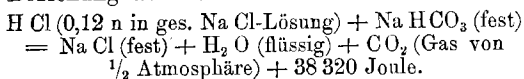


Wir können sie aus der von uns festgestellten Beziehung ableiten. Es ist:



Es werden bei dem Process gewonnen die freien Bildungsenergien von

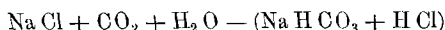
$$\begin{aligned} \text{Na Cl} &= 405\,660 \\ \text{H}_2\text{O} &= 216\,060 \\ \text{CO}_2 &= 406\,000 \\ &1\,027\,720 \text{ Joule.} \end{aligned}$$

Da aber im Ganzen nur 38 320 Joule gewonnen werden, so muss die Differenz  $1\,027\,720 - 38\,320 = 989\,400$  Joule nöthig sein, um die Salzsäure und das Bicarbonat in die Elemente zu zerlegen. Für den ersteren Zweck werden 139 110 Joule erfordert; die zur Zerlegung des Natriumbicarbonats aufzuwendende freie Energie muss demnach sein  $989\,400 - 139\,110 = 850\,290$  Joule.

Ein Vergleich der in Joule gemessenen Bildungswärmen mit den freien Bildungsenergien ergibt, dass beide Grössen einander wohl nahe stehen, aber sich nicht gleich sind:

	Bildungswärme	Freie Energie
	Joule	Joule
H Cl verdünnt	164 000	139 110
H <sub>2</sub> O flüssig	286 000	216 060
CO <sub>2</sub> Gas	406 000	406 000
Na Cl fest	408 000	405 660
Na H CO <sub>3</sub> fest	962 000	850 290

Die Unterschiede bedingen, dass die Werthe



bei den Bildungswärmen negativ sind, — 26 000 Joule, dass sie bei den freien Bildungsenergien aber positiv sind, + 38 320 Joule.

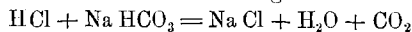
Würden wir für das Natriumbicarbonat ebenso wie für die übrigen Verbindungen die freie Bildungsenergie gekannt haben, so hätten wir die Möglichkeit der Reaction zwischen unseren Verbindungen und die freie Energie des Processes richtig voraussagen können, während die Bildungswärmen auf eine falsche Fährte führen.

Eine Kenntniss der freien Bildungsenergien aller Verbindungen ist deshalb so wichtig, weil sie uns erst gestattet, die Möglichkeit aller Reactionen voraus zu berechnen. Sie ermöglicht uns ferner, die Bedingungen, namentlich der Concentration und des Druckes, aber auch der Temperatur vorzubestimmen, unter denen eine sonst nicht mögliche Reaction doch erfolgt, oder unter denen sie am besten erfolgt, und sie ermöglicht auch, das Minimum an mechanischer Arbeit zu berechnen, welches man braucht, um solche Reactionen mit Hilfe von äusserem Druck oder von Elektrizität herbeizuführen. Es ist

deshalb auch für die chemische Technologie und für die chemische Industrie die Kenntniss dieser Grössen und vor Allem die Kenntniss der Kunst mit diesen Grössen zu rechnen von grösster Bedeutung.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Es ist die freie Energie der Reaction:



auf zwei verschiedenen Wegen berechnet und elektrometrisch gemessen worden.

2. Auch die Wärmetönung der Reaction ist gemessen worden.

3. Aus der negativen Wärmetönung und der positiven freien Energie ergab sich der Temperaturkoeffizient der letzteren, der mit dem gefundenen gut übereinstimmt.

4. Es ist die Löslichkeit des Natriumbicarbonats in Chlornatriumlösungen bestimmt worden.

5. Aus diesen Messungen und den elektrometrischen Messungen ergab sich übereinstimmend, dass in concentrirten Salzlösungen die Concentration der Ionen kein genaues Maass für ihre relative active Masse ist und dass diese vielmals grösser sein kann als jene.

6. Die freie Bildungsenergie einiger Verbindungen ist berechnet worden.

## Die Salpetersäure-Apparate von Guttman-Rohrmann und Dr. F. Valentiner.

Eine vergleichende Studie.

Von Oscar Guttman-London.

Es ist bekannt, dass gegenwärtig zwei Systeme für die Erzeugung von Salpetersäure in den Vordergrund getreten sind: das von Guttman-Rohrmann und das von Dr. F. Valentiner. Gewisse Beschreibungen des Valentiner'schen Apparates, sowie der Bericht über öffentliche Versuche in Plagwitz unter der Leitung des Erfinders, welche in Fachblättern veröffentlicht wurden, scheinen nicht gebührend gewürdigt worden zu sein.

Es wird daher ein sorgfältiger Vergleich der beiden Apparate, ausschliesslich auf Grund von wohl festgestellten Daten, gewiss willkommen sein.

Für diejenigen, welche nicht gerne durch Zahlen und Beschreibungen zu den Schlussfolgerungen kommen wollen, sei hiermit das Resultat der Arbeit zuerst angeführt, statt wie sonst am Schlusse.

1. Die Arbeitszeit ist bei beiden Apparaten innerhalb praktischer Grenzen die gleiche. Sie kann bei beiden ohne Nachtheil nicht unter eine gewisse Grenze bemessen werden.

2. In beiden Apparaten wird eine nahezu theoretische Ausbeute erzielt.

3. In Valentiner's Apparat werden an 5 Stellen Säuren von 6 bis 7 verschiedenen Stärken und Untersalpetersäure-Gehalten abgezogen, die durch eine besondere Mischvorrichtung auf einen einzigen Gehalt gebracht werden müssen. In Guttman-Rohrmann's Apparat erzielt man direct nur eine Säuregattung von niedrigem Untersalpetersäure-Gehalte.

4. Wird alle Säure des Valentiner-Apparates zusammengemischt, so ist sie von ungleich geringerer Stärke als in Guttman-Rohrmann's Apparat. Bei Verwendung  $92\frac{1}{2}$ -proc. Schwefelsäure und  $95\frac{1}{2}$ -proc. Salpeter, also bei 12,86 kg Wasser auf 100 kg Salpeter, wurden in der Regierungsfabrik von Angoulême nur  $77\frac{1}{2}$  Proc. des Gesamtresultates als Säure von  $47^{\circ}$  B. ( $87,15$  Proc.  $\text{HN O}_3$ ) erzielt, die restlichen  $22\frac{1}{2}$  Proc. hatten durchschnittlich nur  $30,2^{\circ}$  B. ( $42,10$  Proc.  $\text{H N O}_3$ ). Dagegen wurde als Jahresdurchschnitt einer grossen Regierungsfabrik bei 96-proc. Salpeter und Verwendung von Abfallsäure, also bei 10,70 Proc. Wasser auf 100 kg Salpeter, im Guttman-Rohrmann'schen Apparate die gesammte Ausbeute, also 100 Proc., in einer Stärke von  $48,2^{\circ}$  B. ( $96\frac{1}{2}$  Proc.  $\text{HN O}_3$ ) erzielt. Auch nicht 1 kg Säure von geringerer Stärke wurde producirt.

5. Um in Valentiner's Apparat das Gesamtresultat als höchstconcentrirte Säure zu erhalten, wird empfohlen, die  $48^{\circ}$ igen Säuren gesondert aufzufangen, und die schwachen Säuren unter neuerlichem Zusatz stärkerer Schwefelsäure wieder zu destilliren. Auch nach einer solchen Neudestillation wurden im Valentiner-Apparate nur 83 Proc. des Ganzen als Säure von  $48,1^{\circ}$  B. ( $93,7$  Proc.  $\text{HN O}_3$ ) gewonnen, der Rest hatte nur  $32,2^{\circ}$  B. ( $39,16$  Proc.  $\text{HN O}_3$ ).

6. Arbeitet man auf ein Totalresultat an schwacher Säure, so ist der Vergleich ebenso ungünstig. In Plagwitz verwendete man in Valentiner's Apparat Schwefelsäure von 81,79 Proc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und erzielte nur eine Gesamt-Salpetersäure von 66,95 Proc.  $\text{HNO}_3$ . In Guttman-Rohrmann's Apparat giebt Schwefelsäure von nur 79,36 Proc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine Gesamtsalpetersäure von 69,80  $\text{HN O}_3$ . Um sonach in Valentiner's Apparat gleich starke Salpetersäure zu erzeugen wie in Guttman-Rohrmann's Apparat, muss man Schwefelsäure von viel grösserer Stärke verwenden.

7. Mit Valentiner's Apparat wird man sonach stets eine grosse Menge schwacher Säuren erzielen und kann auf ausschliessliche Erzeugung von Säure höchster Concentration nicht rechnen, bei Guttman-Rohr-

mann's Apparat aber ausschliesslich auf den Umständen entsprechende stärkste Säure.

8. Der Untersalpetersäure-Gehalt der Gesamtsäure aus Valentiner's Apparat ist nicht geringer, sondern eher doppelt so gross, als in Guttman-Rohrmann's Apparat.

9. In Guttman-Rohrmann's Apparat wird Wasser entfernt, und die Säure fällt stärker aus; in Valentiner's Apparat wird Wasser erzeugt und die Säure verdünnt. In ersterem wurden von dem im Salpeter und der Schwefelsäure enthaltenen Wasser 73 Proc. entfernt, in letzterem mindestens 89 Proc. durch Zersetzung der Salpetersäure mehr erzeugt. Diese Thatsache ist ein deutlicher Beweis für meine Behauptung, dass ein Theil des Wassers mit dem Chlor durch das System hindurch und aus dem Apparate hinaus verjagt wird.

10. Die in Guttman-Rohrmann's Apparat erzeugte Säure enthält keine Spur von Chlor, die im Valentiner-Apparate enthält es stets, weil es nur zum geringen Theile entweichen kann.

11. Bei Herstellung stärkster Säure benötigt Guttman-Rohrmann's Apparat nur 16,7 kg Kohle per 100 kg Salpeter gegen 20 kg in Valentiner's Apparat ohne die Pumpe, und 33 kg mit derselben.

12. Die Anzahl der Arbeiter für eine grössere Anlage ist beim Valentiner-Apparate wahrscheinlich doppelt so gross als bei dem von Guttman-Rohrmann von gleicher Production.

13. Valentiner's Apparat benötigt bei gleicher Production  $2\frac{1}{4}$ mal so viel Gebäude-Oberfläche als Guttman-Rohrmann's Apparat.

14. Die Instandhaltung des Valentiner-Apparates wird durch die Reparaturen an der Pumpe und die zur Neutralisirung der Abgase benötigte Ätznatronlösung vertheuert.

15. Bei Valentiner's Apparat verursacht die Einhaltung der englischen Vorschrift für den Maximal-Säuregehalt der Abgase nicht unbedeutende Schwierigkeit, bei Guttman-Rohrmann's Apparat gar keine.

Die Schlussfolgerung lässt sich sonach in einen Satz zusammenfassen: Valentiner's Apparat hat gegenüber dem von Guttman-Rohrmann keinerlei Vortheile, dagegen sehr bedeutende Nachtheile, und der Vergleich der einzelnen Umstände fällt für den Valentiner-Apparat zwischen 30 und 100 Proc. schlechter aus.

Der eingehende Beweis für die obigen Folgerungen sei nunmehr nachstehend gegeben:

# 1. Beschreibung des Guttmann-Rohr- mann-Apparates.

Im Jahre 1891 haben Oscar Guttmann und Ludwig Rohrmann einen Apparat zur Condensation von Salpetersäure patentirt, der im Wesentlichen darin besteht, dass die aus der Retorte kommenden Gase mit einem Strome erwärmter Luft durch eine Anzahl von Thonröhren geführt und darin, unterstützt durch einen Wassermantel, abgekühlt und condensirt werden. Die Röhren sind unterhalb durch ein sogenanntes Kammerrohr verbunden, welches alle condensirte Säure sofort nach einem Sammelgefässe führt, so

lichter Weite, welche abwechselnd oben durch Bogenrohre *dd* und unten durch ein Kammerrohr verbunden sind. Auch vom Tourille *b* fliesst die Säure in das Kammerrohr. Dieses hat an seinem Ende zuerst ein T-stück mit zwei Hähnen und dann ein Knie, durch welches die Säure in ein Sammelgefäss *C* läuft. Die nicht condensirten Gase treten in ein Verbindungsstück *k* ein und von da durch eine Rohrleitung *l* in einen für vier Retorten dienenden Absorptionsturm *m*. Auch das Sammelgefäss ist durch eine Leitung *n* mit dem Verbindungsstücke *k* in Zusammenhang, um keinen Druck entstehen zu lassen und

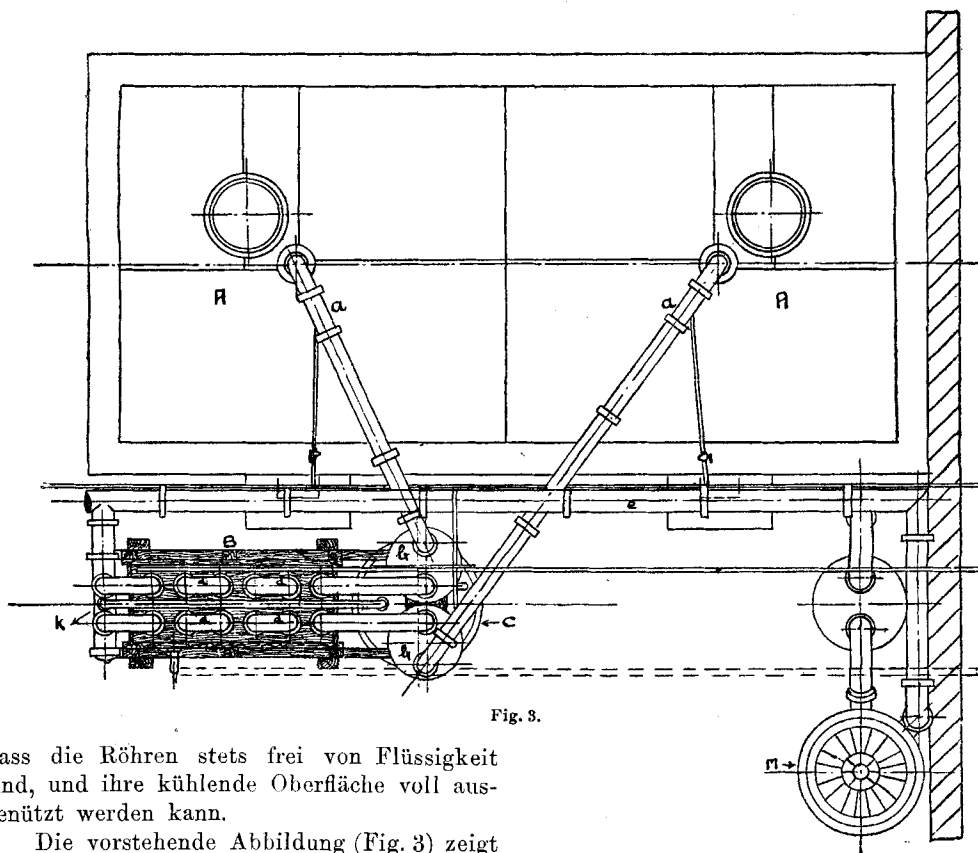


Fig. 3.

dass die Röhren stets frei von Flüssigkeit sind, und ihre kühlende Oberfläche voll ausgenützt werden kann.

Die vorstehende Abbildung (Fig. 3) zeigt Guttmann-Rohrmann's Apparat für zwei Retorten mit einer Beschickung von je 600 bis 800 kg Natronsalpeter. *AA* sind die Retorten, *B* die Condensationsbatterie, *C* das Sammelgefäss. Die Pressluft wird in einer im Fuchse befindlichen Rohrschlange erwärmt, und ein minimaler Strahl durch den Thoninjector *a* den eben die Retorten verlassenden Salpetersäure-Gasen beigemischt. Hierdurch wird die etwa entwickelte Untersalpetersäure wieder in Salpetersäure umgewandelt. Die Gase treten nun zuerst in ein nur durch Luft gekühltes Tourille *b*, um die Abkühlung allmählich vorzubereiten, und von da durch sechs in einem Wasserkasten stehende Thonröhren von je 2,50 m Länge und 100 mm

um bei Erzeugung wasserheller Säure von 1,420 spec. Gew. (42,7° B.) warme Luft in das Sammelgefäss blasen zu lassen.

Die Temperatur in der Röhrenbatterie wird genügend hoch gehalten, um wohl die Salpetersäure zu condensiren, nicht aber das Wasser und die noch etwa unverwandelte Untersalpetersäure, welche zugleich mit dem Chlor (von der Zersetzung des Salpeters durch seine Verunreinigung mit Kochsalz herührend) nach dem Plattenthurme geführt werden. Hier mischen sich die Gase mit Wasser, die Untersalpetersäure wird in Salpetersäure verwandelt, während das Chlor durch den Luftstrom aus der noch immer

warmen, dünnen Säure verjagt und ins Freie geführt wird.

In dem Plattenthurme wird unter bestimmten, leicht einzuhaltenden Bedingungen Salpetersäure von solcher Stärke gewonnen, dass sie bei der nächsten Beschickung wieder in die Retorte gegeben werden kann. Man erhält sonach stets nur eine Gattung von Säure aus der ganzen Operation, und zwar der verwendeten Schwefelsäure entsprechend von höchster Concentration. Mit Ausnahme der kleinen Mengen, welche an Dichtungsstellen oder im Bisulfat verloren gehen können, und die selbst da, wo man die Destillation nicht bis aufs Äusserste treibt, höchstens  $1\frac{1}{2}$  Proc. betragen, erzielt man sonach fast die ganze theoretisch mögliche Ausbeute als hochgradige Säure, die vollkommen frei von Chlor und Sulfaten ist.

soll die Zersetzung der Salpetersäure verhindert, also der Gehalt an Untersalpetersäure in der fertigen Salpetersäure vermindert werden. In die Retorte sollen 1000 kg Natronsalpeter beschickt werden, doch hat man in Angoulême gefunden, dass bei dieser Menge zu viel Bisulfat übergerissen wird, und deshalb die Ladung auf 800 kg reducirt.

In der Zeichnung ist *a* die Retorte, *b* ein kleines Vorlaufftourille zum Zurückhalten übergerissenen Bisulfates, *c* die erste Kühlschlange; diese kann durch einen Dreiweghahn *d* entweder mit dem Tourille *e* oder mit dem

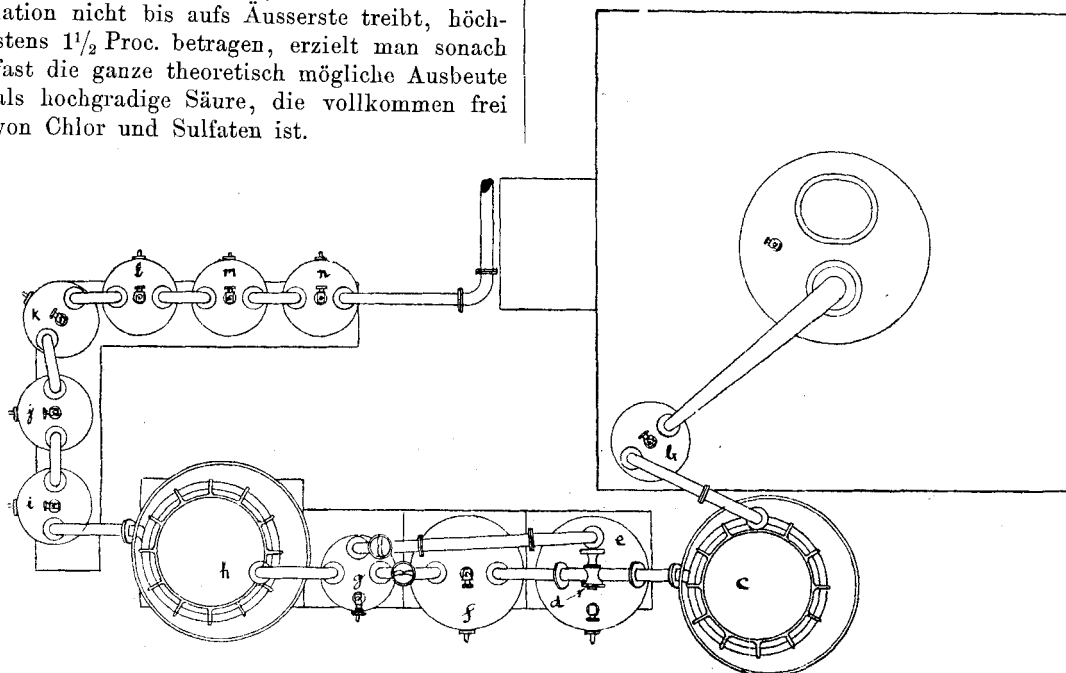


Fig. 4.

## 2. Beschreibung des Valentiner-Apparates.

Der Apparat zur Destillation von Salpetersäure im Vacuum wurde von Dr. Valentiner im Jahre 1891 patentirt. Eine genaue Beschreibung desselben, die auch mit den allerjüngsten Ausführungen übereinstimmt, ist im *Méorial des poudres et salpêtres* 1897 bis 1898, Band IX, S. 87, nach einer an die französische Pulverfabrik von Angoulême gelieferten und von Dr. Valentiner selbst in Betrieb gesetzten Anlage enthalten. Die beistehende Planskizze (Fig. 4) ist dem von M. Bruley verfassten Berichte entnommen.

In Kürze besteht der Apparat aus einer Retorte und einer aus Kühlschlangen und Tourilles zusammengesetzten Condensation mit Absorptionsgefässen als Abschluss, um die Gase vollständig unschädlich zu machen, ehe sie in die das Vacuum herstellende Luftpumpe treten können. Durch das Vacuum

Tourille *f* verbunden werden. Beide Tourilles sind durch Bögen mit dem kleinen Tourille *g* und dieses wieder mit der Kühlschlange *h* in Verbindung. Nach dieser Kühlschlange stehen sechs kleinere Tourilles. Das erste *i* nimmt die Säure der Schlange *h* auf, in das dritte *k* taucht ein durchlöcherntes Thonrohr, um die Gase durch eine 0,40 m hohe Wasserschicht durchzudrücken, und ein ebensolches Mischrohr taucht in das fünfte Tourille *m* in Kalkwasser. (Neuestens werden die Tourilles *k* und *m* mit einer Lösung von kaustischer Soda beschickt, da wie es scheint, Wasser und Kalkwasser nicht entsprachen.) Die Tourilles *j* und *l* dienen dazu, bei Stillstand der Luftpumpe ein Zurücktreten der Säure zu verhindern. Das Tourille *n* ist direct mit der Luftpumpe verbunden. Alle Tourilles sind mit Hähnen zum Einlassen von Luft und zum Ablassen der Säure versehen.

Die Luftpumpe in Angoulême ist eine

doppeltwirkende Nassluftpumpe, hat einen Cylinderdurchmesser von 0,300 m, einen Hub von 0,400 m und macht 45 bis 50 Umdrehungen per Minute. Sie benöthigt theoretisch ungefähr 4 PS. (in der Praxis wird eine Maschine von 5—6 PS. verwendet), bei einem Vacuum von 0,650 m und soll für zwei Retorten genügen. Thatsächlich hält sie ein Vacuum von 0,520 bis 0,580 m in der Retorte und 0,600 bis 0,650 m in der Nähe der Pumpe aufrecht.

Der Betrieb des Apparates ist einigermaassen complicirt, denn während die Säure in das erste Tourille *e* läuft, muss *f* geschlossen bleiben und umgekehrt, wenn dagegen eins der Tourilles geleert werden soll, so muss erst der Lufthahn und dann der Ablasshahn geöffnet werden. Nach einer Veröffentlichung von Konrad Francke in der „Zeitschrift für angewandte Chemie“, 1899, S. 270, wird auch eine Mischvorrichtung zum Heben und Mischen der Säure mit Hülfe des vorhandenen Vacuums verwendet, da in jedem Tourille die Säure eine andere Grädigkeit und einen anderen Procentsatz von Untersalpetersäure besitzt.

### 3. Vergleich der Arbeitsdauer der beiden Apparate.

In Guttman-Rohrmann's Apparat kann eine Beschickung in zehn Stunden leicht abdestillirt werden, doch ist es zur Schonung der Apparate empfehlenswerth, elf Stunden darauf zu verwenden. Um eine grössere Anzahl von Retorten hintereinander zu beschicken und zu entleeren, und doch nur eine geringste Anzahl von Arbeitern zu benöthigen, ferner um zur Abkühlung der Retorte Zeit zu lassen, sind zwei Stunden hinzuzurechnen. In der Praxis wird es vorgezogen, dass jede Retorte alle 16 Stunden einmal in Thätigkeit tritt; dies giebt auch genügend Zeit zum Abführen der Säure und zum Ausschlagen und Weiterschaffen des Bisulfates durch dieselben Arbeiter.

Bei Valentiner's Apparat dauerte eine Beschickung für starke Säure elf Stunden, bei Verwendung von Abfallsäure 13 Stunden, die Zeit des Entleerens nicht mitgerechnet. Bei einem in Leipzig-Plagwitz am 3. Juli 1899 und den folgenden Tagen abgehaltenen öffentlichen Versuche (Zeitschrift f. angew. Chemie, 1899, S. 779) wurden gleichfalls elf Stunden benöthigt. Die Zeit für das Fortschaffen der Säuren und des Bisulfates sowie für die Abkühlung der Retorte ist jedenfalls dieselbe wie beim Guttman-Rohrmann-Apparate.

Ein Unterschied in der Zeitdauer besteht also zwischen den beiden Apparaten nicht.

### 4. Vergleich der Betriebsergebnisse.

#### a) Guttman-Rohrmann's Apparat.

Anstatt einzelne, unter besonderer Aufsicht ausgeführte Operationen vorzuführen, seien hier die Betriebsergebnisse einer grossen Regierungsfabrik mitgetheilt, welche im Laufe eines vollen Betriebsjahres erzielt wurden. Die betreffenden Resultate sind nach den büchermässig verbrauchten Rohstoffen und zum Lagerraum gebrachten Säuremengen berechnet. Die Fabrik hat nahezu 1 Mill. Kilogramm Salpetersäure von durchschnittlich 96½ Proc. Monohydrat (1,502 spec. Gew.) mit durchschnittlich 1 Proc.  $\text{HNO}_2$  im Laufe dieses Jahres erzeugt.

Für je 100 kg Natronsalpeter von 96 Proc. wurden verwendet: 91,598 kg Abfallsäure enthaltend durchschnittlich

10 Proc. $\text{HNO}_3$
80 - $\text{H}_2\text{SO}_4$
10 - $\text{H}_2\text{O}$

und 26,135 kg Schwefelsäure von 96 Proc. (weil nicht mehr Abfallsäure zur Verfügung stand), und hieraus wurden gewonnen 82,778 kg Salpetersäure von durchschnittlich 96,5 Proc. Monohydrat, oder unter Berücksichtigung der  $\text{HNO}_2$  von rund 95,75 Proc. Monohydrat.

Aus 96 kg reinem Natriumnitrat sind	71,15 kg $\text{HNO}_3$
theoretisch zu erzielen. In der verwendeten Abfallsäure waren enthalten	9,16 - -

Es sollten also . . . . . 80,31 kg  $\text{HNO}_3$  erhalten werden.

Die thatsächlich erhaltenen 82,778 kg Salpetersäure von 95,75 $\text{HNO}_3$ ergaben	79,26 kg $\text{HNO}_3$
der Gesamtverlust betrug sonach	1,05 kg $\text{HNO}_3$

oder rund 1¼ Proc., wovon rund ½ Proc. auf Untersalpetersäure entfällt; sonach wurden 99¼ Proc. der theoretisch möglichen Ausbeute als Säure von 95,75 Proc. reinem Monohydrat erhalten.

Eine Privatfabrik erzielt bei Verwendung von 97-proc. Salpeter und Schwefelsäure von 1,725 spec. Gew. (60,6° B. mit 79,36 Proc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) für je 100 kg Salpeter 102,56 kg Salpetersäure von 1,420 spec. Gew. (42,7° B. mit 69,80 Proc.  $\text{HNO}_3$ ), und die Säure hat nur eine Spur von Untersalpetersäure. Eine Berechnung zeigt, dass der Verlust unter 0,6 Proc. ist.

#### b) Valentiner's Apparat.

In Angoulême erzeugt man ausschliesslich Säure von 47° B. (1,488 spec. Gew. mit 87,15 Proc.  $\text{HNO}_3$ ). Die Beschickung ist 800 kg Natronsalpeter von 95 bis 96 Proc. und 1100 kg Schwefelsäure von 65,60° B. (1,833 spec. Gew.) mit 92 bis 93 Proc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , oder auf 100 kg Natronsalpeter 137,5 kg Schwefelsäure.



man aber den besseren zweiten Versuch in Plagwitz zum Vergleiche und lässt die beiden Wasservorlagen ganz ausser Betracht, so erhält man folgende Rechnung:

Versuch in Plagwitz am 8. Juli 1899:

	Eingeführtes Wasser
in 100 kg Salpeter . . . . .	2,50 kg
in 135 kg Schwefelsäure . . . .	11,05 kg
zusammen	13,55 kg

In den (ohne die Wasservorlagen) per 100 kg Salpeter erhaltenen 93,15 kg Salpetersäure von 43,5° B. waren enthalten . . . . . 25,65 kg

Es sind also mindestens . . . 12,10 kg

oder 89 Proc. mehr Wasser erzeugt worden, als in die Retorte kam.

Diese bedeutsame Thatsache, welche auch von dem Leiter einer anderen mit Valentiner's Apparaten arbeitenden Fabrik gefunden wurde, weist darauf hin, dass die Anwendung des Vacuums die Zersetzung der Salpetersäure augenscheinlich nicht verhindert, vielmehr eine Wasserbildung stattfindet, welche einer recht bedeutenden Zersetzung im Valentiner-Apparat zugeschrieben werden muss.

Es soll nicht bestimmt behauptet werden, dass in Guttman-Rohrmann's Apparat weniger Untersalpetersäure gebildet wird als in Valentiner's Apparat. In ersteren wird aber Luft eingeblasen, welche einen grossen Theil der Untersalpetersäure wieder in Salpetersäure umwandelt, und was dieser Einwirkung entgeht, wird aus dem absichtlich warm arbeitenden Systeme zum anderen Theil verjagt, während nur ein Rest in der Säure verbleibt. Bei Valentiner's Apparat dagegen bleibt die Untersalpetersäure unverändert und kann aus dem Systeme nicht leicht entweichen, wird vielmehr sorgfältigst in den Tourilles absorbiert, um die Pumpe nicht anzugreifen.

#### 6. Vergleich des Gehaltes an Chlor.

Die mit Guttman-Rohrmann's Apparat erzeugte Säure ist erwiesenermaassen frei von Chlor und Sulfaten und wird nach Entfernung der Untersalpetersäure sogar zu Laboratoriumszwecken verwendet. Die Abwesenheit von Chlor erklärt sich dadurch, dass es der eingeblasene Luftstrom aus dem stets warm gehaltenen Apparate vollständig verjagt. In Valentiner's Apparat kann das Chlor nicht leicht entweichen und muss von der stark gekühlten Säure absorbiert werden.

#### 7. Vergleich des Kohlenverbrauches.

In Angoulême benötigte man 160 bis 170 kg Kohle für Valentiner's Apparat und 200 kg für den Betrieb der Pumpe, wovon nur die Hälfte angenommen werden soll, da

die Pumpe nach Angabe des Erfinders zwei Apparate bedienen kann. Dies giebt bei 800 kg Beschickung sonach ungefähr 20 kg Kohle ohne die Pumpe und 33 kg mit der Pumpe für je 100 kg Salpeter. In Plagwitz benötigte man 360 kg Braunkohle (wahrscheinlich böhmische) für den Apparat allein; böhmische Kohle hat einen Wärmeeffect von ungefähr  $\frac{4}{7}$  guter Steinkohle, obige 360 kg entsprechen also etwa 206 kg Steinkohle, oder 20,6 kg für 100 kg Salpeter, ohne den für den Betrieb der Pumpe nöthigen Heizstoff.

Die Destillation einer Beschickung von 600 kg Salpeter in Guttman-Rohrmann's Apparat erfordert 100 kg Steinkohle, also 16,7 kg pro 100 kg Salpeter. Der Verbrauch an Pressluft ist so unbedeutend, dass die zu ihrer Erzeugung nöthige Kohle nicht in Betracht kommt.

#### 8. Vergleich der Arbeiterzahl.

Bei Guttman-Rohrmann's Apparat bedienen drei Mann acht Retorten einschliesslich aller Nebenarbeiten. Während der Destillation erfordern die Retorten keinerlei weitere Aufmerksamkeit, als gelegentliches Nachfeuern, und die Condensation geht ganz automatisch vor sich, so dass nur von Zeit zu Zeit die Farbe der aus dem Plattenthurme entweichenden Gase zu beobachten ist. Die Leute haben also ausreichend Zeit zum Entfernen der Säure und des Bisulfates.

Bei Valentiner's Apparat sind zwei Mann bei einer Retorte ziemlich angestrengt. M. Bruley sagt hierüber: „Es war während der Versuche nöthig, zwei Mann zur Bedienung des Apparates zu haben. Diese ist in Wirklichkeit eine sehr heikle Arbeit, welche eine ununterbrochene Beaufsichtigung und eine grosse Vertrautheit mit dem Apparate erfordert. Es sind zahlreiche Vorsichtsmaassregeln zu treffen, um Unfälle zu vermeiden, und man muss einerseits den Gang der Temperatur, andererseits die Angaben des Manometers sehr minutiös überwachen.“

Wenn nun auch mehrere Valentiner-Apparate verhältnissmässig leichter zu bedienen sein werden, als einer, so ist doch anzunehmen, dass bei gleicher Production doppelt so viel Arbeiter nöthig sein werden als bei Guttman-Rohrmann's Apparat.

#### 9. Vergleich der Raumverhältnisse.

Eine Prüfung der hier abgebildeten Pläne zeigt, dass ein Valentiner-Apparat in Angoulême 33,60 qm, zwei Guttman-Rohrmann-Apparate dagegen zusammen 22,50 qm Flächenraum beanspruchen. Da die Beschickung der Apparate wie 8:6 ist, so benötigte Valentiner's Apparat  $2\frac{1}{4}$  mal so

viel Gebäuderaum wie der von Guttman-Rohrmann.

#### 10. Instandhaltung der Apparate.

Sorgfältige Behandlung ist bei jedem Salpetersäure-Apparate Bedingung, und die aufzuwendende Mühe hängt von der Anzahl der Dichtungsstellen ab. Bei Guttman-Rohrmann's Apparat giebt es 24 abgedichtete Muffen, bei Valentiner's Apparat nahezu 40, und zwar solche, die viel Aufmerksamkeit erfordern, um das hohe Vacuum aufrecht zu erhalten. Die Möglichkeit eines Bruches sei ausser Betracht gelassen, da bei beiden Apparaten, wenn sie sorgfältigst und aus bestem Materiale hergestellt sind und von erfahrenen Arbeitern bedient werden, fast nie ein Bruch vorkommt. Dagegen ist bei Valentiner's Apparat die Pumpe ein wunder Punkt, da trotz Einschaltung von Ätznatronlösung dieselbe häufiger Reparatur bedürfen soll.

#### 11. Gasverlust.

Bei Guttman-Rohrmann's Apparat functionirt der am Ende eingeschaltete Absorptionsturm so gut, dass die englische Vorschrift über den Säuregehalt der Abgase (Maximum 9 g pro cbm) leicht und sicher einzuhalten ist.

Bei Valentiner's Apparat sollte kein Gas durch die Pumpe treten, wenn sie nicht leiden soll. Die vollständige Absorption in Wasser oder Kalkwasser ist nicht möglich. Ätznatronlösung verursacht nicht unbedeutende Kosten, und mit zunehmender Neutralisation wird sie immer weniger wirksam. Es ist daher vor auszusehen, dass die vollständige Unschädlichmachung der Gase nicht immer

eingehalten werden kann, und sie soll englischen Vorschriften entsprechend auch wirklich schwer fallen.

### Die neuen Arzneimittel im Jahre 1900.

*Zu dem unter vorstehendem Titel in Heft 11 erschienenen Aufsätze ging der Redaction nachstehende Äusserung des Kaiserlichen Gesundheitsamtes zu.*

Auf Seite 269 dieser Zeitschrift vom 12. März 1901 schreibt Herr Dr. A. Eichengrün in seinem Aufsatz „Die neuen Arzneimittel im Jahre 1900“ über Propolisin des R. Spiegler, dass es ein Geheimmittel sei, dessen Darsteller in die Lage gesetzt worden ist, mit einem Bestätigungsschreiben des Kaiserlichen Gesundheitsamtes Reclame zu machen.

Dieses Schreiben des Kaiserlichen Gesundheitsamtes lautet:

„Herrn Robert Spiegler  
Grosshennersdorf in Sachsen.

Unter Bezugnahme auf das gefällige Schreiben vom 3. April 1900 und die gleichzeitige Übersendung eines Fläschchens „Propolisin“ zu Versuchszwecken theile ich Ihnen mit, dass die Wirkung des Mittels gelegentlich geprüft werden soll. Eine Begutachtung kann ich Ihnen jedoch nicht in Aussicht stellen, da eine solche seitens des Kaiserlichen Gesundheitsamtes auf Antrag von Privatpersonen grundsätzlich nicht erfolgt.“

Auf einem Prospekte des R. Spiegler ist der Wortlaut in folgender Form wiedergegeben:

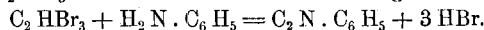
„Unter Bezugnahme auf das gefällige Schreiben vom 3. d. M. hat das Kaiserliche Gesundheitsamt das übersandte „Propolisin“ geprüft und die angegebenen chemischen und bacteriologischen Eigenschaften desselben bestätigt gefunden u. s. w.“

## Sitzungsberichte.

### Sitzung der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg. Vom 1/14. März 1901.

A. Ssabanejeff demonstriert ein Präparat der Substanz  $P(NO)(OC_2H_5)_2 \cdot OH \cdot NH_2O$  und spricht über die Constitution und Eigenschaften dieser Verbindung. — Derselbe Forscher berichtet über seine und M. Prosin's Untersuchungen betr. Phenylbicarbamin, ein cyclisches Isonitril. Bereits vor 25 Jahren hat einer von den Verf. beim Einwirken von alkoholischem Ätzkali auf ein Gemisch von  $C_2H_2Br_4$  und Anilin ein krystallinisches Anilid  $C_2H_2(NH \cdot C_6H_5)_2 \cdot CN \cdot C_6H_5$  (Acetylen-triphenyltriamin) und ein besonderes Isonitril, dem damals die Formel  $\begin{array}{c} C \\ || \\ C \end{array} > N \cdot C_6H_5$  zugeschrieben war, erhalten. Jetzt wurde die Reaction näher untersucht und die obige Formel für das Isonitril bestätigt. Man kann  $C_2H_2Br_4$ ,

$C_2HBr_3$  oder  $C_2H_2Br_2$  nehmen, stets erhält man dieselben Producte. Die Reaction verläuft zwischen  $C_2HBr_3$  und Anilin nach der Gleichung:



Der neue Körper hat alle Eigenschaften eines Isonitrils: er verbindet sich mit Schwefel (unter Bildung von Dithioxanilid) und Anilin (unter Bildung von Dithioxanilid). Das entsprechende Nitril



wurde noch nicht isolirt, doch halten es die Verf. für existenzfähig.

A. Baikoff macht Mittheilung über die Legirungen von Kupfer und Zinn. Bekanntlich sollen diese Metalle 2 Verbindungen bilden:  $SnCu_3$  und  $SnCu_4$ . Le Chatelier, Gerschkowitsch und Andere fanden aber, dass es nur eine Verbindung —  $SnCu_3$  — giebt. Der