben Stelle nicht verträgt. Wollte man die Leistungsfähigkeit der Röhren dadurch erhöhen, daß man sie an mehr als zwei Stellen auszieht, so würde dadurch die Zerbrechlichkeit zu groß und der gewünschte Erfolg wieder hinfällig werden. Nun kann man aber auf andere Weise zum Ziele kommen,

indem man durch nur geringe Änderung der Gestalt der Glühröhre diese für vier Einzelversuche brauchbar macht.

Diese wegen ihrer doppelten Leistungsfähigkeit als Arsendoppelröhren bezeichneten, aus bestem böhmischen Hartglase hergestellten Röhren haben die Gestalt und Abmessungen, wie sie in beistehender Abbildung angegeben sind. Auf das etwas verjüngte Anfangsteil A (außen 5 mm, innen 3 mm) von 5 cm Länge folgt eine gleich lange Strecke ursprünglicher Rohrweite B (außen 8 mm, innen 5 mm), dann die erste Verengung C (außen 2 mm, innen 1,2 mm) von ebenfalls 5 cm Länge; darauf eine 7 cm lange Strecke D von ursprünglicher Rohrweite, der sich die zweite Verengung E von wiederum 5 cm Länge anschließt. Es folgen nochmals eine Strecke ursprünglicher Rohrweite von 5 cm Länge F und eine gleich lange, etwas verjüngte Strecke G, die dann in die Verengung H von ebenfalls 5 cm Länge ausläuft. Die Gesamtlänge der Röhre beträgt somit etwa 42 cm; die früheren Röhren waren ungefähr ebenso lang. Mit Rücksicht auf eine bequemere und sicherere Verpackung bleibt das verengte Rohrende H gerade gerichtet. Will man bei länger fortgesetzten Glühversuchen das Rohrende nach unten richten, um das Eindringen von Luft zu erschweren, so ist das durch Umbiegen nach Erweichen mit einer kleinen Flamme leicht auszuführen.

Die Doppelröhre wird nun zunächst in der gleichen Weise benutzt wie die bisher gebrauchten Röhren, indem man das Ende von A mit Hilfe eines durchbohrten Gummistopfens in das Calciumchloridrohr des Marshschen Apparates einsetzt, F in eine Klammer einspannt, die Spitze bei h abbricht und dann, wenn durch Wasserstoff alle Luft aus dem Gefäßinnern vertrieben ist, zuerst B dicht vor der Verengung bei b, für den zweiten Versuch D dicht vor der Verengung bei d glüht.

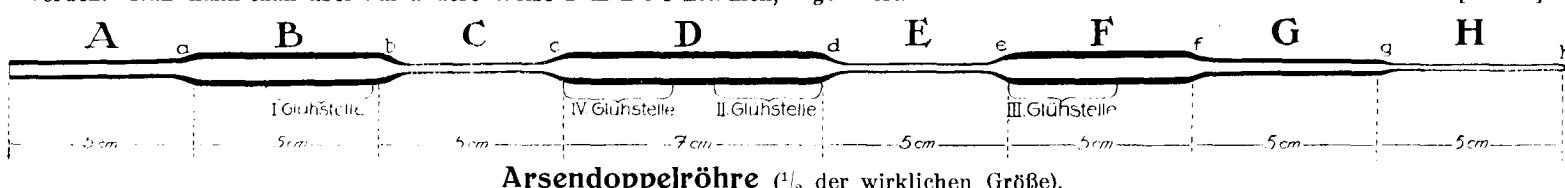
Nach Beendigung der beiden Versuche wird die Röhre aus dem Calciumchloridrohr herausgenommen, mit einer Feile oder einem Glasmesser bei g geritzt, H abgebrochen und die Bruchstelle bei g durch kurzes Erhitzen in der Bunsenflamme rund geschmolzen. Andererseits wird A an der Stelle bei a in der Glühlöffnung bis zum Erweichen geglüht und außerhalb der Flamme zu einer Verengung ausgezogen, wie es H war, und das (zum Anfassen beim Ausziehen) benutzte Ende von A abgeschmolzen. Auf diese Weise hat man die Röhre für zwei neue Versuche in umgekehrter Richtung brauchbar gemacht. Das Ende von G wird mit Gummistopfen im Calciumchloridrohr befestigt. Dann führt man den dritten und den vierten Versuch durch Glühen von F dicht vor e und von D dicht vor c aus.

Beim Nachweis sehr kleiner Arsenmengen werden sich die Arsenspiegel, je zwei in C und in E, gegenseitig nicht stören. Sollten bei den ersten beiden Versuchen Arsenspiegel von etwas größerer Ausdehnung entstanden sein, so kann man sie leicht durch vorsichtiges Erwärmen über kleiner Flamme wieder verflüchtigen und so die Verengungen C und E in ihren ganzen Längen für die neuen Arsenspiegel frei machen.

Diese Arsendoppelröhren habe ich in meinem Laboratorium seit mehreren Monaten bereits im Gebrauch; sie haben sich aufs beste bewährt. Da der Preis derselbe ist wie derjenige der bisher üblichen Röhren, so spart man auf diese Weise für die gleiche Anzahl Versuche die Hälfte der Kosten.

Die Röhren werden in zuverlässiger Ausführung (wie auch die übrigen zum Arsennachweis nach Marsh-Liebig erforderlichen Glasgeräte) von der Firma Otto Pressler in Leipzig, Brüderstraße 55, geliefert.

[A. 159.]



Arsendoppelröhre (1/2 der wirklichen Größe).

### Chlormagnesium im Kesselspeisewasser.

Von H. OST.

(Eingeg. 8./7. 1921.)

Es ist bekannt, daß eine eindampfende Lösung von Chlormagnesium, wenn sie die Konzentration von 40—50%, etwa  $MgCl_2 + 6H_2O$  entsprechend, erreicht hat, über  $106^\circ$  Salzsäure abzuspalten beginnt; aber nicht jeder Fachchemiker weiß, daß eine verdünnte Lösung auch bei  $183^\circ$  (10 at) dies nicht tut. Noch immer wird eine Schädigung von Dampfkesseln durch salzreiche Abwässer von Kaliwerken der aus ihrem Chlormagnesium angeblich entwickelten Salzsäure zur Last gelegt, obgleich viele wissenschaftliche Versuche und praktische Erfahrungen dieser Annahme widersprechen<sup>1)</sup>; und kürzlich schreibt Blumenthal<sup>2)</sup>: „Eine sehr stark korrodierend wirkende Verbindung ist das in manchen Wässern vorkommende Magnesiumchlorid, welches sich unter dem

Einfluß der hohen Kesseltemperatur in Magnesiumoxychlorid und Salzsäure zersetzt, nach der Formel:  $MgCl_2 + H_2O = MgClOH + HCl$ ; die sich hierbei bildende Salzsäure wirkt direkt lösend auf Eisen.“ Dieser Satz veranlaßt mich, auf meine Versuche vom Jahre 1902 hinzuweisen, welche diese Frage eingehend geprüft und beantwortet haben<sup>3)</sup>. Ich sehe hier ab von der Beförderung der Rostbildung bei Gegenwart von Sauerstoff und Kohlensäure durch die meisten Salze, welche  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $CaCl_2$  u. a. mit dem Chlormagnesium teilen, und gebe nur die wichtigsten Versuche mit sauerstoff- und kohlensäurefreien Speisewässern im Auszug wieder.

1. In einem sorgfältig gereinigten Kruppschen Flußeisenkessel von 2,6 l Inhalt entwickelte destilliertes Wasser schon bei  $100^\circ$  Wasserstoff, mehr bei  $183^\circ$  (10 at), und die Kesselwand bedeckte sich mit einem dünnen Überzug von schwarzem Eisenoxydul, natürlich ohne daß Eisen gelöst wurde. 2. Bedeutend mehr Wasserstoff entwickelte sich, wenn 5prozentige Lösungen von  $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$  oder  $MgSO_4$ , bei 10 at Druck ( $183^\circ$ ) binnen 2 h auf 10% Gehalt eingedampft wurden; es entwichen bis 155 ccm Wasserstoff, und ent-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 18 (1905), 416.

<sup>2)</sup> Vogel, Die Abwässer der Kaliindustrie, Gebr. Bornträger, 1913, S. 250—352.

<sup>3)</sup> Blumenthal, diese Zeitschrift 1921, I, 190.

<sup>3)</sup> Ost, Chemikerzeitung 1902, 819, 845; 1903, 87.

sprechend stärker war der Belag von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  im Kessel. 3. Dabei ging mit den Lösungen der Alkalosalze kein Eisen in Lösung, wohl aber mit  $\text{MgCl}_2$  und ebenso mit  $\text{MgSO}_4$ . 4. Dieser Auflösung von Eisen durch beide Magnesiumsalze geht die Oxydation des Eisens durch Wasser vorauf; sie kommt nicht zustande durch Abspaltung von Salzsäure oder Schwefelsäure, denn sie ist nicht proportional der Wasserstoffentwicklung und geringer, als dem Wasserstoff entspricht, sondern sie erfolgt nach den Reaktionen:  $\text{MgCl}_2 + \text{FeOaq} = \text{FeCl}_2 + \text{MgOaq}$  und  $\text{MgSO}_4 + \text{FeOaq} = \text{FeSO}_4 + \text{MgOaq}$ . Beide Reaktionen vollziehen sich auch bei niedriger Temperatur außerhalb des Kessels, sie sind bis zu einem gewissen Grade umkehrbar, so, daß Eisenoxyd sich mit viel Magnesiumsalz nur in kleinen Mengen löst, gelöstes Eisen aber durch Magnesiumoxyd als stärkere Base größtenteils, aber nicht ganz, ausgefällt wird. 5. Die eisenlösende Wirkung der Magnesiumsalze im Dampfkessel wird durch mäßige Mengen Calciumkarbonat, die aus Bikarbonat austreten, aufgehoben, weil  $\text{CaCO}_3$  sich im Kessel mit den Magnesiumsalzen in lösliches Kalksalz und unlösliches basisches Magnesiumkarbonat und -hydroxyd umsetzt. 6. Eine Abspaltung von Salzsäure aus Chlormagnesium kommt im Dampfkessel bei den jedenfalls 10% Salzgehalt nicht erreichen Konzentrationen nicht in Frage, andernfalls müßte auch eine Abspaltung von Schwefelsäure aus Magnesiumsulfat angenommen werden, was noch niemand behauptet hat.

Einige von Fachgenossen geäußerte Bedenken gegen meine Befunde ließen sich durch weitere Versuche \*) leicht beheben.

[A. 163.]

## Aschenspülranlagen für Dampfkessel.

Von H. BERNHARDT, Bochum.

(Eingeg. 11./7. 1921.)

Von jeher ist das Streben der Technik darauf gerichtet, schwere, rein mechanische Arbeit durch geeignete Maschinen verrichten zu lassen, wodurch einerseits Menschenkraft gespart, andererseits aber auch eine unbedingt zuverlässige Gleichartigkeit der Arbeit gewährleistet wird. So ist es auch schon lange Zeit das Bestreben, die Beseitigung der Kesselasche schnell zu bewirken, und es sind bereits verschiedene dahinzielende Verfahren im Gange. Die Schwierigkeiten, die bei Beseitigung der Kesselasche überwunden werden müssen, liegen wohl in der Hauptsache in der Verschiedenartigkeit der Asche infolge der Ungleichartigkeit der als Ausgangsmaterial verwendeten Kohle.

Eine im folgenden beschriebene, von der Maschinenfabrik Fr.

Gröppel gebaute Anlage sucht die vorhandenen Mißstände auf einfache Weise zu beseitigen.

An Hand der beigegebenen schematischen Darstellung läßt sich verfolgen, wie die heiße, teilweise noch glühende Kesselasche am Ende der Wanderoste in Aschentrichter (3) fällt. Diese werden je nach Fassungsvermögen in Zeiträumen von 2—8 Stunden reihenweise in eine Spülrinne entleert. Da unmittelbar vor diesem Vorgang mittels einer Robusto-Pumpe Wasser durch die Rohrleitung (1) in die Rinne gedrückt wird, so fällt die Asche in den Strom dieses Spülwassers, wird unmittelbar abgelöscht, nötigenfalls auf etwa 30—50 mm Korngröße zerkleinert und in den Schöpftrichter (4) eines Sieb-Becherwerkes (5) gespült. Dieses hebt die Asche bei gleichzeitiger Entwässerung und langsamer Trocknung in den Aschenbunker (6) außerhalb des Kesselhauses. Hieraus kann die Entleerung durch Bodenschieber unter Zuhilfenahme von Rutschen in Karren, Muldenkipper usw. oder direkt in Eisenbahnwaggons erfolgen.

Die Anwendung einer offenen, jederzeit zugänglichen Spülrinne ist als glückliche Lösung der unbedingten Betriebssicherung anzusehen. Auch einer Abnutzungsmöglichkeit ist in einfacher Weise dadurch vorgebeugt, daß die je nach Wahl aus Beton oder Eisen gebauten Rinnen mit leicht auswechselbaren Schleißblechen auskleidet sind. Von einer Abnutzung der Becherwerke, die infolge der sehr langsamen Bewegung durch Reibung unwe sentlich beansprucht werden, kann ebenfalls kaum die Rede sein.

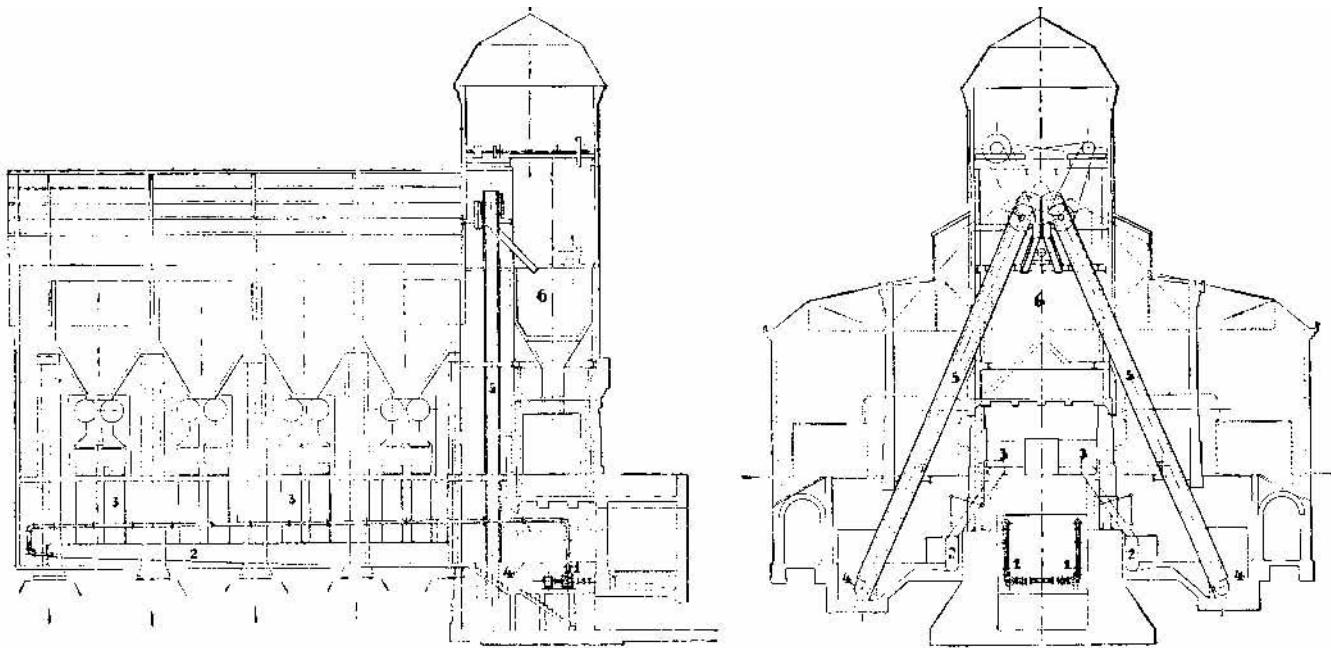
Hierzu kommt, daß das verwendete Wasser immer wieder geklärt und aufs neue gebraucht wird. Ein nennenswerter Wasserverlust tritt mithin nur durch Verdampfung ein.

Der Kraftbedarf richtet sich naturgemäß nach der Größe der Anlage und der Förderhöhe. Als normal können aber 20—25 PS für die zur Anwendung kommende Robusto-Kreiselpumpe und 10—15 PS für die Becherwerke bezeichnet werden.

Die Betriebszeit richtet sich wiederum nach der Art der Kesselanlage. Handelt es sich um Wanderrost-Feuerungen, so braucht die Aschenspülranlage nur etwa 20—25 Minuten je Schicht in Tätigkeit zu treten. Bei gewöhnlichen Feuerungen ist eine häufigere Betätigung der Spüleinrichtung notwendig, vorausgesetzt, daß der Einbau von Sammeltrichtern hierbei nicht möglich ist.

Alles in allem kann gesagt werden, daß der Gröppel-Aschenspülranlage unter den gegenwärtigen Wirtschaftsverhältnissen durch die bedeutende Ersparnis an Arbeitskräften und durch die Unabhängigkeit des Betriebes von Menschenhand erhöhte Bedeutung zukommt.

[A. 170.]



## Rundschau.

### Abermalige Erhöhung der patentamtlichen Gebühren.

Von Patentanwalt Dr. FRITZ WAESCHAUER-Berlin.

Am Freitag, den 15. Juli ist ein neues „Gesetz betreffend die patentamtlichen Gebühren“, in Kraft getreten, das der Reichstag noch kurz vor Toreschluss beschlossen hat. — Die im vorigen Jahre erfolgte Gebührenerhöhung kam zu spät, um zu verhindern, daß der Geschäftsbetrieb des Reichspatentamtes im Gegensatz zur Vorkriegszeit ein „Zuschußbetrieb“ blieb, und so war eine abermalige Gebühren erhöhung unvermeidlich.

Für den neuen „Tarif“ ist, wie es in der Gesetzesbegründung heißt, der Grundsatz leitend geblieben, daß die Erhöhung nach Mög-

lichkeit nur die wirtschaftlich leistungsfähigen Teile der Interessenten treffen soll, daß dagegen die „kleinen Erfinder“ wie auch die Anfangsjahre der Schutzrechte, soweit angängig, geschont werden.

Im einzelnen beträgt vom 15. Juli ab die Patent anmeldungsgebühr 100 M.; bei der Gebühr für die Anmeldung von Gebrauchsmustern ist der zurzeit geltende Betrag von 60 M. beibehalten, die Gebühr für die Verlängerung eines Gebrauchsmusters ist auf 300 M. erhöht worden.

Eine ganz außerordentliche Steigerung hat die Gebühr für die Anmeldung von Warenzeichen erfahren, sie beträgt vom 15. Juli ab 200 M. Richtig ist, daß Warenzeichen sehr häufig einen sehr bedeutenden wirtschaftlichen Wert darstellen. Berücksichtigt man aber, wie außerordentlich schwierig es geworden ist, den rund 270 000 beim Patentamt eingetragenen Zeichen gegenüber (die infolge ihrer langen Lebensdauer zum größeren Teile zu Recht bestehen) überhaupt noch eine Schutzmarke eingetragen zu erhalten, so werden

\*) Chemikerzeitung 1903, 87.