

bindungen aber unterbunden wird. Es lag daher nahe, diese Methodik auch auf den hier interessierenden Arbeitsprozeß anzuwenden, da nach dem anfänglich allein durchgeföhrten Verfahren auch aus ungesättigten Fettsäuren ausschließlich gesättigte Alkohole entstanden und für die Bildung ungesättigter Alkohole lediglich andere, großtechnisch kaum anwendbare Methoden⁹⁾ zur Verfügung waren. Im Verfolg der durchgeföhrten Untersuchungen bietet nunmehr aber auch die Großfabrikation ungesättigter Fettalkohole mit hoher Jodzahl kaum noch Schwierigkeiten, so daß dieselben heute ebenfalls in beliebigen Mengen geliefert werden können.

Diese Tatsache ist von ganz besonderer Bedeutung, weil die ungesättigten Fettalkohole, wie beispielsweise der Oleinalkohol und seine Homologen, in Form ihrer Sulfonate (Schwefelsäureester) Eigenschaften besitzen, die sich sehr weitgehend von den Eigenschaften der gesättigten Produkte unterscheiden. Wie bei den Fettsäureseifen liegen auch hier die Trübungspunkte besonders in harten Wässern weit niedriger als in der gesättigten Reihe, so daß es durchaus möglich ist, nunmehr auch Fettalkoholsulfonate herzustellen, die, wie etwa das Igepon, unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen auch in härtesten Wässern klar löslich sind, gleichzeitig aber ein Schaum- und Waschvermögen besitzen, das dem der gewöhnlichen Seifen nicht nur nahesteht, sondern nicht unerheblich überlegen ist.

Die Behandlung all dieser Fragen würde jedoch ohne große Bedeutung sein, wenn der hier besprochene Ge-

⁹⁾ Vgl. Bouveault u. Blanc, Compt. rend. Acad. Sciences 136, 1676; 137, 60 [1903].

samtprozeß nicht auch wirtschaftlich durchführbar wäre, d. h. wenn die in der geschilderten Weise herstellbaren Sulfonate als „kalkbeständige Seifen“ nicht auch wirtschaftlich mit gewöhnlichen Handelsseifen konkurrieren könnten. Es ist daher notwendig, darauf hinzuweisen, daß sich das Hochdruckhydrierverfahren, von dem spezifischen Charakter der Katalysatoren abgesehen, lediglich durch Temperatur und Druck von einem gewöhnlichen Hydrierungsprozeß unterscheidet, der heute an vielen Stellen der fettverarbeitenden Industrie im größten Ausmaß mit billigen Mitteln zur Durchführung kommt. Weiter ist zu beachten, daß die relativ schwere Sulfogruppe, die einen erheblichen Teil des Gesamt moleküls bildet, dem Alkoholmolekül äußerst preiswert eingefügt werden kann, und daß sich die Weiterverarbeitung der primär gewonnenen Sulfonate im übrigen in nichts von den in der Seifenindustrie heute üblichen Methoden unterscheidet. Beachtet man weiter, daß in einem gewöhnlichen wasserfreien Seifenkörper etwa 90% Fettsubstanz, in einem wasserfreien Fettalkoholsulfonat aber nur etwa 60—65% Fett enthalten sind, und unterstellt man es nach den in der Wollwäsche gemachten Erfahrungen als richtig, daß die Wirkungsstärke eines Sulfonates mit 30% Fettgehalt etwa die zweifache einer gewöhnlichen 60%igen Handelsseife ist, so dürfte das besprochene Verfahren geeignet sein, den für technische Zwecke erforderlichen Fettbedarf nicht unweesentlich einzuschränken und demzufolge auch vom Gesichtspunkt der deutschen Handelsbilanz Anspruch auf die ihm gebührende Beachtung haben. [A. 61.]

Die Quellung von Kalken und ihre Bedeutung für die Baupraxis.

Von Dr. WALTER DAWIHL, Chemisches Laboratorium für Tonindustrie, Berlin.
Vorgetragen am 23. Mai 1933 bei der Tagung des Vereins Deutscher Kalkwerke.

(Eingeg. 29. Mai 1933.)

Das Aufquellen von gebranntem Kalk durch Zusammenbringen mit Wasser ist ein hauptsächlicher Gütemaßstab für die Beurteilung von Branntkalken. Die Erfahrung hat gezeigt, daß die Ergiebigkeit von gebranntem Kalk von einer ganzen Anzahl von Faktoren bestimmt wird, deren Auswirkung im einzelnen noch nicht völlig geklärt ist.

In Abb. 1 ist auf Grund von Ergebnissen aus dem

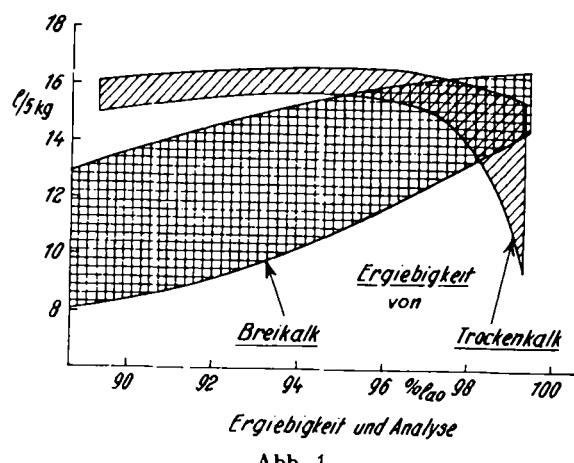


Abb. 1.

Tonindustrie-Laboratorium und aus der Literatur die Ergiebigkeit, ermittelt nach dem Verfahren der Leitsätze, in Litern Breikalk bzw. trocken gelöschem Kalk, bezogen auf 5 kg Branntkalk, in Abhängigkeit von dem Gehalt an Calciumoxyd, bezogen auf den gebrühten Zustand, dargestellt. Die schwarz angelegte Fläche stellt die Ergiebigkeit für Breikalk, die schwarz gestrichelte

für Trockenkalk, letztere bezogen auf den gelaufenen Zustand, dar. Aus dem Bild erkennt man zunächst, daß die Ergiebigkeit für den Breikalk innerhalb erheblicher Grenzen schwankt (in dem betrachteten Bereich schwankt die Ergiebigkeit zwischen etwa 8 l und etwa 16 l) und nicht von der chemischen Gesamtanalyse allein abhängt, sondern daß verschiedene Kalksteine mit gleichem Gehalt an Calciumoxyd verschieden große Ergiebigkeit zeigen können. Eine Tendenz zur Steigerung der Ergiebigkeit mit steigendem Gehalt an Calciumoxyd ist aber unverkennbar. Insbesondere sei darauf hingewiesen, daß von acht Kalksteinen, die einen Gehalt von über 99,5% Calciumoxyd besaßen, die Ergiebigkeiten nur zwischen 15,0 und 16,3 l schwankten.

Die schwankende Ergiebigkeit bei Kalksteinen mit höherem Gehalt an fremden Beimengungen, insbesondere in dem Bereich zwischen 90 und 97% Calciumoxyd, kann auf den Brand und auf die verschiedene Verteilungsform der fremden Beimengungen zurückgeführt werden. Ein Gehalt von 3% fremden Beimengungen in Form von Quarz, womöglich noch in größerer Verteilung, wird sich ganz andersartig auswirken können als ein Gehalt von 3% Ton oder Magnesiumoxyd. Weiterhin ist auch der Grad der Verteilung der fremden Beimengungen von Bedeutung. Schichten- oder bänderartig verteilte Beimengungen beeinflussen das Verhalten des gebräunten Kalkes ganz anders als die gleichen Mengen von Beimengungen in gleichmäßiger Verteilung. Der ganze Charakter des Rohmaterials und die Art des Brennens sind also von wesentlichem Einfluß auf den erzielten gelöschten Kalk.

Die schwarz gestrichelte Fläche, die die Ergiebigkeit der Trockenkalk für den gelaufenen Zustand dar-

stellt, ist viel weniger breit, die Schwankungen in der Ergiebigkeit sind also geringer. Zum Unterschied gegenüber dem Breikalk zeigt sich bei der Ergiebigkeit für Trockenkalk ein flaches Maximum derart, daß ganz reine Kalke in frischem Zustande geringere Ausbeute haben als solche, die einen gewissen Anteil an anderen Beimengungen besitzen. Die Erklärung für dieses auffallende Verhalten ist darin zu suchen, daß die bei der Trockenlöschung von sehr reinen Kalken in sehr kurzer Zeit entwickelte Wärmemenge in Zusammenhang mit der eindampfenden Lösung von Calciumhydroxyd zu einer Zusammenklumpung der gelöschten Kalkteilchen führt, der gelöschte Kalk wird griesig. Bei silicatreichen Kalken, bei denen die Löschenergie sich über einen längeren Zeitraum auswirkt, unterstützt sie den Zerfall.

Daß es sich hier tatsächlich um erhebliche Unterschiede in der Kornzusammensetzung handelt, konnte durch den Versuch bestätigt werden. Für die Versuche wurden ein sehr reiner Kalk und ein etwas silicatischer benutzt. Der Kornaufbau wurde an den durch Trockenlöschung erhaltenen Pulvern, ohne daß diese vorher irgendwie mechanisch zerteilt worden wären, ermittelt. Bei den einzelnen Kornfraktionen handelt es sich dabei überwiegend um verhältnismäßig weiche Verbundungen des Materials. Die Untersuchung wurde für die Trennung der Fraktionen, die feiner als 0,2 mm sind, mit dem Windsichtapparat nach *Gonell* vorgenommen, der sich für die Bestimmung des Kornaufbaus von Trockenpulvern gut bewährt hat. Der wirksame Luftstrom war durch Überleiten über Natronkalk von Kohlensäure befreit worden.

Tab. 1 zeigt, daß der reinere Kalk A mehr gröbere Teilchen enthält als der weniger reine Kalk B. Kalk B

Tabelle 1. Kornaufbau von Trockenkalk.

	Kalk A	Kalk B
% CaO	99,5%	96,4%
Ergiebigkeit (Brei) 1/5 kg	15,6	12,2
Ergiebigkeit Trockenlöschung (ge- laufener Zustand)	10,1	14,1
Löschbeginn	sofort	nach 6 min
Kornanteile:		
größer als 0,2 mm	43%	18%
0,05–0,2 mm	23%	10%
0,02–0,05 mm	13%	9%
0,01–0,02 mm	8%	7%
feiner als 0,01 mm	13%	56%
	100%	100%

ist feinkörniger als der reinere; mehr als die Hälfte von B besitzt eine außerordentlich feine Körnung.

Über die Ursachen der Ergiebigkeit finden sich in der Literatur verschiedenartige Anschauungen. Aus praktischen Beobachtungen folgt, daß bei der Ergiebigkeit von Breikalk die Korngrößenfrage eine gewisse Rolle spielen muß. Man unterscheidet Kalkbrei nach glattem und weniger glattem; im allgemeinen entspricht der glattere Brei auch einem ergiebigeren Kalk. In dem weniger glatten Brei sind mehr kleine Klümpchen zu beobachten, also Kornzusammenballungen, wie sie ähnlich auch bei trocken gelöschten reinen Kalken zu beobachten sind. Versuche zur Ermittlung der Korngrößenverhältnisse im Kalkbrei erschienen also zur Klärung aussichtsreich.

Sedimentationsversuche in Meßzylindern sowie mit Hilfe der *Köhnschen* Pipette ließen erkennen, daß sehr reine Weißkalke langsamer sedimentierten und ein lockeres Sediment ergaben als weniger reine, genügende Differenzierung sowie Ermittlung der primären Teilchengröße konnten jedoch nicht erreicht werden. Die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit (Lösungs-

geschwindigkeit in Zuckerlösung) zur Erfassung der Korngröße bzw. Oberfläche ergab ebenfalls keine genügende Differenzierung. Weiter führten mikroskopische Untersuchungen.

Für die Versuche wurden vier typisch verschiedene Kalke benutzt (Tab. 2). Es handelt sich um einen sehr

Tabelle 2.

Kalkstein	A	B	C	D
Analyse des Branntkalkes:				
% CaO	99,5	96,4	91,3	69,2
% MgO	Spur	2,0	7,3	10,5
% Silicate (lös. saure Bestand- teile)	Spur	1,6	1,4	19,2
Ergiebigkeit:				
Breilösung 1/5 kg	15,6	12,2	12,6	6,9
Breiergiebigkeit des trocken- gelöschten Kalkes	8,1	9,5	10,6	7,2
Trockenlöschung 1/5 kg (ge- laufener Zustand)	10,1	14,1	15,4	10,1

reinen Weißkalk, um einen normalen Weißkalk, einen stärker magnesiahaltigen und einen stark silicatischen und magnesiahaltigen Kalk. Außer der normalen Brei- und Trockenlöschung ist in der Tabelle auch die Ergiebigkeit für aus trockengelöschtem Kalk hergestellten Brei angegeben. Auch hierbei ist die Ergiebigkeit auf Branntkalk bezogen.

Der Vergleich der Ergiebigkeiten der direkt zu Brei gelöschten Kalke mit den auf dem Wege über Trockenkalk erhaltenen Breiergiebigkeiten zeigt, daß die Werte für den auf dem letztgenannten Wege erhaltenen Brei wesentlich niedriger liegen. Während der Kalk A bei direkter Lösung zu Brei die höchste Ergiebigkeit zeigt, weist er nach Passierung des Trockenkalkzustandes von den Kalken A bis C die geringste Ergiebigkeit auf. Die in Tabelle 1 mitgeteilten Werte für den Kornaufbau der Trockenkalke A und B hatten die verhältnismäßig grobkörnige Beschaffenheit des Trockenkalkes A ergeben. Diese Grobkörnigkeit spricht sich in der niedrigen Ergiebigkeit des aus diesem Trockenkalk erzeugten Breies aus. Diese Beobachtung zeigt den großen Einfluß, den der Kornaufbau im Breizustande für die Ergiebigkeit besitzt. Der durch Zusammenklumpung entstandene Grieß läßt sich also nicht mehr aufteilen.

Aus den vier Kalken wurden unter möglichstem Ausschluß von Kohlensäure Brei- und Trockenkalkpräparate hergestellt. Die Lösungen wurden nach dem Verfahren der Leitsätze für einheitliche Prüfung von Baukalk durchgeführt. Für die mikroskopische Untersuchung wurde auf den Objektträger ein Rand aus Wachs in Form eines Quadrats aufgefragen. In die entstandene Vertiefung wurde der zu untersuchende wässrige Brei eingefüllt. Das Ganze wurde mit einem Deckgläschen bedeckt und durch Verschmelzen des Wachsrandes gegen Verdunstung geschützt. Durch diese Anordnung sollte eine Zerstörung etwaiger Flocken und lockerer Aggregate vermieden werden, wie sie ein direktes Auflegen des Deckgläschen hätte bewirken können.

Von den angefertigten Präparaten ist in Abb. 2 eine Auswahl mitgeteilt. Man erkennt zunächst an allen Bildern das Gemeinsame, nämlich den Aufbau des gelöschten Kalkes aus kleinsten Teilchen mit einer Größe zwischen 2 und 4 μ . Man erkennt weiter, daß bei dem Kalk A die Anzahl und Größe der Zusammenballungen geringer ist als bei den übrigen Kalken. Die Größe dieser Zusammenballungen betrug dabei für die Kalke B bis D das Zehn- und Mehrfache der Größe der Einzelteilchen. Die Entstehung dieser Gebilde kann man sich zum Teil so erklären, daß bei den unreineren Kalken aus in Lösung gehender Kieselsäure und gegebenenfalls Tonerde mit dem gleichfalls gelösten Kalk Niederschläge von Kalksilikaten und -aluminaten entstehen, die eine

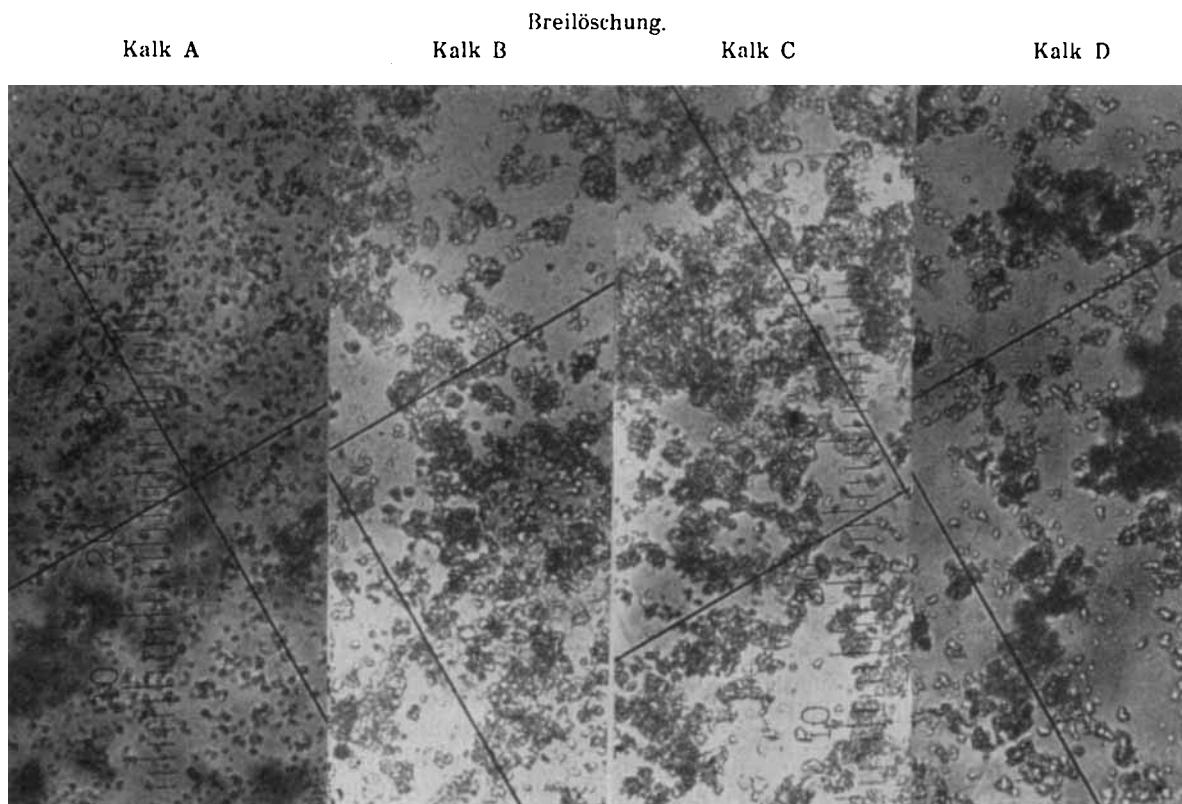


Abb. 2. Die Mikroaufnahmen sind alle mit 500facher Vergrößerung aufgenommen worden. Der Abstand zweier Teilstriche der mitphotographierten Skala beträgt 4μ .

Verkittung von Einzelteilchen herbeiführen können. Damit steht im Einklang, daß wenig magnesiahaltige, kiesel-säurearme Kalke glatte, klümpchenfreie Breikalke ergeben können, worauf erst kürzlich *Hirsch*¹⁾ hingewiesen hat. Bemerkenswert ist ferner, daß der Kalk A, der die höchste Ergiebigkeit von den untersuchten Kalken besitzt, im Durchschnitt feinkörniger ist als die anderen untersuchten Kalke. Während man nach der Theorie von der Quellung der Einzelteilchen von dem ergiebigsten Kalk auch die größten Einzelkörner erwartet hätte, ist eher das Gegenteil der Fall. Man erkennt weiterhin an den Bildern, daß die Einzelteilchen eines Kalkes alle etwa dieselbe Größe besitzen. Wahrscheinlich hängt die Gleichmäßigkeit und Feinheit der Körnung mit der geringen Löslichkeit des Calciumhydroxyds und auch dessen geringer Neigung zur Übersättigung unter Mitwirkung der Löschenergie zusammen. Bei dem Kalk D ist nur der feinkörnige Anteil bildlich dargestellt worden, die größeren Anteile an Silicaten sind also fortgelassen. Zum Vergleich sei angegeben, daß normaler Portlandzement nur etwa 20% an Körnern besitzt, die feiner als 10μ sind.

Weiteren Aufschluß gab der Vergleich von Breikalk mit trocken gelöschem Kalk. Abb. 3 zeigt den Kalk B für beide Löschformen. Ähnliches konnte aber auch für die anderen Kalke erkannt werden. Zunächst fällt an dem Bild des Trockenkalkes die ausgeprägte Klumpenbildung auf, die weitgehende Zerteilung durch viel überflüssiges Wasser bei der direkten Breibildung fehlt also. Diese Klumpen bauen sich ihrerseits aus Einzelteilchen auf, deren Größe nicht wesentlich verschieden ist von der Größe der freien Einzelteilchen. Zwischen der Größe der Einzelteilchen im Trockenkalk und im direkt erzeugten Breikalk besteht kein nennenswerter Unterschied. Bei einer Quellung der Einzelteilchen wäre aber zu erwarten gewesen, daß die Einzelteilchen im Trockenkalk merklich kleiner sind als im Breikalk, ent-

sprechend dem Unterschied in der Ergiebigkeit zwischen Breikalk und Brei aus Trockenkalk.

Die mikroskopische Untersuchung hat also für eine nennenswerte Quellung der Einzelteilchen als Erklärung für die Ergiebigkeit keinen Anhaltspunkt ergeben.

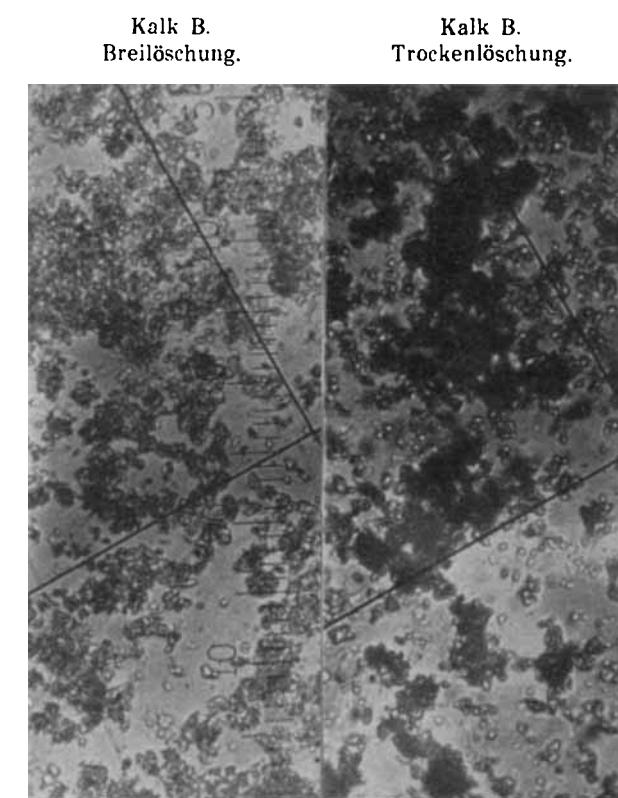


Abb. 3.

Auf Grund der bisher gemachten Darlegungen sind vielinehr zwei Ursachen für die Ergiebigkeit selbst und die auftretenden Unterschiede festgestellt worden.

¹⁾ *Hirsch*, Tonind.-Ztg. 1933, Nr. 22.

Erstens muß der Zerfall des gebrannten Stückkalkes, in dem die Teilchen entsprechend der Art des Rohgesteins dicht zusammengelagert sind, zu einem außerordentlich feinen Pulver mit nur geringen Unterschieden in der Korngröße zu einer erheblichen Volumenvermehrung führen. Auch die Kornform kann für die lockere Lagerung der Einzelteilchen mitsprechen. Es ist also das Zusammentreffen von sehr feinem und dabei einkörnigem Aufbau für das Aufblähen bei der Bildung von Trockenkalk verantwortlich zu machen. Die Unterschiede in der Ergiebigkeit können zum mindesten teilweise auf die Anwesenheit von Verklumpungen von Einzelteilchen,

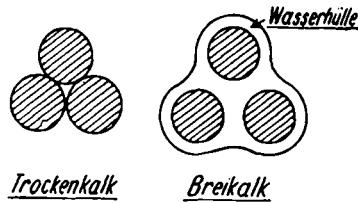


Abb. 4.

Schematische Darstellung des Aufbaus von gelöschem Kalk.

also Bildung von Sekundärteilchen, zurückgeführt werden. Zweitens tritt bei der Bildung von Breikalk noch eine Raumvergrößerung hinzu, die sich auf Umhüllung der Einzelteilchen mit einer Wasserhülle zurückführen lässt. Die anwesende Wasserhülle verringert die Reibung der Einzelteilchen gegeneinander, erklärt also die Schlüpfrigkeit des Kalkbreies, ferner den Zusammenhalt des Breies, seine Steife.

Die starke Schwindung, die der Kalkbrei aufweist, ist auf die Verdunstung der Wasserhüte zurückzuführen. Daß auch ohne Kohlensäureaufnahme bereits die reinen Schrumpfungserscheinungen beim Austrocknen eine gewisse Festigkeit ergeben, zeigen die folgenden Versuche. Aus den vier verschiedenen Kalken wurden Zugkörper mit Mauersand im Raumverhältnis 1:1 hergestellt, wobei für die Trockenkalke so viel Kalk verwendet wurde, daß Brei- und Trockenkalke gleich viel Kalk in Gewichtsprozenten enthielten. Außerdem wurden auch reine, also ungemagerte Zugkörper hergestellt. Die Körper wurden mit dem Hammerapparat eingeschlagen. Zum Austrocknen wurden die Körper in einen abgeschlossenen Raum (Exsiccator) über konzentrierte Schwefelsäure gelegt. Gleichzeitig lagerten entsprechende Körper an der Luft. Die erhaltenen Werte für die Zugfestigkeit (Tab. 3) nach 14-tägiger Lagerung, nach welcher Zeit die Körper ausgetrocknet waren, zeigen zunächst,

daß zwischen Brei- und Trockenkalk in dieser Hinsicht kein nennenswerter Unterschied besteht. Die aus reinem

Tabelle 3.
Zugfestigkeit bei Lagerung unter Kohlensäureausschluß.

	Breikalk	Trockenkalk	
	1:1	∞ 1:1	rein
A kg/cm ²	2,9	2,7	5,6
B kg/cm ²	2,6	2,5	5,3
C kg/cm ²	2,6	2,5	4,9
D kg/cm ²	5,7	5,6	—

Trockenkalk hergestellten Körper zeigen naturgemäß höhere Werte. Zwischen den Kalken A bis C ist ebenfalls ein beachtlicher Unterschied nicht zu bemerken. Dagegen erkennt man an dem Kalk D deutlich die größere Eigenerhärtung infolge der anwesenden Silicate. Die an der Luft gelagerten Körper zeigten nach Ablauf von 14 Tagen durchschnittlich doppelt so hohe Festigkeiten. Auch bei ihnen war ein Unterschied zwischen Brei- und Trockenkalk nach der angegebenen Zeit nicht erkennbar. Die Versuche zeigen also, daß der Kalkmörtel auch ohne Mitwirkung von Kohlensäure eine gewisse Festigkeit erhält. Sie hat besondere Bedeutung z. B. bei Putzmörtel, weil die Erhärtung durch Kohlensäureaufnahme nur sehr langsam vor sich geht, so daß die Eigenfestigkeit und auch die Haftfestigkeit im Anfangsstadium lediglich auf der beim Austrocknen entstehenden Schrumpfungsfestigkeit beruht.

Die mitgeteilten Versuche ergeben also die Tatsache des außerordentlich feinkörnigen Aufbaues von Löschkalk, verbunden mit bemerkenswerter Einkörnigkeit. Es ist damit eine Erklärung für die wesentlichen Eigenschaften des Weißkalkes, seine Ausgiebigkeit, Klebefähigkeit, Magerungsfähigkeit und Elastizität erbracht. Die Aufteilung in außerordentlich viele feine Teilchen, die gewissermaßen durch ein Wasserpolster auseinandergehalten werden, erklärt, daß der übliche Mauermörtel aus Weißkalk bei geringem Preis den wesentlichen Anforderungen eines Mauer- und Putzmörtels gerecht wird, daß er sich aber auch weiter durch Zugabe von Hydrauliten leicht aufbessern läßt. Drittens geht daraus hervor, wieso er als Zugabe zum Beton diesem besondere Geschmeidigkeit und Elastizität verleiht.

Schließlich zeigt die Arbeit also, daß man bei der Auswahl des Rohmaterials für Weißkalk und für die Führung des Brandes sowie Löschvorganges darauf bedacht sein muß, daß ein in viele kleine Einzelteilchen ohne Verklumpung zergehender Kalk erhalten wird. [A. 48.]

ZUSCHRIFTEN

Die Druckerhitzung der Ammoniumthionate und die neueren Polythionatverfahren zur Gasreinigung.

Von Dr. C. Harnist, Saarbrücken.

Die nachstehend beschriebenen Untersuchungen, die zum ersten der neueren „Polythionatgasreinigungsverfahren“ führten, wurden veranlaßt durch das eigentümliche Verfahren des schwedischen Ingenieurs *Strehlenert* (D. R. P. 266 096), nach dem in Sulfitablauge eine als „Sulfitkohle“ bezeichnete Fällung von organischen Stoffen dadurch hervorgerufen wird, daß man die Ablaugen auf eine höhere als die bei der Zellstoffkochung übliche Temperatur erhitzt. Es wurde hierbei festgestellt, daß die ursprünglich für nötig erachtete Sauerstoffzufuhr nicht erforderlich ist; die Schwefelsäure, welche die Fällung verursacht, bildet sich vielmehr bei der Druckerhitzung durch intramolekulare Oxydation der in der Ablauge enthaltenen schwefeligen Säure, wobei sie organisch gebundenes Schwefeldioxyd in Freiheit setzt, das sich dann ebenso oxydiert.

Diese gegenseitige Oxydation und Reduktion der Schwefeldioxydmoleküle, die nach der Gleichung $3\text{SO}_2 = 2\text{SO}_3 + \text{S}$ verläuft, wurde schon von *Priestley* beobachtet und später von *Berthollet*, *Geitner*¹⁾ und *Berthelot*²⁾ in wässrigen Lösungen untersucht. Ihr ist das gefürchtete „Schwarzkochen“ des Sulfitellstoffes bei zu hoher Temperatur zuzuschreiben. Bei gemeinsam mit *Strehlenert* unternommenen Versuchen (1921) wurde die Reaktion bei 180 bis 200° in Sulfitablauge plötzlich ausgelöst und hörte ebenso schnell wieder auf. Insbesondere wurde festgestellt, daß bei Gegenwart von etwas Ammoniak die Umwandlung trotz der kurzen Dauer quantitativ vor sich geht und sich deshalb vorzüglich zum technischen, kontinuierlichen Betrieb eignet, während aus dem Schrifttum bekannt war, daß sie zu ihrer Vervollständigung einige Stunden, bei konzentrierter Lösung sogar 14 Tage beansprucht³⁾.

Die rasche quantitative Umsetzung, die anfangs der Wirkung der organischen Stoffe zugeschrieben wurde, zeigte sich auch in rein wässrigen Lösungen, wenn man das zugefügte

¹⁾ Ann. Pharm. 1862, 129.

²⁾ Ann. Chim. Phys. 1889, 289.

³⁾ *Geitner*, a. a. O.