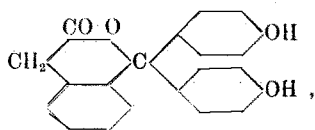
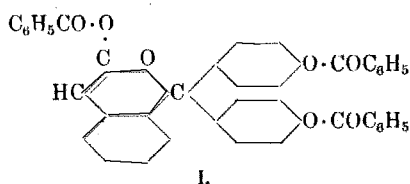


Kondensation des Anhydrids mit Phenol bei Gegenwart von Chlorzink. Hier entsteht das gesuchte Phenolhomophthalein

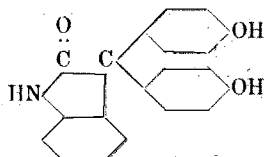


dessen chemische Eigenschaften im experimentellen Teil genauer beschrieben sind. In einem Versuch an der Katze erwies sich der neue Stoff als äußerst wirksam, und zwar erzeugte er in einer Dosis von 0,05 g eine kolikartige Entleerung, 0,025 g genügten zur milden Abführwirkung. Die Wirkung ist hier deshalb theoretisch interessant, weil bei diesem Stoff die chinoide Umlagerung unmöglich, daher die Chinontheorie ausgeschlossen ist. Diese, von allen untersuchten Stoffen bei dem Versuchstier kräftigste Wirkung ist geringer bei dem acetylierten Produkt. Benzoyliertes Phenolhomophthalein (I) ist wegen schwerer Spaltbarkeit unwirksam.



b) Phenolisatin.

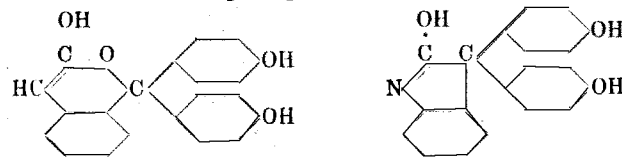
Das leicht zugängliche Phenolisatin⁴⁸⁾ bietet ein weiteres Beispiel für die Ausschaltung des Lactonringes:



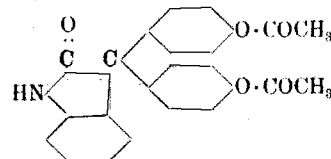
Auch dieser Stoff zeigte sich als sehr wirksam. Hier wie bei dem Phenolhomophthalein könnte durch Enoltau-

⁴⁸⁾ A. v. Baeyer u. M. J. Lazarus, Ber. Dtsch. chem. Ges. 18, 2641 [1885]. C. Liebermann u. N. Danaila, ebenda 40, 3592 [1907].

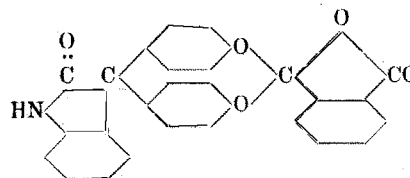
tomerie eine Vermehrung der Hydroxylgruppen und damit stärkere Wirkung eingetreten sein:



Das Acetylderivat wirkt milder. Meine Versuche, aus dem verhältnismäßig leicht zugänglichen Phenolisatin das von A. v. Baeyer und M. J. Lazarus beschriebene Monoacetylderivat (Schmelzp. 185°) zu erhalten, führten bei geeigneter Arbeitsweise zu dem Diacetylprodukt (Schmelzp. 242°):



Verschluß der Phenolhydroxyle im Phenolisatin durch den Phthalsäurerest ergab das schwer spaltbare Phthalyl-bis-(4-oxy-phenyl)-isatin,



welches sich auch im Tierversuch als unwirksam erwies.

Nach Abschluß der Versuche mit diesen Stoffen wurde ich mit einem unter dem Namen „Isacen“ schon vorher in den Handel gebrachten Präparat bekannt. Es stellt das Diacetylderivat des Diphenolisatins dar, gewonnen durch Acetylierung unter milden Bedingungen⁴⁹⁾. Die klinischen Beobachtungen ergänzen und bestätigen meine Versuche auf das beste.

(Fortsetzung im nächsten Heft.) [A. 310.]

⁴⁹⁾ D. R. P. 406 210 der Firma Hoffmann-La Roche u. Co., Basel, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 263, 231 [1925]; vgl. auch Schweiz. Pat. 108 872.

Entwässerungsversuche an Metallsalzhydraten.

Von M. A. RAKUSIN und D. A. BRODSKI, Moskau.

4. Mitteilung.

Die heißen Entwässerungsmethoden.

(Eingeg. 22. Okt. 1926.)

1. Einleitung.

Im früheren haben wir vier kalte Entwässerungsmethoden besprochen und uns davon überzeugt, daß man in mehreren Fällen, und zwar mit nicht allzu großem Zeitaufwand selbst zur vollständigen Entwässerung kommen kann, also zu Resultaten, die man in der Regel durch das mit bedeutendem Brennstoffaufwand usw. verbundene Calciniere zu erreichen gewöhnt ist. Es lag nun der Gedanke nahe, daß in entsprechenden Fällen, z. B. bei den für die chemische Industrie so wichtigen Produkten wie Soda und Glaubersalz, auch der Wärmearaufwand auf ein Minimum leicht zu reduzieren sei. In den unten zu beschreibenden Versuchen werden wir uns deshalb mit Temperaturen nicht über 100° und sogar niedrigeren begnügen. Dieses findet auch darin seine Begründung, daß die Entwässerung der Metallsalzhydrate bei höheren Temperaturen von mehreren Forschern sowohl wissenschaftlich als technisch untersucht worden ist. Auf die diesbezüglichen Arbeiten

von Hofmann und Wanjukow¹⁾ sowie Bach²⁾ haben wir bereits hingewiesen. Schließlich sei bemerkt, daß der uns unter anderem interessierende Borax in seinem Verhalten gegen die heißen Entwässerungsmethoden vor kurzem von Rakusin und Nesmejanow²⁾ untersucht worden ist.

2. Erwärmung im Wasserschrank.

A. B o r a x. Die Entwässerung des Borax im Wasserschrank (98°) geht ziemlich rasch vonstatten, und zwar, wie das zu erwarten war, bis zur Bildung des Pentahydrats, was bei Anwendung unbeschädigter Kristalle in weniger als 1 Stunde geschieht, denn bereits nach 1 Stunde beginnt sogar die Zersetzung des Pentahydrats: es entweichen nämlich 24,41 % Wasser statt der theoretischen 23,55 %, worauf unter diesen Bedingungen bald konstantes Gewicht eintritt. Die mit der Einwägung

¹⁾ Ztschr. angew. Chem., 40, 112 [1927]. ²⁾ Ebenda 113.

1,1083 g gewonnenen Zahldaten gestalten sich folgendermaßen:

Versuchsdauer Stunden	Einzelverlust		Gesamtverlust		
	Gramm	Gramm	Prozent	Mol.	
1	0,2706	—	—	—	
2	0,0080	—	—	—	
3	0,0018	—	—	—	
4	—	0,2804	25,30	5,385	

(Das Produkt stellte eine zusammengebackene aufgeblähte Masse dar.)

Hier macht sich die Wirkung der Wärme als eines selbständigen Entwässerungsfaktors besonders geltend: von den vier kalten Entwässerungsmethoden erwiesen sich, wie wir sahen, drei als wirkungslos, und nur im Exsiccator über Schwefelsäure ging eine sehr langsame Entwässerung vor sich, die erst nach zwei Monaten zur Bildung des Pentahydrats führte. Hier nimmt dieser Prozeß weniger als 1 Stunde in Anspruch.

Des weiteren läßt sich aber aus diesen Daten der andere Schluß ziehen, daß die Dampftension des Boraxdekahydrates (s. u.) nur ein Ausdruck für die Bindung der ersten 5 Mol. Wasser ist, die wahrscheinlich gleich fest gebunden sind.

B. Soda und Glaubersalz. Bei diesen beiden Salzen geht die Entwässerung im Wasserschrank (98°) noch rascher vonstatten und ist selbst bei Anwendung von unbeschädigten Kristallen, wie aus folgenden Daten zu ersehen ist, in wenigen Stunden vollendet, wobei jedoch zu bemerken ist, daß die Entwässerungsprodukte zusammengebackene Massen darstellen, die unbedingt zerkleinert werden müssen, um Handelsprodukte zu werden, ein Übelstand, welcher den kalten Entwässerungsmethoden, wie wir sahen, fehlt.

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: Einwägung 1,0035; Versuchsdauer 3 Stunden; Verlust 0,6621 g; 62,8 %; 9,9 Mol.

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: Einwägung 0,7958; Versuchsdauer 2½ Stunden; Verlust 0,4448 g; 55,9 %; 10 Mol.

Daß auch bei diesen Versuchen die Erwärmung bis zum konstanten Gewicht vorgenommen wurde, versteht sich von selbst.

Im großen und ganzen stimmen diese Daten mit den Angaben früherer Forscher überein und bestätigen die von uns gemachte theoretische Annahme voll und ganz.

Zuletzt sei bemerkt, daß diese Versuche für die Beurteilung der Frage über die Bindungsfestigkeit der einzelnen Wassermoleküle in den Salzen nicht so geeignet sind wie die kalten Entwässerungsmethoden, woselbst diese Frage genügend eingehend erörtert wurde (s. 2. Mitt.).

C. Magnesium- und Zinksulfat. Unter den beschriebenen Bedingungen verhalten sich diese zwei Heptahydrate wie folgt:

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Einwägung 0,3155)				$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Einwägung 1,2012)			
Versuchsdauer Stunden	Gewichtsverlust			Versuchsdauer Stunden	Gewichtsverlust		
	Gramm	Proz.	Mol.		Gramm	Proz.	Mol.
3	0,1043	33,11	4,65	3	0,1110	9,23	1,47
Bei 98° strebt also das Magnesiumsulfat der Bildung eines Dihydrats zu, was mit den Daten von Hofmann und Wanjukow übereinstimmt, die fanden, daß bei 112° $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsteht.				5	0,4078	33,87	5,40
				8	0,7470	37,81	6,03
				Das Zinksulfat geht bei 98° in das Monohydrat über, was nach Hofmann und Wanjukow bei 115° geschieht.			

D. Nickel- und Kobaltsulfat. Mit diesen zwei Salzen wurden folgende Resultate erzielt:

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Einwägung 0,3620)				$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Einwägung 0,8768)			
Versuchsdauer Stunden	Gewichtsverlust			Versuchsdauer Stunden	Gewichtsverlust		
	Gramm	Proz.	Mol.		Gramm	Proz.	Mol.
5½	0,1039	28,68	4,51	3	0,3232	36,86	5,75
Das Verhalten des Nickelsulfats ist dem des Magnesiumsulfats analog (Dihydrat). Nach Hofmann und Wanjukow bei 106° Monohydrat.				Das Verhalten des Kobaltsulfats ist dem des Zinksulfats analog (Monohydrat). Nach Hofmann und Wanjukow schon bei 58° Monohydrat.			

E. Kupfersulfat. Dieses Pentahydrat verliert im Wasserschrank 4 Mol H_2O , was mit den Daten von Hofmann und Wanjukow (bei 93) unter anderm im besten Einklang steht.

F. Alaun. Auch hier stimmen unsere Daten mit denen von Hofmann und Wanjukow aufs beste überein. Nach den Angaben dieser Forscher gehen bei 97° 17 Mol. Wasser verloren, während wir an einer Einwägung 0,3553 g bei 98° folgende Verluste feststellten:

Versuchsdauer Stunden	Gewichtsverlust			Versuchsdauer Stunden	Gewichtsverlust		
	Gramm	Proz.	Mol.		Gramm	Proz.	Mol.
2	0,1024	28,98	15,33	12	0,1097	31,14	16,47
6	0,1043	29,52	15,62	18	0,1116	31,61	16,72
				23	0,1128	31,93	16,94

Beim weiteren Erwärmen bleibt das Gewicht, wie gesagt, konstant. Man sieht, daß die Hauptmengen des Wassers, namentlich über 15 Mol., in den ersten 2 Stunden entweicht, wodurch es höchst wahrscheinlich wird, daß alle Wassermoleküle gleich fest gebunden sind. Dieses Verhalten stimmt mit dem Verhalten des Alauns im Exsiccator über Schwefelsäure überein, wovon in der 3. Mitteilung die Rede war.

3. Einwirkung von siedendem Alkohol.

A. Borax und absoluter Alkohol. Bei einmaliger zweistündiger Behandlung einer abgewogenen Menge von unbeschädigten Boraxkristallen mit absolutem Alkohol (1 g Borax + 15 g Alkohol) in einem abgewogenen Kölbchen mit Rückflußkühler gehen 6,3 Mol. Wasser verloren, wie das aus folgenden Daten erhellt:

Versuchsnummer	Versuchsdauer Stunden	Einwägung Gramm	Gewichtsverlust		
			Gramm	Prozent	Mol.
1	2	0,9975	0,2878	28,85	6,2
2	2	1,2747	0,3768	29,56	6,29
3	3	1,1171	0,3208	29,61	6,3

Die aufgeführten Daten wurden, wie folgt, gewonnen: nach Beendigung eines jeden Versuchs wurde die Flüssigkeit einige Zeit stehengelassen und alsdann vom partiell entwässerten Borax abgossen, wonach die letzten Alkoholsuren, wie üblich, durch absoluten Äther und trockne Luft entfernt wurden. Die Differenz der Gewichte des Kölbchens samt Borax vor und nach dem Versuch ergab den Gewichtsverlust.

Zuletzt sei bemerkt, daß das Reaktionsprodukt hier wie bei allen heißen Entwässerungsmethoden (s. o.) eine aufgeblähte, zusammengebackene, jedoch leicht zerdrückbare Masse darstellte.

B. Borax und starker Alkohol. Wie der Versuch uns lehrte, kann man zu gleichem Resultat auch

mittels 95 % Alkohol kommen. Unter den beschriebenen Bedingungen wirkt derselbe (95,75 %) wie folgt:

Versuchsnummer	Versuchsdauer Stunden	Einwägung Gramm	Gewichtsverlust		
			Gramm	Prozent	Mol.
4	2	1,2747	0,3786	29,70	6,3

Bei wiederholter Behandlung mit siedendem Alkohol, d. h. bei seiner jedesmaligen Erneuerung nach Ende des Versuchs, erhielten wir folgende Daten:

Versuchsnummer	Versuchsdauer Stunden	Einwägung		Gewichtsverlust		
		Anfang Gramm	Ende Gramm	Gramm	Prozent	Mol.
5	2	1,2512	0,8754	0,3758	30,0	6,3
6	2	0,8754	0,8376	0,0378	4,3	0,9
7	2	0,8376	0,8376	—	—	—

Siedender Alkohol (95,75 %) vermag also maximal 7,2 Mol. H_2O dem Borax zu entziehen. Vergleicht man die Ergebnisse der Versuche 1—7 mit der Erwärmung des Borax im Wasserschrank, so gewinnt man einen Begriff über die Wirkung der Wärme als eines selbständigen Entwässerungsfaktors und über die anhydrierende Wirkung des starken Alkohols. Nachstehende Versuche, welche wir wegen der unerwarteten Wirkung des starken Alkohols anstellten, veranschaulichen diese noch deutlicher.

C. Borax und Alkohol verschiedener Konzentrationen. Alkohollösungen verschiedener Konzentration wirken bei einmaliger zwei-stündiger Behandlung (s. o.) im Kölbchen mit Rückflußkühler wie folgt:

Versuchsnummer	Versuchsdauer Stunden	Alkohol Prozent	Einwägung Gramm	Gewichtsverlust		
				Gramm	Prozent	Mol.
8	2	100	1,2512	0,3721	29,70	6,3
9	2	95,75	1,2747	0,3786	29,70	6,3
10	2	86	1,9183	0,2300	24,90	5,31
11	2	77	1,0321	0,1092	15,58	2,23
12	2	64,65	0,0077	0,0752	7,46	1,58
13	2	56,4	1,0645	0,0375	3,43	0,73
14	2	45	1,1321	—	—	—

Man sieht also, daß die anhydrierende Wirkung der wässrigen Alkohollösungen mit sinkender Konzentration abnimmt und bei einer Konzentration von 45 % ganz aufhört. Die gleiche Gesetzmäßigkeit stellten ihrerseits Rakusin und Gönke¹⁾ bei der Einwirkung von Alkohollösungen verschiedener Konzentration auf Gelatine (Pseudogerbung) fest.

Das nebenstehende Diagramm soll die Versuche 8—14 veranschaulichen.

D. Soda und Glaubersalz. Die Wirkung des siedenden Alkohols (95,75 %) auf diese zwei Dekahydrate gestaltet sich wie folgt:

$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (Einwägung 1,08026):

- 2 Stunden; Verlust: 0,9685 g; 53,62%; 8,51 Mol.
- 2 " " 1,0067 g; 55,90%; 8,87 "
- 2 " " — — — — —

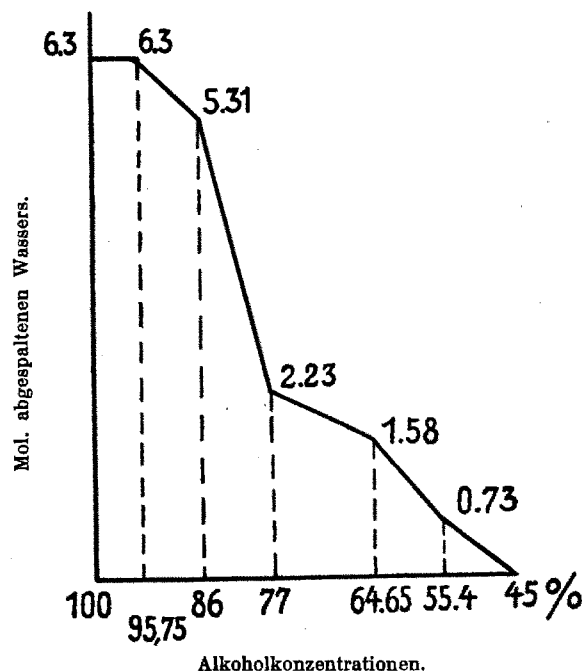
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (Einwägung 2,1448):

- 4 Stunden; Verlust: 1,1777 g; 55,15%; 9,86 Mol.

(Die 3 Versuche mit Soda wurden derart ausgeführt, daß der Alkohol vom Entwässerungsprodukt abgegossen und durch neuen ersetzt wurde.)

Wir sehen somit, daß siedender Alkohol (78,4 °) Soda in Monohydrat überführt und Glaubersalz in das Anhydrid. Die Daten für Soda sind besonders lehrreich: 1. macht sich hier die beschleunigende

Wirkung der Wärme geltend, denn es werden 9 Mol. Wasser entfernt an Stelle der etwa 5 Mol., die von kaltem Alkohol aufgenommen werden, und 2. sieht man, daß das Monohydrat der Soda bei 78,4 ° noch beständig ist; der Zersetzungspunkt ist also zwischen 78,5 ° und 98 ° zu suchen, und es wird hiermit eine neue, für die Technik wichtige physikalisch-chemische Konstante gegeben werden. — Zuletzt möchten wir auf die nicht ganz begreifliche Erscheinung hinweisen, daß Glaubersalz im Wasserschrank bedeutend rascher entwässert wird als durch siedenden Alkohol (2 Stunden im Vergleich zu 4 Stunden). Wegen der leichten Dissozierbarkeit des Glaubersalzes ist diese Erscheinung um so auffallender.



E. Magnesium- und Zinksulfat. Bei wiederholter Behandlung dieser zwei Heptahydrate mit siedendem 95 % igem Alkohol, wie oben angegeben, erhielten wir folgende Resultate:

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (Einwägung 1,3567)				$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (Einwägung 1,3712)			
Versuchsdauer Stunden	Gewichtsverlust			Versuchsdauer Stunden	Gewichtsverlust		
	Gramm	Proz.	Mol.		Gramm	Proz.	Mol.
2	0,0828	6,10	0,86	2	0,4973	36,30	5,80
2	0,1950	14,37	1,96	2	0,4973	36,30	5,80
2	0,1950	14,37	1,96				

Die aufgeführten Daten bedürfen keiner Erläuterung. Wie in den früheren Versuchen wurde der Alkohol vor Beginn eines jeden Versuchs erneuert.

F. Nickel- und Kobaltsulfat. Unter den beschriebenen Bedingungen verhalten sich diese beiden Heptahydrate gegen siedenden Alkohol wie folgt:

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (Einwägung 1,0354)				$CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (Einwägung 1,0385)			
Versuchsdauer Stunden	Gewichtsverlust			Versuchsdauer Stunden	Gewichtsverlust		
	Gramm	Proz.	Mol.		Gramm	Proz.	Mol.
2	0,1541	14,80	2,32	2	0,0668	6,44	1,00
2	0,1734	16,78	2,63	2	0,1442	13,90	2,16
2	0,1734	16,78	2,63	2	0,1442	13,90	2,16

In beiden Fällen tritt Zerstörung der Kristallform und Farbenänderung ein, die Farbe des Kobaltsulfats wird violettrot. Ein Vergleich der Wirkung des kalten Alkohols resp. der Wärme (98 °), wird in der am Ende dieser Mitteilung vorgeführten Tabelle gegeben werden.

¹⁾ Biochem. Ztschr. 137, 353 [1923].

G. Kupfersulfat. Das Verhalten dieses Pentahydrats gegen siedenden 95%igen Alkohol bietet ganz besonderes Interesse und gestaltet sich zahlenmäßig folgendermaßen:

Einwägung = 1,3064 g;

2 Stunden; Verlust: 0,0039 g; 0,3%; 0,04 Mol. Wasser.

Ein zweistündiger zweiter Versuch ergab keine weitere Gewichtsveränderung.

Man sieht, wie gering der Wasserverlust des so beständigen Kupfersulfats (s. 3. Mitt.) ist, und doch genügt er, um das ganze System aus der Gleichgewichtslage zu bringen und den sonst unmöglichen Entwässerungsprozeß einzuleiten.

Bringt man nämlich die auf diese Weise schwach beschädigten Kristalle in den Exsiccator über Schwefelsäure, so verlieren sie, im Gegensatz zu den unbeschädigten Kristallen, im Laufe von 10 Tagen fast 2 Mol. Wasser, wie das aus folgenden Daten erhellt:

Einwägung = 0,3170 g;

10 Tage; Verlust: 0,0454 g; 14,32%; 1,98 Mol. Wasser.

Wie man sich erinnert, bildet Kupfersulfat in Form von unbeschädigten Kristallen die einzige Ausnahme unter den neun uns interessierenden Kristallhydraten, welche unter gleichen Bedingungen eben im Laufe von 10 Tagen völlige Gewichtskonstanz aufwiesen.

Zuletzt sei bemerkt, daß die Kristalle des Kupfersulfats nach zweistündiger Behandlung mit siedendem Alkohol, trotz des so geringen Wasserverlustes, deutlich korrodierte Flächen aufwiesen, und daß die tiefblaue Farbe der Kristalle in hellblau überging.

H. Alaun. Ungeachtet der sonst mit Kupfersulfat fast gleichen Beständigkeit gegen wasserentziehende Mittel, gibt Alaun an siedenden starken Alkohol in 4 Stunden (2 Versuche zu je 2 Stunden) 10 Mol. H_2O ab, und zwar:

Einwägung = 1,5875 g:

1. 2 Stunden; Verlust: 0,1897 g; 12,01%; 6,00 Mol. H_2O
 2. 2 " " 0,3016 g; 19,03%; 10,08 "
 3. 2 " " 0,3016 g; 19,03%; 10,08 "

Der Einfluß der Wärme läßt sich hier sowie beim Kupfersulfat deutlich konstatieren, denn in beiden Fällen übt alter Alkohol, wie wir sahen (3. Mitt.), nicht die geringste Wirkung aus. Auch sieht man, daß der Wasserverlust mit der Temperatur zunimmt, denn während er bei 98° (s. o.) etwa 17 Mol. betrug, beträgt er hier (bei etwa 78°) nur 10 Mol.

4. Einwirkung eines trocknen Luftstroms auf die erwärmten Metallsalzhydrate.

Bekanntlich hat seinerzeit Kraut²⁾ die Beobachtung gemacht, daß Alaun, im Kristallwasser geschmolzen (92,5°), so teilweise entwässert, dann gepulvert und in einem trocknen Luftstrom bei 100° anhaltend erwärmt, alles Wasser abgibt. Unter ähnlichen Bedingungen haben wir Soda, Kobaltsulfat und Alaun, allerdings unter Benutzung von unbeschädigten Kristallen, untersucht und kamen zu folgenden Resultaten:

$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (Einwägung 1,1657 g):

2 Stunden; Verlust: 0,7331 g; 63,00%; 9,99 Mol.

$CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (Einwägung 1,6242 g):

1 Stunde; Verlust: 0,5676 g; 34,94%; 5,32 Mol.

2 Stunden; " 0,6074 g; 37,39%; 5,68 "

3 " " 0,6120 g; 37,68%; 5,88 "

4 " " 0,6120 g; 37,68%; 5,88 "

In diesen zwei Fällen wird der beschleunigende Einfluß auf die Wirkung des trocknen Luftstroms leicht bemerkt. Die Daten für das Kobaltsulfat unterscheiden sich insofern von denen Hofmanns und Wanjukows (s. 3. Mitt.), als nach ihnen 6 Mol. Wasser bereits bei 58° entweichen, während wir unseren Versuch bei 100° ausführten, ohne einen Verlauf des Prozesses bei niederen Temperaturen feststellen zu können.

Was nun den Alaun betrifft, so stimmen unsere Daten mit denen von Kraut nicht überein. Wie aus nachstehenden Daten zu ersehen ist, vermochten wir in 56 Stunden nur 19 Mol. H_2O zu vertreiben. Der Entwässerungsprozeß (Einwägung = 2,4794) verläuft wie folgt:

Versuchs- dauer Stunden	Gewichtsverlust			Versuchs- dauer Stunden	Gewichtsverlust		
	Gramm	Proz.	Mol.		Gramm	Proz.	Mol.
7	0,7284	25,36	13,38	35	0,7946	32,04	16,95
14	0,7569	30,52	16,15	56	0,9078	36,60	19,36
21	0,7829	31,57	16,60	60	0,9078	36,60	19,36
28	0,7884	16,82	31,79				

Wie man sieht, läßt sich hier kein besonders großer Unterschied im Vergleich zur Wirkung eines kalten Luftstromes (s. 3. Mitt.) konstatieren. Spätere Versuche mit vorgewärmter Luft sollen zur Klärung auch dieser Frage beitragen.

Zuletzt seien im Anschluß an die obigen Daten einige Daten von Hofmann und Wanjukow angeführt:

	Temperatur Grad	H_2O - Verlust
Magnesiumsulfat	112	6 Mol.
Zinksulfat	115	6 "
Nickelsulfat	106	6 "
Kobaltsulfat (s. o.)	58	6 "
Kupfersulfat	93	4 "
Alaun (s. o.)	97	17 "
Alaun	109	20 "

Fassen wir nun unsere eigenen Resultate und die von Hofmann und Wanjukow zusammen, so kommen wir zu dem Schluß, daß Soda durch einen heißen Luftstrom (100°) sich vollständig entwässern läßt, was übrigens auch ohne Luftstrom geschieht (s. o.), während die übrigen in dieser Beziehung untersuchten Kristallohydrate sich wie folgt verhalten: die Heptahydrate, einschließlich Mangansulfat nach Hofmann und Wanjukow (60°), verlieren 6 Mol. Wasser, Kupfersulfat 4 Mol. und Alaun 20 Mol. Des weiteren geben Hofmann und Wanjukow an, bei welchen Temperaturen die Anhydrierung in den genannten Fällen bis zu Ende geht, und betrachten diese Prozesse als durchweg umkehrbar.

5. Zusammenfassung der mit den heißen Entwässerungsmethoden erzielten Resultate.

Die obigen Versuchsdaten lassen sich in beistehender Tabelle zusammenfassen, und die wichtigsten hieraus zu ziehenden Schlüsse sind die folgenden:

1. Den heißen Entwässerungsmethoden widersteht kein einziges der von uns untersuchten neun Kristallohydrate.

2. Beim Erwärmen im Wasserschrank (98°) geht Borax in das Pentahydrat über, während Soda und Glaubersalz hierbei vollständig entwässert werden.

²⁾ Graham-Ottos ausf. Lehrb. d. anorg. Chem. 4. Abt., 60 (1889).

3. Die erhaltenen Entwässerungsprodukte stellen im Gegensatz zu den Produkten der kalten Entwässerung zusammengebackene Massen dar, die zerkleinert werden müssen, um Handelsprodukte zu werden.

4. An siedenden Alkohol gibt Soda nur $8\frac{1}{2}$ Mol. Wasser ab, während Glaubersalz hierbei vollständig entwässert wird.

5. Beim Zinksulfat ist die Neigung zur Bildung des Monohydrats ebenso ausgedrückt wie bei den kalten Entwässerungsmethoden 2, 3 und 4 (s. 3. Mitt.).

6. Das Verhalten der unbeschädigten Kristalle von Kupfersulfat gegen siedenden Alkohol beweist, welche geringen Wasserverluste genügen, um das Gleichgewicht des Systems zu stören und den Entwässerungsprozeß einzuleiten.

7. Alaun läßt sich durch alle drei heißen Entwässerungsmethoden nur partiell entwässern.

8. Die ersten 15 Mol. Wasser sitzen im Alaun locker und sind wahrscheinlich gleich fest gebunden.

ders zutage. So sind die Preise pro 100 kg (Dezember 1925) die folgenden:

Natr. carbonicum: bisdepur. cryst. siccum Monohydrat
14,— M. 52,— M. 63,— M.

Die Entwässerung durch einen Luftstrom liefert, wie gesagt, direkt Monohydrat. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, daß die Sodafabrikation auf die Darstellung des Monohydrats eingestellt werden muß oder vielleicht noch besser auf das so beständige Dihydrat (s. 1. u. 2. Mitt.). Das Leblanc-Sodaverfahren kann bekanntlich nur bei Vorhandensein natürlichen (wie z. B. am Karabugas) bzw. billigen Sulfats mit dem Solvay-Verfahren konkurrieren. Nur sind die Entwässerungskosten des Sulfats, wie wir sahen, auf das denkbarste Minimum gebracht³⁾. Dazu kommt aber noch eine weitere Brennstoffersparnis, namentlich durch die beschriebenen Vereinfachungen in der Entwässerung der Soda, die das Calcinieren überflüssig machen³⁾. Das Leblanc-Sodaverfahren wird also lohnend und kann ohne Zweifel wiederbelebt werden.

Tabelle*)

der Kristallwasserverluste bei der Entwässerung von Metallsalzhydraten auf heißem Wege.

	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
1. Erwärmung im Wasserschrank.									
Verlust . .	5 H ₂ O	10 H ₂ O	10 H ₂ O	4 $\frac{1}{2}$ H ₂ O	6 H ₂ O	4 $\frac{1}{2}$ H ₂ O	6 H ₂ O	4 H ₂ O	15 H ₂ O
Zeit	3 Stunden	3 Stunden	2 $\frac{1}{2}$ Stunden	3 Stunden	8 Stunden	5 $\frac{1}{2}$ Stunden	3 Stunden	5 Stunden	2 Stunden
2. Siedender Alkohol.									
Verlust . .	6 H ₂ O	8 $\frac{1}{2}$ H ₂ O	10 H ₂ O	2 H ₂ O	6 H ₂ O	2 $\frac{1}{2}$ H ₂ O	2 H ₂ O	0,04 H ₂ O	10 H ₂ O
Zeit	2 Stunden	2 Stunden	4 Stunden	4 Stunden	2 Stunden	2 Stunden	2 Stunden	2 Stunden	4 Stunden
3. Trockner Luftstrom auf erwärmte (98°) Kristallohydrate.									
Verlust . .	Nicht geprüft	10 H ₂ O	Nicht geprüft	Nicht geprüft	Nicht geprüft	Nicht geprüft	6 H ₂ O	Nicht geprüft	19 H ₂ O
Zeit		2 Stunden					3 Stunden		56 Stunden

*) Die meisten Zahlen für die Kristallwasserverluste sind in der Tabelle abgerundet.

9. Unter Zuhilfenahme eines Luftstroms gehen die Sulfate der Schwermetalle in Monohydrate über, während Alaun hierbei in das Tetrahydrat übergeführt wird.

6. Schlußbetrachtung.

Zum Schluß sei hier auf einige praktisch wichtige Konsequenzen der vorliegenden Arbeit hingewiesen. Die hohe ökonomische Bedeutung der kalten Entwässerungsmethoden, und zwar der Anwendung des kalten Alkohols bzw. eines kalten Luftstroms auf Glaubersalz und eines Luftstroms auf Soda liegt auf der Hand. Die üblichen Calcinierungsmethoden (Ausglühen und darauffolgende Zerkleinerung) lassen sich also durch denkbar einfachste und billigste Entwässerungsmethoden ersetzen. Wie kostspielig die gegenwärtigen Calcinierungsmethoden sind, erhellt wohl aus dem Vergleich der Marktpreise der Metallsalzhydrate und der zugehörigen Anhydride. Die Differenzen betragen selbst bei Hafenpreisen (für die Tonne) bis zu 100 % und darüber, während sie bei Ladenpreisen (für 100 kg) viel höher sind. Beim Glaubersalz (Nat. sulfuric.) hat man außerdem eine hohe Preisdifferenz zwischen „siccum“ und „puriss. anhydr.“ (35 bzw. 54 M. für 100 kg). — Bei der Soda tritt der Wert der „Ausblasemethode“ durch einen Luft- oder Gasstrom beson-

Es sei schließlich bemerkt, daß auch das „Calcinieren“ des Natriumbicarbonats im Solvay-Verfahren behufs Umwandlung in Natriumcarbonat sich ebenfalls bei Temperaturen unter 100° ausführen läßt³⁾, wie das vor kurzem von Zellinsky und Rakusin³⁾ festgestellt wurde, und worüber später berichtet werden soll.

Wir haben wohl gesehen, daß unter Zuhilfenahme eines heißen Luftstroms die Sulfate der schweren Metalle in der Umgebung von 100° in Monohydrate übergehen, während Alaun unter diesen Bedingungen ein Tetrahydrat liefert. Sollten sich diese Produkte als transport- bzw. aufbewahrungsfähig erweisen und sollten die sonstigen Eigenschaften dieser Produkte den Anforderungen der Technik entsprechen, so ist es klar, daß die übliche Calcinierung auch dieser Produkte im eben angegebenen Sinne vereinfacht werden muß.

Zuletzt sei auch der Entwässerung des Borax gedacht. Wir haben wohl gesehen, daß man beim Erwärmen auf etwa 98° leicht zum Pentahydrat und bei 180—200° zum Monohydrat kommt, wobei letzteres sich, nach unseren Versuchen, als transport- bzw. aufbewahrungsfähig erwies. Weitere Versuche sollen nun lehren, welches von diesen zwei Produkten den Anforderungen der Technik am besten entspricht. [A.-295.]

³⁾ Russ. Pat. u. D. R. P. angemeldet.