

Die praktische Ausbeute könnte auch dadurch heruntergedrückt werden sein, daß CaCO_3 in Ammoncarbonat in Lösung gegangen wäre. Nach Angaben der Literatur soll CaCO_3 in verschiedenen Ammonsalzlösungen eine gewisse Löslichkeit besitzen. Drechsel¹⁾ hat sogar aus konzentriertem Ammoniak, Kohlensäure und Ätzkalk karbaminsauren Kalk auskristallisiert können. Wir haben deshalb einige entsprechende Versuche angestellt und haben 9 Stunden lang $\frac{1}{4}$ —4 n

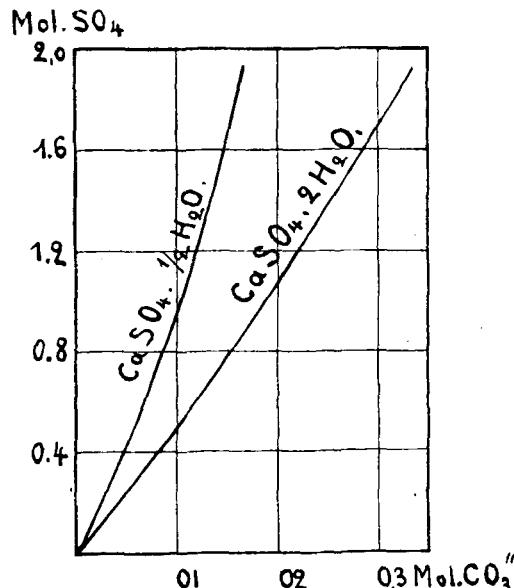


Fig. 4. Gegenseitige Abhängigkeit der CO_3^- - und SO_4^{2-} -Konzentration.

Ammoncarbonatlösungen mit frisch gefälltem Calciumcarbonat geschüttelt, wir haben aber keine Spur Kalk in den Lösungen nachweisen können.

b) Versuche mit $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Der Reaktionsverlauf bei Verwendung von Halbhydrat gestaltet sich ganz ähnlich wie beim Dihydrat. Auch hier findet der größte Umsatz gleich am Anfang statt, und auch hier nimmt die Ausbeute mit steigender Konzentration der Ammoncarbonatlösung zu. Sie steigt von 87,6% bei der $\frac{1}{4}$ n Lösung bis auf 92% bei der 4n Lösung. Ein wesentlicher Unterschied zeigt sich aber darin, daß die Ausbeuten beim Halbhydrat wesentlich höher sind als beim Dihydrat, so daß also in der Praxis die Verwendung von gebranntem Gips dem ungebrannten gegenüber entschieden ein großer Vorteil ist. Die Höchstausbeute beim ungebrannten Gips betragen 85%, beim Halbhydrat 92%. Es hat jedoch keinen Zweck, mit der Brenntemperatur besonders hoch zu gehen, da die zwischen 200 und 300° sich bildenden isomorphen Mischungen löslicher Anhydride bei Berührung mit Wasser sofort wieder in das Halbhydrat übergehen²⁾). Versuche, die wir mit Gips, der bei diesen Temperaturen entwässert war, anstellten, hatten tatsächlich das gleiche Ergebnis wie die mit dem Halbhydrat. (Tab. III.) Die Höchstausbeute in 4n Lösung betrug 91,8%.

c) Versuche mit Anhydrit.

In derselben Weise wie vorher wurde auch ganz feingemahlener Anhydrit zu der Ammoncarbonatlösung gegeben und geschüttelt. Der Versuch wurde mit einer 1n Lösung ausgeführt. Die Höchstausbeute betrug 89,6%, während der gleiche Versuch mit 1n Lösung beim Halbhydrat (Tab. II) 91,0% ergab. Es findet also zweifellos bei dem natürlichen Anhydrit, ähnlich wie bei anderen löslichen Anhydriden eine Verwandlung in das Halbhydrat statt. Die ganz unbedeutende Abweichung bei der Ausbeute ist wahrscheinlich auf geringe Beimengungen indifferenter Salze im Naturprodukt zurückzuführen. Auf alle Fälle sind die Umsetzungen mit dem natürlichen Anhydrit weit besser als die mit dem Dihydrat, und so kann vielleicht technisch an Stelle von zweitach gewässerlem Gips oder Stückgips der billige Anhydrit verwendet werden, welcher bisher nur sehr beschränkte Anwendung findet.

d) Versuche bei höheren Temperaturen.

Die Temperaturversuche wurden mit dem Dihydrat $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ausgeführt (Tab. V). Die Ergebnisse verlaufen entsprechend den vorher erörterten Löslichkeitsverhältnissen. Mit steigender Temperatur nimmt auch die Ausbeute zu, sie erreicht zwischen 35 und 40° das Maximum und geht bei 50° wieder ein wenig zurück; sie betrug bei 18° in $\frac{1}{4}$ n Lösung 83%, bei 38° 86,1%, bei 50° 85,8% (Fig. 5). Versuche bei höheren Temperaturen durchzuführen, ist unzweckmäßig, weil die Ausbeute nicht mehr wächst und weil schon bald die Zersetzung des Ammon-

carbonats beginnt. Die Schnelligkeit des Reaktionsverlaufes wird natürlich durch die erhöhte Temperatur günstig beeinflußt.

Bei gebrannten Gipsen konnte keine merkliche Veränderung des Umsatzes mit der Temperatur festgestellt werden. Das stimmt auch völlig mit der Theorie, da bei der positiven Lösungswärme dieser Hydratstufen nicht anzunehmen ist, daß deren Löslichkeit sich mit steigender Temperatur erhöhen würde.

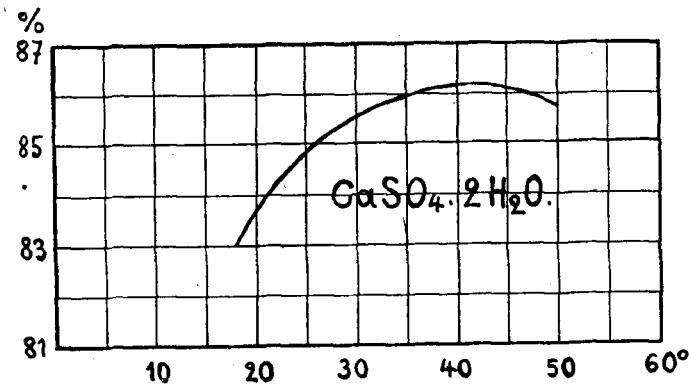
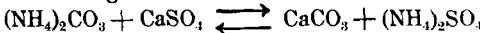


Fig. 5. Abhängigkeit der Umsetzung von der Temperatur.

Zusammenfassung.

Es wurden die Löslichkeitsverhältnisse der verschiedenen Gipsarten besprochen.

Für die Umsetzung



wird für $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ die Konstante berechnet, ebenso die theoretisch möglichen Ausbeuten.

Die Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temperatur wird untersucht und die Ausbeute für 35° festgestellt.

Die experimentellen Versuche beziehen sich auf die Umsetzung von $\frac{1}{4}$ —4n Ammoncarbonatlösungen mit verschiedenen Gipsarten. Völlige Annäherung an die berechnete Konstante ist auch nicht in verdünnten Lösungen zu erreichen.

Die Umsetzung steigt anfangs sehr rasch an, Gleichgewicht wird aber erst nach 15—20 stündigem Schütteln erreicht.

Mit zunehmender Konzentration der Lösung steigen die Ausbeuten an. Daß sie nicht den von der Theorie verlangten Wert erreichen ist auf Doppelsalzbildung (Ammonsyngenet) zurückzuführen.

Die Ausbeuten erreichen bei Verwendung des Dihydrates 85%, mit dem Halbhydrat und höher gebrannten Gipsen 92%, mit Anhydrit 90%.

Durch Erwärmung steigt infolge der größeren Löslichkeit des Dihydrates die Ausbeute bis zu einem Maximum bei 38° auf 86% und sinkt dann wieder. Bei gebrannten Gipsen tritt keine merkliche Veränderung des Umsatzes ein.

Anhydrit in feiner Mahlung verhält sich gegen Ammoncarbonat wie das Halbhydrat, es wirkt also viel besser wie das Dihydrat; die Verwendung dieses billigen Naturproduktes ist vielleicht technisch möglich. [A. 142.]

Aus der analytischen Praxis.

Von Dr. F. MUHLERT, Göttingen.

(Eingeg. 12.8. 1921.)

2. Bestimmung von Alkalihydroxyd und -carbonat neben Cyanid und Ferrocyanid.

An anderem Orte¹⁾ habe ich eine einfache Methode beschrieben zur Bestimmung von Alkalien in Kalium- und Natriumcyanid, darin bestehend, daß man zunächst das CN⁻ nach Liebig mit Silberlösung titriert, die Endtrübung von AgCN oder AgJ, wenn man KJ zugesetzt hat, mit einem Tropfen Cyanidlösung wieder wegnimmt und nun mit N-Säure bis zum Wiedererscheinen der Trübung titriert. Es wird dabei zunächst das freie oder an CO_3^{2-} gebundene Alkali neutralisiert, danach erst tritt durch Angriff der Säure auf das Ag(CN)_xK Trübung infolge Abscheidung von Cyan- oder Jodsilber auf. Die Methode ist rasch ausführbar und hinreichend genau, wenn hauptsächlich Alkalihydroxyd und wenig Carbonat zugegen sind und wenn es genügt, beide zusammen zu bestimmen, also z. B. bei der Kontrolle der Herstellung von Cyanatkali oder -natrium durch Sättigung der Hydroxyde mit Blausäure, wie sie bei der Gewinnung von Cyanid durch Schlempevergasung²⁾ stattfindet.

Will man Alkalihydroxyd und -carbonat gesondert bestimmen oder sind noch Salze anderer schwacher Säuren, z. B. Ameisensäure, zugegen, so ist die Methode nicht gut verwendbar. Auch die Methode

¹⁾ J. prakt. Chem. 1877, B. 5, S. 169, 188.

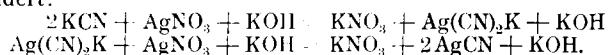
²⁾ Greeng, Ztschr. anorg. Chem. 1914, B. 90, S. 327. — Chem. Zentralbl. 1915, I, 522.

¹⁾ Muhlert, Die Industrie der Ammoniak- und Cyanverbindungen. Spamer 1915, S. 239.

²⁾ a. a. O. S. 162ff.

von Clenell³⁾), nach Überführung des CN' in AgCN mit Säure unter Zusatz geeigneter Indikatoren zu titrieren, liefert keine scharfen Resultate.

In diesem Falle verfährt man besser folgendermaßen: Man titriert zunächst wieder möglichst genau mit Silberlösung das Cyanid und setzt nun noch einmal genau dieselbe Menge Silberlösung zu, die man hierfür verbraucht hat. Nun ist alles Cyan in AgCN übergeführt, alles Silber wieder ausgetfällt, an der Alkalität der Lösung aber nichts geändert:



In der filtrierten Lösung oder einem aliquoten Teil davon kann man nun alle wünschenswerten alkalimetrischen Bestimmungen ausführen. Wo es nicht auf sehr große Genauigkeit ankommt, hat man nicht einmal nötig zu filtrieren. Der rein weiße Silberniederschlag stört die Erkennung der Farbenunterschläge der Indikatoren nicht und ein Freiwerden von HCN und Zersetzung des AgCN durch die Titriertsäure findet bei den angewandten Verdünnungen kaum oder doch nur sehr langsam statt.)

Bei Gegenwart von irgend erheblichen Mengen von Ferrocyaniden versagt die Methode infolge Ausscheidung von Ferrocyanisilber. Man kann hier so verfahren, daß man die Cyanidlösung direkt mit N-Säure und Methylorange bis auf entschiedene Rotfärbung titriert: KCN + KOH + K₂CO₃. Hat man vorher das KCN bestimmt, so ergibt die Differenz beider Bestimmungen das KOH. [A. 191.]

3. Zur Werbestimmung von Natriumnitrit.

Neben der bekannten Lungeschen Methode zur Nitrit-Bestimmung mittels Permanganat wird die Methode der Diazotierung mittels Sulfanilsäure vielfach angewandt¹⁾. Ich möchte darauf hinweisen, daß sich an Stelle der Sulfanilsäure mit Vorteil die Amidobenzoësäuren verwenden lassen. Der Endpunkt der vollkommenen Diazotierung ist sehr scharf, die Diazoverbindung ist beständig und dabei haben die Amidobenzoësäuren den doppelten Vorteil, daß sie einerseits leicht rein zu erhalten und mit Hilfe der Schmelzpunktsbestimmung leicht auf Reinheit zu prüfen sind, und daß sie andererseits in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich sind. Von den drei Isomeren dürfte wohl die o-Amidobenzoësäure, die Anthranilsäure, am leichtesten und billigsten im Handel zu haben sein. Sie ist ja Ausgangsprodukt für künstlichen Indigo und wird in großen Mengen fabrikmäßig hergestellt. [A. 193.]

Zuschrift an die Schriftleitung.

Wir gestatten uns, der verehrlichen Schriftleitung mitzuteilen, daß die bei Ihnen erschienene Arbeit des Herrn Dr. Walther Herzog im Jahrgang 34 (1921) Seite 97 Ihrer gesch. Zeitschrift, betitelt:

„Über einige Beobachtungen auf dem Gebiete der Phenol-formaldehydkondensationsprodukte“

auf Veranlassung unseres Geschäftsführers, des Herrn Dr. Fritz Pollak, in unserem Laboratorium und auf unsere Kosten ausgeführt worden ist. Die erfolgte Publikation bildet überdies eine Verletzung der kontraktlichen Verpflichtungen des Herrn Dr. Walther Herzog.

Wien VI, d. 18. 7. 21.

Kunstharzfabrik Dr. Fritz Pollak
G. m. b. H.

Herr Dr. Herzog erwidert hierauf:

„Zu der reichlich spät erfolgten Einsendung des Herrn Dr. F. Pollak, betreffend meine in der Zeitschrift für Angewandte Chemie (1921, S. 97) erschienene Arbeit: „Über einige Beobachtungen auf dem Gebiete der Phenolformaldehydkondensationsprodukte“, möchte ich bemerken, daß ich die in dieser kurzen Abhandlung mitgeteilten neuen Beobachtungen auf dem angezogenen Gebiete wohl seinerzeit im Laboratorium der Kunstharzfabrik Dr. Pollak gemacht habe, jedoch, im Gegensatz zu deren Behauptung, völlig unabhängig von dem Geschäftsführer dieser Firma. Ich habe loyalerweise mit der Veröffentlichung dieser meiner Arbeit bis zum Ablauf meiner Karenzfrist (31. 12. 20) zugewartet, wiewohl ich den Vertrag des Herrn Dr. Pollak nach Aussage hervorragender Juristen, als gegen Gesetz und „gute Sitten“ verstoßend, jederzeit hätte ungültig erklären lassen können.“

Es ist daher wohl nicht angängig, von der Verletzung eines Vertrages zu sprechen, der gesetzlich eigentlich gar nicht zu Recht besteht.“

Wien VI, d. 2. 8. 21.

Dr.-Ing. Walther Herzog.

Personal- und Hochschulnachrichten.

Ehrung: Kommerzienrat A. Boehringer, Inh. der chem. Fabrik Boehringer Söhne in Niederingelheim wurde zum 60. Geburtstage von der math.-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Freiburg zum Ehrendoktor ernannt.

Es wurde ernannt: Dr. E. Weitz, Abteilungsvorsteher am Chem. Institut der Universität Halle zum o. Prof. in der phil. Fakultät der dortigen Universität.

³⁾ a. O. S. 239; Chem. News 71, 93.

¹⁾ Die Methode ist, wenn ich nicht irre, zuerst von Analytikern der Dessauer Zuckerraffinerie angewandt, meines Wissens aber bisher nicht veröffentlicht.

²⁾ Vgl. Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 629; 1902, 169; 1905, 220 u. Chem. Zeitung 28, 501. — Wegener, Zeitschr. f. analyt. Chem. 42, 159. — Raschig, Ber. 38, 3911; Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, 75.

Prof. C. Finzi nimmt seine wissenschaftliche Tätigkeit am Institut für pharmazeutische Chemie an der Universität Parma auf.

Prof. Dr. J. Mayrhofer, Mainz, Vorsteher des Chemischen Untersuchungsamtes für die Provinz Rheinhessen, ist in den Ruhestand getreten.

Gestorben sind: Prof. E. Budde, ehem. Physiker und Vorstandsmitglied bei Siemens & Halske, im Alter von nahezu 80 Jahren. — Der norwegische Chemiker Eilert W. Dahl, 70 Jahre alt. — Chemiker Dr. W. Gaebel in Breslau. — Agrikulturchemiker Prof. Dr. M. Hoffmann, Geschäftsführer der Düngerabteilung 2 und der Futterabteilung der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft. — Dr. Horn, Offenbach, Chemiker der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron. — E. Hartness Kidder, Mitbegründer der The Barret Co., New York, am 22. Juli im Alter von 82 Jahren. — Prof. Dr. R. Krueger, bekannter Milchwirtschaftler, im Alter von 64 Jahren in Eberstadt bei Darmstadt.

Verein deutscher Chemiker.

Niederrheinischer Bezirksverein deutscher Chemiker. Eine stattliche Zahl unserer Mitglieder, zum Teil mit ihren Damen, nahm am 28. Juni d. J. an der Besichtigung der Mineralölwerke „Rhenania“ A.-G. in Monheim teil, die uns die Direktion in freundlicher Weise gewährt hatte. Die in Monheim verarbeiteten Rohöle sind mexikanischen und amerikanischen Ursprungs und kommen über Rotterdam, wo sie in Tankschiffe umgeladen werden, nach Monheim, um an der eigenen Kaianlage des Werkes mittels Dampfpumpen gelöscht zu werden. Aus den mächtigen Lagertanks wird das zu verarbeitende Öl nach der Destillationsanlage gepumpt, zunächst in zwei Meßtanks von je 250 cbm Inhalt, um einen Überblick über die täglich durchgesetzten Mengen zu haben, von dort nach einem Ölturm, von dem aus es den Blasen mit Gefälle zufließt. Die Destillationsanlage ist eine Hochvakuum-anlage und besteht aus acht Destillierblasen von je etwa 36 Tonnen Fassungsvermögen, die durch Braunkohlen-generatorgas mittels Weferbrenner beheizt werden. Das Gas wird in drei Gas-erzeugern der G. H. H. von je 2,6 m Schaftdurchmesser mit trockner Aschenaustragung erzeugt.

Die Destillierblasen sind Einflammmrohrkessel mit Domen, genau wie die Dampfkessel, jedoch mit gehörigen Außen- und Innenversteifungen, um dem Vakuum standzuhalten. Da die Destillation unter Zuführung von direktem überhitzten Dampf stattfindet, sind je drei Dampfrohre mit Düsenlöchern unterhalb der Flammrohre am Mantel und je zwei seitlich am Flammrohr angeordnet. Außerdem befindet sich in jeder Blase sowie im Flammrohr eine Dampfleiterleitung, um durch Undichtwerden entstandene Brände in und außerhalb der Blase im Flammrohr sofort im Keime ersticken zu können. Sämtliche acht Blasen sind in einem gemeinsamen Block, unabhängig voneinander, verankert eingemauert, und zwar liegt jede Blase immer 250 mm tiefer als die vorhergehende, um das Hinüberziehen des Öles von einer Blase zur anderen zu erleichtern. Die Destillation ist eine kontinuierliche, obschon jede Blase durch die „diskontinuierliche“ Leitung für sich abgetrieben werden kann.

Das Öl kommt, wie bereits erwähnt, vom Ölturm ununterbrochen in die erste Blase und geht von dieser in die folgende usw. Um das Hinübertreten des Öles zu beschleunigen, gibt man der nächstfolgenden Blase ein etwas höheres Vakuum.

Die Destillationsgase werden durch die Dome dem Dephlegmator, dem Röhrenkühler, der Rest dem barometrischen Kondensator zugeführt, aus welchem auch die Vakuumpumpe saugt. Die im Dephlegmator und Röhrenkühler niedergeschlagenen Destillate werden von den tiefliegenden Destillatpumpen abgesaugt, nachdem sie vorher noch den Schlangenkühler passiert haben. Die Destillate werden nach ihren Flammpunkten getrennt und fließen aus der „Box“ in die draußen stehenden Vorlagen. Die hierbei entfallenden Fraktionen sind Vorlauf, Spindelöl I, Spindelöl II, leichtes Maschinenöl, schweres Maschinenöl, Zylinderöl und endlich der Rückstand-Asphalt, der in der letzten Blase verbleibt, um von dort nach der Asphaltanlage abgelassen zu werden, wo er in Blechtrömmeln oder Gruben abgelassen wird. Die Fraktionen der ersten Blasen, die bei niedrigeren Temperaturen abdestillieren, sind natürlich die leichteren, die der weiteren und letzten Blase geben die schwereren Destillate.

In der Raffination werden die Öle dem bekannten Verfahren mit Schwefelsäure und nachheriger Behandlung mit Lauge unterworfen und mit Wasser ausgewaschen. Das hierbei abfallende Abfallprodukt ist das Säureharz. Die Beförderung der Öle von einer zur anderen Stelle geschieht durch Leitungsrohre.

Es bedarf kaum der Erwähnung, daß in einem so großen Betriebe auch Spezialmaschinen für die Herstellung, Reparatur und Reinigung der Transporträsser, zum Teil verblüffend in ihrer Leistung, aufgestellt sind. Auch sei nur kurz gestrichen die Herstellung von Staufferfett, Türkischrotöl und einer Reihe von Spezialölen. In einer besonderen Anlage werden auch Walzenbriketts und Förderwagen-Spritzfette hergestellt. Für Versuche mit verschiedenen Ölen und zur Ausarbeitung neuer Fabrikationsmethoden steht eine Versuchsanlage mit kleinen Destillierblasen und Agitoren zur Verfügung.

Die Teilnehmer waren von der Besichtigung des bedeutungsvollen, hochmodernen Werkes außerordentlich befriedigt. Bei einem Imbiß, den die Direktion den Teilnehmern nachher spendete, nahm der Vorsitzende Veranlassung, den Direktoren für die genübreiche Besichtigung herzlich zu danken.

Dr. F. Evers.