

Säure, statt sich im Inneren der Kammer mit der stärkeren zu mischen, auch nach außen fließen und allmählich einen großen Teil der Oberfläche zwischen Kammerwand und Kammerschuh bedecken. Daß aber unter diesen Umständen das so beständig der zerstörenden Einwirkung dünner, salpetersäurehaltiger Schwefelsäure ausgesetzte Blei sehr stark angegriffen werden mußte, ist sehr erklärlich.

Nachdem die Ursache erkannt war, konnte die Abhilfe auch unschwer erreicht werden, indem die Dampfzuführung geändert wurde. Daß die Art der letzteren für den Betrieb des Tangentialsystems von ganz besonderer Bedeutung war, konnte schon früher festgestellt werden, und es ist sehr wohl möglich, daß in einer für das Tangentialsystem nicht zweckmäßigen Dampfzufuhr wenigstens zum Teil der höhere Salpetersäureverbrauch einiger Fabriken zu suchen ist.

Bei dem hiesigen Tangentialsystem wurde der Dampf allen 6 Kammern auf die gleiche Weise zugeführt. Ungefähr in der Mitte des wagerechten Tangentialrohrs wurde das bis auf den Boden reichende unten geschlossene Dampfrohr von 20 mm lichter Weite aufgehängt. In der der Kammer zugewandten Seite, also in der Richtung des Gasstromes, erhielt das Dampfrohr 4 kleine Öffnungen von 2—5 mm Weite. Diese Einrichtung hat sich nicht bewährt, und es wurde infolgedessen das Dampfrohr nur bis in die Mitte des Tangentialrohrs geführt und das jetzt offene Ende von 20 mm Querschnitt nach vorn umgebogen. Diese Änderung hatte einen sichtlich günstigen Einfluß auf die Zugverhältnisse und bewirkte einen gleichmäßigeren und sparsameren Betrieb. Andererseits hat aber diese Art der Dampfzuführung in Kammer 5 des Systems die Bildung dünner, salpetersäurehaltiger Schwefelsäure und dadurch die erwähnten Zerstörungen verschuldet.

Um für die Zukunft solch unliebsamen Wirkungen nach Möglichkeit auszuschließen, wurde bei dieser Kammer das offene Dampfrohr durch ein geschlossenes und mit 4 kleinen Öffnungen versehenes ersetzt, was zur Folge hatte, daß die Säure in dem neuen Tropfgefäß auf 47° Bé stieg, während die beiden alten Tropfgefäß Säure von 51° Bé. zeigten. Obgleich so der beabsichtigte Zweck erreicht wurde, indem die Säure beträchtlich an Stärke zugenommen hatte, so war doch das an dieser Stelle gebildete Quantum jetzt ein noch größeres wie vorher und betrug bis zu 150 kg Säure 47° Bé in 24 Stunden.

Wenn sich zurzeit auch nichts Bestimmtes darüber sagen läßt, inwieweit ähnliche Erscheinungen auch bei den anderen fünf Kammern eintreten können, denn leider befindet sich in keiner anderen Kammer die Fangrinne gerade unterhalb des Gas-eintritts, so kann doch wohl sicher angenommen werden, daß sich zum mindesten bei den ersten 4 Kammern solche zerstörende Einflüsse, wie sie bei der 5. Kammer tatsächlich beobachtet wurden, nicht geltend machen können. Einmal enthält selbst in der 4. Kammer die Tropfsäure nur Spuren von Stickstoffsäuren und zum anderen ist die Dampfzufuhr hier eine etwa dreimal so große, so daß bei weit geöffnetem Ventil der mit 3 Atm. ausströmende Dampf weit in die Kammer hineindringen

und sich so innig mit den Kammergasen vermischen muß. Dagegen ist es wohl erklärlich, daß bei dem mäßigen Dampfverbrauch der 5. Kammer der weit schwächer ausströmende Dampf sich bei dem Eintritt in die Kammer noch nicht genügend mit den Gasen gemischt und daher Veranlassung zu den geschilderten Erscheinungen gegeben hatte.

Obgleich solche bei der 6. Kammer schwerlich zu befürchten waren, denn die minimale Dampfzufuhr dieser Kammer erforderte nur ein ganz geringes Öffnen des Ventils, so überzeugte ich mich doch durch den Augenschein, daß an der fraglichen Stelle in welcher in Kammer 5 die starken Einfressungen beobachtet wurden, das Blei durchaus gesund war. Zu dem Zweck wurde genau unterhalb des Eintrittsrohrs in einer Höhe von 5 m ein 25 cm langes und 10 cm breites Stück Blei herausgeschnitten, das die ursprüngliche Stärke von 3 mm aufwies und so gut erhalten war, daß man es mit bloßem Auge kaum von neuem Blei unterscheiden konnte. Um ganz sicher zu gehen, machte ich den gleichen Versuch bei der 4. u. 1. Kammer und fand, daß auch hier das Blei kaum merklich angegriffen war.

Unter diesen Umständen erschien es zwecklos, den Versuch auch auf die zweite und dritte Kammer auszudehnen, zumal die genaue äußere Untersuchung nicht den leisensten Anhaltspunkt für eine ungewöhnliche Abnutzung der Bleiwände an irgend einer Stelle ergab.

Nach vorstehendem erscheint es jedenfalls von Interesse, bei einem mehrkammerigen Tangentialsystem stets auch unter der Einströmungsöffnung jeder Kammer eine Vorrichtung zum Auffangen der an der Wand herabfließenden Säure anzubringen. Sollte sich dabei herausstellen, daß die Säurebildung an diesen Stellen ganz allgemein eine auffallend große ist, so dürfte vielleicht doch eine anderweitige Regelung der Dampfzufuhr, sei es durch geeignete Vorrichtungen in der Decke der Kammer, wie sie Dr. Th. Meyer²), der Erfinder des Tangentialsystems, bei der Wasserzerstäubung empfiehlt, oder sei es durch Einführung des Dampfstromes in das aufsteigende Rohr, in Erwägung zu ziehen sein.

Zur Geschichte des Schwefelsäure-Kontaktverfahrens in Rußland.

Gesellschaft der Tentelewschen chemischen Fabrik St. Petersburg.

(Eingeg. d. 14.2. 1905.)

Auf die in der Z. für angewandte Chemie 18, S. 97 veröffentlichte Erklärung der Badische Anilin- und Soda-Fabrik erwidern wir folgendes:

Die Tentelew'sche Gesellschaft betreibt nachweislich mit Erfolg seit dem Jahre 1886 ununterbrochen die Schwefelsäureanhydridfabrikation, zu deren Entwicklung sie große Geldopfer brachte.

Sie erhielt auf der Nischni-Nowgoroder Ausstellung im Jahre 1896 die höchste Auszeichnung,

²⁾ Das Tangentialkammersystem für Schwefelsäurefabrikation. 1904. C. Forgers Druckerei. Offenbach a. M. S. 16.

den russischen Reichsadler, und zwar ausdrücklich, wie im Diplom erwähnt ist, für die Entwicklung der Anhydridfabrikation in Rußland, woselbst sie zuerst diese Fabrikation einführte.

Im April 1897 wurde der Gesellschaft von den Gebr. D a u b ein Verfahren der Schwefelsäure-fabrikation nach der Kontaktmethode angeboten. Im August 1897 setzten wir die B a d i s c h e A n i l i n - u n d S o d a - F a b r i k davon in Kenntnis und boten ihr an, gemeinsam in dieser Frage in Rußland vorzugehen. Die B a d i s c h e A n i l i n - u n d S o d a - F a b r i k teilte uns darauf in den Briefen vom 6. und 16./8. 1897 mit, daß „der Schlosser D a u b“ sich auf unlautere Weise Kenntnis von ihrem Verfahren verschafft habe. Sie lehnte unsern Vorschlag ab und bemerkte: „Eine Entwertung unseres Verfahrens ist jedoch hierdurch nicht eingetreten, auch befürchten wir solehe für die Zukunft nicht, da unser Verfahren nicht dazu angetan ist, um von solchen Leuten mit Erfolg ausgekundschaftet, oder anderweit in Betrieb gesetzt zu werden.“

Da sich somit für uns die positive Gefahr eingestellt hatte, daß das nicht patentierte Verfahren der B a d i s c h e n A n i l i n - u n d S o d a - F a b r i k in Rußland in viele Hände zu billigen Preisen gelangen würde, um so mehr, als durch D a u b die Anregung zur eigenen Herstellung rauchender und konzentrierter Schwefelsäure bei einem unserer größten Abnehmer bereits stattgefunden hatte, wie dieses aus D a u b s Brief an uns vom 27./8. 1897 ersichtlich ist, so blieb der T e n t e l e w s c h e n Gesellschaft nichts übrig, als die Erfahrungen der Gebr. D a u b für das Russische Reich anzukaufen.

Dazu ist noch zu bemerken, daß die Gebr. D a u b durch Zirkulare gegen die Beschuldigungen der B a d i s c h e n A n i l i n - u n d S o d a - F a b r i k auftraten, und daß dieselbe weder in den Fachblättern, in welchem die Gebr. D a u b die Methode dem technischen Publikum anboten, noch auf andere Weise, soweit uns bekannt, öffentlich denselben entgegentrat.

Es ist klar, wenn der von der B a d i s c h e n A n i l i n - u n d S o d a - F a b r i k eingeschlagene Weg, zuerst Jahre lang eine vollständig ausgearbeitete patentfähige Erfindung im geheimen zu betreiben, und dann, wenn das Geheimnis verschleppt würde, den Industriellen der entferntesten Länder zuzurufen: „Hand weg! Die Methode ist auf unlautere Weise ausgekundschaftet!“ — wenn das allgemein üblich würde, so dürfte das Patentgesetz unnütz und eine allgemeine Unsicherheit in der Industrie die Folge sein.

Ob und wie die B a d i s c h e A n i l i n - u n d S o d a - F a b r i k ihre Interessen außerhalb Rußlands schützte, das ist deren Sache, unsere Sache war es, den Fehler der B a d i s c h e n A n i l i n - u n d S o d a - F a b r i k (der Nichtpatententnahme), soweit er Rußland betraf und unsere eigenen Interessen bedrohte, wieder gut zu machen, und zwar, nachdem die B a d i s c h e A n i l i n - u n d S o d a - F a b r i k ein gemeinsames Vorgehen

in Rußland abgelehnt hatte, durch Ankauf der D a u b s c h e n Erfahrungen für Rußland.

Da nun in der Folge die B a d i s c h e A n i l i n - u n d S o d a - F a b r i k ihren Fehler durch Patentanmeldung im Sommer 1898 in allen Ländern, auch in Rußland, wieder gut machte, so war unser Ankauf g e g e n s t a n d l o s geworden.

Dieses bestätigt die B a d i s c h e A n i l i n - u n d S o d a - F a b r i k laut Brief vom 8./11. 1899 gelegentlich erneuter Unterhandlungen, denn sie äußerte sich wörtlich wie folgt:

„Bedenken Sie, daß die fabrikatorisch wichtigen Apparate und Verfahren zu genanntem Zeitpunkte (der Patentanmeldung in Rußland, Herbst 1898) bei Ihnen nicht in A u s ü b u n g waren.“

Vier Jahre nach der Anmeldung der badischen Patente wurde der T e n t e l e w s c h e n Gesellschaft im Mai 1902 in Rußland auf ihren eigenen Kontaktapparat ein Patent erteilt, welches das Resultat jahrelanger, zielbewußter und kostspieliger Versuche war. Wir errichteten im selben Jahre eine große Anlage in unserer Fabrik und eine Anlage bei Gebrüder Nobel in Baku, welche im September 1904 in Betrieb kam.

Die in obigen Zeilen erwähnten Briefe befinden sich in der Verwaltung der T e n t e l e w s c h e n Gesellschaft und können Interessenten jederzeit zur Einsicht vorgelegt werden.

Nachschrift der B a d i s c h e n A n i l i n - u n d S o d a - F a b r i k .

Die vorstehende Erwiderung der T e n t e l e w s c h e n Gesellschaft gibt uns zu folgenden kurzen Bemerkungen Anlaß:

1. Die Gesellschaft gibt zu, von den Gebrüdern D a u b in Kenntnis des Umstandes, daß dieselben Teile des uns gestohlenen Verfahrens zum Verkauf anboten, diese veruntreuten Teile angekauft zu haben; sie bestreitet auch nicht, daß sie diese Teile in ihrer Fabrik verwertet und eingeführt hat, also ist die Behauptung, daß die T e n t e l e w s c h e Fabrik ein auf Grund eigener Erfahrungen ausgearbeitetes Verfahren betreibe, unrichtig.

2. Die T e n t e l e w s c h e Gesellschaft hat sich nicht damit begnügt, auf die D a u b s c h e n Angebote einzugehen und die uns veruntreuten Verfahrensteile bei sich einzuführen, sie hat vielmehr versucht, mit dem von den Gebr. D a u b erworbenen Material unsere russischen Patentanmeldungen, gegen die sie Einspruch erhoben hat, zu Fall zu bringen. Diese Bemühungen sind ihr allerdings fehlgeschlagen, die Patente wurden vielmehr erteilt.

3. Die T e n t e l e w s c h e Gesellschaft hat sich auch nicht auf die Abweisung ihrer gegen unsere Patentanmeldungen eingereichten Einsprüche beschränkt, sondern sie hat gegen zwei unserer erteilten Patente, wiederum auf Grund des von den Gebr. D a u b erworbenen Materials, gerichtliche Nichtigkeitsklagen eingereicht, die aus formellen Gründen zurückgewiesen wurden.

4. Die T e n t e l e w s c h e Gesellschaft hat also nicht die von D a u b angekauften Verfahrensteile nur zu dem Zweck erworben, um ihre allgemeine Einführung in Rußland zu verhindern, sie hat sogar

noch den Versuch für angezeigt erachtet, uns noch weiter um die Früchte unserer Arbeiten dadurch zu bringen, daß sie auf Grund des uns veruntreuten Materials die Erteilung russischer Patente zu verhindern suchte.

5. Daß wir den Angeboten der Gebr. D a u b nicht entgegengetreten seien, ist unwahr; wir haben sämtlichen in Betracht kommenden Interessenten von dem Sachverhalt Kenntnis gegeben, wir haben außerdem gegen die Gebr. D a u b ein gerichtliches Strafverfahren eingeleitet, in welchem ein Haftbefehl gegen beide Angeklagte erging; dieses Strafverfahren konnte leider bis jetzt nicht durchgeführt werden, weil die beiden Beschuldigten das Inland mieden und durch ständigen Aufenthalt im

Ausland sich der ihnen bevorstehenden Verhaftung entzogen.

6. Andere Fabriken, die mit den Gebr. D a u b in Verhandlungen standen, haben die letzteren sofort abgebrochen, als sie erfuhren, daß es sich um gestohlenes Gut handle, dies hat die T e n t e l e w - sche Fabrik nicht getan. Wenn nun noch gar der Versuch gemacht wurde, öffentlich die Behauptung zu verbreiten, die Erfahrungen der T e n t e l e w - schen Gesellschaft beruhten nur auf eigenen Arbeiten, so müßten wir diesem Versuch mit Rücksicht auf eine wahrheitsgetreue geschichtliche Überlieferung entgegentreten. Daß wir hierin Erfolg hatten, beweist die oben stehende Erklärung der T e n t e l e w - schen Gesellschaft.

Referate.

II. 13. Teerdestillation; organische Halbfabrikate und Präparate.

C. Bückel. Zur Kenntnis der Toluylendiaminsulfosäuren. (Z. Farb. u. Textilind. 3, 137—139. 15./4 1904. Mülhausen i. E.)

Von den drei für die Farbentechnik hauptsächlich in Betracht kommenden m-Toluylendiaminmonosulfosäuren wird die mit I bezeichnete ($\text{CH}_3, \text{NH}_2, \text{NH}_2, \text{SO}_3\text{H} = 1, 2, 4, 5$) erhalten durch einfache Sulfonierung des m-Toluylendiamins oder durch Sulfonierung und Reduktion des o-Nitro-p-toluidins; die mit II bezeichnete ($\text{CH}_3, \text{NH}_2, \text{NH}_2, \text{SO}_3\text{H} = 1, 2, 4, 6$) durch Sulfonierung, Nitrierung und Reduktion des p-Nitrotoluols; die mit III bezeichnete ($\text{CH}_3, \text{NH}_2, \text{NH}_2, \text{SO}_3\text{H} = 1, 2, 6, 4$) durch Sulfonierung, Nitrierung und Reduktion des o-Nitrotoluols. Die mittels p-Toluoldiazoniumchlorids erhaltenen Monoazofarbstoffe der drei Isomeren unterscheiden sich wesentlich. Vor allem ist für den Farbstoff aus der Säure I charakteristisch seine Z e r s e t z l i c h k e i t beim Färben aus stark mineral-saurer Flotte. Von den Disazofarbstoffen aus o-Tolidin besitzt nur das aus der Säure I erhaltene Orange die Eigenschaft der S ä u r e e c h t h e i t, während die aus den Säuren II und III erhaltenen Produkte schon mit verdünnten Säuren von rotbraun bzw. orange noch blau bzw. violett umschlagen.

Bucherer.

1. Frédéric Reverdin und August Dresel. Dinitrophenyläther des 3-Chlor-4-amidophenols und des 4-Amidophenols. **2. Frédéric Reverdin und Ernst Delétra.** Chlornitro- und Nitroderivate der 4-Oxy-2'. 4'-dinitrodiphenylamins. **3. Frédéric Reverdin, Auguste Dresel und Ernest Delétra.** Über das Chlordinitrotoluol $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{NO}_2)(\text{NO}_2) = (1, 3, 4, 6)$ und ein neues Chlortrinitrotoluol. (Berl. Berichte 37, 1516 bis 1519, 1727—1732 und 2093—2096. 7. bzw. 28./5. 1904, [23./3. bzw. 21./4. bzw. 16./5.] 1904. Genf.)

Zu 1. Bei der Einwirkung von 2, 4-Dinitrochlorbenzol auf Chloramidophenol ($\text{OH. Cl. NH}_2 = 1.3.4$) entsteht bei Gegenwart von überschüssigem Acetat ganz vorwiegend der Dinitrophenyläther des m-Chlor-p-aminophenols ($\text{F. } 137^\circ$), während ohne Acetat das 3-Chlor-4-oxy-2', 4'-dinitrodiphenylamin

gebildet wird. Auffallenderweise verhält sich das isomere Chloramidophenol ($\text{OH. Cl. NH}_2 = 1. 2. 4$) insofern wesentlich anders, als es unter allen Bedingungen nur das bekannte Diphenylaminderivat liefert ($\text{F. } 183^\circ$). Den Dinitrophenyläther des p-Aminophenols ($\text{F. } 144^\circ$) erhielten Verff., indem sie die Amidogruppe durch Acetylieren schützen und nach der Kondensation durch Kochen mit Salzsäure regenerierten. Durch weitere Einwirkung von Dinitrochlorbenzol liefert er den schon bekannten Dinitrophenyläther des p-Oxy-dinitrodiphenylamins. Die aus den Diphenyläthern durch Diazotieren usw. entstehenden Azofarbstoffe bieten wegen ihrer Alkaliunechtheit kein besonderes Interesse.

Zu 2. Verff. beabsichtigten, das 3-Nitro-4-amido-2'. 4'-dinitrodiphenylamin ($\text{F. } 226^\circ$, aus Nitro-p-phenyldiamin + Dinitrochlorbenzol) durch die Einwirkung von $\text{NaClO}_3 + \text{HCl}$ zu chlorieren und zu oxydieren, erhielten aber statt des erwarteten Chlornitroproduktes ein Trichloro-chinodinitrophenylimid, $\text{F. } 211^\circ$. Die Nitrierung führte beim 2- und 3-Monochlor- und beim 3, 5-Dichlor-4-acetoxy-2'. 4'-dinitrodiphenylamin zu einem Mono-nitroderivat, während das 4-Oxy-2'. 4'-dinitrodiphenylamin, wenn seine OH-Gruppe durch den Essigsäure-, p-Toluolsulfonsäure- oder den Dinitrophenylrest verschlossen ist, ein Di-nitroderivat liefert. Die Stellung der Nitrogruppen wurde durch Vergleich mit bekannten oder von den Verff. synthetisch dargestellten Produkten zu ermitteln gesucht.

Zu 3. Verff. erhielten das Chlordinitrotoluol durch Nitrieren von m-Chlortoluol und stellten durch die Kondensation desselben mit p-Amidophenol sowie dessen Mono- und Dichlorlderivaten, mit p-Phenyldiamin und p-Anisidin die entsprechenden Diphenylaminabkömmlinge dar. Durch weitere Nitrierung des Dinitrochlorbenzols oder durch direkte Nitrierung des m-Chlortoluols bei höherer Temperatur entsteht ein Trinitro-chlortoluol vom $\text{F. } 148,5$ und der Konstitution $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{NO}_2)(\text{NO}_2)(\text{NO}_2)$ (1. 3. 2. 4. 6). Beim schwachen Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak entsteht aus ihm das Trinitro-m-toluol vom $\text{F. } 136^\circ$, während in analoger Weise die Kondensation mit Anilin, p-Toluidin und p-Amidophenol zu den entsprechenden Diphenylaminderivaten führt.

Bucherer.