

## Kohlenuntersuchungen.

Von

Ferd. Fischer.

[Fortsetzung von S. 605.]

In Folge mehrfacher Anfragen folgt zunächst die Flötzkarte (Fig. 1). Es ergibt sich daraus, dass die Kohlen der mit Buchstaben bezeichneten Flötze verhältnissmässig

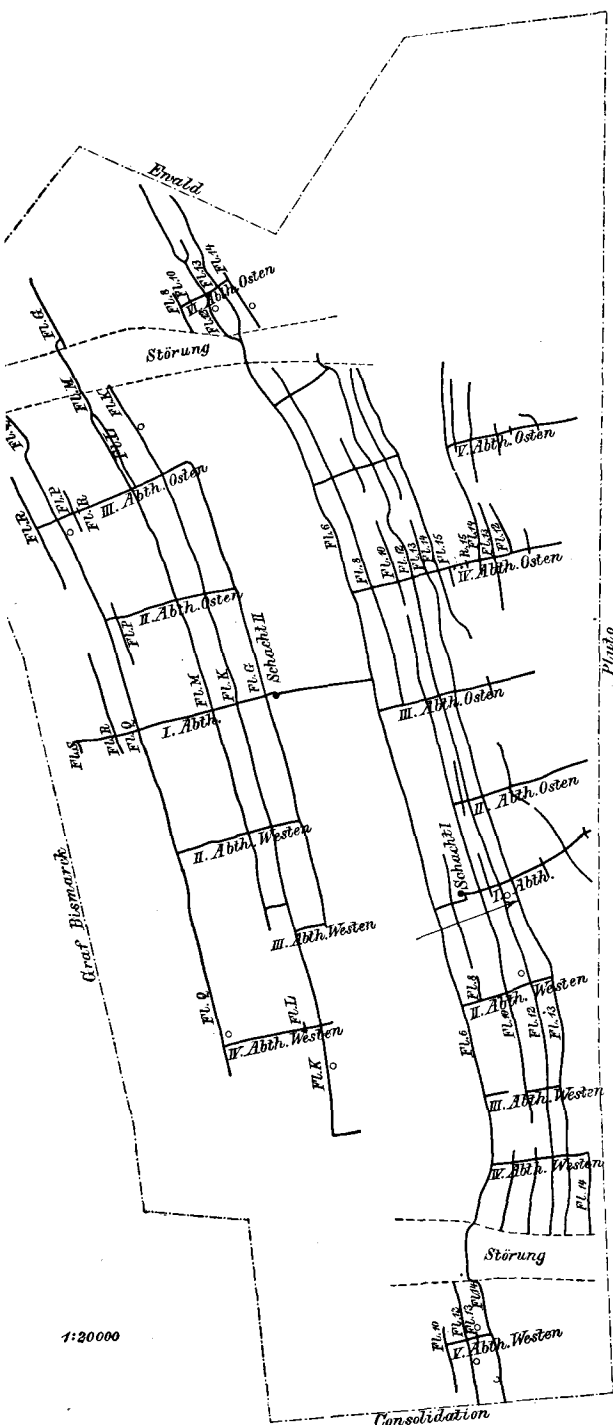


Fig. 1.

sauerstoffreicher sind als die der übrigen. Dabei ist zu beachten, dass das Hangende der Grube grösstentheils aus Schieferthon besteht (welcher von Bergleuten als „sehr faul“ bezeichnet wird), zum kleinern Theile aus Sandstein. Dass hier eine nachträgliche Oxydation stattgefunden hätte, ist nicht anzunehmen, da die Kohle wenig geneigt ist, Sauerstoff aufzunehmen. Die Proben 22 bis 24 sind nämlich einer Stelle entnommen (durch einen Pfeil bezeichnet), welche seit dem Jahre 1878 dem Wetterzuge ausgesetzt war, und doch zeigte die Analyse keine nennenswerthe Abweichung in der Zusammensetzung, so dass die Oxydation von Wasserstoff und Schwefel, sowie auch die Aufnahme von Sauerstoff nur ungemein gering sein kann.

Der Schwefelgehalt der Kohlen, besonders der Braunkohlen, wird in sehr vielen Analysen nicht berücksichtigt, ein nicht zu rechtfertigender Mangel, da der Schwefelgehalt mancher Braunkohlen sehr hoch ist, so dass bei Nichtberücksichtigung desselben die Zahlen für Sauerstoff viel zu hoch ausfallen. Bayerische Kohlen enthalten z. B. bis 6,5 Proc., istrische sogar 9 Proc. Schwefel. Spanische Lignite enthalten 0,2 bis 5,3 Proc. Schwefel. Die Asche von ungarischer Kohle enthält aber z. B. 15 Proc. Schwefelsäure ( $\text{SO}_3$ ), eine Braunschweiger Kohle nach Untersuchung des Verf. 4,1 Proc. Gesamtschwefel, aber nur 1,8 Proc. flüchtigen Schwefel, so dass 2,3 Proc. in der Asche bleiben, also für Feuerskohle unschädlich waren (vgl. d. Z. 1893, 678). Schwackhöfer behauptet, der (flüchtige) Schwefel sei als Schwefelkies vorhanden, gehöre daher nicht zur eigentlichen Kohle und sei gesondert aufzuführen. Bei den meisten Kohlen trifft das jedenfalls nicht zu, vielmehr ist der Schwefel, wenigstens zum Theil, oft sogar zum grössten Theil organisch gebunden, wie bereits Helm u. A. nachgewiesen haben<sup>1)</sup>. Da aber der organisch gebundene Schwefel noch nicht genau bestimmt werden kann, so wurde er hier bei der Berechnung der Reinkohle (d. Z. 1894, 607) fortgelassen.

[Schluss folgt.]

## Elektrochemie.

Zur Herstellung von Ätzkalkalien wird nach C. T. J. Vautin (D. R. P. No. 78001) auf den muldenförmigen Herd A (Fig. 2 u. 3) eines Ofens C, der nach Art eines Gebläseofens gestaltet ist, Blei oder Zinn einge-

<sup>1)</sup> Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig, Vieweg) 1895 S. 502.

bracht, welche sich mit Natrium bez. Kalium leicht legiren und im geschmolzenen Zustande nicht durch ein Ätzalkali angegriffen werden. Das im geschmolzenen Zustande als Bad auf dem Herd des Ofens befindliche Blei oder Zinn bildet die Kathode in dem elektrischen Stromlauf. Über das Metallbad wird hierauf in den Ofen *C* mittels der in seine Decke eingesetzten Rümpfe *S* ein Natron- bez. Kalisalz, besonders Chlorid, eingebracht. Ein oder mehrere Kohlenstäbe *F* als Anode werden in die Salzschicht eingeführt. Diese Kohlenstäbe sind von Behältern *G* aus feuerfestem Thon umgeben, um sie vor der Einwirkung der oberhalb der Salzschicht durch

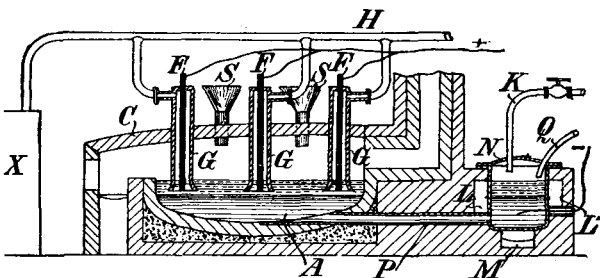


Fig. 2.

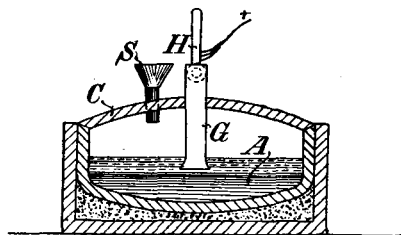


Fig. 3.

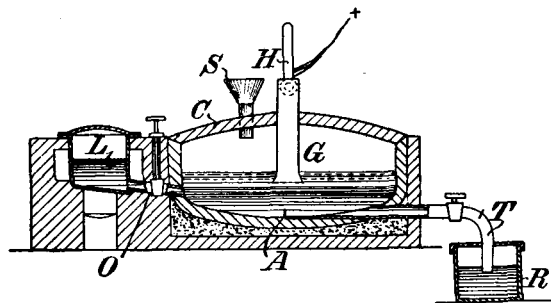


Fig. 4.

den Ofen *C* ziehenden Flamme zu schützen. Diese Behälter haben ausserdem noch den Zweck, das Chlorgas aufzufangen, welches sich an den Anoden entwickelt, wenn die Salzschicht aus Kalium- bez. Natriumchlorid besteht. Das Chlor wird dann durch eine Rohrleitung *H* nach einer Kammer *X* geführt, welche Kalkhydrat enthält, um so für Bleichzwecke verwendbaren Chlorkalk zu produciren.

Ist das Verfahren im Gange, so wird der Ofen *C* durch den in Fig. 2 links angegebenen Rost bis zur Erzeugung einer Temperatur geheizt, bei welcher nicht nur das auf den Herd aufgegebene Blei oder Zinn in flüssigem Zustande erhalten, sondern auch die Salzschicht geschmolzen wird. Ist der Stromkreis geschlossen, so wird das auf der Oberfläche des Metallbades freierwende Natrium bez. Kalium sofort von dem Blei oder Zinn legirt. Ein Kessel *N*, welcher durch einen Rost *M* geheizt werden kann, dessen Flamme mittels der Feuerzüge *L* den Mantel des Kessels umspült, steht mit dem Herd *A* des Ofens durch ein Rohr *P* in Verbindung und füllt sich dadurch gleichfalls mit geschmolzenem Blei oder Zinn. Legirt sich nun das Blei- oder Zinnbad in dem Ofen *C* mit dem elektrolytisch gewonnenen Natrium bez. Kalium, so erstreckt sich diese Legirung auch auf das im Kessel *N* enthaltene Blei oder Zinn. Scheidet man nun hier aus der Legirung das Natrium bez. Kalium aus, so wird dasselbe auf dem Herd des Ofens *C* durch frisches Natrium bez. Kalium aus dem auf dem Blei- oder Zinnbad schwimmenden Salzelektrolyten ersetzt. Die Ausscheidung des Natriums bez. Kaliums erfolgt durch Umsetzen derselben in Natrium- bez. Kaliumhydrat durch einen Dampfstrahl, der mittels des Rohres *K* auf die Ladung im Kessel *N* geführt wird. Das so hergestellte Ätzalkali kann im flüssigen Zustande durch einen Ablasshahn entfernt werden, man kann aber auch die Temperatur des Hülfsforns so hoch halten, dass das Alkali sich verflüchtigt, um als Dampf durch ein Rohr *Q* fortgeführt zu werden.

Die Natrium- bez. Kaliumlegirung kann in abgeänderter Weise durch ein Rohr *T* (Fig. 4) in ein Wasserbad *R* eingeführt werden, wo sich unmittelbar das Natrium bez. Kalium in Hydrat umsetzt. Dem Ofen *C* ist dann ein besonderer Kessel *L* anzufügen, in welchem Blei oder Zinn geschmolzen wird, um das aus dem Ofen *C* in das Gefäß *R* übergegangene Metall zu ersetzen.

**Elektrolytisches Verfahren.** F. M. Lyte (D.R.P. No. 77907) will das d. Z. 1894, 301 besprochene Verfahren dahin verbessern, dass die Luft ausgetrieben wird. Der Schmelzkessel *A* (Fig. 5 u. 6) wird durch Feuerung *MN* erhitzt. *B* bezeichnet die glockenförmige Zelle aus Thon oder Graphit, deren unterer Rand in das geschmolzene Blei *L* eintaucht und die Chlor-entwicklung abschliesst. In Anoden *E* aus hohlen Kohlenstäben mit Metallschmelzkern sind die Stromzuführungen eingebettet. Die Einföhrungsröhre *F* ist in dem abnehmbaren Deckel *B*<sup>1</sup> der Glocke *B* befestigt. *G* ist ein Gaseinlass und *G*<sup>1</sup> ein Gasauslass, *H* die Kathode, welche in das geschmolzene Blei eintaucht; letzteres fliesst bei *D* ab. Die Zusammensetzung der Zelle geschieht dadurch, dass zunächst die Glocke *B* mit ihrem unteren Rande in das schmelzende Blei eingelassen wird, welches hierauf

erstarren kann; hierauf wird durch den Deckel  $B^1$  krystallisiertes Bleichlorid in die Zelle  $B$  eingeführt und der Deckel geschlossen. (Vgl. Fischer's Jahresb. 1882, 120.)

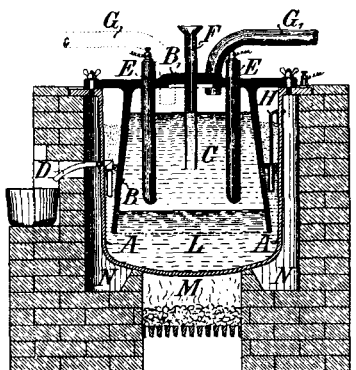


Fig. 5.

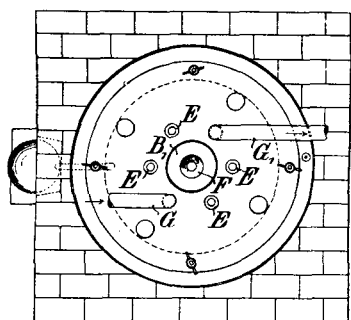


Fig. 6.

Beim Beginn des Processes würde sich in der glockenförmigen und verschlossenen Zelle  $B$  zunächst Luft befinden, dessen Sauerstoffgehalt oxydierend auf das flüssige Bleichlorid einwirken und es in Oxychlorid verwandeln würde. Da nun aber das schmelzende Oxyd bei einer niedrigeren Spannung als das Chlorid zersetzt wird, so würde eine bedeutende Kraftvergeudung eintreten, da dieselbe Anzahl Ampères zur Erzeugung von Sauerstoff aufgebraucht werden würde, als zur Erzeugung des doppelten Gewichtes Chlor nothwendig ist. Um diesen Übelstand zu vermeiden, macht Lyte die Oxydation des Bleichlorids dadurch unmöglich, dass, ehe das Chlorid geschmolzen wird, sämtliche in der Zelle  $B$  vorhandene Luft durch ein Gas ausgetrieben wird, welches weder auf das Bleichlorid, noch auf die Kohle eine chemische Wirkung ausüben kann. Als Vertreibungsgas wird Chlor verwendet, doch kann auch Stickstoff verwendet werden.

Soll beispielsweise eine Anzahl von Zellen in Benutzung genommen werden, so werden dieselben durch die Röhren  $G'G'$  hinter einander geschaltet, d. h. jede Zelle  $B$  wird durch eine Röhre mit der nächstfolgenden verbunden, während das Ableitungsrohr der letzteren in Wasser eintaucht. Der Zersetzungsprocess wird nun in der ersten Zelle dadurch begonnen, dass das Chlorid geschmolzen und der Stromkreis geschlossen wird; das hierbei sich bildende Chlor vertreibt zunächst die Luft der nächstfolgenden Zelle und diese wieder die Luft in der darauffolgenden Zelle u. s. w., so dass schliess-

lich sämtliche Zellen mit Chlor gefüllt sind, ehe das Chlorid derselben geschmolzen ist. Hierauf wird auch das Chlorid dieser Zellen geschmolzen und der Strom derselben eingeschaltet, so dass nunmehr die Chlorentwicklung ohne Unterbrechung und Verlust vor sich gehen kann.

Der elektrolytische Apparat von F. Bell (D.R.P. No. 78146) soll besonders zur Darstellung von Wasserstoff und Sauerstoff dienen. Auf einer Unterlage  $p$  stehen zwei schmiedeeiserne Hohlkörper  $c$  und  $c_1$ .

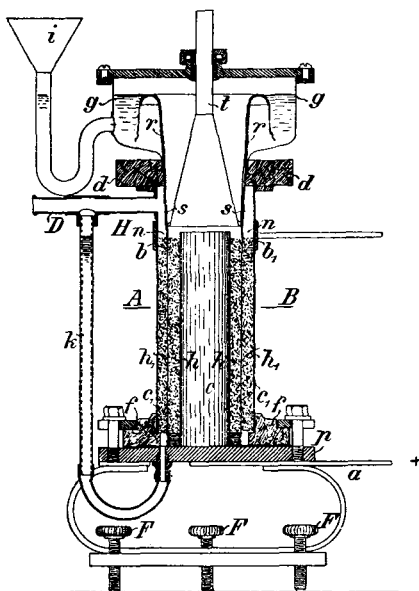


Fig. 7.

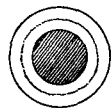


Fig. 8.



Fig. 9.

Der äussere Hohlkörper ist vom inneren durch die nichtleitende Fassung  $f$  isolirt und oben durch den Deckel  $d$  abgedeckt, durch dessen Mitte von oben ein trichterförmiges Gefäss  $g$  mündet, in das von unten ein Rohr  $r$  aufsteigt, dessen oberer Rand nach aussen gebördelt ist und nahezu die Höhe des oberen Randes des äusseren Gefässes erreicht. In der Mitte zwischen den beiden Hohlkörpern hängt ein mantelartiges Asbestgewebe  $s$ , welches in seiner Längsrichtung von oben nach unten mit Leinen, Baumwolle u. dgl. durchzogen ist. Das untere Ende dieses Mantels wird an die isolirende, den inneren Hohlkörper umschliessende Hartgummifassung angebunden, in dessen das obere Ende über die Bördelung des Rohres  $r$  gestülpt wird. Das Gefäss  $g$  ist oben mit einer dicht schliessenden Platte bedeckt, in deren Mitte ein durch eine Stopf-

büchse abgedichtetes, nach unten sich erweiterndes Rohr  $t$  eingesetzt ist, das bis nahe zum oberen Rand des Hohlkörpers  $c$  hinabreicht. Der äussere Hohlkörper  $c_1$  ist oben mit einer Düse  $D$  versehen, über deren Ende ein Kautschukrohr gestülpt werden kann wie über das obere Ende des Rohres  $t$ ; des Weiteren umfasst ihn auf der äusseren Fläche oben ein kupfernes Band  $b$ , dessen Verlängerung mit dem einen Theil der Stromleitung verbunden wird, während der andere Zweig derselben an den Kupferstreifen  $a$  anschliesst und durch diesen, sowie durch die Platte  $p$  mit dem inneren Hohlkörper  $c$  in leitende Verbindung gebracht wird. Die beiden Hohlräume  $h$  und  $h_1$  werden mit zerstückeltem Flusseisen o. dgl. etwa bis auf die Höhe  $n$  ausgefüllt, welches die Eigenschaft besitzt, durch den Elektrolyten nicht angegriffen zu werden. Durch diese Auffüllung werden die beiden Hohlkörper  $c$  und  $c_1$  mit dem dazwischen hängenden Mantel  $s$  leitend verbunden. Die beiden Hohlkörper sind Anode und Kathode.

In das Gefäss  $g$  wird durch den Trichter  $i$ , welcher mit  $g$  syphonartig verbunden, so lange das Elektrolyt, eine 15proc. Lösung von Natriumhydrat, eingegossen, bis dasselbe über den umgebördelten Rand des Rohres  $r$  tritt und, den Asbestmantel befeuchtend, an diesem hinabrieselt in das Innere des Apparates. Ist der Mantel durch das Elektrolyt befeuchtet, so saugt er nachher in Folge der Capillarität aus dem Gefäss  $g$  in dem Maasse dasselbe an, als der Apparat solches zersetzt. Die nicht zersetzte, im Überschuss zugeführte Flüssigkeit steigt durch das seitlich angebrachte, mit dem Inneren des Apparates syphonartig verbundene gläserne Standrohr  $h$  in die Höhe, schliesst gleichzeitig den Zersetzungsraum nach aussen ab und gestattet auch die Beobachtung des Zersetzungs Vorganges. Eine der Zersetzung des Elektrolyts entsprechende Berieselung des Mantels kann erzielt werden durch Regelung des Flüssigkeitsstandes im Gefäss  $g$ . Um zu verhüten, dass im Verlauf der Elektrolyse der Konzentrationsgrad der am und im Mantel haftenden Lösung zu gross wird, kann nach Bedarf in das Gefäss  $g$  eine verdünnte Lösung des Elektrolyts oder destillirtes Wasser gegeben werden.

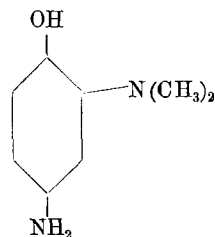
Durch die Klemme bei  $a$  eintretend, übt der elektrische Strom auf das Elektrolyt, welches sich in dem zwischen den beiden leitenden Hohlkörpern  $c$  und  $c_1$  in Folge der ebenfalls leitenden Auffüllungen eingeklemmten Asbestmantel  $s$  befindet, seine zersetzende Wirkung aus und verlässt den Apparat durch die Klemme bei  $b$ . Der an der Anode frei werdende Sauerstoff entweicht durch das Rohr  $t$ , während sich an der Kathode Wasserstoff entwickelt, der durch die Düse  $D$  abströmen kann. Der Asbestmantel führt dem Apparat nicht nur das Elektrolyt zu, sondern verhütet auch in Gemeinschaft mit der von ihm aufgesogenen, ihn berieselnden Flüssigkeit die Mischung der frei werdenden Gase. Mittels der drei Fundationsschrauben  $F$  kann dem Apparat eine genau verticale Stellung gegeben und

damit eine gleichmässige Berieselung des Mantels  $s$  auf dessen ganzer Oberfläche erzielt werden.

Amidophenolderivate durch elektrolytische Reduction von aromatischen Aminen der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D.R.P. No. 78829). Das Verfahren des Hauptpatentes No. 75260 (d. Z. 1894 330) zur elektrolytischen Reduction von Nitroverbindungen lässt sich auch auf aromatische Nitroamine ausdehnen. Auch hier entstehen intermediär Hydroxylaminderivate, die sich aber sofort in Amidophenolderivate umlagern.

10 k m-Nitroanilin werden in 100 k concentrirter Schwefelsäure gelöst und in der beschriebenen Weise der Elektrolyse unterworfen. Ist kein Nitroanilin mehr nachzuweisen, so lässt man die Zelle an einem kühlen Orte stehen, bis sich das schwefelsaure o-p-Diamidophenol in Krystallen abgeschieden hat, welche über Asbest abfiltrirt werden. In der gleichen Weise erhält man sowohl aus o-Nitro-p-Toluidin, wie aus p-Nitro-o-Toluidin ein und dasselbe Diamidokresol, welches bereits nach dem Verfahren des Hauptpatentes aus m-Dinitrotoluol erhalten und dort näher charakterisirt wurde.

In manchen Fällen findet keine Abscheidung eines festen Sulfates statt; 15 k m-Nitrodimethylanilin werden dann in 150 k concentrirter Schwefelsäure gelöst und so lange der elektrolytischen Reduction unterworfen, bis eine mit Wasser versetzte Probe auf Zusatz von Alkali nicht mehr die rothen Krystalle des Nitroamins ausscheidet. Man giesst dann in 200 l Wasser und neutralisirt die Schwefelsäure mit Kalk oder kohlensaurem Kalk, Baryum oder Blei. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und liefert beim Eindampfen das Chlorhydrat eines Dimethyldiamidophenols:



Dasselbe krystallisirt aus Salzsäure in schwach röthlich gefärbten Krystallen, welche mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Färbung liefern. Der Körper kann daran erkannt werden, dass er ein bei 175° schmelzendes Diacetyl- und ein bei 214° schmelzendes Dibenzoylderivat liefert. Analog verläuft die Reaction bei anderen Nitroaminen.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Amidophenolderivaten, darin bestehend, dass man in dem Verfahren des Hauptpatentes No. 75260 an Stelle der Nitrokohlenwasserstoffe hier Nitroamine der Benzolreihe der elektrolytischen Reduction unterwirft.

**Elektrochemisches Verhalten der Kohle.** Nach E. E. Brooks (Electr. Rew. Aug. 1894) hat die Thermosäule wenig Aussicht, wohl aber das Volta'sche Verfahren (Elektr. 1894, 550).

Jablochkoff versuchte bereits eine elektrische Batterie dadurch herzustellen, dass er Kohle und Eisen als Elektroden in geschmolzenen Kalisalpeter eintauchte; andere versuchten es, durch Eintauchen von Kohle und Nickel in eine Mischung geschmolzener Oxyde. Die Benutzung von Kalisalpeter ist unzweckmässig, indem die dabei eintretende heftige Reaction sich der Controle entzieht und meistens viel Salz unnöthigerweise zersetzt wird. In allen solchen Fällen liegt die Hauptschwierigkeit darin, für die negative Platte ein geeignetes Material zu finden. Kostspielige Metalle, wie Platin, können selbstverständlich nicht in Frage kommen, während die anderen mehr oder minder leicht oxydiren, wodurch eine elektromotorische Gegenkraft entsteht und die Contacte unwirksam werden. Man hielt lange Zeit hindurch ein Metall für nothwendig, während Brooks die Benutzung von Metallen überhaupt verwirft.

Ein anderer Punkt liegt in der Zustandsänderung der Kohle in Folge der Oxydation. Brooks hat gefunden, dass die Verbindungswärme von 1 Äqu. Kohlenstoff mit Sauerstoff zur Bildung von Kohlensäure ( $\text{CO}_2$ ) 24 240 w ergibt, hieraus berechnet sich eine E. M. K. von 1,05 V. Für eine so kräftige Reaction ist dies ein sehr geringer Werth, weil ein grosser Energiebetrag zur Umänderung des Molecularzustandes der Kohle aufgewendet wird. In Folge davon fällt die E. M. K. bei der Oxydation der Kohle zu Kohlenoxyd noch niedriger aus und wird etwa nur 0,09 V. betragen. Versuche zeigen aber, dass unter geeigneten Bedingungen eine E. M. K. von nahezu 2 V. erreicht werden kann, indem wahrscheinlich die innerlich aufgewendete Energie einen Zuschuss von Quellen erhält, die von der Reaction selbst unabhängig sind. Kohle kann in starker kochender Schwefelsäure als positives Element gebraucht werden, obschon die kalte Säure wenig oder gar nichts ausgibt. Brooks hat mit Benutzung eines kleinen Stücks Platin als negativen Elements auf diese Weise eine E. M. K. von 0,22 V. erhalten.

Wenn Stangen aus Schwefelkupfer und Kohle in geschmolzenen Kalisalpeter getaucht wurden, so wurde sofort eine E. M. K. von 0,6 V. erhalten, und wenn die Reaction etwas heftig eintrat, so zeigte das Voltmeter über 1 V. an. Das Schwefelkupfer wurde ebenso wie Kohle angegriffen, und bei Prüfung des Rückstandes fand man eine beträchtliche Menge eines unlöslichen blauen Salzes, welches als kohlen-saures Kupfer erkannt wurde. Ebenso war schwefelsaures Kali in Menge vorhanden, aber merkwürdiger Weise keine Spur von schwefelsaurem Kupfer.

Ch. 95.

Mit Rücksicht darauf, dass sowohl die Kohle, als auch die Sulfide angegriffen wurden, ist anzunehmen, dass es durchaus keine wesentliche Bedingung in einem Volta'schen Elemente ist, dass die eine Elektrode nicht angegriffen werde, denn nach der oben erwähnten Erfahrung können beide Elektroden activ sein, sobald sie keine entgegengesetzten elektromotorischen Kräfte entwickeln. Dies ist so zu verstehen, dass die an der negativen Elektrode frei werdenden Ionen sich damit verbinden müssen, anstatt im freien Zustande zu entweichen; es ist dies thatsächlich die gewöhnliche Bedingung für die Wirksamkeit einer Secundärbatterie.

Bei einem folgenden Versuche wurden zwei Kohlenstangen anstatt einer Kohlenstange und einer Schwefelkupferstange benutzt. Eine dieser Kohlenstangen wurde in den Schmelztiegel gestellt und die andere in's Feuer gebracht und schwefelsaures Kalium ( $\text{KHSO}_4$ ) hinzugefügt. Die im Feuer befindliche Kohle erwies sich elektrisch positiv gegenüber der Kohle im Tiegel und daher ist anzunehmen, dass die im Feuer befindliche Kohle die Stelle des Zinks in dem Volta'schen Element vertrat. Die E. M. K. stieg bis auf 1,3 V., wenn das Salz halb fest geworden war; der innere Widerstand betrug  $7 \Omega$  und die wirkliche E. M. K. etwa 1,43 V. Wenn die im Feuer befindliche Kohlenstange beseitigt und eine Schwefelkupferstange neben die Kohlenstange im Schmelztiegel gestellt wurde, so kehrte sich die Richtung der E. M. K. um, indem die Kohlenstange im Tiegel, welche bisher zu der im Feuer befindlichen Kohlenstange negativ sich verhielt, positiv wird im Verhältniss zu dem Schwefelkupfer, wie dies aus den vorher besprochenen Versuchen sich ergab. Dies schien darauf hinzudeuten, dass zwischen dem Feuer und einer Schwefelkupferstange im Tiegel eine noch stärkere E. M. K. erhalten werden könne; praktisch war jedoch das Resultat etwa dasselbe, wie das mit den beiden Kohlenstangen erhaltene. Die Anordnung wurde dann etwa eine Stunde lang mit einer Kohlenstange im Feuer und einer im Schmelztiegel sich selbst überlassen. Bei der darauf erfolgenden Prüfung mit dem Voltmeter ergab sich, dass die E. M. K. auf 0,45 V. gesunken war, indem das Feuer nachgelassen hatte und der Inhalt des Schmelztiegels fest geworden war. Durch Einwerfen einiger Krystalle von schwefelsaurem Kali wurde die E. M. K. fast augenblicklich wieder auf 1,3 V. erhöht, wogegen dieselbe durch Einwerfen von kohlen-saurem Natron ebenso rasch auf 0,3 V. herabsank.

Da das schwefelsaure Kali ( $\text{KHSO}_4$ ) sich schliesslich in neutrales schwefelsaures Kali ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) umwandelt, so wiederholte Brooks den Versuch mit einer Mischung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , welche, weil schwerer schmelzbar, durch ein Schmiedefeuer erhitzt wurde. Die Ablesung ergab etwa 0,4 V. bei Anwendung von Kohle und Schwefelkupfer im Schmelztiegel und ungefähr ebenso viel zwischen zwei Kohlen, von denen sich die eine im Feuer und eine im Schmelztiegel befand; im letzteren Falle hatte aber die E. M. K. entgegengesetzte Richtung im Vergleich zum ersten Fall und die Kohle im Schmelztiegel wurde rasch angegriffen und wirkte wie das Zink.

Es wurde dann ein Schmelztiegel in das Schmiedefeuer gebracht, worin zuvor  $\text{KHSO}_4$  geschmolzen worden war und in den festen Rückstand war eine Kohlenstange eingebettet. Die andere Kohlenstange befand sich im Feuer. Die E. M. K. steigerte sich auf kurze Zeit bis auf 1,53 V. Die Temperatur wurde etwas niedrig gehalten, wobei die E. M. K. sich für einige Zeit auf 1,35 V. erhielt, der innere Widerstand betrug 14  $\Omega$  und die wahre E. M. K. wurde zu 1,87 V. bestimmt, während der Inhalt des Tiegels nahezu fest geworden war.

Die Temperatur wurde dann stetig erhöht, bis Schmelzung eintrat. Die Ablesung ergab unter diesen Umständen 0,17 V., und zwar machte sich das Sinken der E. M. K. kurz vor Eintritt der Schmelzung bemerklich. Stangen von Schwefelkupfer und Kohle, welche in das geschmolzene Salz eingetaucht wurden, verhielten sich wie vorher, d. h., die Kohle bildete die positive Elektrode. Die weiteren Versuche zeigten, dass die E. M. K. von der Temperaturdifferenz zwischen der Kohle im Schmelztiegel und der Kohle im Feuer abhängig ist und dass ferner das normale Sulfat keineswegs das active Material bildet.

Es wurde nun ein Versuch gemacht, einen etwas geringeren inneren Widerstand zu erhalten. Anstatt des Schmelztiegels wurde ein poröser Topf von 10 cm. 4,5 cm genommen und vier miteinander verbundene Kohlenstäbe in denselben gestellt, während ein Kohlenstab in das Feuer kam. Die im Topf befindlichen Kohlenstäbe tauchten etwa 5 cm tief in das geschmolzene Salz ein. Das Voltmeter zeigte auf kurze Zeit 1,5 V., blieb dann aber für gewöhnlich auf 1,2 V. stehen, was 3  $\Omega$  Widerstand und einer E. M. K. von 1,57 V. entsprach. Diese Anordnung vermochte eine elektrische Klingel zu bethätigen. Es wurden auch Versuche mit schwefelsaurem Natron angestellt, wobei durch Erhitzen zuerst das Krystallwasser ausgetrieben und dann etwas Schwefelsäure zugefügt wurde. Die erzeugte E. M. K. betrug 1,6 V. mit einem inneren Widerstande von 5,8  $\Omega$ . Der Versuch erfordert einige Aufmerksamkeit, weil etwas zu viel Säure sofort die E. M. K. erniedrigt.

Diese Versuche scheinen es ausser Zweifel zu stellen, dass das Elektrolyt in diesen Elementen durch ein Salz  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_3$  oder  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  gebildet wird, welches durch die Wände des Schmelztiegels hindurchdringt und mit dem Feuer in Berührung kommt. Die Art der Zersetzung dieses Salzes ist noch nicht festgestellt. Es ist zu bemerken, dass Schwefelsäure die wirklich oxydirende Substanz ist, wobei das Kalisalz  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  als übertragendes Medium zwischen Säure und Kohle auftritt. Der innere Widerstand ist von der Porosität des benutzten Gefässes abhängig; die besten Resultate wurden mit kleinen hessischen Schmelztiegeln aus feuerfestem Thon erzielt; die grösseren derartigen Tiegel waren weniger gut dazu geeignet.

**Nutzbarmachung der chemischen Energie der Kohle.** W. Borchers (Elektr. 1894) versuchte im Anschluss an die Ausführungen von Ostwald (d. Z. 1894 S. 403) Kohlenoxyd in einer Kupferchlorürlösung

durch atmosphärischen Sauerstoff unter Gewinnung elektrischer Energie zu verbrennen<sup>1)</sup>.

Ein Glasgefäss wurde durch zwei Glasplatten, welche nicht ganz bis auf den Boden reichten, in 3 Zellen geschieden. In die beiden äusseren Abtheilungen wurden Kupferrohre zum Einleiten des Kohlenoxydes eingehängt; in die mittlere Abtheilung tauchte eine Kohleglocke ein, welcher Luft zugeleitet wurde. Als Elektrolyten dienten Kupferchlorürlösungen. Das anfangs benutzte Kohlenoxyd wurde später durch Leuchtgas

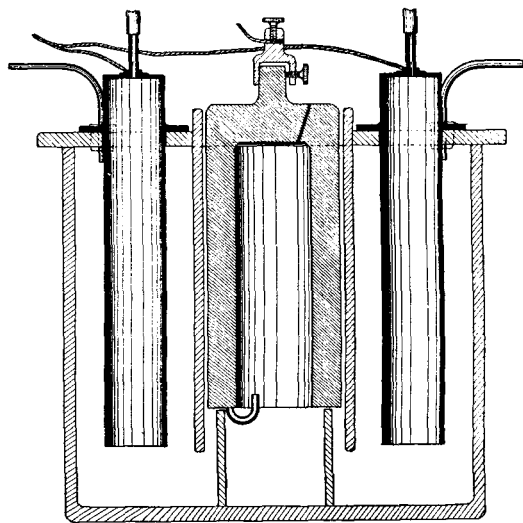


Fig. 10.

ersetzt. Saure Kupferchlorürlösungen gaben bessere Resultate als alkalische. Bei Anwendung von stark durch Kohlensäure verunreinigtem Kohlenoxyd, saurer Kupferchlorürlösung und Luft ergab sich:

Äusserer Widerstand in Ohm	Spannung in Volt	Stromstärke in Ampère
0,1	0,05	0,5
1	0,20	0,20
5	0,275	0,060
10	0,300	0,040
20	0,400	0,020
50	0,400	0,008

Es wurden nun die Verhältnisse für eine günstige Kohlenoxydabsorption noch dadurch zu verbessern gesucht, dass die äusseren Zellen mit Kupferspänen und Blechschnitzeln gefüllt wurden. Unter Benutzung eines dem Steinkohlengeneratgase ähnlichen Gasmisches gelang es schliesslich, bei geringem äusseren Widerstande (Kurzschluss, bei eingeschaltetem Messwiderstande) Ströme bis zu 0,64 A. zu erhalten, während bei Vergrösserung des äusseren Widerstandes die Spannung 0,56 V. wurde. Der in dem Elemente nach Abzug aller Zwischenreac-

<sup>1)</sup> vgl. Fischer's Jahresh. 1889, 113; 1890, 175.

tionen verbleibende Vorgang  $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2$  sollte theoretisch Spannungen bis 1,47 V. liefern können. Man würde also 27 Proc. der Energie dieses Brennstoffes in Elektrizität überführen können. Als statt Kohlenoxyd in dem Apparate Steinkohlenpulver verwendet wurde, ergab sich:

Äusserer Widerstand in Ohm	Spannung in Volt	Stromstärke in Ampère
0,1	0,040	0,4
1	0,170	0,2
5	0,250	0,05
10	0,270	0,04
50	0,300	0,01

Kohlenstoff allein sollte bei seiner Oxydation zu Kohlendioxyd eine Stromspannung von etwa 2 V. liefern; 0,3 V. wären also nur 15 Proc. der Gesamtenergie. Dazu kommt, dass selbst bei Aufrechterhaltung einer lebhaften Flüssigkeitsbewegung bald

eine möglichst grosse Berührungsfläche zu schaffen, wird derselbe mit Koks oder Retortengraphitstücken gefüllt. Zur Stromableitung dient eine am Boden liegende Kohleplatte und ein durch den Deckel geführter Kohlestab.

Das äussere Kupfergefäss soll als Flüssigkeitsbehälter und Anode dienen. Bei Benutzung von gasförmigen Brennstoffen wird der ganze Anodenraum mit Kupferdrehspähen, Blechschneitzeln und dergl. gefüllt. Zur Ersparung von Metall kann dicht unter dem Flüssigkeitsspiegel ein gelochtes Blech oder ein Drahtnetz angebracht werden, auf welchem das Kupferklein liegt. Der Elektrolyt, welcher durch ein Gerinne im Deckel zugeführt wird, berieselt das Kupferklein, während dasselbe von Generatorgas bestrichen wird. Vom Boden des Anodenraumes aus wird die Flüssigkeit einem zweiten, etwas tiefer stehenden Gefässe zugeführt und kann so eine beliebig grosse Batterie durchfliessen. Das Gas wird durch eine Scheidewand gezwungen, jeden Apparat in hufeisenförmigem Wege zu durchziehen.

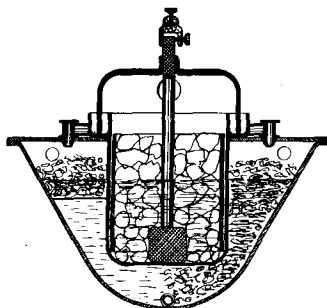


Fig. 11.

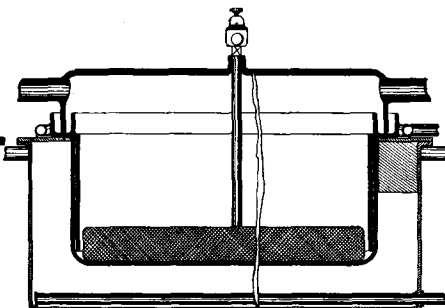


Fig. 12.

eine Stromschwächung eintritt, wie sie bei Benutzung von Kohlenoxyd, bez. Leuchtgas nicht beobachtet wurde. Da ferner anzunehmen ist, dass die allmähliche Verunreinigung der Lösungen, selbst wenn die vollständige Oxydation der Kohlen als erwiesen zu betrachten wäre, so scheint eine Vergasung der Kohlen mit darauf folgender Oxydation der unvollständigen Verbrennungs- und Destillationsproducte in Gaselementen vorläufig der einzig Erfolg versprechende Weg zum Ziele.

Als galvanisches Brennstoffelement zeigen Fig. 11 und 12 einen für gasförmige Brennstoffe bestimmten Apparat. Die kupfernen Flüssigkeitsbehälter nehmen den Elektrolyten und Steinzeugsätze auf, sodass dadurch zweizellige Elemente entstehen. Der Einsatz dient als Kathodenraum; wenn aus Steinzeug, besteht er aus dem eigentlichen Behälter (ein schmaler langer Trog), einem oben und unten offenen Einsatze und dem mit zwei Rohrstützen versehenen Deckel. In den Seitenwandungen des Behälters und des Einsatzes befinden sich Lochungen; in den Zwischenraum zwischen beiden Wandungen wird nöthigenfalls irgend eine poröse Masse eingebracht. Wenn der Trog aus poröser Masse besteht, fällt der oben und unten offene Einsatz fort. Den Kathodenraum durchzieht Luft. Um zwischen dieser und der Flüssigkeit

Kohlenelement. A. J. Powell (El. Rew. 7. Dec. 1894) empfiehlt, die Kohlenelektrode, welche der Luft ausgesetzt wird, für kurze Zeit in Luft auf Rothglut zu erhitzen, da der so entstehende schwammige Überzug die Wirkung des Sauerstoffes wesentlich verstärken soll.

### Brennstoffe, Feuerungen.

Flammrohrkessel zum Destilliren von Erdöl. Nach J. Popelka (D.R.P. No. 77890) ist in dem unteren Theile des elliptischen Destillirkessels ein Feuerrohr *a* (Fig. 13 u. 14) eingebaut, welches durchgehends geschweisst ist, an dessen Ende ein angeschweisstes Wellrohr *b* sich befindet und welches an einen vorderen und hinteren Boden angeschweisst ist, der erst mit dem eigentlichen Kesselboden vernietet ist. Die Einschaltung des Wellrohrstückes hat den Zweck, die Dilatation des Feuerrohres zu ermöglichen. Aus demselben Grunde sind die Böden *g* des Kessels flach durchgeführt. Hierdurch erhält man einen vollkommen niet- und nahtlosen ersten Feuerzug. Der zweite Zug bestreicht die seitlichen Wände

des Kessels durch die Kanäle *c*, und auch bei diesem treffen die Heizgase bei einer Kessellänge bis 7 m ausser einigen Bodenlinien keine Quernaht und Niete. Dasselbe gilt auch für den dritten Zug *d*, welcher unterhalb des Kessels geführt ist. Durch die stetige Wallung des Rohpetroleums oberhalb des Feuerrohres und in Folge dessen convexer Form soll sich der ausscheidende Koks am untersten Punkt des Kessels an-

auch deren Verwandlungswerth, d. h. derjenige Theil, welcher im günstigsten Falle in mechanische Arbeit umgesetzt werden kann, erheblich erniedrigt, eine Thatsache, der durch Einführung des thermodynamischen Wirkungsgrades bei der Beurtheilung von Dampfkesseln Rechnung getragen wird.

Wärmeausnutzung in Gaskraftmaschinen. Nach Nolte (J. usin. gaz.)

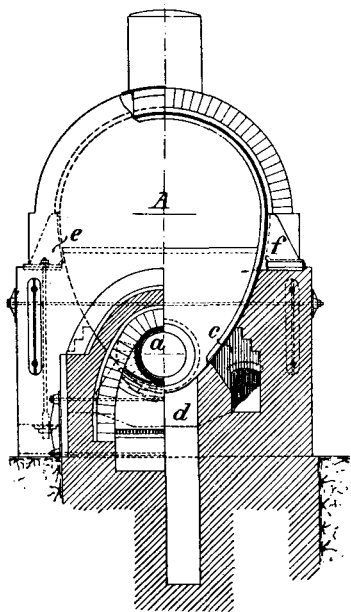


Fig. 13.

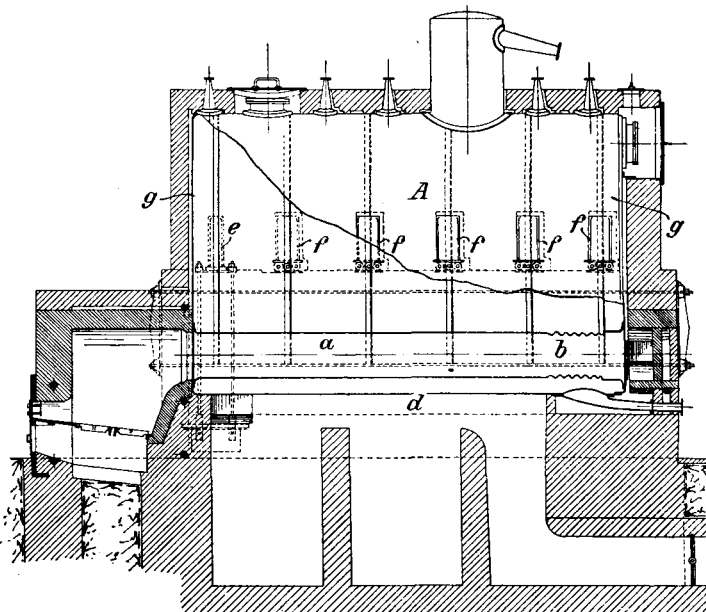


Fig. 14.

sammeln, wo ein Ausglühen der Bleche im dritten Zuge ausgeschlossen ist. Um die freie Ausdehnung des Destillirkessels zu ermöglichen und doch die Vorfeuerung vor zerstörenden Wirkungen zu schützen, ist das erste Prattenpaar *e* bei der Vorfeuerung starr mit dem Mauerwerk verbunden, die anderen Pratten sind jedoch mit Rolllagern versehen.

Zur Beseitigung des Geruches von Erdöl und anderen Kohlenwasserstoffen empfiehlt A. J. Tempère (D.R.P. No. 78643) den Zusatz von 1 Proc. Amylacetat.

Künstlicher Brennstoff von W. B. Hartridge (D.R.P. No. 78664) besteht aus einer undurchbrochenen, aber porösen, brennbaren Hülle, die mit Kohle gefüllt ist.

Beurtheilung der Dampfkessel. H. Lorenz (Z. deutsch. Ing. 1894, 1450) stellt mathematische Erörterungen über den Wirkungsgrad der Dampfkessel an. Durch die Mitwirkung des Dampfkessels an der Energieumwandlung geht nicht nur ein Theil der verfügbaren Wärme verloren, sondern es wird

soll eine Charon'sche 50pferd. Maschine für 1 Stundenpferd nur 479 l Gas gebrauchen. (Da 1 cbm Leuchtgas einen Brennwerth — bez. auf Wasserdampf — von 5300 w hat<sup>1)</sup>, so würde dieses einer Ausnutzung von 23 Proc. entsprechen, also erheblich günstiger, wie bei Dampfmaschinen.)

### Hüttenwesen.

Zur Umwandlung von Gusseisen oder kohlenstoffarmem Stahl bez. Schmiedeeisen in Stahl soll man nach J. A. Hunter (D.R.P. No. 78851) das zu behandelnde Metall, während es sich in hoherhitztem oder geschmolzenem Zustand befindet, der Einwirkung von aus Chlorkalk und Salzsäure entwickelten Gase in einem das Austreten der Gase verhindernden, dicht verschliessbaren und von aussen zu erhaltenden Raume aussetzen, und zwar ohne Mitaneindung von Kohlenstoff, falls es sich um Erniedrigung des Kohlenstoffgehaltes (wie bei

<sup>1)</sup> Ferd. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie, 14. Aufl. S. 47 u. 79.

dem Gusseisen), oder unter Mitauwendung von Kohlenstoff, falls es sich um die Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes (wie bei dem kohlenstoffarmen Stahl oder Schmied-eisen) handelt.

Wiedergewinnung des Zinns aus Weissblechabfällen geschieht nach Th. G. Hunter (D.R.P. No. 78 344) durch Behandlung derselben mit Kupfersulfatlösung, wobei unter Ausfällung von Kupfer Zinnsulfat in Lösung geht, aus welcher nach Freilegung des Eisens der Weissbleche Zinn unter Bildung von Eisenvitriol in metallischer Form ausgeschieden wird.

Um emailirten Metallschreibtafeln die zum Schreiben erforderliche Rauheit, sowie eine tiefschwarze Farbe zu geben, wird nach H. Reinhold (D.R.P. No. 77 696) eine Emailschung aus 50 Th. Porzellanerde, 25 Th. Feldspath, 20 Th. Quarz, geeigneten Färbemitteln (Kobalt-, Kupfer-, Mangan- oder Eisenoxyd) und 20 Th. Zinkoxyd verwendet.

Zur Bestimmung von Schwefel in Eisen empfiehlt M. A. v. Reis (Stahleisen 1894, 963) ein Gemisch von 1 Th. Salzsäure von 1,19 sp. G. und 1 Th. Wasser. Zu beachten ist, dass das zur Oxydation des Schwefelwasserstoffs verwendete Wasserstoff-superoxyd zuweilen Kieselflussssäure enthält. Vor der Fällung mit Chlorbaryum muss jede Spur von Wasserstoffsuperoxyd zerstört werden, um die Bildung von Überschwefelsäure zu verhüten.

### Unorganische Stoffe.

Zur Herstellung von Chlor verwendet der Verein chemischer Fabriken (D.R.P. No. 78 348) Salzsäure und Salpetersäure unter Zuhilfenahme von Schwefelsäure, entsprechend den Gleichungen:

1.  $2\text{HNO}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{NOCl} + 4\text{Cl} + 4\text{H}_2\text{O}$ ;
2.  $2\text{HNO}_3 + 4\text{HCl} = \text{N}_2\text{O}_3 + 4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$ ;
3.  $\text{HNO}_3 + \text{HCl} = \text{NO}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ ;
4.  $\text{NOCl} + \text{HNO}_3 = \text{N}_2\text{O}_4 + \text{HCl}$ .

Welche von diesen Reactionen eintritt, ist abhängig von der Concentration der angewendeten Salpetersäure bez. des Säuregemisches und von dem Flüssigkeitsdruck, der bei der Einwirkung von dem Salzsäuregas überwunden werden muss. Ist dieser Druck gleich Null, so tritt quantitativ Einwirkung ein nach Gleichung 1. Ist dagegen ein Druck zu überwinden, so kommen je nach der Concentration der Salpetersäure bez. des Säuregemisches und je nach der

Grösse des Druckes sämmtliche vier Reactionen in wechselndem Verhältniss zu Stande.

Für die Absorption der Salpétrigsäure durch concentrirte Schwefelsäure kommen folgende Reactionen in Betracht:

5.  $\text{NOCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HSO}_3\text{NO}_2 + \text{HCl}$ ;
6.  $\text{N}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HSO}_3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Kam die Umsetzung zwischen Salpetersäure und Salzsäure nach Gleichung 1 zu Stande, so bildet sich die Nitrose nach Gleichung 5. Kam die Umsetzung nach Gleichung 2 zu Stande, so tritt Nitrosebildung ein nach Gleichung 6.

$\text{N}_2\text{O}_4$  und  $\text{NO}_2\text{Cl}$  gehen unabsoibirt bez. unzerlegt durch concentrirte Schwefelsäure, zum Theil durch Wasser durch. Tritt also Umsetzung nach Gleichung 3 und 4 ein, so bedingt dies Verluste an Salpetersäure und eine Verunreinigung des erhaltenen Chlorgases mit Stickstoffverbindungen. Leitet man die Umsetzung zwischen Salzsäure und Salpetersäure nach Gleichung 1 und 5, so kann in einem Paar von Umsatzgefässen nur eine Umsetzung in Chlor von 66,6 Proc. der in Reaction getretenen Salzsäure erhalten werden. Will man eine Umsetzung von 98 Proc. erreichen, so sind hierfür vier Paar von Reactionsgefässen erforderlich, in denen sich die Umsetzung der Salzsäure vertheilen muss:

I.	II.	III.	IV.
66 Proc.	22 Proc.	8 Proc.	2 Proc.

Wird dagegen die Umsetzung in Apparaten ausgeführt, in denen das Salzsäuregas einen Druck zu überwinden hat, so tritt eine reine Reaction nach einer der Gleichungen 1 bis 4 nicht mehr ein, sondern es kommen alle vier Reactionen je nach den Umständen in wechselndem Verhältniss zu Stande.

Je mehr Salzsäure sich in einem derartigen Apparat nach Gleichung 2 umsetzt, desto mehr kommt eine Umsetzung von über 66 Proc. in einem Paar von Reactionsgefässen zu Stande. Soll also die schädliche Bildung von  $\text{NO}_2\text{Cl}$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$  vermieden werden, so ist es nöthig, bestimmte Bedingungen bei der Construction der Apparate und bestimmte Concentrationsverhältnisse einzuhalten. Führt man einem Apparat, in dem die Umsetzung nach Gleichung 1 verläuft, Salzsäure und Salpetersäure in entsprechendem Verhältniss zu, so müsste die ausgenutzte Säure frei von Stickstoffverbindungen ablaufen. Dies ist nicht der Fall. Die ablaufende Säure hält erhebliche Mengen Stickstoffverbindungen in der Oxydationsstufe der salpétrigen Säure in Lösung.

Bei der bei dem Verfahren sich ergebenden Zusammensetzung des Gemisches von Schwefel-

säure und Salpetersäure ist die ablaufende ausgenutzte Säure im Stande, bei weiterer Einwirkung von Salzsäuregas auf dieselbe bis zu 5 Proc. ihres Gewichtes an Salzsäuregas aufzunehmen. Erwärmt man ein derartiges Säuregemisch, so entweicht stürmisch Salzsäuregas und ist ersteres nach sehr kurzer Zeit frei von Stickstoffverbindungen; es bleibt beim Erwärmen auf etwa  $130^{\circ}$  nur eine geringe Menge Salzsäure in derselben gelöst. Um deshalb in Umsetzungsapparaten, in denen das Salzsäuregas einen Druck nicht zu überwinden hat, die ausgenutzte ablaufende Säure frei von Stickstoffverbindungen zu erhalten, ist es nöthig, die ablaufende Säure

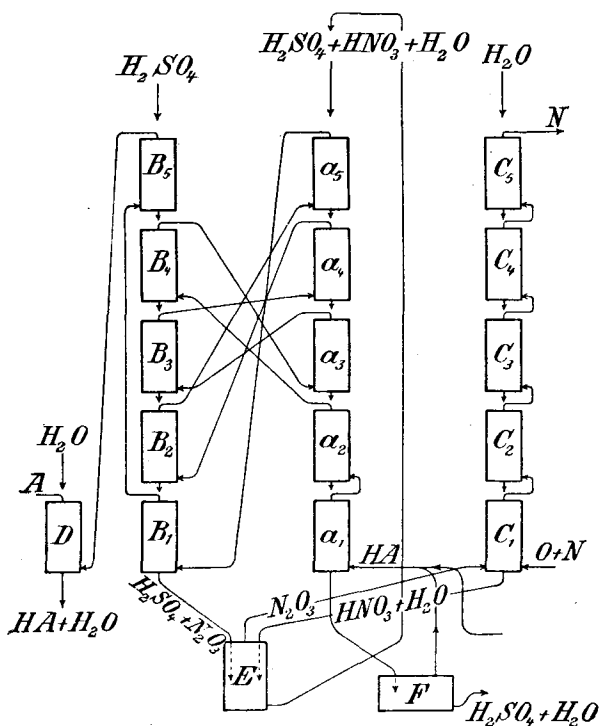


Fig. 15.

mit Salzsäuregas zu sättigen und dieselbe dann zu erhitzen. Hat concentrirte Schwefelsäure eine bestimmte Menge  $\text{NOCl}$  zerlegt, d. h. enthält dieselbe eine bestimmte Menge  $\text{HSO}_3\text{NO}_2$ , so wirkt Salzsäuregas auf derartige Säure ein nach der Gleichung:



es findet also Umkehr der Reaction nach Gleichung 5 statt. Diese Einwirkung ist um so energischer, je unverdünnter das Salzsäuregas ist. Soll also eine möglichst vollkommene Zerlegung des gebildeten  $\text{NOCl}$  neben möglichst hoher Concentration an  $\text{HSO}_3\text{NO}_2$  in den Schwefelsäure-Reactionsgefäßen erreicht werden, so ist es nöthig, die Salpetersäure-Reactionsgefäße mit den Schwefelsäure-Reactionsgefäßen so zu schal-

ten, dass die an Salzsäure reichsten Reactions-gase mit der an  $\text{HSO}_3\text{NO}_2$  ärmsten Schwefelsäure zusammentreffen, und umgekehrt. (Vgl. S. 6.)

Auf Grund dieser Beobachtungen wurde nun folgendes Verfahren durchgeführt. Die Umsetzung zwischen Salzsäure und Salpetersäure wird in Apparaten ausgeführt, in denen ein Flüssigkeitsdruck nicht zu überwinden ist, weil nur in dieser Form eine reine Reaction, und zwar nach Gleichung 1, ohne schädliche Bildung von  $\text{NO}_2\text{Cl}$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$  erhalten wird, wie oben beschrieben. Die Salpetersäure kommt in Form eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure zur Anwendung, dessen Zusammensetzung bedingt wird durch die Zusammensetzung der Nitrose, aus der die salpetrige Säure zu Salpetersäure regenerirt wurde. In Fig. 15 sind  $A_1$  bis  $A_5$  in Thon- oder Steinconstruction ausgeführte Thurmapparate, die übereinander angeordnet und mit Brocken eines porösen, säurebeständigen Materials gefüllt sind. Die Apparatenreihe dient zur Umsetzung zwischen Salzsäure und Salpetersäure. Bei  $A_5$  oben tritt Mischsäure in regeltem Strahl ein, der über die Querschnitte der einzelnen Apparate vertheilt wird und die Apparatenreihe in der Richtung der Pfeile durchströmt.  $B_1$  bis  $B_5$  ist eine in Blei ausgeführte Apparatenreihe von gleicher Construction und gleicher Anordnung wie die vorige. Dieselbe wird durchströmt von einem regeltem Strahl concentrirter Schwefelsäure und dient zur Zerlegung der in den entsprechenden A-Abtheilungen gebildeten  $\text{NOCl}$ . Die Apparatenreihe  $C_1$  bis  $C_5$  (Regenerationsapparat), von gleicher Construction und Anordnung wie die vorigen und in Thon ausgeführt, dient zur Oxydation der bei der Umsetzung gebildeten salpetrigen Säure zu Salpetersäure. Dieselbe wird von Wasser in regeltem Strahl durchströmt. Bei  $A_1$  unten tritt Salzsäuregas, vom Sulfatofen ein, durchströmt die Apparatenreihe A und B in der Richtung der Pfeile, sich hierbei mit der Salpetersäure der A-Apparate und mit der Schwefelsäure der B-Apparate nach den Gleichungen 1 und 5 umsetzend. Durch die Schaltung der A-Apparate mit den B-Apparaten wird erreicht, dass die an Salzsäure reichsten Reactions-gase mit der an  $\text{HSO}_3\text{NO}_2$  ärmsten Schwefelsäure zusammentreffen, und umgekehrt.  $A_1$  ist mit  $A_2$  direct verbunden. Es wird hierdurch erreicht, dass die aus  $A_2$  nach  $A_1$  fließende ausgenutzte Mischsäure sich in  $A_1$  mit Salzsäuregas sättigt.  $B_1$  ist mit  $B_5$  direct verbunden, so dass das in  $B_1$  nicht zerlegte  $\text{NOCl}$  in  $B_5$  mit frischer concentrirter Schwefelsäure zusammentrifft und

sich mit dieser umsetzt. Aus  $B_5$  tritt das erhaltene Chlorgas in Apparat  $D$ , der mit Wasser gespeist ist, von dem der unzerlegte Rest des Salzsäuregases zurückgehalten wird.

Aus  $A_1$  läuft die ausgenutzte Mischsäure gesättigt mit Salzsäuregas und verunreinigt mit Stickstoffverbindungen ab. Dieselbe tritt in das geschlossene Gefäß  $F$ , in dem sie erwärmt wird. Es entweichen hierbei Salzsäuregas und die sämtlichen Stickstoffverbindungen. Das Gasmengemisch wird in das Zuleitungsrohr für Salzsäuregas geführt und gelangt so in die Apparatenreihe  $A$  und  $B$  wieder zurück. Aus Apparat  $F$  läuft nahezu reine verdünnte Schwefelsäure frei von Salpetersäure ab. Aus  $B_1$  gelangt die mit  $\text{HSO}_3\text{NO}_2$  gesättigte Schwefelsäure in das geschlossene Gefäß  $E$  und trifft hier mit der in den  $C$ -(Regenerations-)Apparaten regenerierten verdünnten Salpetersäure zusammen. Mit dem Wasser der letzteren zerlegt sich die  $\text{HSO}_3\text{NO}_2$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{N}_2\text{O}_3$ . Letztere wird nach dem Apparat  $C_1$  geleitet, in welchen auch von unten atmosphärische Luft eintritt. Unter Einwirkung des Sauerstoffs der Luft und des bei  $C_5$  zugeführten Wassers wird die salpetrige Säure zu Salpetersäure regeneriert. Der Zufluss des Wassers bei  $C_5$  muss so geregelt werden, dass auf rund 63 Th.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die in Apparat  $E$  gelangen, 27 Th. Wasser in denselben kommen. Zum Mischen der Flüssigkeit in  $E$  dient ein Luftstrom. Zum Austreiben der letzten Reste  $\text{N}_2\text{O}_3$  ist Erwärmen erforderlich. Durch diese Anordnung der Apparate wird erreicht:

1. dass die drei Flüssigkeitsstrahlen, Mischsäure, Schwefelsäure und Wasser, nur einmal zu regeln sind;

2. dass die Flüssigkeiten nur einmal zu heben sind, und zwar die Mischsäure in der bequemsten Form. Hat dieselbe einen  $A$ -Apparat passiert, so entsteht aus ihr eine dem Königswasser ähnlich wirkende Flüssigkeit, deren Heben grosse Schwierigkeiten und Verluste an Salpetersäure bedingen würde;

3. sämtliche Flüssigkeiten durchströmen den Apparat geschlossen, infolgedessen Salpetersäureverluste nicht eintreten können;

4. es wird selbstthätig in dem Apparat  $E$  eine Mischsäure erhalten, die in ihrer Zusammensetzung genau der Nitrose entsprechen muss, aus der sie entstanden ist;

5. dadurch, dass die Nitrose mit verdünnter Salpetersäure zerlegt wird, wird erreicht, dass für die Zerlegung der Nitrose und die Herstellung der Mischsäure aus derselben das Minimum von Wasser erforderlich ist.

Das gleiche Resultat wie durch Apparat  $F$ , lässt sich erreichen, wenn dem Apparat  $A_1$  Wärme zugeführt wird, indem man z. B. das Salzsäuregas erhitzt. Apparat  $A_1$

kann mit  $A_2$ , ebenso die  $C$ -Apparate zu einem Apparate zusammengezogen werden. Sulfatofengas ergibt mit Luft verdünntes Chlor. Aus unverdünntem Salzsäuregas wird unverdünntes Chlorgas erhalten. Das Salzsäuregas kann z. B. erzeugt werden aus flüssiger Salzsäure unter Vermittelung von concentrirter Schwefelsäure. Zur Entwicklung eines derartigen Gasstromes kann ein dem Apparat  $F$  ähnlich construirter Apparat dienen. In denselben würden Salzsäure und Schwefelsäure in regelmäßigem Strom einfließen, wobei Salzsäuregas in regelmäßigem Strom entweicht. Aus demselben würde, wenn die Temperatur der Flüssigkeit auf etwa  $130^\circ$  erhalten wird, verdünnte Schwefelsäure nahezu salzsäurefrei abfließen.

**Sprengmittel.** Nach P. Seidler (D.R.P. No. 78679) werden in einer mit Rührwerk versehenen doppelwandigen Abdampfschale, deren Heizung durch Dampf erfolgt, 150 l Wasser zum Sieden erhitzt. Man trägt nun zuerst 23 k naphthalin- $\beta$ -monosulfosaures Natron und, sobald völlige Auflösung erfolgt ist, 77 k salpetersaures Kali in das siedende Wasser ein, wobei die Flüssigkeit in stetem Sieden erhalten und das Rührwerk bewegt wird. Die entstehende Lösung der beiden Salze wird unter fortgesetztem Rühren zur völligen Trockne verdampft, das zurückbleibende Salzgemisch zerkleinert und durch Sieben auf bestimmte Korngrösse gebracht.

Hierbei kann das naphthalin- $\beta$ -monosulfosaure Natron durch äquivalente Mengen anderer, ebenfalls wasserlöslicher Salze derselben oder einer anderen Naphtalinsulfosäure, das salpetersaure Kali ebenso durch andere wasserlösliche Nitrate ersetzt werden. Auch kann das Mischungsverhältniss der beiden Bestandtheile innerhalb weiter Grenzen gewechselt werden, ebenso können mehrere Salze von Naphtalinsulfosäuren mit einem oder mehreren Nitraten, sowie mehrere Nitrate mit einem oder mehreren Salzen von Naphtalinsulfosäuren zur Vermischung gebracht werden.

Magnesiumcarbonat erhält man nach C. Kippenberger (D.R.P. No. 78767) aus einem Gemenge der Carbonate des Calciums, Magnesiums, Mangans mit Eisenhydrat durch Behandlung mit Alkalibicarbonatlösung.

Eisenroth erhält M. N. D'Andria (D.R.P. No. 78639) durch Glühen eines Gemisches von Eisenvitriol und Magnesiumsulfat und Auslaugen mit Wasser.

**Farbstoffe.**

**Beizenfärbende blaue Farbstoffe** erhält die Badische Anilin- und Soda-fabrik (D.R.P. No. 78710) aus Nitrosodialkyl-m-amidophenol.

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung blauer beizenfärbender Oxazine, darin bestehend, dass man aromatische Amidooxycarbonsäuren, welche Hydroxyl und Carboxyl in o-Stellung zu einander enthalten, mit Nitrosodialkyl-m-amidophenol condensirt.

2. Die besondere Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man Nitrosodiäthyl-m-amidophenol und p-Amidosalicylsäure in Form der salzsauren Salze bei Gegenwart geeigneter Lösungs- bez. Verdünnungsmittel, insbesondere Eisessig, auf einander einwirken lässt.

**Disazofarbstoffe von L. Casella & Cp.** (D.R.P. No. 78831).

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen mit Hilfe der  $\alpha_1 \alpha_2$ -Amidoacetnaphtalid- $\beta_3$ - bez. - $\beta_4$ -sulfosäure des Patentes No. 74177, darin bestehend, dass diese Säure diazotirt, mit einem Amin der Naphtalinreihe combinirt, wieder diazotirt, mit  $\gamma$ -Amidonaphtolsulfosäure combinirt und endlich verseift wird.

2. Die Anwendungsformen des im Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man die  $\alpha_1 \alpha_2$ -Diazacetnaphtalid- $\beta_3$ - bez. - $\beta_4$ -sulfosäure mit  $\alpha$ -Naphtylamin,  $\alpha_1 \beta_3$ - oder  $\alpha_1 \beta_4$ -Naphtylaminsulfosäure combinirt, nach dem Weiterdiazotiren mit  $\gamma$ -Amidonaphtolsulfosäure kuppelt und die so erhaltenen Producte verseift.

**Farbstoffe aus Diazosafraninen und Amidonaphtolen von Casella & Cp.** (D.R.P. No. 78875).

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung von basischen Farbstoffen, die tanninge-beizte Baumwolle wasch- und lichtecht blauschwarz färben, durch Combination von Diazosafranin mit Amidonaphtolen in saurer oder in alkalischer Lösung.

2. Die Ausführungsformen des im Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass  $\alpha_1 \beta_3$ -,  $\alpha_1 \beta_4$ -,  $\alpha_1 \alpha_3$ -,  $\alpha_1 \alpha_4$ -,  $\beta_1 \beta_4$ -Amidonaphtol mit Diazosafranin in saurer oder alkalischer Lösung combinirt werden.

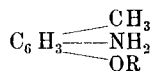
**Farbstoffe aus der Gruppe des Fluorindins nach Chemische Fabrik Bettenhausen (D.R.P. No. 78852).**

*Patentansprüche:* 1. Eine Ausführungsform des durch Anspruch 1 a) des Hauptpatentes (78601) geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass an Stelle der Oxydationsproducte von alkylirten oder phenylirten o-Diaminen der aromatischen Reihe hier Verbindungen zur Verwendung kommen, welche bei der Reduction solche alkylirten o-Diamine liefern.

2. Eine Ausführungsform des durch Anspruch 1 c) des Hauptpatentes geschützten Verfahrens, bestehend in der Verwendung von oxydierend wirkenden organischen Substanzen, wie Nitrokörper, Nitrosokörper, Azokörper und Chinon-derivate.

**Beizenfärbende Monoazofarbstoffe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp.** (D.R.P. No. 78493).

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Monoazofarbstoffen, welche sich nach ihrer Fixirung auf der Baumwollfaser (mittels metallischer Beizen) weiter diazotiren und mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen, Amidophenoläthern, deren Sulfo- oder Carbonsäuren kuppeln lassen, darin bestehend, dass man die vom o-Amido-p-kresol ( $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{OH} = 1 : 2 : 4$ ) bez. m-Amido-p-kresol ( $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{OH} = 1 : 3 : 4$ ) sich ableitenden Äther der allgemeinen Formel:



mit den Diazoverbindungen von aromatischen Amidocarbonsäuren, Amidooxycarbonsäuren, Amidoalkyloxy-carbonsäuren bez. von Sulfoderivaten der genannten Amidosäuren combinirt.

2. Die besonderen Ausführungsformen des nach Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man m-Amidobenzoesäure, p-Amidosalicylsäure, Amido-p-äthoxybenzoesäure (aus p-Oxybenzoesäure durch Äthyliren, Nitriren und Reduciren), Amidosulfobenzoesäure (aus Benzoesäure durch auf einander folgendes Sulfiren, Nitriren und Reduciren) bez. Amidosulfosalicylsäure (aus Salicylsäure durch auf einander folgendes Sulfiren, Nitriren und Reduciren) diazotirt und mit o-Amido-p-kresoläthyläther ( $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 = 1 : 2 : 4$ ) bez. m-Amido-p-kresoläthyläther ( $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 = 1 : 3 : 4$ ) combinirt.

**Gemischte Disazofarbstoffe derselben Farbenfabriken (D.R.P. No. 78625).**

*Patentansprüche:* 1. Neuerung in dem Verfahren des Pat. No. 44797, darin bestehend, dass man auf die Zwischenproducte, welche durch Combination von 1 Mol. der Tetrazoverbindung eines p-Diamins mit 1 Mol. einer Benzol-Oxycarbonsäure entstehen, an Stelle der im Patent No. 44797 genannten Componenten hier 1 Mol. der Amidophenolsulfosäure des Patentes No. 74111 einwirken lässt.

2. Ausführung des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens unter Verwendung der Tetrazoverbindungen folgender p-Diamine: Benzinidin, Tolidin, Diamidophenyltolyl (gemäss Pat. No. 50983), Diamidodiphenylenoxyd (gemäss Pat. No. 51570) und Diamidoditolulylenoxyd (gemäss Pat. No. 54154), sowie der folgenden Oxycarbonsäuren: Salicylsäure, o-, m- und p-Kresotinsäure.

**Alizarinfarbstoffe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R.P. No. 78642).**

**Patentanspruch:** Abänderung des durch das Hauptpatent geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass an Stelle der gewöhnlichen Alizarinmonosulfosäure hier die Alizarindisulfosäure der Patentschrift No. 56952, ferner Anthrapurpurindisulfosäure und Anthrachrysondisulfosäure der Patentschrift No. 70803 zur Darstellung von Dichloralizarin, Dichlor- bez. Dibromanthrapurpurin bez. -anthrachryson verwendet werden.

## Patentanmeldungen.

### Klasse:

(R. A. 22. Nov. 1894.)

22. C. 4751. Herstellung von **Ölfarben**. — S. H. Cohn, Berlin S. 19. 9. 93.
- W. 10283. **Rostschutz-Anstrich**. — W. M. Walters & F. R. Stone, Liverpool. 27. 8. 94.
42. S. 8271. Bestimmung der Bindekraft von **Leim**. — G. Seeligmann, Berlin. 4. 10. 94.
75. H. 14855. Herstellung von **Alkali** aus Legirungen von Alkalimetall und Schwermetall durch Einwirkung von Wasserdampf. — L. P. Hulin, Modane. 18. 6. 94.
89. W. 9902. Saturation gekalkter **Zuckersäfte**. — M. Wolff, Bedburg, Rhld. 23. 3. 94.

(R. A. 26. Nov. 1894.)

12. D. 6503. Darstellung von  $\alpha$ ,  $\alpha$ - und  $\beta$ ,  $\alpha$ -**Amidoacet-naphtalid**. — Dahl & Comp., Barmen. 1. 9. 94.
- F. 7699. Darstellung der  $\gamma$ -**Phenolchinaldine**. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 29. 1. 94.
- R. 8548. Sättigen von Flüssigkeiten mit **Salzen** und zum Transportieren der gesättigten Flüssigkeit. — R. Reichling, Dortmund. 5. 2. 94.
40. M. 10591. Verarbeitung von **Schwefelnickel** oder Rohnickel bez. -kobalt. — P. Manhès & Société Anonyme de Métallurgie du Cuivre, Lyon. 1. 3. 94.
48. B. 16655. Herstellung eines Schutzüberzuges von magnetischem Oxyd auf **Eisen**. — P. H. Bertrand, Paris. 19. 9. 94.
75. R. 8905. **Elektrolytisches** Diaphragma. — A. Riekman, London. 16. 7. 94.

(R. A. 29. Nov. 1894.)

12. C. 5303. Darstellung von **Lactylderivaten** des Methyl-anilins, Äthylanilins, p-Anisidins und p-Phenetidins. (Z. z. P. 70250.) — Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Co., Winkel a. Rh. 9. 10. 94.
- K. 10442. **Auslaugungsapparat**. — E. Kallensee, Eisenach. 11. 2. 93.
- Sch. 9805. Darstellung von **Benzoesäure** bez. Benzaldehyd aus Benzotrichlorid bez. Benzalchlorid. — P. Schultze, Berlin N.O., 11. 6. 94.
22. D. 6155. Darstellung von sulfonirten **Farbstoffen** der Galloxyaningruppe. — L. Durand, Huguenin & Cie., Hünningen i. E. 5. 2. 94.
- F. 6295. Darstellung von Diphenylnaphtylmethan-**Farbstoff**sulfosäuren. (Z. z. P. 76073.) — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 11. 10. 92.
- K. 10656. Darstellung einer **Azostilbendisulfosäure**. — Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 15. 4. 93.

53. B. 16147. Umwandlung des Kaseins der **Milch** in Albumosen und Peptone mittels einer Bakterie. — A. Bernstein, Berlin. 19. 5. 94.
- G. 9233. Verminderung des Kaseingehalts von **Milch** unter gleichzeitiger Regelung des Fettgehalts. — G. Gaertner, Wien. 25. 9. 94.

(R. A. 3. Dec. 1894.)

22. B. 15146. Darstellung blauer **Farbstoffe** sauren Charakters aus Nitroso-m-dialkylamidophenolen. (Z. z. P. 45268.) — Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 30. 8. 93.
- H. 14654. Herstellung von perlmutterähnlichen **Überzügen**. — S. Hahn, Berlin. 28. 4. 94.
40. M. 10667. Gewinnung von metallischem **Blei** und Bleisulfat durch Einleiten von Sauerstoff oder Luft in geschmolzenes Bleisulfid. — A. Macdonald, Ladbroke Grove, Engl. 31. 3. 94.
75. D. 6426. Darstellung von halogen- und nitrosenfreier **Salpetersäure**. — W. Dieterle, Feuerbach b. Stuttgart u. L. Rohrmann, Krauschwitz b. Muskau. 9. 7. 94.

(R. A. 6. Dec. 1894.)

12. B. 13903. **Destillation** von Holzkleie und Holzabfällen (Z. z. P. 65447.) — F. J. Bergmann, Neheim a. d. Ruhr. 28. 2. 93.
- B. 16461. Darstellung beständiger **Tetrazosalze** der unterschwefeligen Säure. — P. Becker, Moskau. 7. 3. 94.
- F. 7224. Darstellung einer einheitlichen **Naphtalin-tetrasulfosäure**. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 11. 12. 93.
22. A. 3748. Darstellung eines grauen **Disazofarbstoffs**. — Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin S. O. 20. 1. 94.
- C. 3952. Darstellung von secundären **Disazofarbstoffen**, welche  $\alpha$ ,  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure in Mittelstellung enthalten. — Leopold Casella & Co., Frankfurt a. M. 9. 12. 91.
- 5235. Darstellung von secundären **Disazofarbstoffen**, welche  $\alpha$ ,  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure in Mittelstellung enthalten. — Leopold Casella & Co., Frankfurt a. M. 9. 12. 91.
- F. 6328. Darstellung saurer Farbstoffe der **Rhodaminreihe**. (Z. z. Anm. 6235.) — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 28. 10. 92.
29. M. 10885. Apparat zur systematischen Extraction von Potasche aus roher Wolle. — G. Malard, Tourcoing, Frankr. 9. 6. 94.

(R. A. 10. Dec. 1894.)

12. B. 16231. **Eisenchlorid** in feste und haltbare Form überzuführen. (Z. z. P. 75547.) — Ch. A. Burghardt Manchester. 6. 6. 94.
- E. 4196. Darstellung von Alkylrhodanaten des **Chinolins**, Pyridins und Isochinolins. — A. Edinger, Freiburg i. Br. 23. 5. 94.
22. A. 3710. Darstellung eines orseillefarbenen **Azofarbstoffs**. — Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin S. O. 20. 12. 93.
- A. 3836. Darstellung eines **Trisazofarbstoffs** aus Homologen des Diamidoazobenzols. (Z. z. P. 40740.) — Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin S. O. 9. 4. 94.
75. S. 8146. Darstellung von **unterchlorigsauren** Salzen. — E. Solvay, Brüssel. 4. 8. 94.

## Deutsche Gesellschaft für angewandte Chemie.

### Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

#### Rheinischer Bezirksverein.

Wanderversammlung zu Bonn 4. November 1894 im chem. Institut der Universität. Anwesend 45 Mitglieder und Gäste.

Der Vorsitzende Prof. Dr. Stutzer eröffnet um 11 Uhr die Versammlung und begrüsst die zahlreich erschienenen Anwesenden, unter diesen

Ch. 95.

den Director des chem. Instituts Herrn Geheimrath Prof. Dr. Kekulé. In seiner Antwort gab Geheimrath **Kekulé** seiner Freude Ausdruck, dass die Vertreter der angewandten Chemie grade den Sitz der reinen Wissenschaft als Versammlungsort gewählt hätten. Er hoffe, dass der Verein noch recht häufig an dieser Stelle tagen möge, denn nur wenn die Vertreter der angewandten Chemie, die in das