

Überschuss von Alkali an und für sich den Kesselwänden schädlich werden kann, darüber besteht kein Zweifel: Die im Kessel entstandene Salzlauge, über deren Reaction nichts und über deren Concentration nur das bekannt ist, dass sie bedeutend war, hatte, sei es mit, sei es ohne Antheilnahme von freiem Alkali, die Corrosionen bewirkt.

Der Zusammenhang zwischen diesen Corrosionen und der Wasserreinigung ist kein zufälliger. Wird das Wasser ohne jeden Zusatz im Kessel verkocht, so concentriren sich zwar die in ihm enthaltenen Salze, aber der grösste Theil von ihnen scheidet sich wieder aus und bildet Kesselstein. Hat diese Ausscheidung die Stärke erreicht, in welcher sie den Betrieb hindert oder erschwert, wird der Kessel kalt gelegt. Bei dem mit Soda bez. Ätnatron oder Ätzkalk gereinigten Wasser bleiben sämmtliche im Wasser vorhanden gewesenen Salze, bez. die ihnen äquivalenten Natronsalze gelöst. Das Anwachsen der Salze ist darum ein viel rapideres als bei ungereinigtem Wasser, und weil der Besitzer weiss, dass er keinen Kesselstein zu fürchten hat, ist er vielleicht auch mit dem Abblasen sorgloser und er hält auch den Kessel wohl einige Wochen länger als früher im Betrieb. Wir halten es darum für die Pflicht eines Jeden, der die Verwendung obiger Chemikalien für die Wasserreinigung empfiehlt, den Betreffenden auch auf die dadurch nothwendig bedingte schnellere Ansammlung von löslichen Salzen im Kesselwasser aufmerksam zu machen und ihm häufiges Abblasen als einziges Mittel zur Bekämpfung dieses Übels zu empfehlen. — Trotzdem wir unseren Kessel einen Tag um den anderen abbliesen, konnte doch nicht verhindert werden, dass das am 22. 9. c. entnommene Wasser 28 g im 1 Abdampfrückstand hatte. Wir würden also den Fabrikanten von Wasserreinigungsapparaten empfehlen, dem oben genannten Apparatus noch hinzuzufügen:

1. eine Bauméspindel von 0 bis 10°, in $\frac{1}{10}$ getheilt,

2. einen dazu passenden Glaszyylinder.

Als Prüfungsmaterial würde das erkaltete, filtrirte Kesselwasser dienen. Wenn das Kesselwasser die Stärke von 3° Bé. hat und auch durch tägliches Abblasen nicht mehr unter dieser Concentration gehalten werden kann, würden wir das Kaltlegen desselben für nöthig halten. Diese Abgrenzung von 3° Bé. halten wir selbst, mangels fast jeglichen Materials zur Beurtheilung, nur für eine vorläufige, und würden wir es für eine dankenswerthe Aufgabe unserer Dampfkesselüberwachungsvereine hal-

ten, die Sache in die Hand zu nehmen und Material zu sammeln. Wir fürchten, dass durch die Prüfung des Wassers mit dem Aräometer in vielen Kesseln, die über 8 Wochen in Betrieb gehalten werden, sich bisher ganz ungeahnte Resultate ergeben werden.

Noch einen Fall, in welchem Corrosionen von Kesselblechen durch Salze bewirkt wurden, theilt Abel-Frankfurt a. O. uns brieflich mit. Derselbe schreibt:

„Das Speisewasser enthält Magnesiasalze, welche mit der durch das Speisewasser eingeführten Luft bei starker Concentration in Verbindung treten und seitlich an den Feuerplatten, da, wo der Strom des Speisewassers mit den Flammrohrplatten in Berührung trat, wie die Skizze angibt, Abfressungen bewirkten. Bei der vorgeschlagenen Hochspeisung dürfte dem Ubel in diesem Falle abgeholfen sein.“

Über einige elektrochemische Versuche.

Von

A. Voigt.

Nachdem in früheren Jahren Kolbe und Kekulé auf theoretischem Gebiete, Kendall, Goppelsröder, Drechsel u. A. auf dem Boden der Praxis den elektrischen Strom in den Dienst der Chemie zu stellen versucht haben, und mit Hilfe desselben Synthesen und Umbildungen vorzugsweise organischer Verbindungen bewerkstelligen, haben nach längerer Ruhепause erst in neuerer Zeit jene beachtenswerthen Beispiele wieder Nachahmung gefunden, und sind besonders von Elbs, Häussermann, Gattermann und Koppert u. A. hochinteressante und lehrreiche Arbeiten geliefert worden, die sich allerdings fast ausschliesslich nur mit der Reduction aromatischer Nitrokörper befassen. Höchst bemerkenswerth tritt bei diesen Versuchen die Erscheinung in den Vordergrund, dass an sich höchst geringfügige Änderungen in den Versuchsbedingungen zu sehr verschiedenen Resultaten führen.

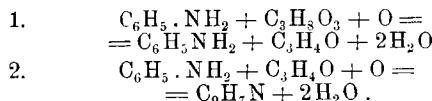
Während Häussermann anstatt des erhofften Anilins Azokörper und Benzidin erhielt, gelangten Gattermann und Koppert zu Amidophenol und Elbs bei Anwendung von Zinkelektroden im sauren Bade zu Anilin, ein Beweis dafür, dass der elektrolytische Wasserstoff sehr verschiedener Anwendung fähig sein kann, je nach Spannung und Stromdichte, Temperatur und Elektrodenmaterial, ganz abgesehen von der

chemischen Natur und dem Lösungsmittel der zu elektrolysirenden Substanz.

Am wirksamsten zeigte sich in letzterer Beziehung Schwefelsäure oder, wie Borchers (Z. 1891, 596) vorschlägt, die Sulfonsäuren in wässriger Lösung.

Verfasser unterwarf, von diesem Gesichtspunkte ausgehend, eine wässrige, mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von α -Nitronaphthalinsulfosäure der reducirenden Wirkung des elektrischen Stromes, welcher von 6 Bunsenelementen geliefert wurde. Die Lösung (50 g α -Nitronaphthalinsulfosäure in 300 cc Wasser und 10 cc conc. Schwefelsäure) befand sich in einem porösen Thoncylinder von 5 cm lichter Weite, während die Anodenflüssigkeit, welche den Thoncylinder umspülte, aus verdünnter Schwefelsäure bestand. Die Kathode bildete eine Quecksilberschicht von 19,6 qc Oberfläche, während die Anode aus einem Platinblech bestand. Nach 12 Stunden wurde der Strom unterbrochen, die Lösung mit verdünnter Natronlauge versetzt bis zur schwach alkalischen Reaction und mit Äther das gebildete Naphtylamin ausgeschüttelt. Es waren auf diese Weise nur etwa 2 Proc. der Base gebildet, während ein grösserer Theil aus Hydrazonaphthalinsulfosäure bestand, der grössste Theil jedoch unzersetzt geblieben war.

Ein Versuch, den elektrolytischen Sauerstoff zur Bildung von Chinolin und ähnlichen Basen zu benutzen, hatte noch weniger Erfolg. Bartoli und Papasogli hatten bei der Elektrolyse von angesäuertem Glycerin die Bildung von Akrolein neben Ameisensäure, Glycerinsäure und Trioxymethylen beobachtet. Es lag also der Gedanke bez. die Möglichkeit nicht fern, mit Hilfe des elektrischen Stromes in Gegenwart von Anilin eine Condensation von Chinolin herbeizuführen nach der Formel:



Es wurde jedoch gleichzeitig neben dem Glycerin das Anilin oxydiert und bildete sich ausser nicht näher untersuchten Fettsäuren noch Anilinschwarz, sowie ein mit Alkohol extrahirter krystallinischer Körper von goldgrüner Farbe und scharfem, stechendem, an Ameisensäure erinnerndem Geruch von ausserordentlich starker Hygroskopicität; beim kurzen Stehen an der Luft zerfliesst er sehr bald zu einer röthlichen Flüssigkeit und verliert den charakteristischen Geruch, den er auch nach dem Trocknen nicht wieder erlangt.

Zur Ausführung dieses Versuches waren 60 g Glycerin mit der dreifachen Menge concentrirter Schwefelsäure vermischt worden, und in diese noch warme Mischung 20 g Anilin vorsichtig eingetragen und hierzu 40 cc Wasser gegeben worden; eine etwaige Abscheidung von Anilinsulfat löst sich in der Wärme wieder. Als Strom quelle dienten 6 Bunsenelemente, als Anode ein Platinblech von 7 qc Oberfläche und als Kathode eine Quecksilberschicht; die zu elektrolysirende Lösung befand sich in einem porösen Thoncylinder und war derselbe von verdünnter Schwefelsäure umgeben, in welcher sich die Kathode befand. Da sich hierbei kein Chinolin gebildet hatte, wurde das Bad erhitzt und während des Prozesses auf 90 bis 100° gehalten, jedoch mit demselben negativen Erfolg. Eine Änderung im Resultat tritt nur ein, wenn man in der Glycerin-Anilinsulfatlösung das Wasser ganz weglässt und nur in concentrirter schwefelsaurer Lösung arbeitet. Hier bildet sich anstatt des Anilinschwarzes ein hellrothbrauner Körper, der sich gegen Lösungsmittel ebenso indifferent verhält, wie das Anilinschwarz selbst und auch wahrscheinlich ein ähnlicher Körper ist.

Das Resultat war also ein völlig negatives, wahrscheinlich, weil das Oxydationsmittel in diesem Falle zu stark ist, und lässt sich vielleicht das Ziel mit geringerer Stromdichte oder mit Hilfe von Wechselströmen noch erreichen.

Ein besseres Resultat wurde bei Versuchen zur Herstellung von Rosanilin und homologen Basen erreicht. Es wurde wiederum mit einer concentrirten Sulfatlösung gearbeitet unter ähnlichen Bedingungen wie oben, und auch grössere Mengen von Rosanilin, Safranin, Chrysanilin und p-Leukanilin erhalten. Die Ausbeute an Rosanilin hängt besonders von der Temperatur ab, und ist es vortheilhaft, letztere nicht über 50° steigen zu lassen, es entstehen sonst mehr Safranin und andere Nebenproducte, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist¹⁾.

Zum Schlusse sollen noch einige in früherer Zeit ausgeführte Versuche erwähnt werden. Es wurde dabei mit einem Strome von 100 V. Klemmenspannung und 2 bis 3 Amp. gearbeitet und liess sich annehmen, dass dabei die zu elektrolysirenden Substanzen völlig zerstört werden würden. Es wurden zu diesem Zweck 100 g Glycerin in 400 cc Wasser gelöst und in den Stromkreis eingeschaltet; die Elektroden waren

¹⁾ Das Verfahren ist inzwischen zum Patent angemeldet worden.

räumlich nicht von einander getrennt und hatten eine Gesamtoberfläche von 56 q.c. Nach 20 Minuten langer Stromdauer war die Temperatur im Bade auf 75° gestiegen und wurde der Strom unterbrochen. Nach vorsichtigem Abdunsten des Wassers wurde der Rest destillirt und liessen sich im Destillat Akrolein, Akrylsäure, Ameisensäure und Propionsäure nachweisen; zersetzt waren etwa 10 Proc. Fügt man zu der wässrigen Glycerinlösung noch Aceton, so wird die Leitfähigkeit sehr herabgedrückt und die Ausbeute noch geringer. Setzt man hingegen Antimontrichlorid der Lösung zu, so findet eine sehr lebhafte Gasentwickelung statt, die Temperatur steigt sehr schnell bis zur Siedehitze, und wurde der Strom nach 10 Minuten langer Dauer unterbrochen. Nach der Trennung von ausgeschiedenem Antimonoxychlorid und vorsichtigem Abdunsten des Wassers liessen sich etwa 30 Proc. abdestilliren und bestand das Destillat aus Ameisensäure, Akrylsäure, Akrolein, Oxyisobuttersäure, Propionsäure und Dichlorpropionsäurealdehyd. Der Destillationsrückstand war ein schwarzer, harziger Körper, der in Alkohol und Aceton löslich, in Wasser unlöslich ist; die alkoholische Lösung reducirt ammoniakalische Silberlösung²⁾.

Unter Innehaltung derselben Stromstärke, Spannung und Elektrodenoberfläche wurde eine Lösung von α -Nitronaphthalin der Elektrolyse unterworfen. 10 g α -Nitronaphthalin wurden in 100 cc Aceton gelöst und soviel Wasser zugesetzt, bis eben eine Ausscheidung erfolgte und diese Lösung in den Stromkreis eingeschaltet und während 15 Minuten darin gelassen. Dabei hatte sich Naphtylamin nur in sehr geringen Mengen gebildet, der grösste Theil des Nitronaphthalins war jedoch in Nitrosostyrol (C_8H_7NO) übergeführt worden, indem bei gleichzeitiger partieller Reduction der Nitrogruppe 2 Atome Kohlenstoff herausgenommen wurden und verbrannten; das Nitrosostyrol bildet feine, weisslich gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 57.

Setzt man p-Chloranilin unter denselben Umständen der Einwirkung des elektrischen Stromes aus, so wird dasselbe fast garnicht verändert, nur bildet sich in äusserst geringen Mengen ein schwarzbrauner Körper von noch nicht aufgeklärter Natur.

Eine auffällige Erscheinung beobachtet man nun, wenn man α -Nitronaphthalin und

²⁾ Renard (A. chim. 5, 17, 303) erhielt bei der Elektrolyse von angesäuertem Glycerin: Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Glycerinsäure, Trioxymethylen.

p-Chloranilin in gleichen Mengen in Aceton löst, mit Wasser bis zur eben erfolgenden Ausscheidung versetzt und in den Stromkreis eingeschaltet. Die Temperatur nimmt jetzt sehr langsam zu, in 45 Minuten um 10°, und die Lösung färbt sich unter Trübung bräunlich, während eine Gasentwickelung an den Elektroden nicht wahrzunehmen ist. Nachdem der Strom unterbrochen und das Aceton verjagt ist, scheidet sich eine feste, braune, krystallinische Masse aus, die in Alkohol löslich ist, und aus demselben mit Wasser in seidenweichen, gelbbraunen Nadeln ausfällt; es scheint dies jedoch keine einfache Doppelverbindung von Nitronaphthalin-Chloranilin zu sein, und bildet sich ein solcher Körper auch nicht ohne Hülfe des elektrischen Stromes.

Jedenfalls vermindert die Combination beider Körper in der Acetonlösung die Leitfähigkeit ausserordentlich, ohne sie jedoch wohl ganz aufzuheben, wenn auch, wie oben erwähnt, eine Gasentwickelung nicht wahrnehmbar ist; erst oberhalb 55° tritt eine solche auf.

Nochmals zur Alkoholbestimmung im Weine durch Destillation und Ermittlung der Dichte des Destillates.

Von

Prof. Dr. Arthur Borntraeger in Portici.

In einer Abhandlung über die Weine des Herzogl. Nassauischen Cabinetskellers sagt C. Schmidt¹⁾ u. a., dass man die Weine für die Alkoholbestimmung vor der Destillation neutralisiren müsse, um zuverlässige Resultate zu erhalten. Schon viele Autoren hatten vorgeschrieben, die Weine für die Destillation zu neutralisiren. Andere hingegen erklärten dies im Allgemeinen für unnöthig²⁾. Sowohl die i. J. 1884 im Gesundheitsamte zu Berlin vereinigte Commission³⁾ von Sachverständigen, als auch die i. J. 1886 zu Bozen tagenden Österreichischen Önochemiker⁴⁾ äusserten nichts von einer Neutralisation der Weine für die Destillation des Alkohols. Dagegen wurde auf dem IX. Congress⁵⁾ der Directoren der ital. landw.

¹⁾ Weinbau 10 (1892), 455.

²⁾ z. B. Borgmann, Analyse des Weines (1884).

³⁾ Z. anal. Chem. 1884, 390.

⁴⁾ Fischer's Jahresber. 1887, 974; Monit. scient. 2 (1888), 569.

⁵⁾ Le Stazioni sperimentalni 16 (1889), 649.