

weit mehr noch aus der von Schönbein constatirten Thatsache, dass gewisse Einflüsse, wie Temperaturerhöhung (bis 100⁰) oder Contact mit minimen Mengen wässriger Blausäure die genannten Eigenschaften sammt und sonders (in letzterem Falle nur für die Dauer des Contactes) aufhebt oder in auffallendster Weise abschwächt.

Wenn wir nicht irren, so dürfte die eingehendere Berücksichtigung und der weitere Ausbau der erwähnten Untersuchungen zu richtiger Deutung mancher wichtiger Naturvorgänge, so besonders der Keimung der Pflanzen und der thierischen Respiration einschliesslich der analogen bei höheren und niederen Pflanzen ebenfalls wirksamen Sauerstoffathmung nicht wenig beitragen und endlich auch in dem anderweitigen vielsagenden Gebiete der Epidemiologie hinsichtlich des Einflusses von Luft, Boden und Trinkwasser mancherlei willkommene Fingerzeige bieten. Aus diesem Grunde sehe ich mich zu bestem Danke an Hrn. E. Griessmayer verpflichtet, da er durch Hinweisung auf die Schönbein'schen Forschungen das Studium der bezüglichen Gegenstände von Neuem angeregt hat.

Zürich, 25. Juni 1876.

P. S. Der Verf. dieser Zeilen erklärt sich gerne bereit, Fachgenossen auf geäusserten Wunsch hin ein chronologisch geordnetes Verzeichniss der in Frage kommenden Abhandlungen Schönbein's, zu leichterer Orientirung zu übersenden.

281. Robert Hasenclever: Ueber Chlorbereitung nach Deacon¹⁾.
(Eingegangen am 7. Juli; vorgetr. i. d. Sitzung vom 14. Febr. vom Verfasser.)

Die Mittheilungen über Deacon's Verfahren zur Darstellung von Chlorkalk, welche Lunge im Dingler'schen Journale (zweites Januarheft 1875) publicirte, stimmen mit Privatnachrichten über denselben Gegenstand vollständig überein.

Das Weldon'sche Verfahren wird sowohl in England als auf dem Continent immer mehr eingeführt, während meines Wissens mit dem Deacon'schen Apparate dauernd zufriedenstellende Resultate bisher nirgendwo zu erzielen waren. Während man in der Regel den Grund für den Misserfolg einer neuen Fabrication genau angeben kann, ist dies bei dem Deacon'schen Verfahren für die Chlorkalkfabrication nicht der Fall. Die verschiedenen Betriebsresultate stimmen darin überein, dass anfangs in dem Zersetzungsapparate aus Chlorwasserstoff reichlich Chlor entsteht, dass aber diese Zersetzung

¹⁾ Im Anschluss an meine frühere Mittheilung über denselben Gegenstand, 1874, 1. Heft.

nach einiger Zeit anhört auch ohne dass ein erheblicher Kupferverlust in den Thonkugeln nachzuweisen ist. In der chemischen Fabrik Rhenania hatten wir wochenlang eine Zersetzung von 60 pCt. des in den Gasen enthaltenen Chlorwasserstoffs, bis dieselbe im Zeitraum von drei Tagen von 60 auf 50, 25, 14, 7, 3 und 2 pCt. herabsank. Der Chlorgehalt betrug dementsprechend zuerst circa 10 und dann 2 Vol. pCt.

Es fehlte uns anfangs jede Erklärung für diese eigenthümliche Erscheinung bis man im Laboratorium constatirte, dass die Salzsäure, welche aus dem unzersetzten Chlorwasserstoff gewonnen wurde schwefelsäurefrei war als die Chlorentwicklung im Zersetzungsapparate eine lebhaft gewesene; dass die Salzsäure jedoch Schwefelsäure enthielt, als nur wenig Chlor im Ausgange des Zersetzers vorhanden war. In einer Salzsäure aus England die aus einer Periode der guten Zersetzung herrührte, konnte ebenfalls keine Schwefelsäure nachgewiesen werden.

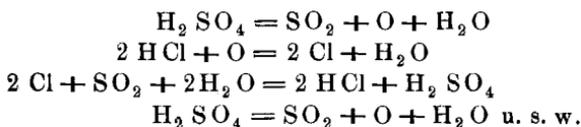
Ich liess die unwirksamen Thonkugeln untersuchen und ergab die Analyse einen Gehalt von 1.2 pCt. Kupfer und 8.0 pCt. Schwefelsäure (SO_3) während dieselben frisch getränkt nur 1.2 pCt. Kupfer mit dem, dem Vitriol entsprechenden Gehalte von 1.5 pCt. Schwefelsäure enthalten hatten.

In Folge dessen nahm ich an, dass die Beimengung von Schwefelsäure in dem Chlorwasserstoffe, der Chlorentwicklung in den Deacon'schen Apparaten schädlich sei.

Es steht fest, dass die Thonkugeln aus den Gasen Schwefelsäure absorbiren, da dieselben nach dem Durchleiten 8.0 pCt. Schwefelsäure und vorher nur 1.5 pCt. enthielten und nehme ich an, dass diese Absorption nach der Richtung, in welcher die Gase durch den Apparat passiren, allmählig fortschreitet. So lange die ersten Schichten Thonkugeln noch Schwefelsäure zurückhalten, geht in dem übrigen Theile des Apparates die Zersetzung des reinen Chlorwasserstoffs in Chlor und Wasser ungestört vor sich. Ist jedoch mit dem Gang der Gase eine Sättigung der gesammten Thonkugeln mit Schwefelsäure eingetreten, so bleibt mit dem Chlorwasserstoff Schwefelsäure gemengt und die Chlorentwicklung hört nahezu auf.

Die Unwirksamkeit der Kugeln kann ihren Grund darin haben, dass auf der Oberfläche derselben durch die Bildung von schwefelsauren Salzen die Kupfervitriolschicht mechanisch überlagert ist, oder darin, dass die Schwefelsäure chemische Reactionen hervorruft, welche die Chlorentwicklung hindert. Als eine solche für die Chlorentwicklung hinderliche Reaction ist die Zersetzung der Schwefelsäure in Sauerstoff und schweflige Säure anzusehen, durch deren Auftreten aus Chlor und Wasserdampf wieder Salzsäure entstehen würde. In den Deacon'schen Apparaten findet sich Gelegenheit für diese Reactionen. In den Erhitzungsröhren entsteht durch Einwirkung der Schwefelsäure

auf metallisches Eisen schwefelsaures Eisenoxyd und schwefelige Säure. Diese Reaction könnte jedoch nur eine bestimmte Menge Chlor in Chlorwasserstoff verwandeln. Nachtheiliger ist die Zersetzung der Schwefelsäure bei Berührung mit schwefelsauren Salzen in schwefelige Säure. (Wagner's Jahresbericht, 1867, S. 214.) Mit Schwefelsäure getränkte Thonkugeln zeigen schon bei 450° Celsius die Fähigkeit Schwefelsäure in schwefelige Säure überzuführen wie Laboratoriumsversuche beweisen. Tritt diese Reaction im Zersetzungsapparate auf, so können folgende Reactionen vor sich gehen:



Die Dauer der Wirksamkeit des Materials im Zersetzungsapparate variierte in verschiedenen Fabriken von 1½ bis zu 10 Monaten und scheint mir von dem Gehalte der salzsauren Gase an Schwefelsäure abzuhängen. Es ist zu bemerken, dass der zur Darstellung von Natriumsulfat dienende Ofen stets zwei Abtheilungen hat, die Pfanne, in welcher das Chlornatrium mit Schwefelsäure zuerst gemengt und etwa ⅔ zersetzt wird und der Calcinirofen, in welchem das breiartige Gemenge übergefüllt und die Umwandlung in Sulfat vollendet wird. Die Gase aus der Pfanne enthalten etwa 1.5 Schwefelsäure auf 100 Gewichtstheile Chlorwasserstoff, während die Ofengase circa 7.5 SO³ enthalten. Die Erfahrung in der Praxis lehrt, dass diejenigen Fabrikanten am längsten ohne Unterbrechung mit wirksamem Zersetzungs-material arbeiteten, welche nur die Pfannengase aus dem Sulfatofen benutzten, dass dagegen die Chlorentwicklung in denjenigen Fabriken rasch aufhörte, welche gleichzeitig die Pfannen- und Herdgase in die Deacon'schen Apparate leiteten. So konnte eine Fabrik in England mit denselben Thonkugeln 10 Monate lang arbeiten, welche nur die Pfannengase benutzte und dieselben vor ihrem Eintritt in die Apparate noch einen Steintrog passiren liess, wo ein geringer Theil der Salzsäure sich mit viel Schwefelsäure condensirte. Andere arbeiteten 5 bis 6 Monate ohne Unterbrechung; sie benutzten ebenfalls nur die Pfannengase, führten dieselben aber direct in die Apparate. Auf der Rhenania hatten wir nur während 1½ Monat Zersetzung; die Gase waren sehr reich an Schwefelsäure, denn sie wurden sowohl von der Pfanne als vom Calcinirofen direct in die Deacon'schen Apparate geführt.

Die erwähnten Thatsachen scheinen daher zu dem Schlusse zu berechtigen, dass die mit Kupfersulfat getränkten Thonkugeln für die Zersetzung des Chlorwasserstoffs um so länger fähig bleiben je weniger Schwefelsäure den salzsauren Gasen beigemischt ist.

Es ist unsere Absicht auf der Rhenania die Schwefelsäure vor dem Eintritt in den Zersetzungsapparat zu absorbiren und gereinigten Chlorwasserstoff zur Chlorbereitung zu benutzen. Ueber den Erfolg werde ich später berichten.

282. L. Barth und C. Senhofer: Berichtigung.

(Eingegangen am 7. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Zu unserem Bedauern entdecken wir soeben, dass das von uns in der letzten Nummer dieser Berichte beschriebene Dibenzamid schon 1859 von Baumert und Landolt, wenn auch auf anderem Wege, dargestellt und analysirt worden ist (Annalen Bd. 111, S. 5). Auch P. Schäfer (Annalen Bd. 169, S. 111) hat über wasserhaltiges Dibenzamid berichtet. Die Angaben desselben stimmen allerdings nicht mit unseren Erfahrungen bezüglich der Darstellbarkeit der wasserfreien Verbindung überein und unser Dibenzamid reagirte in wässriger Lösung nicht sauer, sondern neutral. Wir können zur Entschuldigung, diese Arbeiten, welche übrigens wie wir glauben unsere Publication nicht ganz überflüssig machen, übersehen zu haben, anführen, dass der Körper in keinem der uns zugänglichen Lehrbücher der organischen Chemie beschrieben ist.

Innsbruck, den 5. Juni 1876.

283. Karl Zulkowsky: Bemerkungen zur Rosanilin- und Rosolsäure-Frage.

(Eingegangen am 7. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die in diesen Berichten im 11. Hefte d. J. erschienene Abhandlung von Emil und Otto Fischer: „Zur Kenntniss des Rosanilins“ veranlasst mich zu folgenden Bemerkungen.

Ich habe vor mehr als 7 Jahren diese Frage auf Grund aller zu jener Zeit auf diesem Gebiete gemachten Erfahrungen zum Gegenstande eingehender Studien gemacht. Der Stand damaliger Kenntnisse, insbesondere die von Caro und Wanklyn gemachte Entdeckung, dass Rosolsäure aus Fuchsin durch salpetrige Säure erhalten werden kann, ferner meine eigenen Beobachtungen, die ich bei der Bereitung der Rosolsäure aus Phenol und Fuchsin machen konnte, haben in mir den Gedanken wacherufen, dass das Rosanilin, dann die von Girard, de Laire und Chapoteaud erhaltenen Farbbasen, endlich die beiden Rosolsäuren, Abkömmlinge eines und desselben Kohlenwasserstoffes seien.