

haupt keine Konstanz mehr unter der Voraussetzung einer unimolekularen Reaktion zu errechnen, wie die nachstehende Tabelle zeigt. Die Zahlen sind für den Versuch mit dem Rohphosphat R II bei 60° nach Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 19.

Zeit in Minuten	Angewandt			Mol-zahl a	a-x	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
	Roh-phosphat g	Trical-cium phosphat	ccm Flüssigkeit			
0	100	66,3	107,5	2,28	—	—
20	19,5	12,93	107,5	0,444	0,0355	
35	17,3	11,47	107,5	0,394	0,02178	
50	12,0	7,96	107,5	0,274	0,0184	
80	10,6	7,03	107,5	0,242	0,0122	

Die Geschwindigkeitskonstante nimmt langsam ab, wie aus dem Vergleich selbst zu erwarten war. Wir haben es hier mit einer zweiten entgegengesetzt wirkenden Reaktion zu tun, die sich als bimolekular kennzeichnet. In diesem Fall müßte also Gleichung V konstante Werte liefern. Für den vorliegenden Fall sind diese Werte die nachstehenden:

Tabelle 20.

Zeit in Minuten . . .	20	35	50	80
k	0,090	0,0599	0,0642	0,0462

Diese Zahlen, die noch keineswegs konstant sind, zeigen einen langsameren Abfall als die in der vorigen Tabelle

angegebenen. Nur die beiden mittleren Werte sind fast gleich, so daß man schließen kann, daß die Umsetzung von Rohphosphat bei höherer Temperatur eine bimolekulare ist. Dies würde also heißen, daß die Bildung von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ langsamer erfolgt, als die Zersetzung von Phosphat durch Schwefelsäure oder aber auch, daß die gebildete Phosphorsäure in der Hitze dem Schwefelsäureaufschluß entgegenwirkt, und daß diese entgegengesetzte Wirkung langsamer verläuft als die Bildung der Phosphorsäure, bis sich ein Gleichgewicht zwischen beiden Reaktionen eingestellt hat. Mithin kann aber dann nie in der Hitze ein vollständiger Aufschluß der Rohphosphate erzielt werden, wie ja auch aus früheren Versuchen schon hätte geschlossen werden können.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Bedingungen untersucht, unter welchen Rohphosphat durch konzentrierte Schwefelsäure allein und im Gemisch mit Phosphorsäure vollständig aufgeschlossen werden.

2. Eisen wird aus Rohphosphat unter den gewählten Bedingungen nur zu einem bestimmten Betrage ausgelöst, und zwar aus je 100 g Phosphat etwa 1—1,6 g Fe_2O_3 .

3. Es wurde die Löslichkeit des Gipses in Phosphorsäure verschiedener Konzentration bestimmt.

4. Der Umsetzungsvorgang bei der Zersetzung von Phosphat durch Schwefelsäure, der in zwei Phasen verläuft, wurde untersucht.

[A. 244.]

Nachtrag und Berichtigung.

Die in meinem Aufsatz über neuere Arzneimittel (Ztschr. angew. Chem. 1927, Nr. 14, S. 404) enthaltene Angabe über die erstmalige Herstellung des Synthalins bedarf insofern der Berichtigung, als die Synthese dieses Präparates von Dr. M. yron Heyn durchgeführt worden ist. Die Anregung zu diesen Arbeiten ging von Dr. Frank aus; Dr. Notthmann und Dr. Wagner haben die Eigenschaften des Präparates durch ihre physiologischen Untersuchungen aufgeklärt.

Lothar Weiß.

Neue Apparate.

Ein Kippscher Apparat zur Herstellung ganz luftfreier Gase.

Von Dr. techn. Heinrich Hiller, Wien.

Mitteilung aus der Versuchsanstalt für Brennstoffe an der Technischen Hochschule in Wien.

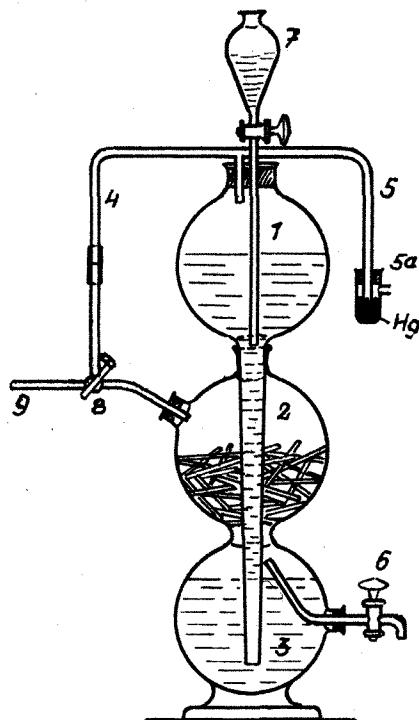
Schon wieder wird der an sich bewährte Kippsche Apparat einer Abänderung unterzogen, die aber diesmal nicht in einer Formänderung besteht, sondern ihren Zweck in der Möglichkeit der Herstellung ganz luftfreier Gase hat. Bei zahlreichen analytischen Arbeiten hat es sich als notwendig erwiesen, z. B. Kohlensäure¹⁾ vollkommen luftfrei für die Antimonbestimmung herzustellen. Aber auch in anderen Fällen, wie bei der Heizwertbestimmung von Gasen und der Eichung der hierfür nötigen Apparate oder des Gas-Kaloriskopes nach Strache²⁾, hat sich die Notwendigkeit der Herstellung vollkommen reinen Wasserstoffes ergeben.

Bisher verwendete man einen Kippschen Apparat, bei welchem die mit der Luft in der Kugel 1 in Verbindung stehende Schwefelsäure durch eine Ölschicht abgedeckt wurde. Abgesehen davon, daß die Anwendung einer Ölschicht für diesen Zweck besonders bei der Reinigung und Wiederinbetriebsetzung des Apparates mancherlei Unannehmlichkeiten schafft, so ist sie auch vom rein theoretischen Standpunkt aus als nicht ganz einwandfrei zu erklären, da doch Öl ebenso wie andere Flüssigkeiten für Gase, wenn auch in verminderter Ausmaße, eine Löslichkeit besitzt.

¹⁾ Treadwell, 5. Aufl., II. Bd., S. 183.

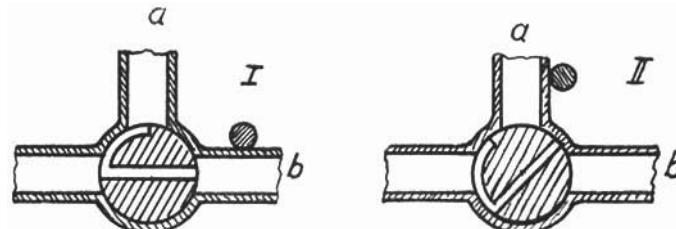
²⁾ Gas- u. Wasserfach 5, 985.

Der Versuch, an diesem Kippschen Apparat noch einen kleinen Wasserstoffentwickler anzuschließen, muß wohl auch nur als recht dürftiger Behelf angesehen werden, da die Erfahrung zeigte, daß bei nicht ständig benutzten Apparaten dieser Zusatzapparat sich bald erschöpft und dann eben seinen Zweck nicht mehr erfüllte.



Um die geschilderten Nachteile zu beseitigen, schlage ich vor, einen Apparat in der abgebildeten Form zu verwenden, der aus jedem bestehenden Kippschen Apparat leicht umgebaut werden kann, da durch keinen seitlichen Tubus zwei Rohre eingeführt werden, deren Einbau bei dem manchmal geringen Tubusdurchmesser Schwierigkeiten bereiten würde. Der Apparat besteht aus den bekannten Kugeln 1, 2 und 3, aus dem Druckausgleichsrohr 4, dem Überdruckabblasrohr 5 samt Queck-

silberventil 5a, dem bis zur Mittelkugel reichenden Säureablaubrohr samt Hahn 6, dem Fülltrichter 7, dessen Stengel bis in den Stengel der Kugel 1 reicht, dem Dreiweghahn 8, der noch vergrößert dargestellt ist (I, II), samt Gasableitungsrohr 9. Um unrichtige Absperrungen des Hahnes 8 zu vermeiden, ist an der Olive ein Glasstäbchen angesetzt, welches derart gegen den zwischen den Glasrohren a und b bestehenden Winkel gebogen wird, daß der Glasstab in der Hahnstellung II an das



Rohr a anschlägt. Die Hahnstellung I ist hierdurch zwangsläufig gegeben.

Zur Inbetriebsetzung wird der Apparat in der Kugel 2 mit chemisch reinem Stangenzink gefüllt und dann sämtliche im Apparat und in den Röhren 4 und 5 befindliche Luft durch ausgekochtes Wasser verdrängt. Nun beschickt man den Fülltrichter 7 mit reiner Schwefelsäure 1:1 und läßt diese langsam unter gleichzeitiger Öffnung des Hahnes 6 einlaufen. Diesen Prozeß wiederholt man so lange, bis die untere Kugel bis zu

dem Ablaufrohrende des Hahnes 6 mit Schwefelsäure gefüllt ist, dann schließt man diesen Hahn 6, hält auf das Ende des Rohres 9 vom Hahn 8, welches gleichfalls mit Wasser gefüllt ist, den Zeigefinger der linken Hand und öffnet den Dreiweghahn 8. Da sich in der unteren Kugel und in dem Stengel Schwefelsäure 1:1 befindet, besteht bei geöffnetem Hahn 8 ein Druckunterschied, der sich durch entsprechendes Steigen der Schwefelsäure nach der Mittelkugel auszugleichen sucht. Durch das Höhersteigen der Schwefelsäure kommt diese mit dem Zink in Berührung und entwickelt Wasserstoff. Man wiederholt nun den Prozeß drei- bis viermal, wodurch die Schwefelsäure eine Durchmischung und Verdünnung auf die übliche Konzentration von 1:5 erfährt. Nun öffnet man bei sonst geschlossenen Hähnen den Hahn 6 und läßt die überschüssige, im Apparat befindliche Schwefelsäure abfließen, bis bei leerer Kugel 2 die Kugel 1 des Apparates nur bis zu etwa einem Drittel wie üblich gefüllt ist. Der Apparat ist dann betriebsfertig und geeignet zur Herstellung von ganz reinem Wasserstoff. Den selben Apparat kann man natürlich zur Herstellung jeden beliebigen Gases benutzen.

Um bei noch vorhandenem Zink und bereits erschöpfter Säure den Apparat ohne neuerliches Verdrängen der Luft wieder in Betrieb zu bringen, braucht man nur bei geöffnetem Hahn 8 durch das Ansatzrohr des Hahnes 6 die verbrauchte Säure in erforderlicher Menge abzulassen und den Apparat mit Hilfe des Fülltrichters mit neuer Säure zu beschicken.

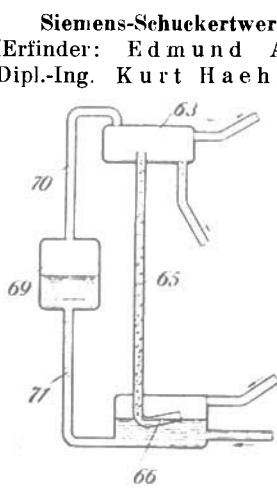
[A. 350.]

Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

I. Wärme- und Kraftmaschinen.

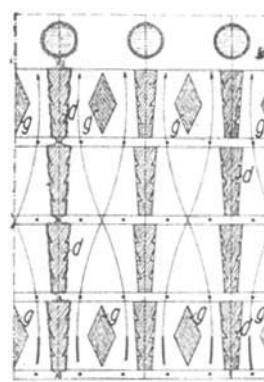
5. Kältemaschinen, Kühlanlagen.

Wilhelm Gotthilf Schröder, Arfrade b. Lübeck. **Kühlvorrichtung** nach Patent 423 5731), dad. gek., daß der Kühltrömmelmantel (8) innen mit einer Reihe von Ringrippen (16, 16') besetzt ist, zwischen die der trommelförmige Einsatzkörper (1) eingepaßt ist, und die mit auf ihrem Umkreis verteilten Durchtrittsöffnungen für das zwischen Trommelmantel (8) und Einsatzkörper (1) hindurchfließende Kühlmittel so besetzt sind, daß die Durchtrittsöffnungen (17, 17') aufeinanderfolgender Rippen (16, 16') gegeneinander versetzt sind¹). — Hierdurch wird eine vollständige Ausnützung der Kühlflüssigkeit erreicht. (D. R. P. 441 078, Kl. 53 h, Gr. 2, vom 26. 2. 1926, ausg. 21. 2. 1927, vgl. Chem. Ztrbl. 1927 I 1995.) on.



des aufsteigenden Rohres (65) ist. — Hierdurch wird eine besondere Gleichmäßigkeit des Umlaufs erzielt. Weitere Anspr. (D. R. P. 441 673, Kl. 17 a, Gr. 8, vom 2. 10. 1925, ausg. 10. 3. 1927.) on.

C. Sensenbrenner G. m. b. H., Düsseldorf-Oberkassel. **Verfahren zum Betriebe von Absorptionskühlwagen in Eisenbahnwagen u. dgl.**, dad. gek., daß das Austreiben des Kältemittels einerseits und das Absorbieren, also das eigentliche Kühlen, andererseits an räumlich voneinander getrennten Orten bewirkt wird, und daß jedesmal zwischen dem Austreiben und dem Absorbieren die Verbindungen, die vom Kocherabsorber zum Verdampfer führen, gelöst werden. — Infolge des neuen Verfahrens findet neben der vorteilhaften Arbeitsteilung ein Fernhalten der ungünstigen Wärmewirkung aus dem zu kühlenden Raum und eine beschleunigte Inbetriebnahme der zu kühlenden Wagen statt. Weitere Anspr. und Zeichn. (D. R. P. 442 923, Kl. 17 a, Gr. 14, vom 4. 3. 1924, ausg. 9. 4. 1927.) on.



August Wendorf, Mülheim, Ruhr. **Berieselung für Kühlürme** mit aufrechten Rieselwänden, dad. gek., daß zwischen den Rieselwänden (d) in den Luftsäulen für die Umlaufwärme der Kühlwasser (g) eingebaut sind. — Hierdurch gelangen alle Teile der Luftmassen zur Einwirkung auf das kührende Wasser, um dem Wasser die für eine gute Abkühlung nötige Wärme zu entziehen. (D. R. P. 443 008, Kl. 17 e, Gr. 1, vom 4. 4. 1925, ausg. 13. 4. 1927.) on.

Franz Pest, Berlin. **Wärmeaustauschvorrichtung**, bestehend aus Mantelrohren und darin angeordneten, zwischen Rohrböden liegenden Rohrbündeln, dad. gek., daß zwischen den Zu- bzw. Umleitungen (c, g) und den Rohrböden geschlossene Verteiler (d) angeordnet sind, deren vor-

dere, den Rohrwänden gegenüberliegende Platten (e) mit einer den Rohren jedes Bündels entsprechenden Anzahl Durchflusöffnungen (f) versehen sind. — Bei gleicher Leistung kann die neue Vorrichtung geringere Abmessungen erhalten als die bekannten, während sie bei gleichen Abmessungen eine höhere Leistung besitzt. (D. R. P. 443 009, Kl. 17 f, Gr. 11, vom 23. 10. 1924, ausg. 13. 4. 1927.) on.

¹) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 38, 832 [1925].