

# **Universitäts- und Landesbibliothek Tirol**

## **Handbuch der chemischen Technologie**

Organischer Theil

**Fischer, Ferdinand**

**Leipzig, 1902**

I. Abschnitt. Organische Präparate

# I. Abschnitt.

## Organische Präparate.

### Holzdestillation.

Für die Destillation von Holz<sup>1)</sup> verwendet man meist liegende eiserne Retorten von etwa 1 m Durchmesser und 3 m Länge, welche 2,3 Raummeter Holz fassen. Die Retorte *a* (Fig. 1 bis 4), aus 10 bis 12 mm starkem Schmiedeisen gefertigt, wird neuerdings nach Bühler (J. 1900) nur noch geschweisst verwendet. Die Platte *b* muss ihrerseits natürlich genügend gelagert und verankert sein.

Ein schmiedeiserner Deckel *c*, der in Gelenken hängt und beliebig angepresst werden kann, schliesst die Retorte ab. Ein kreisrunder Feuerkanal umschliesst in kurzem Abstand die Retorte, die auf seinem Boden geeignet gelagert sein soll. Die Heizgase schlagen vom Rost *d* durch den Fuchs *e* nach hinten, so dass Stichflammenwirkung nicht zu fürchten ist. Bei *f* treten sie unter die Retorte von hinten ein, bespülen den Untertheil und ziehen

nach vorn, da sie durch die beiden Seitenzungen *g* und die verstärkte hintere Trennwand *h* ihren Weg vorgezeichnet finden. Durch die Oeffnungen *i* schlagen die Heizgase aufwärts und ziehen, die Retorte von oben beheizend, dem gemeinsamen Rauch-

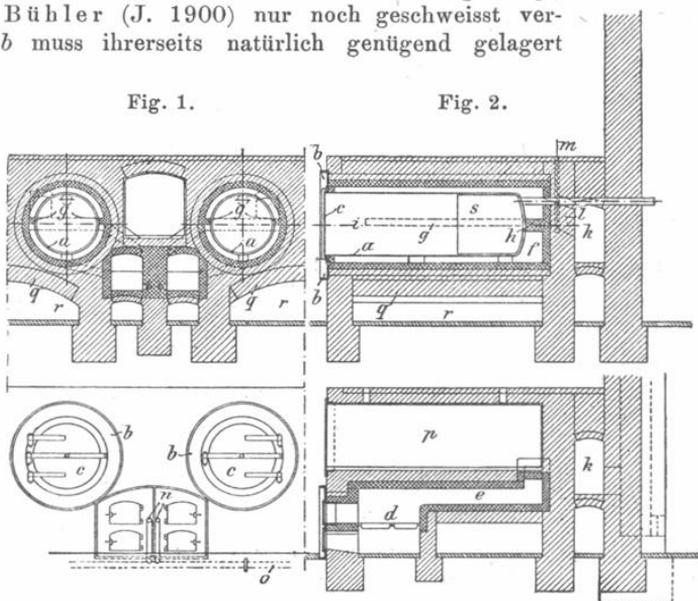


Fig. 3.

Fig. 4.

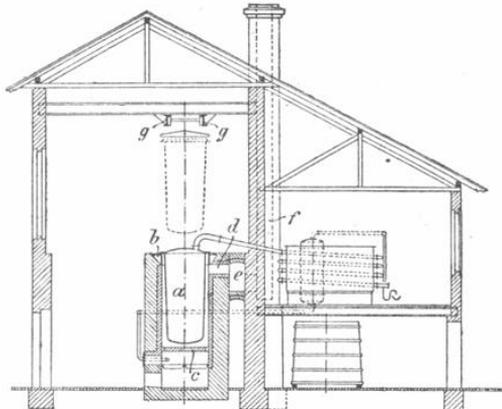
1) Vgl. Handbuch Bd. 1 S. 14.

kanal *k* zu, mit dem sie durch den Fuchs *l* in Verbindung treten. In *l* ist der Schieber *m* angebracht, der den Zug regelt. Die beiden Rohre *n*, welche aus der Hauptleitung *o* gespeist werden, führen die in den Condenskästen nicht verflüssigten Destillate in die Feuerung <sup>1)</sup>. Der Raum *p*, welcher mit dünnem Eisenblech ausgeschlagen und mit Thür und Deckenöffnungen versehen ist, dient zum Trocknen von Holz, ebenso die durch die Gewölbe *q* geschaffenen Räume *r*. Diese Trockeneinrichtung hat den Vorzug der Einfachheit und Billigkeit, verursacht aber Löhnungskosten. Zum schnellen Entleeren der Retorte dient ein Einsatzkorb *s*. Wenn derselbe so lang wie die Retorte gemacht wird, dann kann ein Reservekorb jeweils gefüllt werden, wenn der andere gezogen wird; auf diese Weise geschieht das Laden sehr schnell und die Retorte kühlt nicht aus.

Das Holz wird vor der Verarbeitung in der Regel 1 bis 2 Jahre gelagert, um den Wassergehalt desselben zu erniedrigen. Nach Beendigung einer Operation — 12 bis 16 Stunden — wird die Retorte geöffnet, die Kohlen, welche sich in schwacher Rothglut befinden, müssen rasch herausgezogen und in Blechkästen gebracht werden, die man alsdann luftdicht verschliesst. Die Kühlkästen, welche jeweils eine Retortensladung aufnehmen, sind aus 3 bis 4 mm starkem Eisenblech hergestellt und kühlen etwa 36 Stunden aus. Je länger desto besser, denn schnell gekühlte Holzkohle entzündet sich sehr leicht von selbst.

Eine Holzverkohlung mit 10 stehenden Retorten, entsprechend einer Jahresleistung von 10 000 Rmtr., zeigen Fig. 5 und 6. Die Retorten *a* ruhen auf starken gusseisernen Ringen *b*. Ein Gewölbe *c* schützt den Retortenboden vor Stichflammenwirkung und lässt die Heizgase durch eine Anzahl Abzuglöcher nach oben entweichen. Durch den Fuchs *d* gelangen die Verbrennungsproducte in den Sammelkanal *e*, von wo sie in die Schornsteine *f* entsteigen. Behufs Leerung einer Retorte ist es zweckmässig, mit dem Laufkrahnen, der in dem Gerüst *g* läuft, nach einer Entlademaschine *h* zu schaffen. In diese wird die Retorte befestigt und nach Abheben des Deckels umgelegt. Die Kohlen fallen selbstthätig in die Kühlkästen. Dann kann der Deckel wieder aufgesetzt und die Retorte durch den Krahnen zurückgebracht werden. — Im

Fig. 5.



Uebrigen ist die Apparatur der Anlage dieselbe wie bei der Anordnung mit

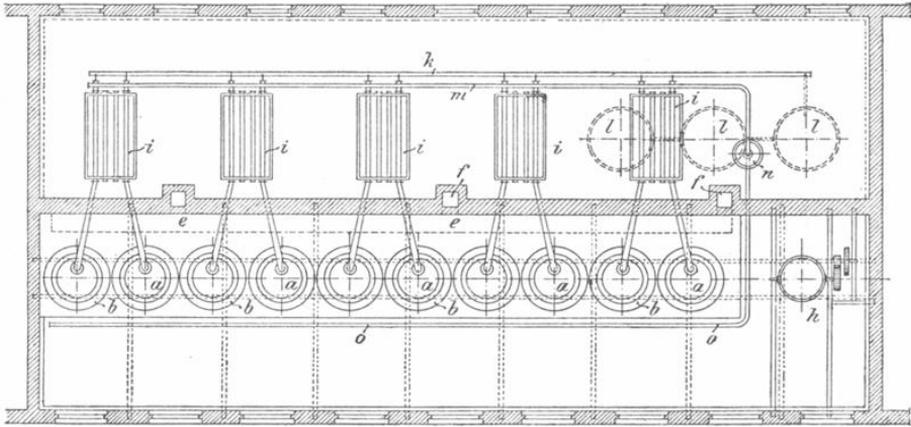
liegenden Retorten. Das flüssige Condensat läuft von dem Condenskasten *i* durch die Rinne *k* nach den Absetzbottichen *l*, während die unverdichtbaren Gase durch die Leitung *m* einem Gaskühler *n* zuströmen, um etwa mitgerissene Rohsäuretheilchen noch abzugeben. Von hier strömen die Gase durch Rohr *o* zu den Feuerungen.

Eine stehende Retorte, welche nicht gezogen zu werden braucht, zeigt Fig. 7. Die Feuerung besteht in einem Vorherd *b* und einem unteren ringförmigen Vertheilungskanal *c*, von wo die Heizgase in den schraubenförmig die Retorte *a* umkreisenden Feuerzug *d* steigen und alsdann beliebig abgeführt werden. Besondere Sorgfalt ist

1) J. 1880, 417; 1897, 561.

der Herstellung des unteren Verschlussdeckels *e* zuzuwenden, damit er handlich, zuverlässig und einfach wird. Das Entleeren geschieht durch Lösen des unteren Verschlusses, worauf die Kohlen selbstthätig in die Kühlkästen fallen.

Fig. 6.

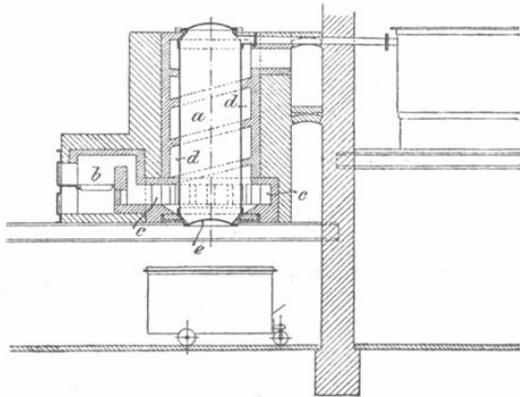


Holzabfälle, Sägespäne u. dgl. werden getrocknet, dann ebenfalls verkohlt, was auch in schrägen Retorten geschehen kann.

Ein Meilerofen (Fig. 8 u. 9 S. 4) besteht aus einem eisernen Behälter von 3 m Seitenlänge des quadratischen Grundrisses bei etwa 4,7 m Höhe. Durch diesen Behälter gehen verschiedene Heizrohre, mittels deren dem Holze die nöthige Zersetzungswärme zugeführt wird. *a* ist der Behälter, dessen Obertheil aus etwa 6 mm starkem Eisenblech besteht, während der Untertheil und der Deckel aus 10 mm starkem Bleche hergestellt sind. Man kann den Boden von *a* nach den Entleerungsöffnungen *b* hin abfallen lassen. Vom Roste *c* schlägt die Flamme einestheils in die Abzuglöcher *d* der Heizröhren *d*<sub>1</sub>, andererseits umspült sie den Untertheil des Behälters vermittelst der Feuerzüge *e* und *f* und durchzieht dann die Rohre *e*<sub>1</sub> und *f*<sub>1</sub>. Die Heizrohre sind mit Abzugrohren verbunden, in denen Drosselklappen *g* die Regelung des Feuers und damit den Gang der Verkohlung zu leiten gestatten. Zum Einwerfen des Holzes dienen zwei im Deckel angebrachte Oeffnungen *h*. Ein Vorzug der Meileröfen ist, dass man in ihnen jedes Material verkohlen kann, während z. B. für Wurzelstockholz Retorten nicht geeignet sind.

Zum Kühlen der Destillationsproducte verwendet man vielfach Röhrenkühler (Fig. 10 bis 12 S. 4), deren Kühlrohre in einem Kühlkasten aus 4 bis 5 mm starkem Blech liegen. Die Kühlrohre treten beiderseits aus den Wandungen heraus und werden durch Krümmer miteinander verbunden, um die Rohre jederzeit leicht reinigen zu können. Sämmtliche

Fig. 7.



mit den scharf sauren Destillaten oder deren Dämpfen in Berührung kommenden Theile bestehen aus Kupfer. Die in der Retorte entwickelten Dämpfe treten durch ein 100 bis 125 mm weites Rohr *a* in den Kühler ein und gelangen zum Ausgangsrohr *b*. Dort

Fig. 8.

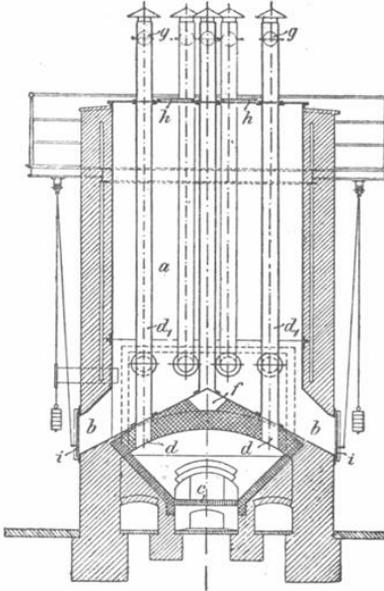


Fig. 9.

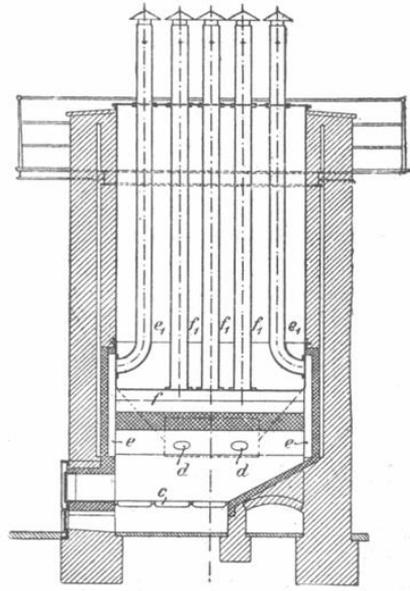


Fig. 10.

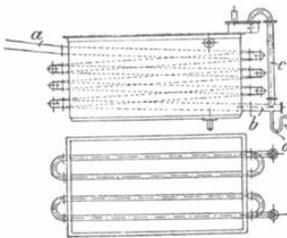


Fig. 11.

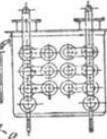


Fig. 12.

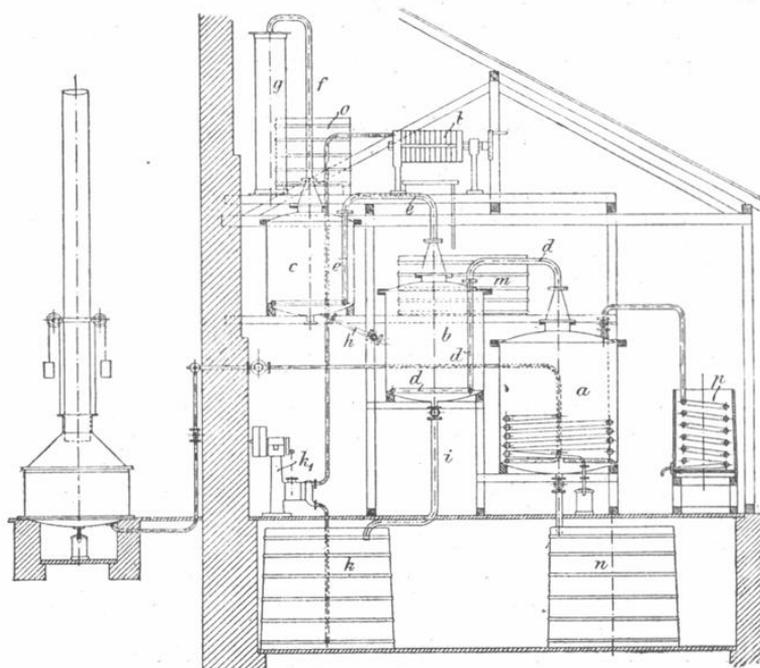
10 Proc. Essigsäure, 1 Proc. Methylalkohol und etwa 0,1 Proc. Aceton. Je nach Bedarf wird der möglichst vom Theer befreite rohe Holzessig aus dem grossen Rohholzessigbehälter ausgelassen, um damit die Rohholzessigdestillationsgefässe, das sog. Dreiblasesystem *k*, zu speisen. Der Holzgeist durchzieht ohne Weiteres beide Blasen, wird durch den Kühlapparat verflüssigt und fliesst von dort direct dem Rectificirapparat oder einem Zwischenreservoir zu. Dagegen bleibt der Theer in der ersten Blase zurück und die Essigsäure wird in der zweiten Blase durch vorher eingebrachten Kalk als essigsaurer Kalk gebunden, welcher nach genügender Sättigung der Kalkpfanne zugeführt und auf Essigsäure verarbeitet wird.

trennen sich die unverdichtbaren Gase von der Rohsäure; erstere entweichen durch *c*, letztere durch ein Sackrohr mit Flüssigkeitsverschluss *d* nach der Rinne *e*. Die Gase durchziehen alsdann noch einen Waschkasten mit Sicherheitsverschluss gegen Explosionen zu den Feuerungen. Man rechnet für jede Retorte auf etwa 7 qm Kühlfläche. Das vom Gerinne *e* gesammelte Destillat wird Absatzgefässen zugeführt, um den Theer zum Theil von der Rohsäure zu trennen.

Der rohe Holzessig enthält neben anderen organischen Säuren und Estern etwa

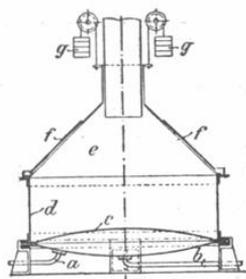
Fig. 13 zeigt eine Destillationsanlage. Die Blase *a* von etwa 2 m Durchmesser bei 2,3 m Höhe, welche mit einer mehrgängigen starken Dampfschlange versehen ist und ausserdem unterhalb derselben eine Schnatterschlange für directe Dampfheizung

Fig. 13.



besitzt, wird aus den Vorrathsbehältern mit Rohsäure gefüllt. Die Blase *b* von 1,7 m Durchmesser bei 1,9 m Höhe und die dritte Blase *c* mit 1,4 m Durchmesser bei 1,6 m Höhe werden mit Kalkmilch und Wasser gefüllt, welche die von der Blase *a* durch Rohr *d* einströmenden Dämpfe aufnehmen. Von *b* steigen die Dämpfe nach *c* durch Rohr *e*, während bei *c* durch *f* nur Wasserdämpfe mit Holzgeistdämpfen vermischt entweichen. Diese werden im Kühler *g* verflüssigt. Rohr *h* dient zum Entleeren von *c* nach *b*; durch *i* wird *b* entleert. Aus dem Sammelbottich *k* saugt eine Laugepumpe *k*<sub>1</sub>, welche die Lauge durch eine Filterpresse *l* drückt. Das Filtrat sammelt sich im Bottich *m* und kann den Eindampfpfannen zugeführt werden. Bottich *n* dient zum Sammeln des Rückstandstheeres, Behälter *o* nimmt die Kalkmilch auf. Der Röhrenkühler *p* dient zur directen Gewinnung von Rohessigsäure, um die Lauge in den Kalkpfannen, wenn nöthig, nachsäuern zu können, falls sie nicht gesättigt ist. — Die Kalkpfannen (Fig. 14) sind flache eiserne Pfannen mit linsenförmigem Heizboden für Dampfheizung. Der Dampfeintritt erfolgt bei *a*, der Austritt durch *b*. Boden *c* und Wandung *d* können mit Kupferblech belegt sein. Eine Dunsthaube *e*, welche mit Deckeln *f* und Gegengewichten *g* versehen ist, verhindert den Austritt der Wasserdämpfe in

Fig. 14.



die Betriebsräume. Zum Füllen und Leeren kann die Haube bequem gehoben werden.

Die Einrichtungskosten einer Anlage für 30 000 Raummeter Jahresleistung stellen sich nach Bühler bei mittleren Preisen der Materialien auf etwa 280 000 bis 300 000 Mk. Hiervon kosten die Gebäude 95 000 Mk., Apparate und Maschinen 195 000 Mk. — Aus Buchenholz erzielt man gewöhnlich 7 bis 8 Proc. Holzkalk, 1 Proc. Methylalkohol, 24 Proc. Holzkohlen, 8 Proc. Theer. Der Rest sind gasförmige Producte, abgesehen von 40 Proc. Wasser. Das Gewicht der 30 000 Raummeter in absolut trockenem Zustande (auf den die Ausbeutezahlen sich beziehen) kann  $300 \cdot 350 = 105\,000$  hk eingesetzt werden. Es ergibt sich

Graukalk 8 Proc.	= 8 400 hk
Methylalkohol 1 Proc.	= 1 050
Holzkohlen 24 Proc.	= 25 200
Theer 8 Proc.	= 8 400

Bei einem Marktpreis von 14 Mk. für 100 k Graukalk, 100 Mk. für Methylalkohol und 4 Mk. für Holzkohlen betragen die Einnahmen 323 000 Mk. — Die Verwerthung des Theers ist in vortheilhafter Weise bisher nicht möglich gewesen. Die meisten Verkohlungen verheizen ihn, um ihn überhaupt loszuwerden. Kleinere Posten werden zum Imprägniren von Holz verwendet.

### Alkoholpräparate.

**Methylalkohol**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ . Der in den Holzdestillationen (S. 2) hergestellte rectificirte Holzgeist <sup>1)</sup> enthält 92 bis 99,5 Proc. Methylalkohol, besitzt ausserdem entsprechende Mengen von empyreumatischen Stoffen und Aceton, in Folge dessen er nach einiger Zeit nachdunkelt. Zur Befreiung von Aceton wird er mit Chlor u. dgl. gemischt und nach verschiedenen Rectificationen unterworfen. Der zur Denaturirung des Spiritus in Deutschland verwendete Holzgeist darf allerdings 25 Proc. Aceton enthalten, dagegen muss der bei der Anilinfarbenfabrikation zur Verwendung gelangende Methylalkohol möglichst acetonfrei sein, jedenfalls darf er nicht mehr als 0,3 Proc. enthalten; meistens enthält er nur 0,1 Proc. Aceton.

Methylalkohol siedet bei 65,5 bis 66°; der Brennwerth ist  $\text{CH}_4\text{O} = 1706$  hw, oder für 1 k = 5331 w (J. 1889). Der Brennwerth von Aethylalkohol nach Berthelot  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} = 3257$  hw (J. 1892).

**Aethylalkohol**,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ . Die Gewinnung von Alkohol wird bei den Gährungsgewerben besprochen werden <sup>2)</sup>. Reiner Alkohol siedet bei 78°. Zur Herstellung von absolutem Alkohol destillirt man Alkohol über gebranntem Kalk.

Für die Gehaltsbestimmung des wasserhaltigen Spiritus sind jetzt in Deutschland die Gewichtsalkoholometer vorgeschrieben <sup>3)</sup>. Tabelle Seite 7 zeigt die spec. Gewichte bez. auf Wasser von 15° als Einheit (1 l Wasser von 15° wiegt 999,5 g).

Mischt man 50 k Wasser mit 50 k Alkohol, so erhält man einen Spiritus von 50 Gewichtsproc. 50 k Alkohol sind aber 63,125 l; ferner findet beim Mischen von Alkohol und Wasser eine Verdichtung statt. In folgender Zusammenstellung sind für eine Anzahl Litermengen reinen Alkohols die Mengen Wassers angegeben, welche mit den ersteren vermischt 100 l Spiritus ergeben würden. Die Zahlen in der dritten Spalte, welche den Ueberschuss der Summe der beiden ersten Spalten über 100 l darstellen, geben die Contraction. Die Stärke

1) Glock (J. 1900) will Methylalkohol durch Oxydation von Methan herstellen (?).

2) Die Herstellung von Alkohol aus Calciumcarbid (J. 1895, 542) ist aussichtslos.

3) Bisher wurden Alkoholometer nach Tralles (Volumproc.) und nach Richter (Gewichtsproc.) verwendet.

Spezifische Gewichte von Alkohol-Wassermischungen nach Gewichts-  
 prozenten, bezogen auf Wasser von 15°.

Gew.- Proc.	0°	+ 10°	+ 20°	Gew.- Proc.	0°	+ 10°	+ 20°
0	1,00 072	1,00 058	0,99 912	50	0,93 009	0,92 254	0,91 474
1	0,99 875	0,99 866	0,99 723	51	0,92 795	0,92 035	0,91 251
2	0,99 690	0,99 682	0,99 542	52	0,92 578	0,91 815	0,91 026
3	0,99 513	0,99 506	0,99 367	53	0,92 359	0,91 593	0,90 800
4	0,99 350	0,99 340	0,99 198	54	0,92 138	0,91 370	0,90 572
5	0,99 196	0,99 180	0,99 034	55	0,91 916	0,91 145	0,90 344
6	0,99 053	0,99 026	0,98 875	56	0,91 693	0,90 919	0,90 115
7	0,98 919	0,98 881	0,98 720	57	0,91 468	0,90 692	0,89 885
8	0,98 791	0,98 741	0,98 570	58	0,91 244	0,90 464	0,89 655
9	0,98 671	0,98 607	0,98 424	59	0,91 020	0,90 236	0,89 424
10	0,98 559	0,98 478	0,98 283	60	0,90 794	0,90 007	0,89 192
11	0,98 451	0,98 355	0,98 145	61	0,90 568	0,89 777	0,88 960
12	0,98 351	0,98 236	0,98 010	62	0,90 342	0,89 547	0,88 727
13	0,98 256	0,98 121	0,97 878	63	0,90 115	0,89 316	0,88 493
14	0,98 165	0,98 008	0,97 747	64	0,89 887	0,89 085	0,88 258
15	0,98 076	0,97 897	0,97 618	65	0,89 659	0,88 853	0,88 023
16	0,97 984	0,97 786	0,97 488	66	0,89 429	0,88 620	0,87 787
17	0,97 897	0,97 676	0,97 359	67	0,89 199	0,88 387	0,87 551
18	0,97 811	0,97 567	0,97 228	68	0,88 968	0,88 154	0,87 314
19	0,97 725	0,97 457	0,97 096	69	0,88 736	0,87 920	0,87 076
20	0,97 638	0,97 346	0,96 962	70	0,88 503	0,87 684	0,86 839
21	0,97 548	0,97 232	0,96 826	71	0,88 270	0,87 448	0,86 600
22	0,97 455	0,97 116	0,96 687	72	0,88 036	0,87 212	0,86 359
23	0,97 360	0,96 997	0,96 546	73	0,87 801	0,86 974	0,86 119
24	0,97 261	0,96 875	0,96 402	74	0,87 564	0,86 736	0,85 879
25	0,97 158	0,96 749	0,96 255	75	0,87 326	0,86 497	0,85 637
26	0,97 051	0,96 619	0,96 104	76	0,87 087	0,86 257	0,85 394
27	0,96 939	0,96 485	0,95 949	77	0,86 848	0,86 016	0,85 150
28	0,96 822	0,96 346	0,95 790	78	0,86 607	0,85 773	0,84 905
29	0,96 699	0,96 202	0,95 629	79	0,86 364	0,85 530	0,84 659
30	0,96 572	0,96 055	0,95 464	80	0,86 120	0,85 285	0,84 413
31	0,96 438	0,95 902	0,95 295	81	0,85 875	0,85 040	0,84 165
32	0,96 299	0,95 744	0,95 122	82	0,85 628	0,84 792	0,83 917
33	0,96 154	0,95 582	0,94 945	83	0,85 381	0,84 543	0,83 667
34	0,96 003	0,95 415	0,94 764	84	0,85 132	0,84 292	0,83 417
35	0,95 848	0,95 244	0,94 579	85	0,84 879	0,84 039	0,83 165
36	0,95 688	0,95 068	0,94 390	86	0,84 626	0,83 785	0,82 910
37	0,95 522	0,94 886	0,94 199	87	0,84 369	0,83 528	0,82 653
38	0,95 353	0,94 702	0,94 003	88	0,84 110	0,83 268	0,82 394
39	0,95 178	0,94 515	0,93 805	89	0,83 847	0,83 004	0,82 132
40	0,94 998	0,94 323	0,93 606	90	0,83 580	0,82 737	0,81 867
41	0,94 816	0,94 129	0,93 402	91	0,83 310	0,82 467	0,81 600
42	0,94 630	0,93 931	0,93 195	92	0,83 035	0,82 193	0,81 328
43	0,94 438	0,93 729	0,92 987	93	0,82 756	0,81 916	0,81 054
44	0,94 243	0,93 525	0,92 776	94	0,82 472	0,81 635	0,80 776
45	0,94 044	0,93 318	0,92 564	95	0,82 185	0,81 349	0,80 493
46	0,93 842	0,93 109	0,92 350	96	0,81 893	0,81 058	0,80 206
47	0,93 638	0,92 898	0,92 134	97	0,81 595	0,80 762	0,79 915
48	0,93 430	0,92 686	0,91 915	98	0,81 290	0,80 460	0,79 619
49	0,93 221	0,92 471	0,91 695	99	0,80 982	0,80 153	0,79 316
				100	0,80 667	0,79 840	0,79 007

des erhaltenen Spiritus in Volumenprocenten wird durch die Litermenge reinen Alkohols gegeben.

Alkohol	Wasser	Contraction	Alkohol	Wasser	Contraction
5 l	95,31 l	0,31	55 l	48,72 l	3,72
10	90,71	0,71	60	43,66	3,66
15	86,19	1,19	65	38,56	3,56
20	81,71	1,71	70	33,38	3,38
25	77,23	2,23	75	28,14	3,14
30	72,71	2,71	80	22,82	2,82
35	68,11	3,11	85	17,42	2,42
40	63,41	3,41	90	11,88	1,88
45	58,59	3,59	95	6,15	1,15
50	53,70	3,70	100	0,00	0,00

Will man also 100 l 50proc. Brantwein herstellen, so muss man 50 l Alkohol mit 53,7 l Wasser mischen.

Die Mischung von 63,125 l Alkohol mit 50 l Wasser gibt somit nicht 113,125, sondern nur ungefähr 108,84 l Spiritus. Diese 108,84 l enthalten aber 63,125 l Alkohol, die Stärke der Mischung beträgt demnach  $\frac{63,125}{108,84} \cdot 100$ , d. i. 58 Vol.-Proc. und diese entsprechen mithin 50 Gew.-Proc.

50 l Alkohol mit 53,7 l Wasser vermischt ergeben 100 l Spiritus von 50 Vol.-Proc. 53,7 l Wasser wiegen 53,7 k, 50 l Alkohol 40 k, die Stärke in Gew.-Proc. wird daher  $40 : (40 + 53,7) \cdot 100$ , d. i. ungefähr 42,7.

Der für technische Zwecke, zum Putzen, Heizen oder zu Heilzwecken verwendete Spiritus ist steuerfrei, er darf jedoch nur dann in den Handel gebracht werden, wenn 100 l desselben mit 2,5 l eines Gemenges aus 4 Th. Holzgeist und 1 Th. Pyridinbasen gemischt ist<sup>1)</sup>.

Gewerbetreibenden kann es gestattet werden, die Denaturirung von Brantwein für den eigenen gewerblichen Bedarf statt mit dem allgemeinen Denaturirungsmittel mit Pyridinbasen in dem Verhältniss von 0,5 l zu je 100 l reinen Alkohols vorzunehmen.

Zur Fabrikation von Essig kann Brantwein mit dem bezeichneten Zusatz von Pyridinbasen oder mit 100 Proc. Wasser und 100 Proc. Essig von 6 Proc. Gehalt an Essigsäure (Essigsäurehydrat) oder mit 100 Proc. Wasser und 50 Proc. Essig von 12 Proc. Gehalt denaturirt werden, wobei auf Verlangen des Antragstellers auf die beizumischende Wassermenge sowohl die das vorgeschriebene Maass übersteigende Menge zugesetzten Essigs als die in dem vorgeführten Brantwein enthaltene Wassermenge in Anrechnung gebracht werden darf. An Stelle des Wassers kann auch Bier oder Hefenwasser verwendet werden.

Bis auf weiteres können ferner als Denaturirungsmittel für den zu verwendenden Brantwein gestattet werden zur Herstellung von:

- a) Lacken aller Art und Polituren, soweit dieselben zur Verarbeitung im eigenen Fabrikationsbetriebe bestimmt sind: 0,5 Proc. Terpentinöl,
- b) Knallquecksilber: 0,5 Proc. Terpentinöl oder 0,025 Proc. Thieröl,
- c) Anilinfarben: 0,025 Proc. Thieröl,
- d) Chemikalien:
  1. der Alkaloide: 0,5 Proc. Terpentinöl oder 0,025 Proc. Thieröl,
  2. der als Arzneimittel gebrauchten Extractivstoffe, wie Jalappenharz und Skammonium: 0,5 Proc. Terpentinöl,
  3. des Chloroforms, des Jodoforms, des Aethers, des Antipyrins aus Essigäther, des Chloralhydrats: 0,025 Proc. Thieröl,
  4. des Collodiums, des Tannins, der Salicylsäure und der salicylsauren Salze: 10 Proc. Schwefeläther,
  5. von Bleiweiss und essigsauren Salzen (Bleizucker): 0,025 Proc. Thieröl.

Die Denaturirung von Brantwein in jeder der vorbezeichneten Arten darf jedoch nur zu dem angemeldeten Zwecke und in den Gewerbsräumen des betreffenden Gewerbetreibenden geschehen. Das Ablassen dergestalt denaturirten Brantweins an Andere ist unzulässig.

1) J. 1887, 1075; 1889, 591; 1900, 24.

**Chloroform**,  $\text{CHCl}_3$ , eine bei  $61^\circ$  siedende farblose Flüssigkeit, wird durch Destillation von Alkohol mit Chlorkalk hergestellt. Die hierfür verwendeten eisernen Gefässe enthalten ein Rührwerk, ein Einleitungsrohr für Dampf und eines für Wasser und ein Mannloch zum Einfüllen des Chlorkalkes. Man arbeitet am besten, wenn man auf 4 Th. Chlorkalk von  $103$  bis  $108^\circ$  3 Th. Alkohol von  $96^\circ$  Tr. und 13 Th. Wasser nimmt, so dass auf 4 Th. feste Masse 16 Th. Flüssigkeit vorhanden sind. Um auf eine Tagesproduction von 125 k Chloroform zu kommen, muss jeder der 4 Entwickler eine Ladung von 400 k Chlorkalk, 300 k Weingeist und 13 hl Wasser erhalten. Man füllt zuerst den Alkohol ein, sodann so viel Wasser, bis die Flüssigkeitsmenge 16 hl beträgt, bringt darauf (indem man das Rührwerk im Gange hält) die 400 k Chlorkalk hinzu. Hierauf verschliesst man luftdicht und erwärmt mittels Dampf. Sobald das Thermometer  $40^\circ$  zeigt, stellt man den Dampf ab. Das Rührwerk lässt man weiter gehen, bis das Thermometer  $45^\circ$  zeigt, sodann wird es ausgerückt. Die Temperatur steigt nun langsam, bei etwa  $60^\circ$  erreicht die Reaction ihren Höhepunkt. Zwischen der Vorlage und dem Kühleisbecken ist das Leitungsrohr unterbrochen und eine Glasröhre eingesetzt. Sobald die Reaction im Gange ist, sieht man in dieser Röhre, wie ein feiner Regen von Chloroform, Alkohol und Wasser durchgetrieben wird. Da die Luft, welche nun aus den Apparaten tritt, mit Chloroformdampf gesättigt ist, lässt man sie, bevor sie ins Freie geleitet wird, durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche gehen. Dieses heftige „Blasen“ dauert etwa eine Minute, und fängt dann das Chloroform an zu laufen. Sobald nun aus jedem Apparate etwa 30 k abdestillirt sind, wird das Rührwerk wieder in Gang gesetzt. Wenn im Destillate sich kein Chloroform mehr als schwere Schicht absetzt, wechselt man die Blechkannen, welche zum Auffangen des Destillats dienen. Das jetzt folgende Destillat, bestehend aus einem mit Chloroform gesättigten Alkohol, wird aufgefangen, so lange sich noch Chloroform nach Schütteln mit Wasser ausscheidet. Sobald das Destillat nach dem Schütteln mit Wasser klar bleibt, werden die Ausflusshähne geschlossen, das Destillat fliesst nun in die betreffenden Druckgefässe. Man lässt nun das Rührwerk in dem Entwickler gehen, um ein Absetzen der festen Bestandtheile zu vermeiden. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis das Destillat nur 3 Proc. Tr. zeigt. Durch eine Oeffnung nahe am Boden des Entwicklers lässt man hierauf die Kalkbrühe ablaufen. In jedem Druckgefässe befinden sich nun 5 bis 6 hl eines sehr verdünnten Weingeistes. — Zu 100 k Chloroform sind etwa 1300 k Chlorkalk und 100 k Alkohol erforderlich.

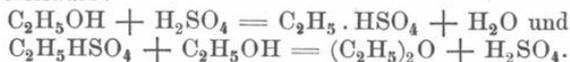
Das sog. „Chloroform Pictet“ wird erzeugt durch Gefrierenlassen des officinellen Chloroforms bei einer Temperatur von  $-70$  bis  $-80^\circ$ , wobei das Reinchloroform sich in langen Krystallen ausscheidet, während die geringen Mengen organischer Fremdstoffe, welche auch im besten bisher im Handel vorkommenden Chloroform enthalten sein sollen, in der Mutterlauge zurückbleiben. Es hat keine Vorzüge.

Man kann Chloroform dadurch reinigen, dass man aus rohem Chloroform das Salicylidchloroform ( $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4 + \text{CHCl}_3$ )<sub>2</sub> darstellt und dieses durch Destillation in Salicylid und reines Chloroform zerlegt (J. 1892).

**Chloralhydrat**,  $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , erhält man durch Einleiten von Chlor in Alkohol. Beim Erwärmen mit Kalilauge bildet es reines Chloroform:



**Aether**,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , siedet bei  $35,5^\circ$ . Er wird erhalten durch Destillation von Alkohol mit Schwefelsäure:



Da die Schwefelsäure immer wieder zurückgebildet wird, während Aether und Wasser überdestilliren, so lässt man während der Destillation fortwährend so viel Alkohol zufließen als zersetzt wird.

Aether in nicht ganz gefüllter Flasche nimmt Sauerstoff auf und bildet zuweilen heftig explodirende Abdampfdruckstände.

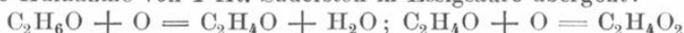
Aldehyd,  $C_2H_4O$ , wird in grossen Mengen mit Alkalibisulfit aus Rohspiritus abgetrennt; durch Behandlung mit Chlorwasserstoff geht es in Paraldehyd über, welches als Schlafmittel verwendet wird.

Die Darstellung von Isopropylalkohol und Pinakon geschieht nach Merck (J. 1900) durch die elektrolytische Reduction von Aceton in saurer oder alkalischer wässriger Lösung. Aceton wird in verdünnter Schwefelsäure (oder einer anderen Mineralsäure) oder auch in verdünnter Alkalilauge gelöst. Die Lösung bringt man in den durch ein Diaphragma abgetrennten Kathodenraum eines Elektrolysirapparates, dessen Anodenraum verdünnte Säure bez. Alkalilauge enthält. Als Kathoden verwendbar sind Metalle und Kohle, von Metallen vorzugsweise Blei, als Anoden ausser Kohle alle unlöslichen Metalle.

## Organische Säuren.

Von den organischen Säuren, welche nicht aus Theer (s. d.) gewonnen werden, sind besonders folgende technisch wichtig.

**Essigsäure** <sup>1)</sup>,  $H.C_2H_3O_2$ , bildet sich durch Oxydation des Aethylalkoholes durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft, indem zunächst Aldehyd entsteht, welches durch weitere Aufnahme von 1 At. Sauerstoff in Essigsäure übergeht:



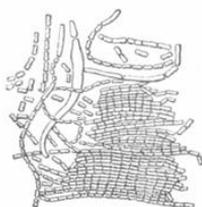
oder



46 k Aethylalkohol erfordern somit 32 k oder 22,3 cbm Sauerstoff (oder 107 cbm atmosphärische Luft), um 60 k reine Essigsäure zu liefern.

Essigbildende Bakterien sind besonders *Bacterium aceti* (Fig. 15), *B. Kützingianum* (Fig. 16) und *B. Pasteurianum* (Fig. 17). Reinculturen bilden in Bier bei 34° bald Häutchen; das von *B. aceti* ist schleimig, eben, das von *B. Pasteurianum* auf der Oberfläche trocken und bald faltig. *B. Kützingianum* nähert sich mehr

Fig. 15. (Vergr. 1500:1.)



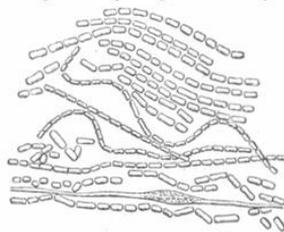
Bact. aceti.

Fig. 16. (Vergr. 750:1.)



Bact. Kützingianum.

Fig. 17. (Vergr. 750:1.)



Bact. Pasteurianum.

dem *Pasteurianum*, aber sein Häutchen erhebt sich stark über die Flüssigkeit und steigt an der Wand der Fläschchen hinauf (J. 1894). Von den beiden letzteren werden Aethyl- und Propylalkohol in Essigsäure, bez. in Propionsäure übergeführt; aber auch normaler Butylalkohol und Isobutylalkohol vermögen durch diese Bakterien oxydirt zu werden, letzterer namentlich dann, wenn günstige Ernährungsbedingungen für die Entwicklung der Essigbakterien vorliegen. Methyl- und Isopropylalkohol werden

1) Der Essig (das Aetzende) war schon im Alterthum bekannt, da Wein und Bier (s. d.) leicht sauer werden, ja es ist voraussichtlich die erste bekannte Säure. Die Zusammensetzung des Essigs wurde durch Berzelius (1814) festgestellt. Kützing hat 1837 zuerst die organisirte Natur der Essigmutter erkannt, Turpin (1840) hat zuerst einen Sprosspilz bei der Essiggärung beobachtet.

durch diese Bakterien nicht angegriffen, Essigsäure wird mit Leichtigkeit durch beide Bakterienarten zu Kohlensäure und Wasser verbrannt; Propionsäure und Buttersäure scheinen dabei nicht angegriffen zu werden (J. 1897; 1898, 506; 1899, 488).

Nach dem alten Verfahren giesst man in ein Fass 1 hl Wein; nach 8 Tagen wieder 10 l und so fährt man jede Woche mit dem Weinzusatze fort, bis das Säurefass  $\frac{2}{3}$  angefüllt ist. Ungefähr 14 Tage nach dem letzten Weinzusatz ist der Wein in Essig übergegangen; man zieht die Hälfte aus dem Mutterfasse ab und setzt wieder Wein zu. Wegen der geringen Leistungsfähigkeit des Verfahrens, welche auch durch die Hengstenberg'sche Verbesserung (J. 1885) nicht erheblich gesteigert ist, wird es aber nur noch wenig angewendet<sup>1)</sup>.

Die zur Ausführung der Schnell Essigfabrikation verwendeten sogen. Essigständer sind meist 2 bis 4 m hoch und 1 bis 1,3 m weit. 20 bis 30 cm hoch über dem untern Boden bohrt man in gleichen Entfernungen von einander, im Umkreise des Fasses Luftzuglöcher, so dass die innere Mündung des Bohrloches ein wenig tiefer liegt als die äussere. Etwa 30 cm über dem Boden befindet sich ein Siebboden, auf welchen Buchenholzspäne kommen und den Ständer anfüllen bis etwa 15 bis 20 cm unter dem obern Rand. Nachdem die Essigständer mit den Spänen beschickt worden sind, giesst man erwärmten Essigsprit über die Späne. Die angesäuerten Fässer bleiben 24 Stunden bedeckt stehen, damit der Essigdunst das Holz durchdringt. 18 bis 24 cm unter dem obern Rand befindet sich ein hölzerner Siebboden mit kleinen Löchern. Damit das Essiggut durch diese Löcher in dünnen Strahlen über die Späne fliesst, bringt man oft in die Löcher Bindfäden, welche etwa 3 cm unten hervorragen, mit einem Knoten versehen sind, mittels dessen sie in den Bohrlöchern oben aufliegen; diese Fäden saugen das Essiggut auf und lassen es vom untern Ende auf die Hobelspäne abtropfen, besser ist die Vertheilung durch ein Segner-Rad. Durch Zuglöcher im Deckel entweicht die von unten eindringende im Ständer ihres Sauerstoffs beraubte Luft.

Nachdem die Essigständer beschickt und angesäuert sind, gibt man das vorbereitete Essiggut (meist 5 bis 10proc. Branntwein, gemischt mit wenig Malzauszug, oder Bier oder Wein) auf. Das aus dem ersten Fasse abfliessende Essiggut kommt in das zweite und fliesst von da, wenn der Alkoholgehalt der säuernden Flüssigkeit 3 bis 4 Proc. nicht überstieg, als fertiger Essig ab. Die beste Temperatur im Bildner ist etwa 35<sup>0</sup> 2).

In Folge der Verdunstung von Alkohol, Aldehyd und Essigsäure findet ein Verlust statt, welcher etwa 10 Proc., in mangelhaft geleiteten Fabriken aber selbst bis 40 Proc. betragen kann.

Bei dem Essigbildungsverfahren von Michaëlis geschieht die Essigbildung mittels Drehessigbildnern (J. 1881). Dasselbe ist wenig leistungsfähig; noch weniger dessen Eintaucheverfahren.

Nach Pasteur wird auf Wasser, welchem 2 Proc. Alkohol und 1 Proc. Essig zugesetzt ist und welches ausserdem eine kleine Menge Phosphate des Kaliums, Calciums und Magnesiums enthält, Essigpils ausgesät. Derselbe entwickelt sich und bedeckt bald die Oberfläche der Flüssigkeit; gleichzeitig säuert sich der Alkohol. Sobald etwa die Hälfte des vorhandenen Alkohols in Essig verwandelt ist, setzt man jeden Tag Alkohol in kleinen Posten oder Wein oder

1) Beachtenswerth ist, dass directes Sonnenlicht die Entwicklung des *Mycoderma aceti* hindert und folglich auch die Essigsäuregärung. Nur die chemischen Lichtstrahlen (Blau bis Violett) hindern die Essigbildung, während Roth bis Gelb nicht schaden (J. 1891, 583).

2) Die zu den Nematoden gehörenden Würmer, *Anguillula aceti*, leben mit Vorliebe im Essig (selbst 6- bis 9proc.), aber auch auf Obst, Wasser u. s. w. Ihr Vorkommen im Spritessig erklärt sich dadurch, dass sie sich gern in den Essigfässern zwischen den Hobelspänen ansiedeln; der Alkoholgehalt des zur Bereitung des Essigs dienenden Sprits ist ihnen nur gefährlich, wenn derselbe mehr als 10 bis 12,5<sup>0</sup> beträgt. Die günstigste Temperatur für das Wachstum der Essigälchen ist 16 bis 30<sup>0</sup>; ihr Luft- und Lichtbedürfniss ist äusserst gering (J. 1890).

mit Alkohol vermisches Bier zu. Wegen der geringen Leistungsfähigkeit hat das Verfahren keine Verbreitung gefunden.

Die von Döbereiner beobachtete Eigenschaft des Platinmohrs, Alkoholdämpfe in kürzester Zeit in Essigsäure überzuführen, ist wiederholt im Grossen zur Erzeugung von Essigsäure versucht. Das Verfahren ist wohl nirgend mehr in Anwendung.

**Essigsäure.** Essigsäures Natrium wird mit Schwefelsäure destillirt; man verwendet jetzt meist essigsäuren Kalk (S. 5). Das trockene Salz, sog. Weisskalk, wird geröstet, um die brenzlichen Stoffe zu zerstören. Zur Gewinnung der Essigsäure destillirt man mit Salzsäure oder Schwefelsäure. Auf 100 Th. Calciumacetat braucht man 90 bis 95 Th. Salzsäure von 1,16 spec. Gew.; früher wurde essigsäures Blei mit Schwefelsäure zersetzt. Dabei wird eine etwa 40- bis 42proc. Essigsäure gewonnen, diese dann in einem Columnenapparat der fractionirten Destillation unterworfen.

Fig. 18 bis 21 zeigen eine Einrichtung für Essigsäurefabrikation im Anschluss an eine Holzdestillationsanlage nach Bühler (J. 1900). Von der Kalkdarre aus wird der geröstete essigsäure Kalk direct durch einen Einwurftrichter o

Fig. 18.

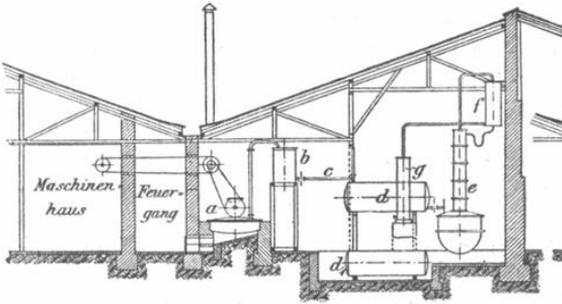


Fig. 20.

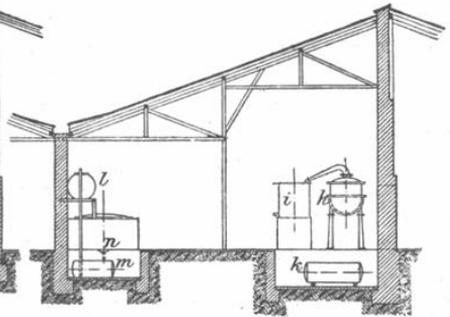


Fig. 19.

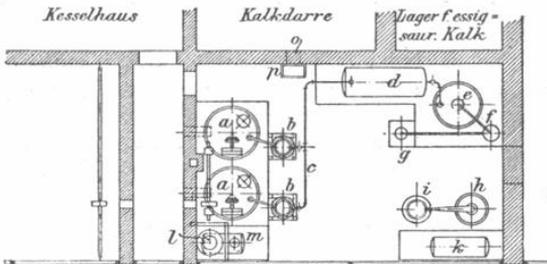
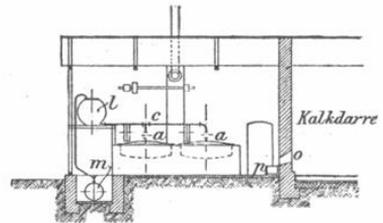


Fig. 21.



in den Vorrathsbehälter *p* geworfen, der zugleich als Messgefäß für eine Ladung dient. Die Zersetzung erfolgt in gusseisernen, mit Rührwerk versehenen, flachen Pfannen *a*, welche mit Mannloch im Deckel und Abzugsrohr, Sicherheitsstutzen und Einlauf für Säure versehen sind. Aus einem Behälter *l* lässt man concentrirte Schwefelsäure durch die Bleirohrleitung *c* einfließen. Auf 100 Th. essigsäuren Kalk rechnet man gewöhnlich 60 Th. Schwefelsäure. Anfangs geht die Zersetzung von selbst von statten und etwa  $\frac{1}{6}$  der vorhandenen Essigsäure destillirt über; dann ist gelindes Erwärmen nöthig. Das Rührwerk muss beständig gehen. Die Essigsäuredämpfe steigen aus *a* in einen Thonkühler *b* und fließen durch *c* in einen Vorrathsbehälter *d* aus Thon. Die

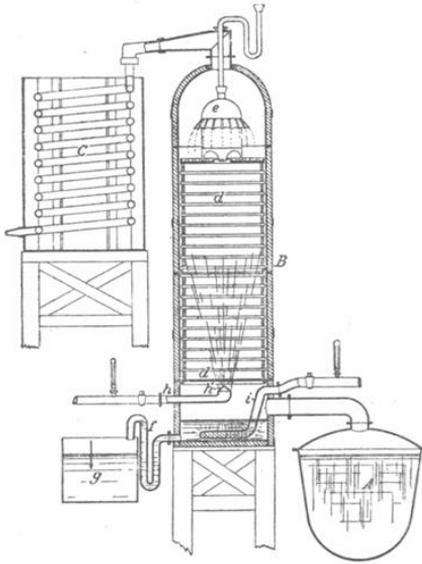
rohe Säure enthält noch Verunreinigungen, wie schweflige Säure, Spuren von Schwefelwasserstoff u. dgl., welche die Schwefelsäure durch ihre theilweise Zersetzung mit der Kohle des Theers der Rohsäure geliefert hat; sie enthält ausserdem noch harz- und theerartige Substanzen und färbende Bestandtheile, welche durch Rectification über chromsaures Kali entfernt werden. Zu dem Zweck lässt man aus dem Behälter *d* in die Blase Säure einfliessen, setzt Wasser zu und rectificirt. Die heutigen Apparate liefern ohne Weiteres ein Product von 99 Proc. und höher. *e* ist die Colonne, *f* der Röhrenkühler mit Rücklauf und *g* ein Zargenkühler für die Säure. Für die Herstellung von Speiseessig rectificirt man die Säure auf dem Blasenapparat *h* unter Zusatz von chromsaurem Kali nochmals und erhält aus dem Thonkühler *i* ein völlig klares Product ohne jeden störenden Geruch. Die Blase *h* kann aus emailirtem Guss-eisen bestehen und ist mit Heizmantel versehen. Die Bewegung der Flüssigkeiten erfolgt mittels Druckluft und der Montjus *m*, *d*<sub>1</sub> und *k*.

Die Herstellung des Eisessigs erfolgt durch Zersetzen des Natronsalzes mittels Schwefelsäure. Durch schwefelsaures Natron (rohes Glaubersalz) wird die essigsäure Kalklösung beim Eintragen des ersteren in eine solche von essigsaurem Natron verwandelt; die Sättigung ist erreicht, wenn eine klar filtrirte Probe auf ferneren Zusatz von schwefelsaurem Natron keinen Niederschlag von ebensolchem Kalk mehr gibt. Die Lösung wird vom Bodensatz abgezogen und letzterer bis zur Erschöpfung ausgelaugt. Die Concentration erfolgt in direct beheizten Kesseln bis zum spec. Gew. von 1,3. Auf Kühlschiffen oder in Krystallisirkasten setzt sich in 3 bis 5 Tagen der grösste Theil des essigsauren Natrons ab und wird als Rothsatz häufig direct verkauft. Die Mutterlauge wird abgezogen, wieder concentrirt, krystallisirt und so fort bis zur Erschöpfung; alsdann dampft man den Rest ein und erhitzt bis zur Rothglut, um kohlenensaures Natron zu gewinnen, oder erhitzt bis zur Schmelze, um den Theer zu entfernen. Das hierbei abfallende essigsäure Natron trennt man durch Lösung in Wasser von der Kohle. Die theerigen Beimengungen, Theeröle der verschiedensten Art, haften an allen Destillationsproducten mit grosser Hartnäckigkeit. Auch die zuerst erhaltenen Krystalle sind nie rein. Durch Wiederauflösen, Concentriren und Krystallisiren reinigt man sie. Alsdann werden die Krystalle in einem eisernen Kessel im Krystallwasser geschmolzen, dieses verdampft und geheizt, bis die zweite Schmelzung erreicht ist. Jetzt ist das Salz wasserfrei und Vorsicht sehr geboten, damit dasselbe nicht wegbrennt. Es wird dann durch concentrirte Schwefelsäure in Glasretorten im Sandbad zersetzt. Auf 92 Th. Salz werden 98 Th. Säure genommen. Aus dem Destillat scheidet sich der Eisessig bei Abkühlung in Krystallform aus.

Zur Herstellung hochprocentiger Essigsäure wird nach Rohmann (J. 1893) ein Heissluftrohr *h* (Fig. 22 S. 14) über dem Spiegel des sich auf dem Boden ansammelnden flüssigen Reinigungsmittels (Schwefelsäure, Chlorcalcium, Chromsäure) in den Untersatz des Plattenthurms aus Thon eingeführt. Das Rohr ist mit einer kegelförmigen, vielfach durchlochtem Kappe *h*<sup>1</sup> versehen, durch welche die eingeleitete heisse Luft oder der überhitzte Wasserdampf in den Thurm einströmt. Die Löcher in der Kappe sind so gestellt, dass die Luft oder der Dampf in einem Strahlenbüschel austritt und dieser nach oben hin sich immer mehr ausbreitet, bis die Strahlen gegen die Thurmwandung stossen. Zunächst wird durch ein solches Gebläse die Temperatur im Thurm mit Sicherheit auf diejenige Höhe gebracht und in dieser erhalten, welche nöthig ist, um die concentrirte Essigsäure dampfförmig zu erhalten. Zweitens kann bei etwaiger Ueberhitzung des Thurmes kalte Luft durch das Rohr eingeblasen werden. Drittens werden durch den Luftstrom das in den Essigsäuredämpfen etwa vorhandene Empyreuma und Chlorgas durch die Kühlschlange *C* hindurch, in welcher sich die Essigsäure condensirt, ausgetrieben. Früher (J. 1892) war unter dem

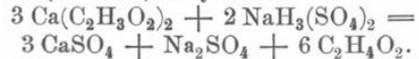
Boden des Thurmes ein Heizraum vorgesehen, dessen Hitze die etwa von der Reinigungsflüssigkeit aufgenommene Essigsäure wieder austreiben soll. Auch dieser

Fig. 22.



Raum lässt sich vortheilhafter durch ein Heissluftrohr *i* ersetzen, welches direct in die Bodenflüssigkeit hineinragt und dort mit vielen Luftauslassöffnungen versehen ist. Die heisse eingeblasene Luft oder auch trockener, überhitzter Dampf verwandelt die flüssig gewordene Essigsäure wieder in Dampf und treibt sie aus der Flüssigkeit heraus. Die Luftzuführungsrohre *h* und *i* sind mit Thermometern und Verschlussähnen an entsprechenden Stellen versehen.

Zur Herstellung hochprocentiger Essigsäure aus Holzkalk verwendet die Rheania (J. 1901) Polysulfat:



Die moleculare Verbindung  $\text{NaH}_3(\text{SO}_4)_2$  wirkt bei Umsetzung des Salzes wie freie Schwefelsäure; jedoch ohne deren organische Substanz zerstörende Einwirkung, besonders wenn während des Zusammenmischens der beiden Reagentien eine Ueberhitzung vermieden und die Reaction am Rückflusskühler ausgeführt wird.

K. von der Linde (J. 1897) empfiehlt essigsaures Calcium mit Schwefelsäure im Vacuum zu destilliren, um reine Essigsäure zu bekommen.

Essigsäure (Eisessig), welche Citronenöl in allen Verhältnissen löst, entspricht einem Gehalte von 99 Proc., eine solche, welche Citronenöl in dem Verhältnisse von 1 : 10 löst, einem Gehalte von 95 bis 96 Proc. — Essigessenzen sind im Wesentlichen Mischungen von reiner Essigsäure (aus Holzessig) mit Wasser.

Zur Darstellung von Essigsäureanhydrid unterwerfen die Elberfelder Farbenfabriken (J. 1901) die Salze der Essigsäure der gleichzeitigen Einwirkung von Chlor und Schwefligsäure. 71 Th. Chlor (2 At.) und 64 Th. schweflige Säure (etwas mehr als 1 Mol.) werden gleichzeitig über 328 Th. (4 Mol.) entwässertes essigsaures Natrium geleitet, die sich in einem mit Rührwerk und Kühlvorrichtung versehenen Kessel befinden. Der Gasstrom wird so geregelt, dass die Temperatur im Innern des Kessels 20° nicht wesentlich überschreitet und die schweflige Säure stets in geringem Ueberschuss vorhanden ist. Die Gase werden unter sofortiger Bildung von Essigsäureanhydrid rasch absorbirt. Nach Beendigung der Reaction wird aus der brei förmigen Masse das in vorzüglicher Ausbeute entstandene Essigsäureanhydrid abdestillirt. In der gleichen Weise vollzieht sich der Process, wenn man in vorstehendem Beispiel das Natriumacetat durch die äquivalente Menge anderer Salze der Essigsäure, z. B. des Calciumacetates, ersetzt.

**Ameisensäure**,  $\text{H}.\text{CHO}_2$ , ein Bestandtheil der Ameisen, wird durch Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin hergestellt (J. 1889, 606); jetzt aber vortheilhafter als Formiat nach Goldschmidt (J. 1896) durch Behandlung von Alkalien mit Kohlenoxyd unter Druck. Versuche ergaben, dass die Umsetzung schon bei einem Ueberdruck von 1 Atm. ganz gut von statten geht. Bei etwa 6 bis 7 Atm. Druck ist

die Absorption des Kohlenoxyds durch Natronhydrat schon bei 150 bis 170° eine vollkommene und vollzieht sich bequem in etwa 6 Stunden. Die sich ergebende Reaktionsmasse zeigt einen Gehalt an Ameisensaurem Natron, welcher gleich der theoretisch erwarteten Menge ist (vgl. J. 1880, 433).

Aceton,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , Siedep. 56, findet sich im Holzgeist (S. 4), wird fabrikmässig durch trockene Destillation des essigsauren Kalkes gewonnen bei einer Temperatur von 300 bis 400°. Nach Bühler (J. 1900) wird von der Kalkdarre der essigsaure Kalk

durch einen Einwurftrichter in das Messgefäß geworfen und von hier aus den Destillationsblasen *a* zugeführt (Fig. 23 bis 28). Man verwendet ziemlich flache gusseiserne Blasen. Statt des oft verwendeten Bleibades leitet man besser auf 500 bis 550° überhitzten Wasserdampf durch eine Spinne in den eisernen Zersetzungskessel. Das Aceton wird ausgetrieben, worauf die Dämpfe erst einen Staub- und Theerfänger *a*<sub>1</sub> durchziehen, um in einem Kühler *b* verflüssigt zu werden. Man lässt das Destillat einem Druckfass *c* zulaufen, hebt das Rohaceton alsdann in ein Klärgefäß *d* und setzt Wasser zu, um die Theeröle abzuscheiden. Diese zieht man nach *e* ab, während das verdünnte Aceton nach *f* gelangt. Von hier aus wird die Blase *g* gefüllt

Fig. 25.

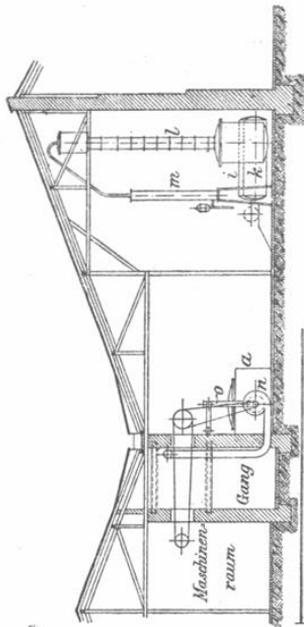


Fig. 23.

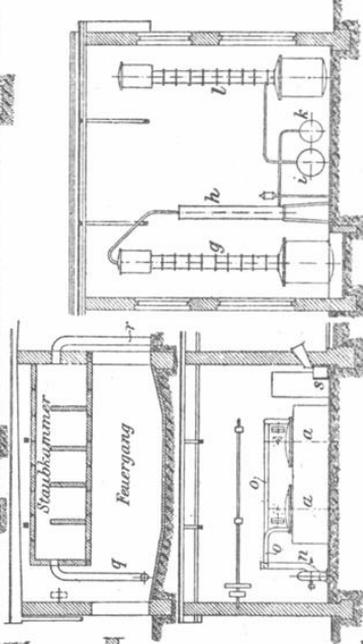
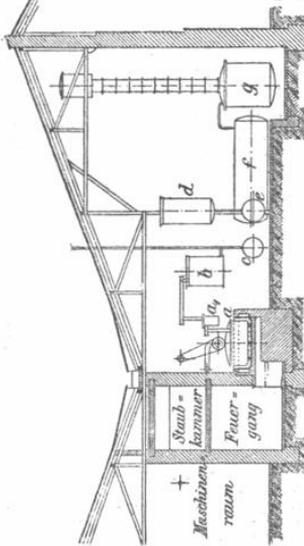


Fig. 27.

Fig. 26 und 28.

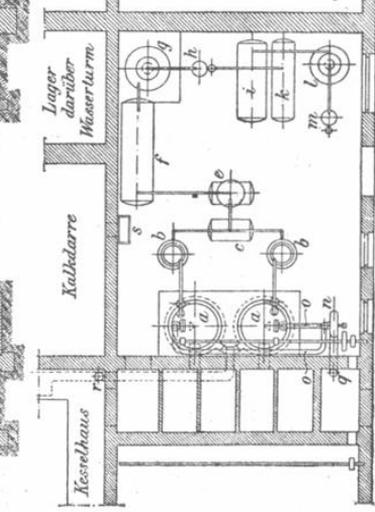


Fig. 24.

und die erste Rectification über Natronlauge gemacht. Vor- und Nachlauf trennt man vom Mittellauf in den Behältern *i* und *k*. Erstere gehen zur Blase *g* zurück, letztere werden auf einer zweiten Blase *l* über Kaliumpermanganat rectificirt. Die in *e* abfallenden acetonhaltigen Oele werden mit Holzgeist destillirt und zur Denaturirung benützt. Der Rückstand wird verbrannt oder wird als Kienöl verwendet. Um das Ausdampfen der Pfannen *a* zu beschleunigen, ist mit ihnen ein Exhaustor *n* verbunden, welcher die Dämpfe aus *a* durch *o* absaugt und sie durch *q* in eine Staubkammer drückt. *h* und *m* sind zu *g* und *l* gehörige Kühler. — Bauschlicher (J. 1895) versetzt den essigsauren Kalk vorher mit Magnesia, Squibb (das.) leitet Essigsäuredämpfe durch glühende Röhren.

Die Herstellung von reinem Aceton, wie es die sehr strengen Vorschriften der verschiedenen Staaten für die Herstellung von rauchlosem Schiesspulver (Bd. 1, S. 599) verlangen, erfordert vorzüglich trennende Colonnen und Sachkenntniss der Bedienung, da die Beimengungen des Acetons fast dieselben Siedepunkte haben. Die Acetondämpfe sind brennbar und, wenn mit Luft vermischt, explosibel. Man legt die Feuerung ausserhalb des Fabrikraumes an oder trennt die Blasen *a* von der übrigen Einrichtung.

Aus 100 k essigsaurem Kalk erhält man in der Regel 24 bis 25 k Rohaceton oder 20 bis 22 k Reinaceton. Die gezeichnete Einrichtung würde zur Verarbeitung von etwa 360 000 k essigsaurem Kalk genügen, wobei eine Zersetzungsblase in 8 bis 10 Stunden abgetrieben wird.

Buttersäure,  $H_4C_4H_7O_2$ , erhält man durch Gährung von Zuckerlösung. Fitz (J. 1882) löst 180 g Zucker in 6 l Wasser, setzt 0,1 g phosphorsaures Kalium, 0,02 g schwefelsaures Magnesium, 1 g Chlorammonium und 70 g kohlenensaures Calcium zu, erhitzt auf 110°, lässt erkalten und gibt eine reine Aussaat von *Bacillus butylicus* hinzu; er erhält so 42 g reine Buttersäure.

Buttersäureäther wird in der Parfümerie, als Rum- oder Cognacäther u. dgl. verwendet.

Valeriansäure,  $H_4C_5H_9O_2$ , deren Aethyl- und Amyläther als Fruchtäther (Apfelöl) vielfach verwendet werden, wird meist durch Erwärmen von Amylalkohol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure hergestellt. Oder man erwärmt 40 Th. Amylalkohol mit 100 Th. übermangansaurem Kalium in concentrirter Lösung.

Oxalsäure,  $H_2C_2O_4$ , ein Bestandtheil mancher Pflanzen (*Oxalis*) wird fabrikmässig durch Schmelzen von Sägespänen mit Aetzkali hergestellt. Gemische von Kali und Natron geben weniger gute Ausbeute. — Von Thorn (J. 1873) wurden 50 Th. Sägespäne in 100 Th. Alkalihydrat (als Lauge von 42° B.) eingetragen, dann in 1 cm dicker Schicht unter fleissigem Umrühren erhitzt; er erhielt folgende Ausbeuten:

Verhältniss von KHO zu NaHO	Temperatur	Oxalsäure
0 : 100	200 bis 220°	33,14 Proc.
10 : 90	230	58,36
20 : 80	240 bis 250	74,76
30 : 70	240 „ 250	76,77
40 : 60	240 „ 250	80,57
60 : 40	240 „ 250	80,08
80 : 20	245	81,24
100 : 0	240 bis 250	81,23

Bei Versuchen mit Sägemehl von verschiedenen Holzarten zeigte es sich, dass weiche Hölzer das beste Material liefern. Beim Erhitzen von 50 Th. Holz mit 40 Th. KOH und 60 Th. NaOH in dünner Schicht wurde erhalten:

Holzart	Wassergehalt	Oxalsäure	Oxalsäure auf bei
			100° getrocknetes Holz berechnet
	Proc.	Proc.	Proc.
Tannenholz . . . .	15,0	80,5	94,70
Föhrenholz . . . .	15,0	80,5	94,70
Pappelholz . . . .	14,0	80,1	93,14
Buchenholz . . . .	8,6	79,0	86,43
Eichenholz . . . .	6,5	75,1	83,42

Die erhaltene Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt, die Lösung mit Kalkmilch gekocht und das Calciumoxalat mit Schwefelsäure zersetzt.

Capitaine (J. 1895) schmilzt 40 Th. Natronhydrat, 20 Th. Sägemehl und 1,5 Th. Mineralöl. Das Schmelzen wird fortgesetzt, bis bei 200° keine Kohlenwasserstoffe mehr entweichen, auch selbst nicht bei Zuführung von Wasser oder Wasserdampf. Die Masse wird bald fest und wird dann noch mehrere Male unter 200° mit Wasser oder Wasserdampf behandelt, bis sie eine helle Farbe angenommen hat. Sie enthält dann 42 bis 43 Proc. Oxalsäure, oder auf 100 Th. Sägemehl sind 140 Th. Oxalsäure erhalten worden. Zacher (J. 1899) erhitzt Sägespäne mit Kalilauge im Vacuum.

Nach Merz (J. 1882) erhält man durch rasches Erhitzen von Ameisensäurem Natrium bis über 400° unter möglichstem Ausschluss der Luft eine Salzmasse, welche neben Carbonat 70 Proc. und mehr Oxalat enthält.

Nach Goldschmidt (J. 1900) wird Formiat (S. 14) innig mit Soda gemischt (zweckmässig 4 Th. krystallisiertes Ameisensäures Natron und 5 Th. Soda); die Mischung wird bei Anwendung kleiner Mengen im Glaskolben, bei Anwendung grösserer Mengen in eisernen, der gleichmässigen Erwärmung halber vortheilhaft mit Rührern versehenen eisernen Gefässen in einem auf 400 bis 410° erhitzten Bade erwärmt. Abschluss der Luft ist nöthig, zumal dieser gestattet, den entweichenden Wasserstoff abzuleiten und durch Wasser streichen zu lassen, um den Gang der Reaction zu beobachten. Das entweichende Gas kann unter Umständen weiter benutzt bez. aufgefangen werden. Die so erhaltenen Alkalioxalate sollen entsprechend weiter behandelt werden.

Die wichtigsten Salze der Oxalsäure sind das saure Kaliumoxalat (Kleesalz) und das Kaliumantimonoxalat,  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , welches als Brechweinsteinersatz in der Druckerei verwendet wird (J. 1886, 926; 1888, 525).

Milchsäure,  $\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3$ , erhält man durch Gährung von Zucker mit Käse oder besser nach dem Verfahren von Kiliani durch Erwärmen von Invertzucker mit Natronlauge. — Zur Herstellung von Gährungsmilchsäure empfiehlt Jaquemin (J. 1891) bei 50° hergestellten Malzaufguss; dann wird die Temperatur auf 65° gesteigert und zuletzt zum Sieden erhitzt. Der Würze wird noch eine Lösung von Maltose und Glykose oder geklärter Rübensaft zugegeben. Darauf wird sie mit Calciumcarbonat versetzt und reines Milchsäureferment eingesät. Die Gährung erfolgt bei 45° in mit dichter Leinwand bedeckten Kufen oder so vorgeordneten Gefässen, dass ein genügender Zutritt filtrirter Luft stattfindet. Nach Beendigung der Gährung werden die noch vorhandenen eiweissartigen Stoffe durch Tannin gefällt und darauf das milchsäure Calcium durch Eindampfen und Krystallisation gewonnen. Antimonlactat wird statt Brechweinstein als Beize in der Färberei (s. d.) verwendet (J. 1882, 507; 1887, 1161).

Weinsäure,  $\text{H}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ . Technisch wichtig ist nur die rechtsdrehende Weinsäure, welche im Traubensaft enthalten ist und sich bei der Gährung in Folge der Alkoholbildung als sog. Weinstein, wesentlich Kaliumbitartrat absetzt. Weinhefe wird nur in Weingegenden verwendet. (Vgl. J. 1897.)

Zur Herstellung von Weinsäure wird der Rohweinstein in grossen Bottichen, die mit Rührwerken aus verbleitem Eisen oder auch aus Holz versehen sind, mit Wasser aufgeschlämmt und unter Zusatz von etwas Salzsäure aufgeköcht, wodurch derselbe

zum Theil in Lösung geht. Auf 500 k Rohweinstein werden nach Hölbling (J. 1896) etwa 4 bis 5 cbm Wasser und 110 bis 120 k rohe Salzsäure von 20 bis 22° Bé. verwendet. Zur kochenden Mischung wird nun Kalkmilch zufließen gelassen, bis eine der Flüssigkeit entnommene Probe mit aufgeschlämmt Kreide nur mehr ein schwaches Aufbrausen zeigt. Die Flüssigkeit enthält jetzt als Niederschlag weinsauren Kalk und in Lösung neutrales weinsaures Kali nebst einer geringen Menge von saurem weinsauren Kali und endlich eine der zugesetzten Salzsäure entsprechende Menge Chlorkalium. Um das vorhandene neutrale weinsaure Kali auch in weinsauren Kalk zu verwandeln, setzt man der Flüssigkeit eine zur Umsetzung hinreichende Menge Gyps zu und kocht 1½ bis 2 Stunden, oder man versetzt mit Chlorcalciumlösung zur Bildung von Chlorkalium und weinsaurem Kalk. Den Rest von Weinsäure fällt man durch kohlen-sauren Kalk. Der gefällte weinsaure Kalk wird mit Wasser gewaschen und mit Schwefelsäure zersetzt, die durch Filterpressen geklärte Weinsäurelösung eingedampft auf etwa 30° Bé., damit der Gyps möglichst abgeschieden wird. Die klare Lauge wird nun in Vacuumapparaten weiter eingedampft und krystallisiren gelassen<sup>1)</sup>.

Die jährliche Weinsäurefabrikation beträgt in:

Deutschland etwa . . . . .	800 t	} im Werthe von 16 bis 20 Mill. Mark.
Oesterreich-Ungarn . . . . .	500	
Frankreich . . . . .	300	
Italien . . . . .	200	
England . . . . .	1300	
Vereinigte Staaten Amerikas . . . . .	1200	

**Citronensäure**,  $H_3 \cdot C_6H_5O_7$ , ist namentlich im Saft der Citronen (6 bis 7 Proc.), der Preiselbeeren und Johannisbeeren enthalten. Zur Herstellung derselben wird Citronensaft mit Kalkmilch gefällt, das citronensaure Calcium durch Schwefelsäure zersetzt und die Citronensäurelösung eingedampft. Wehmer (J. 1894) will Citronensäure durch Gährung von Zuckerlösungen mit Citronensäurepilzen gewinnen (vgl. J. 1897).

**Tannin**, Galläpfelgerbsäure,  $C_{14}H_{10}O_9$ . Zur Herstellung von Tannin werden meist die sog. chinesischen Gallen mit 65 bis 75 Proc. Gehalt verwendet. Die Gallen werden gröblich gepulvert und das Feine, wozu auch der ganze, in den Gallen selbst enthaltene Schmutz gehört, von dem Gröberen auf mechanischen Siebvorrichtungen getrennt. Die Auslaugung des feinen Staubes liefert nach Trachsel die geringste Sorte Wasser-Tannin, während das grobe reine Gallenpulver auf Wasser-Tannin bester Sorte, Spiritus-(Alkohol)-Tannin und Aether-Tannin verarbeitet wird. Zur Bereitung des Wasser-Tannins wird das feine Galläpfelpulver mit Wasser in grossen rotirenden Fässern ausgelaut; in der wärmeren Jahreszeit ist dabei ein Zusatz von Carbolsäure nothwendig, um das Faulen der Laugen zu verhindern. Nachdem durch systematisches Auslaugen eine Tanninlösung von 10° Bé. hergestellt und die Lauge von dem festen Rückstand auf Vacuumfiltern abgesaugt worden ist, wird dieselbe in kupfernen Vacuumapparaten, soweit thunlich, eingedampft und darauf in flachen Blei- oder Kupferpfannen mit Dampfheizung und mechanischem Rührwerk so weit eingedampft, dass sie beim Erkalten zu einem festen Kuchen erstarrt, der dann gemahlen wird. — Zur Fabrikation des Spiritus-Tannins wird das grobe Gallenpulver in flache kupferne Pfannen mit Siebboden gefüllt, welche aufeinander passen, und zusammen mit diesen in einem kupfernen Cylinder, welcher mit den nöthigen Ablass- und Einfüllhähnen, sowie mit einem Standglas versehen ist, mit etwa 80° Spiritus, welchem bis 25 Proc. Aether hinzugefügt werden können, systematisch extrahirt,

1) Vgl. auch H. Rasch: Fabrikation der Weinsäure. (Berlin 1897.)

wobei, wie bei dem Wasser-Tannin, die schwächsten Laugen immer auf die frischesten Gallenbrocken zur Einwirkung kommen. Der Alkohol wird schliesslich abdestillirt und der Rückstand wie beim Wasser-Tannin behandelt.

Zur Darstellung des Aether-Tannins verwendet man vielfach die Laugen von dem reinsten Wasser-Tannin; dieselben werden auf 21° Bé. eingedampft, dann in mechanischen Schüttelapparaten zweimal mit Aether gewaschen, die dicke Lauge vom darüber schwimmenden Aether abgezogen, nachdem sich dieselbe in dazu bestimmten Kupfergefässen mit Standglas abgesetzt hat. Aus der dicken Lauge wird durch Zusatz von krystallisirter schwefelsaurer Magnesia das Wasser grösstentheils entfernt und die Lauge dann im Trockenschranke auf Blechgefässen oder auf mit Dampf geheizten mechanischen Trockenapparaten, bei denen die Lauge mechanisch auf ein sich bewegendes endloses Tuch gestrichen wird, in das reinste Aether-Tannin verwandelt. Zuweilen werden auch die zerkleinerten Galläpfel mit Aether — in ähnlicher Weise wie in der Zuckerfabrikation bei der Diffusion die Rüben — ausgezogen.

Nach Riedel (J. 1891) enthalten die Rohstoffe I. Harz, Wachs, Pflanzenfette und Chlorophyll; II. Gerbsäure, Gallussäure; III. andere in Wasser lösliche Substanzen, hauptsächlich Salze der Pflanzensäuren, Zucker, Extractivstoffe und IV. Pflanzenfasern. Es sollen nun zunächst Lösungsmittel in Anwendung kommen, welche die Stoffe der Gruppe I, nicht aber das Tannin lösen, und dass das danach mit Wasser ausgelaugte Tannin von den unter III. bezeichneten Verunreinigungen befreit wird.

### Cyanverbindungen.

Blutlaugensalz, Ferrocyankalium,  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ . Zur Herstellung des gelben Blutlaugensalzes schmilzt man verkohlte thierische Abfälle (Blut, Horn, Wollstaub u. dgl.) mit Potasche unter Zusatz von Eisenfeile. Engler (J. 1883) empfiehlt die thierische Kohle in die geschmolzene Potasche einzudrücken. Aus der durch Auslaugen der Schmelze erhaltenen Lauge krystallisirt Blutlaugensalz, welches durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Die ausgelaugten Rückstände werden als Entfärbungsmittel für Paraffin u. dgl. verwendet.

Ferricyankalium, rothes Blutlaugensalz,  $K_3Fe_2Cy_{12}$ , erhält man durch Oxydiren von Ferrocyankalium mit Chlor, Brom oder Bleisuperoxyd. Nach Rössler (J. 1893) erhält man bei Durchführung der Oxydation mit dem elektrischen Strom, sowie mit Permanganat oder einem anderen Oxydationsmittel, welches an sich keine löslichen Verbindungen zurücklässt, das Ferrisalz in reiner Lösung, wenn man nur die geringe Menge des etwa in Lösung gelangenden Aetzerdalkalis durch Kohlensäure, gegebenenfalls durch Schwefelsäure ausfällt.



Wichtiger ist die Verarbeitung der Gasreinigungsmassen (Bd. 1, S. 88). Analysen verschiedener Reinigungsmassen (J. 1890) ergaben z. B.:

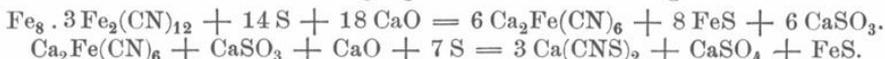
	Alte Lux-Masse	Dauber- Masse	Dauber- Masse	Schröder u. Stadelmann	Mattoni- Masse	Gutes Rasenerz
Wasser . . . .	26,52	24,72	29,84	16,48	26,36	26,00
Schwefel . . . .	29,95	27,82	29,58	28,48	28,26	25,04
Berlinerblau . .	2,27	2,70	4,86	4,26	5,40	10,32
Rhodanammium	3,78	8,06	7,19	6,58	2,41	2,24
Ammoniak . . . .	1,66	2,82	1,01	2,84	0,41	0,38

Nach Kunheim (J. 1884) wird das Ammoniak mit Wasser 'ausgelaugt, mit Schwefelkohlenstoff der Schwefel, dann mit trockenem Kalk gemischt, wobei schon die für die Aufschliessung der unlöslichen Ferrocyanverbindungen äquivalente Menge

Aetzkalk genügt. Die trockene Mischung wird nun entweder in einem geschlossenen Apparate unter fortwährendem Umrühren behufs theilweisen Austreibens des nicht löslichen Ammoniaks auf 40 bis 100° erwärmt, wobei das entweichende Ammoniak in bekannter Weise gewonnen wird, und hierauf die Masse einer methodischen Auslaugung mit Wasser unterworfen, wodurch direct Ferrocyancalciumlaugen erhalten werden, oder man wendet zuerst eine methodische Auslaugung mittels Wasser an und erhält auf diese Weise eine ammoniakalische Ferrocyancalciumlauge. Diese Lauge wird neutralisirt und dann bis zum Aufkochen erwärmt, wobei eine schwer lösliche Ferrocyanverbindung herausfällt, welche wesentlich Ferrocyancalciumammonium,  $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{FeCy}_6$ , ist. Durch Behandlung mit Aetzkalk in geschlossenen Gefässen wird das Ferrocyancalciumammonium zersetzt, das entweichende Ammoniak gewonnen und eine reine Ferrocyancalciumlauge erhalten. Die Ferrocyancalciumlaugen können auf bekannte Weise durch Niederschlagung mit Eisenoxydulsalzen und nachheriger Oxydation auf Berlinerblau verarbeitet werden. Soll aus den Laugen aber Blutlaugensalz gewonnen werden, so stellt man aus denselben zunächst Ferrocyanalkalium her, indem man die Ferrocyancalciumlauge eindampft und mit so viel Chlorkalium versetzt, als zur Bildung von Ferrocyanalkalium,  $\text{CaK}_2\text{FeCy}_6$ , nöthig ist. Das genannte Doppelcyanür scheidet sich alsdann sowohl in der Kälte, als auch beim Erwärmen aus, wird abfiltrirt und von der Mutterlauge durch Auswaschen befreit. Durch Kochen mit einer Lösung von Kaliumcarbonat wird dann das Doppelcyanür in Blutlaugensalz übergeführt.

Nach Esop (J. 1889) soll durch Zusatz von Aetzkalk und Natriumsulfat Sulfoeyan und Ferrocyan gleichzeitig gelöst und die gewonnene Lauge durch fractionirte Fällung auf Berlinerblau und Rhodansalze verarbeitet werden.

Nach Marasse wird Gasreinigungsmasse mit Kalkmilch gekocht:



Nach Hölbling (J. 1897) ist das Verfahren brauchbar. Mascew (J. 1901) behandelt die Masse erst mit verdünnter Natronlauge. Eisenstein (J. 1898) mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Kalkmilch. Donath (J. 1900) mit verdünnter Salzsäure.

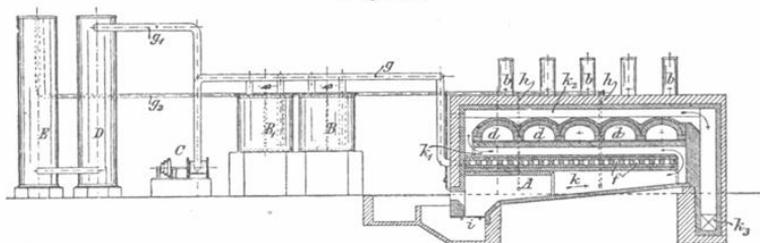
Zur Vergrößerung der Cyanausbeute will Hornig (J. 1893) die Gasreinigungsmasse mit Eisensulfat versetzen, Drehschmidt (J. 1896) mit Erdalkalicarbonaten und Eisenoxyd.

Von der Soc. de Croix wird aus Rübenmelasse erhaltenes rohes Trimethylamin auf Cyanide und Ferrocyanide verarbeitet. Nach Ortlieb wird das rohe Trimethylamin in kleinen Siederöhren verdampft, die Dämpfe werden durch rothglühende Retorten geleitet, wo sie in Blausäure, Cyanammonium und Kohlenwasserstoffe zerlegt werden.

Bueb (J. 1900) leitet Schlempegase über glühende Scharmotte. Nach andern Angaben (J. 1896) wird in dem Ofen A (Fig. 29 u. 30) die auf etwa 40° Bé. eingedickte Schlempe vergast, während in dem Ofen selbst gleichzeitig die Cyanirung des Schlempestickstoffs stattfindet. Die Schlempe fließt aus a in die kleinen Messcylinder b und durch das Syphonrohr c in die Retorten ein, woselbst die Vergasung der Schlempe sofort beginnt. Die aus dem Mundstück der Retorten entweichenden Destillationsgase werden in dem Rohr e gesammelt und nach den Kanälen f geleitet. Die Grössenverhältnisse dieser im Zickzackweg den Ofen durchlaufenden Kanäle müssen so bemessen sein, dass die Gase etwa 15 Sekunden in den Kanälen verweilen. Die Kanäle sind auf beiden Seiten des Ofens der leichten Reinigung wegen nach aussen durchgeführt und durch Klappen verschlossen. Nach dem Durchziehen der Kanäle werden die Gase durch Rohr g nach den Absorbentien B weiter geleitet. Die Heizung des Ofens

erfolgt durch die von ihrem Cyangehalt befreiten Destillationsgase, die durch die Rohre *h* an verschiedenen Stellen des Ofens zugeleitet werden können; eine Hilfsfeuerung dient namentlich zum Anfeuern des Ofens. Die Heizgase dienen zunächst

Fig. 29.



zur Erhitzung der Kanäle *f*, indem sie unter denselben durch den gewölbten Feuerzug *k* streichen, sodann über die Kanäle *f* durch den Feuerzug *k*<sub>1</sub> wieder nach vorn geleitet werden, wonach sie über die Retorten weg durch den Feuerzug *k*<sub>2</sub> nach dem Fuchs *k*<sub>3</sub> gelangen. Die Gase verlassen nach erfolgter Cyanirung ihres Stickstoffes den Ofen durch das Rohr *g* und werden durch die mit Rührwerk versehenen Absorptionsgefäße *B* und *B*<sup>1</sup> geleitet. Letztere sind zur Absorption der Cyanverbindung mit Eisensalz beschickt. Nach Durchziehen der Absorber gelangen die nunmehr cyanfreien Gase in den Gassauger *C*, mittels dessen sie aus den Destillationsretorten durch die Kanäle *f* und Absorber *B* *B*<sup>1</sup> hindurchgesaugt werden, und gelangen nun durch Rohr *g*<sup>1</sup> nach dem Kühler *D* und Scrubber *E* und von da durch Rohr *g*<sup>2</sup> nach dem Ofen zurück, wo sie in die Rohre *h* vertheilt zur Heizung des Ofens dienen (J. 1899, 494).

Gelis empfiehlt, das durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Schwefelammon erhaltene Sulfocarbonat,  $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3$ , durch Schwefelkalium in Schwefelcyankalium umzuwandeln, wobei Schwefelammon und Schwefelwasserstoff verflüchtigt werden. Das Schwefelcyankalium, CNSK, wird durch Glühen mit Eisen in Blutlaugensalz (und Schwefeleisen) übergeführt:  $6\text{CNSK} + 6\text{Fe} = \text{K}_4\text{FeCy}_6 + 5\text{FeS} + \text{K}_4\text{S}$ . Später ist das Verfahren in verbesserter Form von Tscherniak (J. 1882) fabrikmässig ausgeführt. Aehnlich Siepermann (J. 1895 u. 1896) und Hood (J. 1896). Görlich (J. 1895) schmilzt Rhodanalkalien mit Eisen, Lüttke (J. 1896) mit Zink, Raschen (J. 1899) mit Salpeter.

**Cyankalium, KCN**, erhält man durch Schmelzen von Blutlaugensalz:



Nach Liebig erhitzt man 1 Mol. Blutlaugensalz mit 1 Mol. kohlen-saurem Kalium:

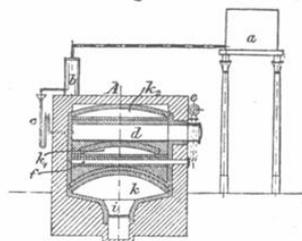


Jetzt wird wohl das meiste Cyankalium, von dem zur Goldgewinnung (Bd. 1, S. 296) grosse Mengen verwendet werden, direct synthetisch hergestellt.

Die Gewinnung von Cyanverbindungen mittels atmosphärischen Stickstoffes ist sehr oft versucht und auch neuerdings mit Erfolg durchgeführt.

Adler (J. 1884) wollte einen Röhrenofen verwenden, Donnel (J. 1896) einen Schachtofen; Gilmour (J. 1894) erhitzt ein Gemisch aus ungefähr gleichen Theilen Kohle und Alkali in einer Retorte auf ungefähr 1000° und leitet einen Strom atmosphärischen Stickstoffes darüber, bis das ursprüngliche Gemisch in Cyanid übergeführt

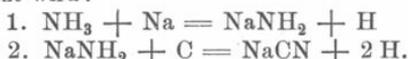
Fig. 30.



ist. — Nach Finlay (J. 1897) wird ein Gemisch aus ungefähr gleichen Theilen Kohle oder Baryumcarbonat auf ungefähr 1000° erhitzt. Ueber dieses Gemisch wird ein von Sauerstoff befreiter Luftstrom und schweflige Säure so lange geleitet, bis es in Baryumcyanid und Baryumsulfocyanid verwandelt ist. Wenn der Glühprocess beendet ist, wird der Inhalt des Gefässes mit Wasser ausgelaugt, wobei das Cyanid, das Sulfocyanid und Baryumoxyd in Lösung gehen.

Lambilly (J. 1893) will Leuchtgas, Stickstoff und Ammoniak über glühende Alkalien leiten, Lange (J. 1898) lässt auf Kohlenstoff ein Gemisch von Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak einwirken. Grossmann (J. 1901) lässt Ammoniak, gemischt mit flüchtigen, nicht oxydirenden Ammoniakverbindungen oder mit Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffen oder anderen nicht oxydirenden Gasen, auf ein Gemisch von Kohlenstoff und Alkalisulfid, Schwefelleber oder diese bildenden Substanzen bei Rothglut einwirken.

Nach Castner (J. 1897) wird wasserfreies Ammoniak über eine auf 300 bis 400° erhitzte, geschmolzene Schicht von Alkalimetall geleitet, worauf das flüssige Reactionsproduct durch Hindurchleiten durch eine Schicht von auf Rothglut erhitzter Kohle in Cyanid umgesetzt wird:



Zur Herstellung von Cyankalium empfehlen Siepermann und Grüneberg stehende Retorten, welche mit einem Gemenge von grobem Holzkohlenklein und kohlenurem Alkali beschickt werden; das untere Ende des Gaszuführungsrohres wird an die Stelle geschoben, an der die Hellrothglut in dunkle Rothglut übergegangen ist. Darauf wird ein gleichmässiger Ammoniakstrom durch das Rohr eingeleitet und die Reactionsmasse langsam in den untern Sammelbehälter abgelassen. Die Beschickung wird zuvor in einer sich drehenden Trommel getrocknet, deren Erwärmung zweckmässig durch die abziehenden Heizgase erfolgt. Die Schmelze wird bei der Darstellung von Cyankalium systematisch ausgelaugt, bis die Lauge etwa 1,4 spec. Gew. zeigt, und darauf mit kohlenurem Kali versetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur der Lauge scheidet sich sofort, bei höherer Temperatur derselben beim Erkalten der grösste Theil des Cyankaliums aus, welches dann durch Abschleudern und Umkrystallisiren gereinigt werden kann (J. 1887 u. 1890).

Beilby (J. 1894) empfahl hierfür einen besonderen Apparat, desgl. Readmann (J. 1889); entsprechende Vorschläge von Riepe (J. 1899) und Besemfelder (J. 1901).

Pfleger (J. 1896) erhitzt ein Gemisch von 1000 Th. Potasche und 100 Th. Kohle auf 900°. Dann wird Ammoniak im raschen Strome zugeführt, wozu ein Ueberdruck von  $\frac{1}{3}$  Atm. hinreicht. Sobald man bemerkt, dass die ursprünglich schwarze Masse im Tiegel anfängt grau bis weiss zu werden, bläst man mit dem Ammoniak frische Kohle in das Gemenge und bringt so nach und nach die ganze für die Reaction nöthige Menge Kohle in das Gemisch, ohne dass dieses durch die Gegenwart von zu viel Kohle auf einmal erstarren oder zähflüssig werden und unter die Temperatur von 900° gelangen kann. Nach zweistündiger Zufuhr von Ammoniak und Kohle ist alles im Tiegel befindliche Alkali in Cyanid umgewandelt.

Nach Angabe der Frankfurter Scheideanstalt (J. 1900 u. 1901) wird in einem Schmelzgefäss, welches in einem gut regelbaren Ofen eingebaut ist, Cyanid, z. B. Cyannatrium, eingeschmolzen und darauf die berechnete Menge Alkalimetall und Kohle eingetragen. Bei einer Temperatur, welche gerade genügt, das Cyanid flüssig zu halten, wird ein Ammoniakstrom durch das Gemisch geleitet. Zunächst entsteht aus dem Metall und dem Ammoniak Alkaliamid, welches sich im Entstehungszustand sofort mit

dem Cyanid umsetzt zu Dialkalicyanamid, und an dieses addirt sich die Kohle, indem Cyanid entsteht. Damit die letztere Reaction, die Addition von Kohlenstoff an Alkaldicyanamid, sich quantitativ vollzieht, muss gegen Schluss die Temperatur des Reaktionsgemisches etwas erhöht werden.

Die Stassfurter chem. Fabrik (J. 1901) leitet Ammoniak über Kohle, welche mit Alkalilauge getränkt und unter Luftabschluss getrocknet ist.

Glock (J. 1899) will Formamid durch geschmolzenes Alkali leiten.

Huntington (J. 1897) will Acetylen mit Stickoxyd in einer Gaskraftmaschine verpuffen. Caro und Frank (J. 1896) behandeln Calciumcarbid mit Stickstoff oder Ammoniak (J. 1897):



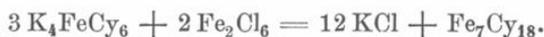
Später (J. 1900) soll Cyanamid hergestellt werden, dann Cyanid.

Moise (J. 1897) will Borstickstoff mit Potasche und Kohle glühen.

Wird nach Vidal (J. 1897) Phospham,  $\text{PN}_2\text{H}$ , in Gegenwart eines alkalischen Carbonates (Natrium- oder Kalium-) auf Rothhitze gebracht, so erhält man ein Cyanat:  $\text{PN}_2\text{H} + 2\text{CO}_3\text{K}_2 = \text{PO}_4\text{K}_2\text{H} + 2\text{CNOK}$ . — Später (J. 1899) mit Ameisensäure. Ferner wird Carbazolkalium (J. 1895, 548) vorgeschlagen.

Hornig (J. 1895) und Mehner (J. 1897) wollen Cyannatrium elektrolytisch herstellen.

Berlinerblau, Pariserblau, Miloriblu, Erlangerblau, Hamburgerblau,  $\text{Fe}_7\text{Cy}_{18}$ , wird erhalten durch Fällen einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz mit Eisenchlorid:



Die fabrikmässige Herstellung beschreibt sehr ausführlich Weber (J. 1891).

Turnbull's Blau, durch Fällen von Eisenvitriollösung mit Ferricyankalium ist nach Gintl (J. 1880) identisch mit Berlinerblau.

## Verarbeitung des Steinkohlentheeres.

Die Gewinnung des Steinkohlentheeres<sup>1)</sup> bei der Herstellung von Leuchtgas und bei der Verkokung<sup>2)</sup> wurde bereits Bd. 1, S. 24 u. 80 besprochen. Die Zusammensetzung des Theeres (Bd. 1, S. 34) ist abhängig von der Art der Kohlen, mehr aber noch von der angewendeten Temperatur. Nach Wright (J. 1888) ergaben fünf Theere, welche aus derselben Kohle, aber bei steigender Temperatur gewonnen waren:

	I	II	III	IV	V
Ammoniakwasser, Proc.	1,20	1,03	1,04	1,05	0,38
Rohnaphta, "	9,17	9,05	3,73	3,45	0,99
Leichte Oele, "	10,50	7,46	4,47	2,59	0,57
Kreosotöl, "	26,45	25,83	27,29	27,33	19,44
Anthracenöl, "	20,32	15,57	18,13	13,77	12,28
Pech, "	28,89	36,80	41,80	47,67	64,08

1) Die Theerproduction Deutschlands betrug 1900 etwa

Gastheer . . . .	180 000 t
Kokereitheer . . .	300 000
	<hr/>
	480 000 t

England:

Gastheer . . . .	692 000 t
Hochofentheer . .	150 000
Kokereitheer . . .	85 000
	<hr/>
	927 000 t

Ganz Europa liefert etwa 2 Millionen t Theer.

2) Ausführlich in F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2. (Braunschweig 1901.)

Die Menge der Rohnaphta (Benzol u. s. w.), der Leichtöle und der Phenole nimmt also bei steigender Temperatur bedeutend ab. Die schweren Theere enthalten in der Regel viel Naphtalin, sind dagegen selten reich an Benzol und Anthracen, die leichteren sind umgekehrt reich daran, während sie Naphtalin in geringerer Menge enthalten. Die mit starken Zusätzen von Paraffinkohlen arbeitenden Gasanstalten liefern in der Regel die wenigst brauchbaren Theere, weil, abgesehen von ihrem hohen Kohlenstoffgehalt, auch noch die Gewinnung reiner Theerfabrikate daraus sehr erschwert ist. Der beste Theer ist immer der aus möglichst einheitlichem Material von guter Gaskohle bei nicht zu hoher Temperatur gewonnene, wie sie etwa bei den mit Rostfeuer arbeitenden Gasretorten zur Anwendung kommt (J. 1887). Theer der Berliner Gasanstalten gibt z. B. in 100 Theilen

Benzol und Toluol . . . . .	0,8
Uebrige wasserhelle Oele . . . . .	0,6
Phenol (krystallisirt) . . . . .	0,2
Naphtalin . . . . .	3,7
Anthracen (rein) . . . . .	0,2
Schweres Oel . . . . .	24,0
Pech zu Asphalt und Briketts . . . . .	55,0

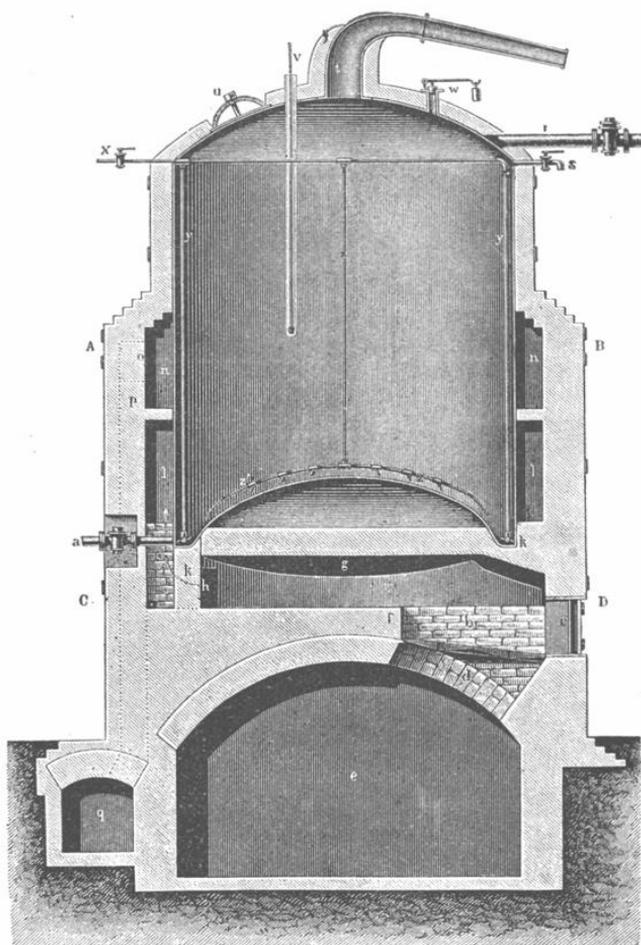
Zur Destillation des Theeres<sup>1)</sup> empfiehlt Lunge die für 25 t bestimmte Blase, von welcher Fig. 31 den Querschnitt nach der Linie *EF* der Grundrisse, Fig. 32 einen Schnitt durch *DC* der Fig. 31, Fig. 33 einen Schnitt durch die Blase selbst, nach *AB* der Fig. 31 zeigt. Die Blase ist 3 m weit und 3,5 m hoch (ohne den Dom), von 10 mm starkem Kesselblech. Die Einwärtswölbung des Bodens entspricht annähernd der Auswärtswölbung des Deckels. Man kann der Blase eine ganz unbedeutende Neigung nach der Seite des Ablasshahns *a* zu geben, welcher jedenfalls so dicht wie möglich über dem Boden oder sogar in dem flachen Theile desselben angebracht sein muss. Der Feuerraum *b* ist durch eine Thür *c* von der Aussenseite zugänglich, jedenfalls nach der entgegengesetzten Seite, wie der Ablasshahn *a* für das Pech. Die Mauer unter den Feuerthüren ist nach vorn geschlossen, und die Aschenfälle sind sämmtlich durch eine Oeffnung *d* mit einem grossen, überwölbten Kanale *e* verbunden, welcher unter der ganzen Blasenreihe hinläuft und nur von beiden Enden der Batterie aus zugänglich ist. Die Flamme schlägt über die Feuerbrücke *f* und unter dem Gewölbe *g* hin. Letzteres ist als Tonnengewölbe von der kreisförmigen Mauer *k* aus geschlagen, auf welcher die Blase ruht, und schliesst deren Boden vollständig von der Stichflamme ab. Der Raum zwischen *g* und dem Boden der Blase ist nur ein Luftbad, dessen Temperatur durch die unter *g* spielende Flamme allerdings stets hoch erhalten wird, aber nie übermässig steigen kann. In *g* speichert sich so viel Hitze auf, dass man gegen Ende der Destillation gar nicht mehr zu feuern braucht, namentlich wenn man mit Dampf arbeitet. Das Gewicht der Theerblase, welche auf der Ringmauer *k* ruht, macht diese letztere zu einem sicheren Widerlager für das Schutzgewölbe, welches sonst ganz unabhängig von dem Feuerungsmauerwerk ist und daher ohne Störung desselben erneuert werden kann, wenn es ausgebrannt ist. Die Flamme zieht dann weiter durch vier Füchse *h* in zwei senkrechte Kanäle *i*, um an den Cylindermantel der Blase zu gelangen. Der massive Pfeiler *i'* zwischen den Kanälen *i* setzt sich bis ganz oben hin fort. In ihm liegt, vor dem Feuer geschützt, aber durch die unmittelbar daneben hin laufenden Kanäle *i* und *p* warm gehalten, das Rohr, welches den Ablasshahn *a* mit der Blase verbindet. Der Pfeiler *i'* zwingt die Flamme, sich in

1) G. Lunge: Industrie des Steinkohlentheeres; 4. Aufl. von H. Köhler (Braunschweig 1900) S. 296. — G. Schultz: Chemie des Steinkohlentheeres, 3. Aufl., Bd. 1. (Braunschweig 1900.)

einen rechten und linken Strom zu theilen, welche in dem Ringkanale *l* um den untersten Theil der Blase herumgehen, vorn durch den Pfeiler *i''* an der Vereinigung gehindert werden, durch die Fische *m* in den oberen Ringkanal *n* treten, wieder nach hinten gehen und durch *o* in die senkrechten Schächte *p* münden, welche mit dem Hauptrauchkanal *q* verbunden sind. Die Schächte *p* werden an geeigneten Stellen durch Register unterbrochen, vermittels derer man eine gleichförmige Erwärmung beider Seiten der Blase sichern kann. Oberhalb der Feuerkanäle ist die Blase zum Schutze vor Wärmestrahlung mit einer 0,22 m dicken Mauer umgeben; diese setzt sich auch noch über den Deckel und am besten auch noch über den ansteigenden Theil des Helmes *t* fort. Wenn die Blasen frei stehen, überzieht man das Mauerwerk am besten mit geschmolzenem Pech zum Schutz gegen Regen.

Die Füllung geschieht durch das mit Schieberhahn oder sonst verschlossene Gusseisenrohr *r*, welches man etwa 15 cm weit nimmt, um nicht zu viel Zeit mit dem Füllen der Blase zu verlieren. Durch Ueberlaufhahn *s* entweicht zuerst die Luft; kommt Theer, so hört man sofort mit der Speisung auf und schliesst *s*. Die Dämpfe werden durch den gusseisernen Helm *t* abgeleitet, welcher sich von 0,3 m bis auf 0,15 m verjüngt und dann in ein gleich weites, zum Kühlbottich führendes Eisenrohr fortsetzt. Jede Theerblase muss ein Mannloch *u* und ein Sicherheitsventil *w* haben. Ein Thermometer *v* reicht, in einem unten verschlossenen und mit Eisenfeile und Quecksilber gefüllten Eisenrohre eingeschlossen, bis etwa über die halbe Tiefe der Blase hinab. Wasserdampf wird durch ein 25 mm weites Rohr mit Hahn *x* eingeführt, welches im Innern der Blase drei abwärts steigende Seitenröhren *yz* abgibt. Von diesen stehen *y* mit einem ringförmigen Rohre *y'*, das in dem tiefsten Theil der Blase liegt, in Verbindung und *z* mit einem Systeme von Zweigröhren *z'*, welche den ganzen Boden der Blase be-

Fig. 31.



decken. Sowohl von  $y'$  als von  $z'$  gehen eine grosse Menge von offenen leicht gekrümmten Ausströmungsröhrchen mit verengter Mündung ab. Durch diesen Apparat wird der in  $x$  einströmende Dampf in sehr viele dünne Strahlen getheilt, welche alle Theile des Bodens der Blase bestreichen, eine Ueberhitzung derselben verhindern und die Dämpfe der schweren Kohlenwasserstoffe mit sich fortreissen. In Folge der grossen

Fig. 32.

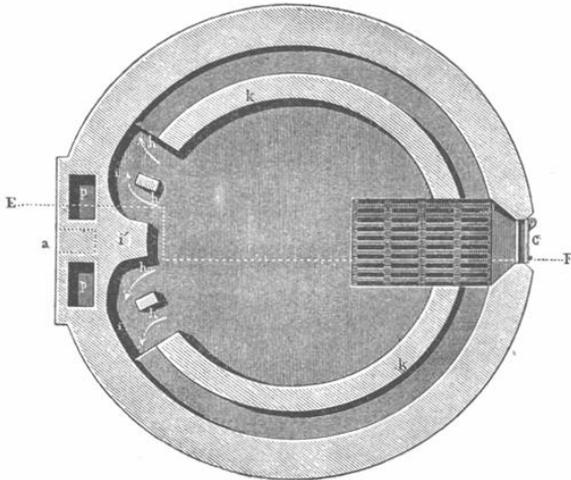
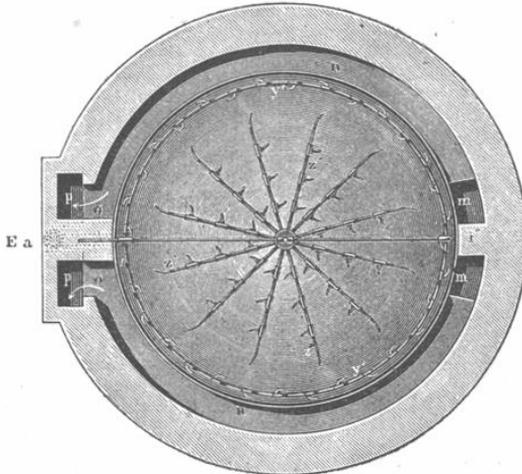


Fig. 33.



Oberfläche der Vertheilungsröhrchen überhitzt sich der Dampf schon in denselben, ehe er zum Ausströmen gelangt, und kann man deshalb einen eigenen Ueberhitzungsapparat entbehren.

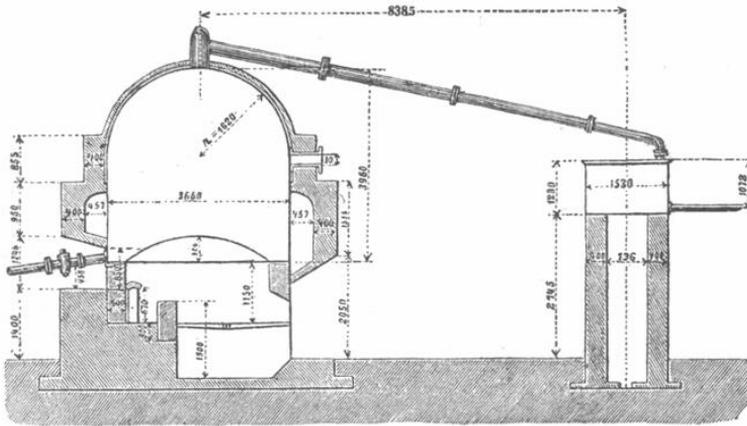
Ein anderer Destillationskessel für 25 t Füllung hat die in Fig. 34 eingeschriebenen Abmessungen. Der gewölbte Boden ist meist sternförmig aus 12 Platten zusammengenietet, welche dann noch an ihrem inneren Ende durch eine runde gekümpelte Platte vereinigt werden. Eine deutsche Theerdestillation hat noch grössere Kessel von 4 m Durchmesser und 4 m Höhe von Unterkante des Bodens bis Oberkante des Deckels, welche sich demnach zur Füllung und Destillation von 35 t Theer eignen. Der Boden der Destillationskessel liegt entweder im freien Feuer oder ist durch ein Gittergewölbe geschützt, welches letzteres immer da zu empfehlen ist, wo dickflüssige Theere verarbeitet werden, welche leicht zur Koksbildung am Boden Veranlassung geben, in Folge dessen die Bodenplatten leicht ins Glühen kommen. Die Kühlschlangen haben mindestens 13 cm lichte Weite und bei 48 m Länge einen Fall von 2 Proc. Der zur Aufnahme der Kühlschlange dienende Behälter ist 5,5 m lang, 1,5 m breit und 1,2 m hoch.

Die Längsrohre liegen von Mitte zu Mitte 1,1 m und die querliegenden Kühlrohre 4,8 m auseinander, so dass die vom Kühlwasser bespülte Fläche rund 20 qm, während der grösste Querschnitt des Theerdestillationskessels 10,5 qm beträgt.

Köhler (J. 1894) empfiehlt, um das Anfressen der Haube zu vermeiden, alle Stützen, die an der Haube oder dem Dom der Blasen angebracht sind, etwa 15 cm in's

Innere der Blase einspringen zu lassen, wie (Fig. 35) zeigt. Zu gleicher Zeit schützt man die ausserhalb des Mauerwerks der Blasen liegenden Anschlüsse durch geeignete

Fig. 34.



Isolirung mit schlechten Wärmeleitern vor Abkühlung, wodurch die Condensation der Dämpfe an diesen Stellen möglichst beschränkt und ein Herabfliessen von Condensat an den Blasenwandungen gänzlich verhütet wird.

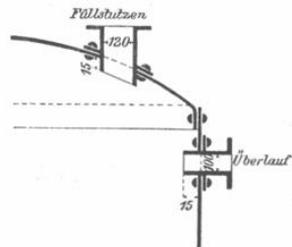
Viele Theere zeichnen sich durch einen auffallend grossen Gehalt von Kohle aus, welche sich beim Destilliren des Theeres auf den Kesselboden setzt und dort bisweilen nach einer Destillation solch bedeutenden Koksansatz veranlasst, dass man nur mit grosser Gefahr die Destillation zu Ende führen kann. Es empfiehlt sich deshalb, von dem Theer vor dem Kaufe nicht nur eine kleine Menge zu destilliren, sondern auch durch Ausschütteln und nachheriges Auswaschen eines kleinen Durchschnittsmusters dieses Theeres mit Benzol, Trocken und Wägen des Rückstandes den Gehalt an Kohle festzustellen. 42 rheinisch-westfälische und norddeutsche Theersorten ergaben einen Kohlegehalt von 7 bis 33 Proc. Um solche entartete Theere ohne Schaden für den Kesselboden destilliren zu können, empfiehlt es sich, diese Kohle durch Einblasen überhitzten Dampfes oder Anwendung eines Kettenrührwerkes schwebend zu erhalten. Der einzige Nachtheil bei Anwendung eines Kettenrührwerkes bestand in dem Abschleifen der Nietköpfe des Bodens und der Kettenglieder der Rührkette, und war es nach  $\frac{1}{2}$  Jahr nöthig, den Boden frisch zu vernieten und die Kette auszuwechseln. Die Böden der Theerkessel zeigten jedoch gar keine Deformation, trotzdem dieselben kein Schutzgewölbe hatten, und lässt sich das Abschleifen der Nietköpfe durch Versenken derselben vermeiden. Nur mittels dieser Rührwerke war es möglich gewesen, stark kohlenhaltige Theere fertig zu destilliren und auf hartes Pech zu verarbeiten, welches letzteres durch Zusatz geringwerthiger Theeröle wieder weich gemacht wurde (J. 1885).

Die Destillation ist anfangs sehr vorsichtig zu führen, da, so lange noch etwas Ammoniakwasser zugegen ist, der Theer sehr leicht übersteigt. Nach Angaben des Thermometers in der Theerblase trennt man meist folgende Fractionen:

1. Vorlauf bis 105 oder 110°,
2. Leichtöl bis 210°,
3. Carbolöl (für Phenol und Naphtalin) bis 240°,
4. Schweres Oel (in Deutschland auch grünes Oel genannt) bis 270°,
5. Anthracenöl über 270°.

Gegen Ende der Destillation muss das Kühlwasser warm gehalten werden, damit das Destillat im Kühlrohre nicht erstarrt und diese verstopft. Dabei wird, wie

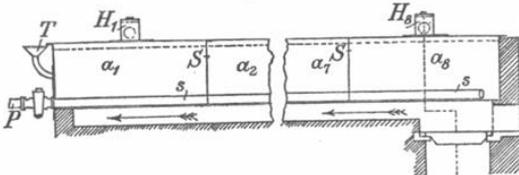
Fig. 35.



erwähnt, oft Wasserdampf in die Blase eingeführt, welcher zuweilen vorher überhitzt ist.

Zur ununterbrochenen Destillation von Theer empfiehlt Ppropfe (J. 1891) Kessel mit 8 Abtheilungen (Fig. 36). Die Theerzufuhr findet bei *T*, die Abführung des Pechs bei *P* statt; letzteres Rohr *s* ist auf dem Boden des Apparates entlang durch die Zwischenwände hindurch bis fast an das entgegengesetzte Ende geführt. Die Zwischenwände schliessen die einzelnen Kammern, namentlich aber auch

Fig. 36.



die über diesen sitzenden Destillirhelme dicht von einander ab; nur am Boden des Apparates haben sie Oeffnungen, welche die Verbindung zwischen den einzelnen Kammern herstellen, diese aber hydraulisch von einander abschliessen. Der Rost der Feuerung befindet sich unter der letzten Kammer *A*<sup>8</sup>, von wo aus die

Feuergase unter dem Boden des Apparates entlang zur ersten Kammer *A*<sup>1</sup>, und von da durch einen Schornstein abgeleitet werden. — Nachdem der Apparat bis zu etwa  $\frac{2}{3}$  seiner Höhe gefüllt ist und dadurch eine hydraulische Trennung jeder einzelnen Kammer hergestellt wird, beginnt das Anheizen und auch allmählich die Destillation, und zwar zuerst bei *H*<sup>8</sup>, dann fortschreitend bis *H*<sup>1</sup>. Durch die fortgesetzte Erhitzung wird allmählich der Inhalt der Kammer *a*<sup>8</sup> in Pech verwandelt, was man aus der Art des Destillats erkennt. Es entweichen aus *H*<sup>1</sup> die niedrigst siedenden Antheile des Theeres, beispielsweise bei 100°, dagegen ist der Siedepunkt des Destillats aus *H*<sup>2</sup> schon etwas höher und so fort bis *H*<sup>8</sup>, aus welchem die schwerst-siedenden Theerbestandtheile, das sogenannte Grünöl, bis etwa 400° abdestilliren.

Fig. 37.

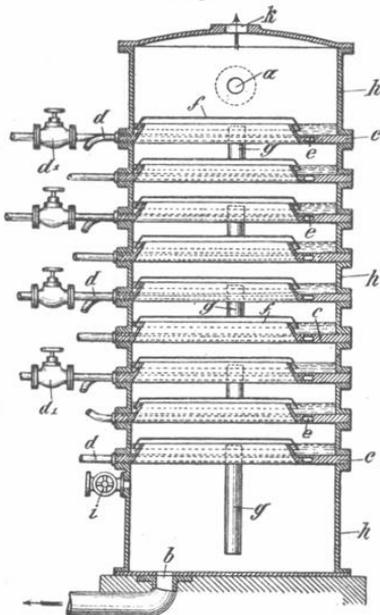
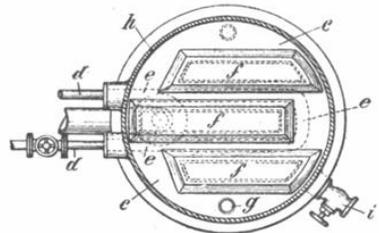


Fig. 38.



Zur ununterbrochenen Destillation von Theer fließt nach Hirzel (J. 1900) der Theer durch die seitlich oben in der Colonne befindliche Oeffnung *a* (Fig. 37 u. 38) ein, während erhitzter Wasserdampf oder auch erwärmte Gase unten durch das Ventil *i* in die Colonne *h* geleitet werden. Die als Heizkanäle dienenden, mit Aussparungen *e* versehenen Colonnenbeckenböden *c* stehen durch Dampfrohre *d* mit Ventilen *d*<sup>1</sup> in Verbindung, so dass jedes einzelne Becken auf die für die Destillation erforderliche Temperatur gebracht werden kann. Die Durchgangsöffnungen

der Columnenböden *e* sind durch Hauben (Glocken) *f* überdeckt und die Flüssigkeit gelangt mittels der Ueberfallrohre *g* von einem Becken zum anderen. Der Columnenrückstand fließt durch eine Oeffnung *b* im Boden der Columnen ab, während die eingeführte heisse Luft mit den Destillaten durch eine Oeffnung *k* im Deckel der Colonne aus dieser in bekannter Weise austritt. — Im Allgemeinen gibt die ununterbrochene Destillation etwas weniger reine Destillate, besonders der hochsiedenden, als die S. 25 besprochene.

Lunge erhielt im Mittel:

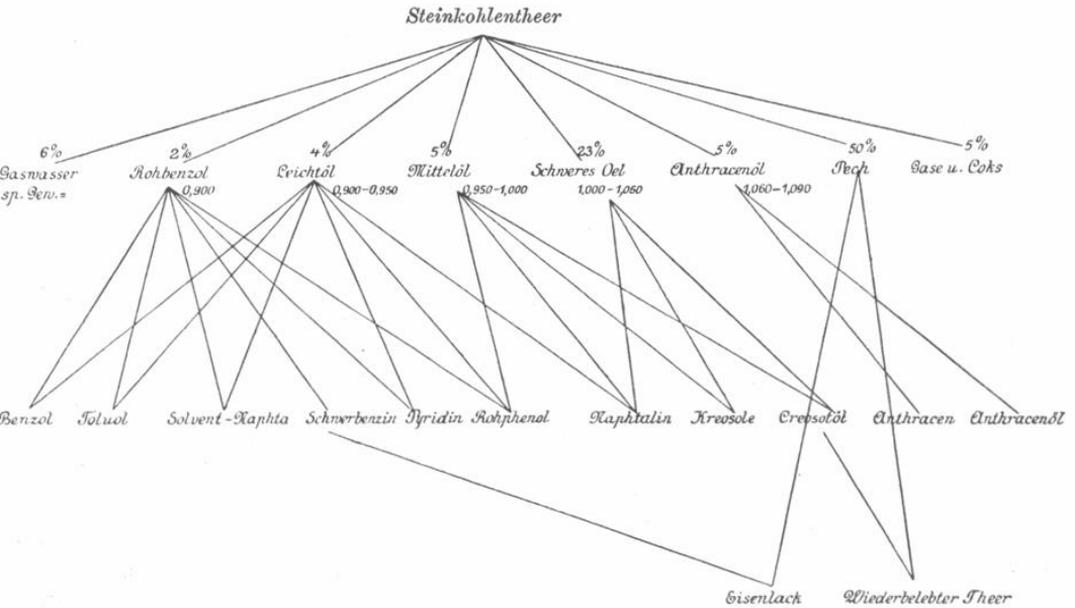
Vorlauf . . . . .	2,4 bis 3,5 Proc.
Leichtöl . . . . .	6,0 " 6,7 "
Schweröl . . . . .	30,4 "
Pech, hartes . . . . .	55,0 "

Nach Häussermann gibt deutscher Theer:

Fractionen:		Endproducte:	
Leichtöl . . . . .	5 bis 8 Proc.	Benzol . . . . .	0,6 Proc.
Schweröl . . . . .	25 " 30 "	Toluol . . . . .	0,4 "
Anthracenöl . . . . .	8 " 10 "	höhere Homologe	0,5 "
Pech . . . . .	55 " 55 "	reines Naphtalin	8 bis 12 "
		Phenol . . . . .	5 " 6 "
		Anthracen . . . . .	0,25 bis 0,3 "

Kissel (1893) gibt folgende Uebersicht (Fig. 39) der Ergebnisse der Rohdestillation und der weiteren Verarbeitung zu technischen Handelsproducten:

Fig. 39.

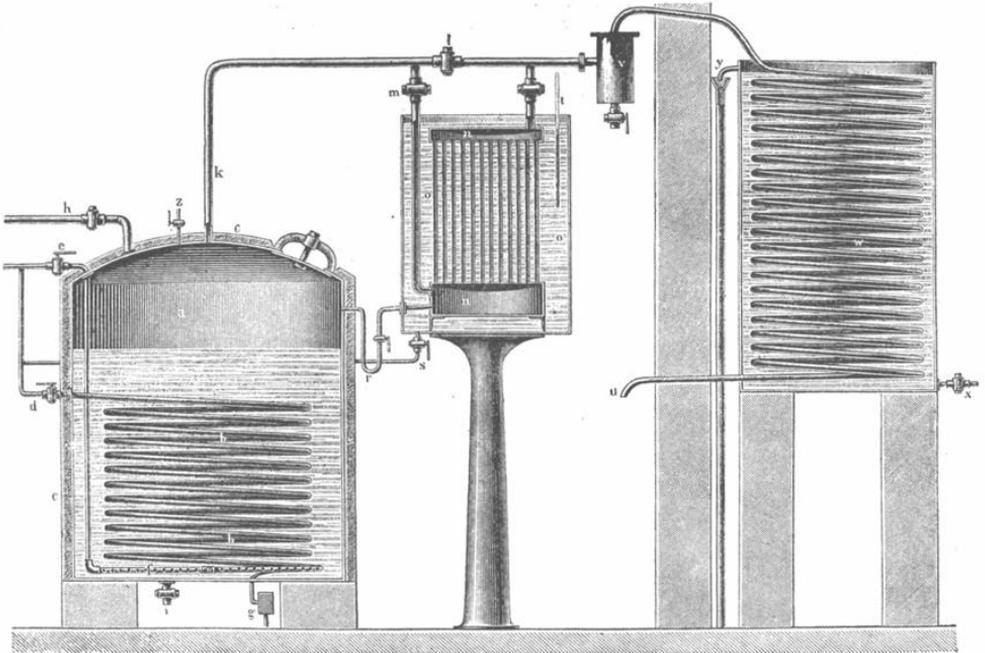


Zur weiteren Bearbeitung wird das Leichtöl (Rohnaphta) zur Beseitigung der Brandharze, Olefine u. dgl. erst mit concentrirter Schwefelsäure, dann mit Natronlauge behandelt. Lunge empfiehlt 100 k Naphta mit 12 k Schwefelsäure 10 bis 15 Min. lang zu mischen, dann über Nacht absetzen zu lassen. Die Naphta wird dann von der Säure getrennt, nun wiederholt mit Wasser gewaschen, dann mit Natronlauge von

1,1 spec. Gew. behandelt und nochmals gewaschen; dann wird destillirt. Das bis 110° erhaltene Rohbenzol wird weiter gereinigt.

Nach G. Lunge zeigt Fig. 40 einen hierzu verwendeten Apparat. Die Heizung der Destillirblase *a* geschieht durch Dampfrohr *d*, welches sich in eine bleierne oder schmiedeiserne Spirale *b* mit dem Condensationswasserableiter *g* fortsetzt. Die directe Dampfströmung geschieht durch den Hahn *e* und das gelochte Röhrenkreuz *f*. *h* ist

Fig. 40.



das Speiserohr, *i* der Ablasshahn, *k* der Helm. Zu directer Ableitung der Dämpfe wird der Hahn *l* geöffnet und die Dämpfe streichen erst in das Ueberspritzgefäss *v* und in die Kühlchlange *w* aus 35 mm weitem Bleirohr, dessen Ende bei *u* in den Raum zurückkehrt, wo auch die Vorlagen aufgestellt sind. Der Kühlbottich wird durch *x* mit Wasser gespeist, welches bei *y* warm abläuft. Sollen aber die Dämpfe dephlegmirt werden, so schliesst man den Hahn *l* und öffnet *m*. Dann treten die Dämpfe in den Condensator *n*, dessen untere Trommel mit der oberen durch etwa 50 nur 10 mm weite Kupferröhren verbunden ist. Das condensirte Oel läuft durch den hydraulischen Verschluss *r* in die Blase zurück.

Anfangs wird durch das geschlossene Dampfrohr *b*, gegen Ende aber durch Einleiten von Dampf durch das Rohr *f* erhitzt. Um das zuerst übergehende Benzol von Toluol möglichst zu trennen, zwingt man durch Schliessen des Hahnes *l* und Oeffnen von *m*, die durch *h* ankommenden Dämpfe in *n* einzuströmen, während man mittels des Dampfahnes *s* das Wasser von *o* auf die hinreichende Temperatur erwärmt. Für sogen. 90proc. Benzol sollte das Wasserbad etwa 60°, für 50proc. Benzol 70 bis 80° warm sein. Man hält die Temperatur in *o* möglichst constant. Das, was sich in *n* condensirt, fließt durch *r* stets nach der Blase *a* zurück; es wird dies wesentlich Toluol, mit nur wenig Benzol, sein. Was sich in *n* nicht verflüssigt hat, also Dämpfe von

Benzol mit wenig Toluol, geht jetzt in das Hauptdampfrohr, von da in die Kühle-  
schlange *w*, und das dort condensirte Benzol fließt durch *u* in die Vorlage. Nach  
einiger Zeit wird aus *u* fast gar nichts mehr kommen; jetzt muss man, um schwächere  
Benzole zu erhalten, die Temperatur in *o* steigern. Meist wird man, selbst wenn man  
reines Toluol will, noch mit Wasser in *o* arbeiten können, dann aber das-  
selbe zum Kochen erhitzen müssen. Wasser ist um so eher brauchbar, wenn man nur  
30- oder 40proc. Benzol darstellen will, wie es die Regel ist. In den meisten Theer-  
fabriken erstrebt man bei den weiteren Destillaten keine Trennung in reine Kohlen-  
wasserstoffe und geht daher auch nicht mehr weiter in der Dephlegmirung. Wenn  
vielmehr aus der Kühle-*w* nichts mehr laufen will, so setzt man den Condensator  
*n* ausser Thätigkeit, indem man den Hahn *m* schliesst und *l* öffnet. Jetzt gehen  
alle Dämpfe direct nach *w* und werden dort condensirt, so dass man von Neuem eine  
reichliche Menge von Destillat bekommt. Nach und nach lässt dies wieder nach, und  
wenn man wenig oder nichts mehr hinüber bekommt, so stellt man den indirecten  
Dampf aus *e* ab, lässt durch Oeffnung von *d* directen Dampf aus den Löchern des  
Kreuzrohres *f* ausströmen und bekommt nun, selbst bei Dampf von nur 2,5 bis 3 Atm.,  
eine reichliche Destillation von Xylofen und Trimethylbenzolen, welche Gemische als  
Auflösungsnaphta und Brennaphta verwendet, oder aber weiter auf Xylol  
u. dgl. verarbeitet werden.

Benzol<sup>1)</sup> wird in grossen Mengen in der chemischen Industrie verwendet, ferner  
statt Benzin zum Betriebe von Kraftmaschinen, Entfetten von Knochen, Rohbenzol  
zum Carburiren von Leuchtgas und mit Spiritus gemischt direct zur Beleuchtung.

Benzol,  $C_6H_6$ , siedet bei  $80,5^\circ$ ; für je 10 mm des von 760 abweichenden  
Barometerstandes ändert sich der Siedepunkt um  $0,43^\circ$  (J. 1889). Ein Gemenge von  
Benzol und Wasser siedet bei  $69^\circ$ . Es erstarrt in der Kälte zu einer Krystallmasse,  
welche bei  $4^\circ$  schmilzt. Spec. Gew. bei  $0^\circ = 0,8991$ , bei  $15^\circ = 0,8841$ . Es ist  
wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Holzgeist. Benzol  
löst Schwefel, Phosphor, Jod, Fette, Harze, Asphalt u. dgl. Gewöhnliches Stein-  
kohlentherbenzol enthält meist noch Thiophen,  $C_4H_4S$ , und Schwefelkohlenstoff  
(J. 1891).

Toluol oder Benzylbenzol,  $C_7H_8$  oder  $C_6H_5 \cdot CH_3$ , siedet bei  $111^\circ$ ; spec. Gew.  
bei  $15^\circ = 0,872$ . Dasselbe wird auch aus Holztheer hergestellt.

Xylol oder Dimethylbenzol aus Steinkohlentheer,  $C_8H_{10} = C_6H_4(CH_3)_2$ , siedet  
bei 138 bis  $140^\circ$ . Das käufliche Xylol besteht aus etwa 60 Proc. m-Xylol, und je  
10 bis 25 Proc. o-Xylol und p-Xylol.

Zur Gewinnung von Phenol ist es vortheilhaft, nicht das ganze Leichtöl zu  
verarbeiten, sondern nur die zuletzt übergehenden Theile desselben, das sog. Carbolöl,  
welches meist 0,99 bis 1,005 spec. Gew. zeigt. Dasselbe wird mit Natronlauge be-  
handelt, welche die Phenole (Theersäuren) löst, während das von der Natronlauge  
nicht gelöste Oel auf Naphtalin verarbeitet wird. Die Lösung von Phenolnatrium

1) Es schwankte der Preis für 1 hk (100 k) Benzol:

1882	zwischen	175	und	400	Mk.
1885	"	50	"	90	"
1890	"	100	"	125	"
1892	"	40	"	60	"
1895	"	25	"	60	"
1896	"	50	"	120	"
1897	durchschnittlich			65	"
1898	"			25	"
1899	"			20	"
1900	"			20	"

wird durch Zusatz von Schwefelsäure, oder besser durch Einleiten von Kohlensäure zerlegt.

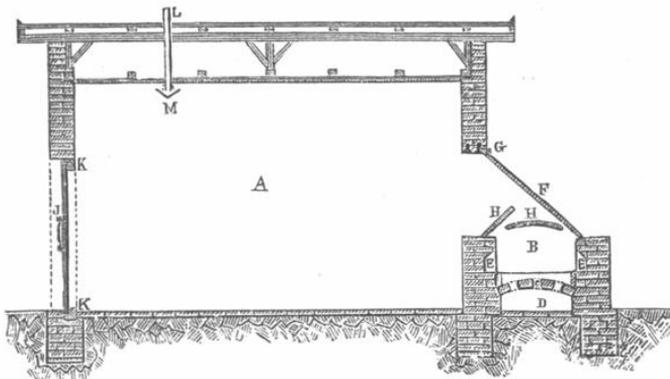
Die so erhaltene rohe Carbolsäure enthält nur etwa 50 Proc. Phenol, dann Wasser, Kresole, Naphtalin, Harze u. dgl. Dieselbe wird zur Reinigung nochmals destillirt und der bei 175 bis 200° übergehende Theil zur Krystallisation kühl hingestellt. Oder man behandelt die rohe, etwa 50proc. Carbolsäure mit 1 Proc. Kaliumbichromat und der zur Zersetzung desselben nöthigen Menge Schwefelsäure von 66° B. Man lässt gut absetzen und zieht das Oel ab, welches man von 170 bis 198° abdestillirt, während man den Vorlauf dieser Destillation beim nächsten Destilliren des Rohöls wieder zufügt und den im Kessel verbleibenden Rückstand wieder mit dem Rohtheer destillirt. Die zwischen 170 und 198° übergegangene Fraction wird zur weiteren Reinigung wieder mit 1 Proc. Kaliumbichromat und 66° Schwefelsäure behandelt, einige Stunden lang umgerührt, vom Bodensatze abgezogen und in einem kleinen Columnenapparate destillirt. Das Destillat wird zur Krystallisation abgekühlt, das Oel von den Krystallen abgessen, die Krystalle im Wasserbade geschmolzen und in Gläser gefüllt.

Phenol, Carbolsäure,  $C_6H_5OH$ , schmilzt bei 42° und siedet bei 182°. Es löst sich in etwa 15 Th. Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol, Aether und Benzol. Phenol wirkt giftig, ist aber ein gutes Desinfectionsmittel. Die Ursache des Rothwerdens ist noch nicht ganz sicher festgestellt. Die Gehaltsbestimmung des Phenoles geschieht maassanalytisch mit Brom.

Kresol oder Kresylsäure des Steinkohlentheeres,  $C_7H_8O$  oder  $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot OH$ , ist ein bei 190 bis 203° siedendes Gemenge von m-Kresol, o-Kresol und p-Kresol.

**Naphtalin.** Das vom carbolsauren Natron abgenommene Oel wird entweder erst nochmals destillirt und dann gekühlt oder unmittelbar kalt hingestellt, das auskrystallisirte Naphtalin abgepresst und nochmals destillirt. Dieses destillirte Naphtalin wird nun zur Entfernung der Brandharze in einem eisernen, im Innern ausgebleiten Doppelkessel mit etwa 1 Proc. Schwefelsäure von 66° B. geschmolzen und einige Stunden lang umgerührt, die Schwefelsäure nach längerem Absetzenlassen von Naphtalin getrennt, und das Naphtalin zum Zwecke des Sublimirens in einem stehenden Kessel über freiem Feuer erhitzt. In das Naphtalin mündet ein Dampfrohr für directen Dampf und in die Haube des Kessels ebenfalls ein Dampfrohr für Dampf mit feiner Ausströmungsöffnung. Sobald ein in das Naphtalin tauchendes Thermometer 160°

Fig. 41.



zeigt, lässt man durch beide Rohre trocknen Dampf schwach eintreten. Der Schnabel des Kessels mündet in das aus einer Vorkammer und einer Hauptkammer bestehende Sublimationsgebäude<sup>1)</sup>. Es wird z. B. eine 5 m lange und 3 m breite Sublimationskammer A (Fig. 41) verwendet. Die schmiedeiserne 3 m lange, 1 m breite

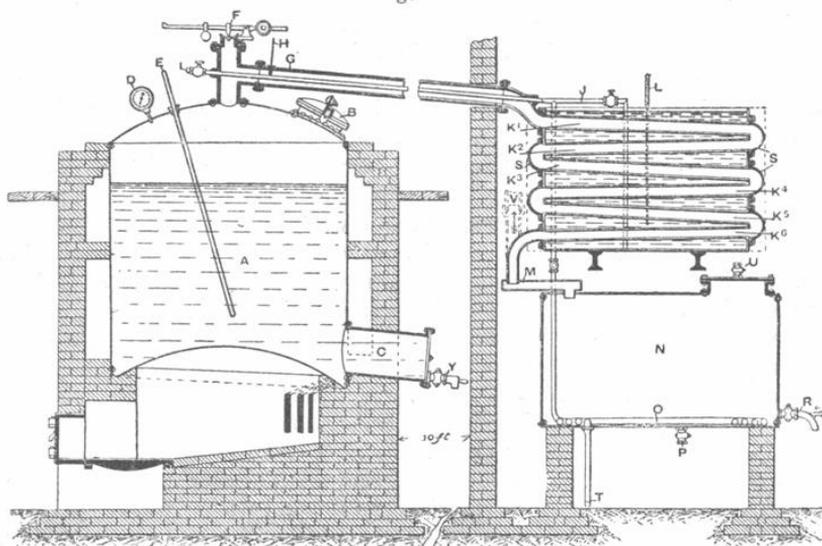
1) Vgl. M. Balló: Das Naphtalin und seine Derivate in Beziehung auf Technik und Wissenschaft (Braunschweig 1870); F. Reverdin und F. Nölting: Sur la Constitution de la naphtaline et ses dérivés (Mühlhausen 1888).

Pfanne *B* wird über das Gittergewölbe *C* so eingemauert, dass die Feuergase aus dem Heizraume durch *D*, unterhalb des Gittergewölbes, nach rückwärts streichen, dort in die um die Sublimationspfanne *B* herumführenden Fische *E* aufsteigen, um sodann durch die Esse zu entweichen. Die um ihre Achse *G* drehbare Thür *F* braucht während des Sublimirens nur mit Lehm verkittet zu werden. Zwei oberhalb der Pfanne angebrachte, mit Eisenblech beschlagene Holzdeckel *H* ruhen auf Eisenspangen, welche in den beiden, die Thür *F* abschliessenden Seitenmauern befestigt sind. Wie bei der Destillation die Dephlegmatoren, wirken hier diese beiden Deckel, indem sich die von den Naphtalindämpfen mitgerissenen Dämpfe der schwerer siedenden Theeröle an den Flächen condensiren und in die Pfanne zurückfliessen. Die gleichfalls mit Eisenblech beschlagene Holzthür *J* kann beim Ausräumen des Naphtalins aus der Kammer ausgehoben werden. An dem eisernen 8 cm starken Luftrohr *L* hängt die Schale *M*, welche zum Auffangen des sich im Luftrohre niedergeschlagenen Wassers dient. — Die Pfanne wird mit Rohnaphtalin gefüllt und etwa 3 bis 4 Proc. Kalkhydrat zugesetzt, sodann werden die Thüren mit Lehm verdichtet und in der Feuerung vorerst ein starkes, sobald aber die Sublimation begonnen hat, nur ein ganz schwaches, gleichmässiges Feuer unterhalten. In der Thür *F* bringt man ein kleines Loch so an, dass man mit einem Eisenstabe stets die Höhe und die Qualität des noch in der Pfanne befindlichen Naphtalins prüfen kann. Das Loch wird selbstverständlich durch einen Kork verschlossen gehalten. In 2,5 bis 3 Tagen wird, wenn man nur Tags über geheizt hat, die Pfanne bis auf 6 bis 8 cm leer sein. Nun prüft man öfter mit dem Eisenstabe; wenn das Naphtalin auf dem Eisen nicht mehr ganz erstarrt, so wird das Heizen unterbrochen, weil sich in der Pfanne nur noch schwere Theeröle befinden. Die Pfanne wird sodann vom Rückstande entleert, frisch gefüllt und wieder weiter sublimirt. Hat man 2 bis 3 Pfannen abgetrieben, so wird auch das sublimirte Naphtalin aus der Kammer geräumt. Das einfach sublimirte Naphtalin wird in einem offenen gusseisernen Kessel, welcher mit einem Ablaufrohre versehen ist, geschmolzen und mit 20 Proc. Lauge von 18° B. gut gemischt, die Lauge wird abgelassen und dem flüssigen Naphtalin 6 Proc. Schwefelsäure von 66° B. und etwas Braunstein zugesetzt. Nachdem, je nach der Grösse des Kessels,  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde fleissig gerührt wurde, überlässt man das Naphtalin der Ruhe und zieht nach 1 Stunde die Säure ab. Darauf wird das Naphtalin noch mit heissem Wasser behufs Beseitigung der Säurereste zweimal gewaschen und schliesslich noch einmal sublimirt.

In englischen Fabriken verwendet man zum Destilliren von Rohnaphtalin eine etwa 2 m hohe Blase mit einem gegen den Ablaufstutzen *C* (Fig. 42 S. 34) schwach geneigten Boden; *B* ist der Mannlochdeckel, *F* ein Sicherheitsventil, *D* Manometer, *E* Thermometer. Das etwa 15 cm weite Destillationsrohr *G* enthält ein 12 mm weites Dampfrohr *J* und ein kleines Thermometer *H*. Von aussen wird das Rohr *G* mit Wärmeschutzmasse umkleidet. Die Kühl- und Sammelvorlagen sind durch eine Mauer von der Destillirblase getrennt und mindestens 3 m davon entfernt. Die zickzackförmig geführten Kühlrohre sind in die Wände des Kühlgefässes eingesetzt und ausserhalb desselben durch die gusseisernen Kappen *S* unter einander verbunden. Diese Anordnung erleichtert etwa nöthige Reinigungen oder Reparaturen. Die freiliegenden Kappen *S* sind durch in der Richtung der punktirten Linien vorgesetzte Eisenbleche und dazwischen geschütteten Sand vor zu starker Abkühlung geschützt. Die Sammelvorlage *N* hat 2 m Durchmesser. Die Blase wird mit Rohnaphtalin gefüllt, indem gleichzeitig durch ein kleines Feuer die Beschickung zum Schmelzen gebracht wird. Dieselbe beträgt etwa 5 t. Nun werden noch etwa 12 k Aetznatron in Form einer Lauge von 70° Tw. zugefügt und die Destillation eingeleitet. Gleichzeitig wird in *J* Dampf angelassen und vermittels derselben Leitung das Kühlwasser auf 80° erwärmt.

Bis 210° gehen Wasser und ölige Stoffe über und werden in eine besondere Vorlage ablaufen lassen, von 210 bis 235 kommt Naphtalin, welches in *N* aufgefangen wird. Das flüssige Naphtalin wird mit gemahlenen Naphtalinrückständen von einer früheren Operation vermischt, und wird in starken Pressbeuteln durch hydraulischen Druck von

Fig. 42.



etwa 20 Atm. von flüssigen Oelen befreit. Das ausgepresste Naphtalin wird darauf in einer gleichen Blase unter Zusatz von etwa 30 k Schwefel nochmals destillirt. Der sich bildende Schwefelwasserstoff wird durch das (punktirte) Rohr *V* erst noch in mit Drahtgazewänden durchzogene Kasten geleitet, um mitgerissenes Naphtalin zurückzuhalten. Im Uebrigen wird die Destillation wie beim ersten Male ausgeführt. Nun wird das erhaltene Naphtalin zum dritten Male in einer gleichen Blase unter Zusatz einer etwa 20 k 70proc. Aetznatron enthaltenden Lauge von 70° Tw. destillirt (J. 1893).

Naphtalin,  $C_{10}H_8$ , bildet weisse, rhombische Blättchen. Es schmilzt bei 80° und siedet bei 217°. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heissem, leicht löslich in siedendem Alkohol, Benzol, Aether, in flüchtigen und fetten Oelen und in Essigsäure.

Das Anthracenöl<sup>1)</sup> bildet nach dem Erkalten eine grünlichgelbe butterähnliche Masse; man lässt es erkalten, wobei das Rohanthracen auskrystallisirt, welches von den Oelen mittels einer Filterpresse getrennt wird. Dieses 25 bis 30proc. Rohanthracen bringt man mit hochsiedender Naphta zusammen und presst durch eine Filterpresse ab.

Zur Reinigung wird es in einem Kessel auf 220 bis 240° erhitzt, dann wird überhitzter Wasserdampf eingeleitet und die Dämpfe in eine Verdichtungskammer geleitet. Die hier niedergeschlagenen Krystalle enthalten 40 bis 60 Proc. Anthracen, daneben Carbazol, Phenanthren und andere Kohlenwasserstoffe, etwas Phenol und Acridin.

Zur weiteren Reinigung werden nach Angabe der Farbenfabr. Bayer (J. 1893) 600 k Rohanthracen durch ein Mannloch in einen mit Rührwerk versehenen, stehenden,

1) Nach Köhler (J. 1885) wird Anthracen während der Destillation des Theeres aus Phenolen gebildet.

geschlossenen Cylinder aus Schmiedeisen eingefüllt; nach dem Schliessen des Deckels werden 2400 k flüssige Schwefligsäure hinzugeedrückt, wobei die aus dem Kessel entweichende Luft abgesaugt wird, um die in ihr enthaltene Schwefligsäure zu gewinnen. Nach kurzem Röhren hat die Schwefligsäure die Unreinigkeiten gelöst und wird nun mit dem Anthracen durch ihren eigenen Druck in einen eisernen Filterthurm übergedrückt, in welchem das gereinigte Anthracen auf dem Filter zurückbleibt. — Oder (J. 1895) es werden 560 k Rohanthracen mit 750 k Aceton auf 60° erwärmt; nach dem Abkühlen wird abfiltrirt und mit Aceton nachgewaschen.

Wilton (J. 1900) will zu gleichem Zweck Rohanthracen mit flüssigem Ammoniak behandeln. Das Verfahren der Actienges. f. Theerfabr. (J. 1900) besteht darin, dass man das Rohanthracen zunächst schmilzt und theilweise krystallisiren lässt, aus den abgeschiedenen Krystallen das Carbazol durch Schmelzen mit Aetzkali bei etwa 260°, bei welcher Temperatur Schichtenbildung zwischen dem Carbazolkalium und Anthracen erfolgt, mit der unteren Schicht entfernt und das die obere Schicht bildende carbazolfreie Anthracen behufs Entfernung der letzten Reste von Phenanthren mit einem Benzolkohlenwasserstoffe, insbesondere mit gewöhnlichem Handelsbenzol, von dem etwa 90 Proc. unterhalb 100° übergehen, behandelt.

Anthracen,  $C_{14}H_{10}$ , schmilzt bei 210 bis 213° und siedet bei 360°. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich leicht in Toluol.

Lunge gibt folgende

Uebersicht der Steinkohlentheerdestillation:

- I. Fraction, bis 170°  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ammoniakwasser} \\ \text{Vorlauf. Rectificirt in Benzolblase} \end{array} \right.$
1. Product bis 110°, chemisch gewaschen, mit Dampf destillirt, gibt a) \_\_\_\_\_
  - b) Schwaches Benzol, geht zu I 2) \_\_\_\_\_ 90proc. Benzol
  2. Product bis 140°, behandelt wie 1., gibt a) \_\_\_\_\_
  - b) \_\_\_\_\_ 50proc. Benzol
  - c) Mittelfraction, wird wieder destillirt
  - d) \_\_\_\_\_
  3. Product bis 170°, behandelt wie 1. und 2., gibt \_\_\_\_\_
  - a) \_\_\_\_\_ Auflösungsnaphta
  - b) \_\_\_\_\_ Brennaphta
  - c) Rückstand in der Blase, geht zu II.
- II. Fraction, von 170 bis 230° = Mittelöl  
Gewaschen mit Natronlauge, gibt
1. Oel, destillirt in Leichtölblase, gibt
    - a) Destillat bis 170°, geht zu I 3.
    - b) " " 230°, gibt \_\_\_\_\_ Naphtalin
    - c) Rückstand geht zu III.
  2. Lauge, zersetzt mit Kohlensäure gibt
    - a) Wässerige Lösung von kohlenurem Natron, wird mit Kalk kaustisch gemacht und wieder benutzt
    - b) Rohe Carbonsäure, wird gereinigt und gibt  $\alpha$ ) \_\_\_\_\_ Carbonsäure
    - $\beta$ ) Abfallöle, gehen zu II. zurück.
- III. Fraction, von 230 bis 270° = Schweröl (so lange noch nichts Festes sich ausscheidet) kann auf Carbonsäure und Naphtalin behandelt werden; gewöhnlich nur verwendet als \_\_\_\_\_ Kreosotöl zum  
zuweilen geschieden in a) \_\_\_\_\_ Imprägniren  
b) \_\_\_\_\_ Schmieröl
- IV. Fraction. Anthracenöl. Wird filtrirt oder kalt gepresst, gibt
1. Oele, werden destillirt und geben
    - a) festes Destillat, behandelt zusammen mit IV 2,
    - b) flüssiges Destillat, geht zu III b) oder wird von Neuem destillirt,
    - c) Rückstand von Pech, Koks u. dgl.

2. Rückstand, wird heiss gepresst und gibt  
 a) Oele, behandelt wie IV 1.  
 b) Rohanthracen, wird mit Naphta gewaschen und gibt \_\_\_\_\_ Anthracen  
     α) \_\_\_\_\_  
     β) Lösung, wird destillirt und gibt  
       aa) Naphta, wird von Neuem zum Waschen benutzt,  
       bb) Phenanthren u. dgl., wird verbrannt zu \_\_\_\_\_ Lampenschwarz
- V. Pech. Benutzt als solches zu Briketts<sup>1)</sup> oder Firnissen \_\_\_\_\_ Pech  
 Zuweilen destillirt und gibt  
 1. Rohanthracen, behandelt wie IV 2.  
 2. Schmieröl, geht zu III, bez. III b)  
 3. Rückstand \_\_\_\_\_ Koks

Nach Angabe der Bad. Anilinfabrik (J. 1896) geben 1000 k Steinkohle 50 k Theer; daraus werden erhalten:

0,4 k Benzole, daraus 0,3 k Fuchsin oder 0,5 k Anilinblau,  
 0,3 " Anthracen, " 0,3 " Alizarin,  
 1,0 " Naphtalin, " { 0,35 " Indigo.

### Verarbeitung von Benzol, Toluol u. s. w.

**Benzylchlorid**, Chlorbenzyl,  $C_7H_7Cl$ , erhält man durch Einleiten von Chlor in belichtetes oder siedendes Toluol, bis dieses 37 Proc. an Gewicht zugenommen hat. Das Product wird mit schwach alkalischem Wasser gewaschen und rectificirt. Es siedet bei  $179^{\circ}$ . Durch längeres Einleiten von Chlor in siedendes Benzylchlorid bildet sich Benzalchlorid,  $C_7H_6Cl_2$ , welches bei  $206$  bis  $207^{\circ}$  siedet.

**Benzotrichlorid**,  $C_7H_5Cl_3$ , erhält man durch Einleiten von Chlor in siedendes Toluol, bis dieses nicht mehr an Gewicht zunimmt. Es siedet bei  $213^{\circ}$ .

**Nitrobenzol**,  $C_6H_5NO_2$ . Zur Nitrirung von Benzol verwendet man meist gusseiserne, seltener Steingut-Cylinder mit Rührwerk. Man lässt in 100 k Benzol ein Gemisch von 115 k concentrirter Salpetersäure und 180 Th. concentrirter Schwefelsäure langsam und unter Umrühren einfließen. Anfangs wird durch Ueberrieselung der Apparate gekühlt, dann lässt man die Temperatur auf 90 bis  $100^{\circ}$  steigen. Nach dem Absetzen lässt man das Säuregemisch abfließen und wäscht das Nitrobenzol; will man es völlig rein haben, so wird es mit überhitztem Wasserdampf rectificirt. Es siedet bei  $206$  bis  $207^{\circ}$ , geht aber auch mit Wasserdampf über. Es wird als Ersatz für Bittermandelöl (Mirbanöl) und zur Herstellung von Farbstoffen verwendet. Das Nitrobenzol für Fuchsin enthält viel Nitrotoluol (S. 64). Dinitrobenzol,  $C_6H_4(NO_2)_2$ , durch Behandeln von Nitrobenzol mit Salpeter-Schwefelsäure hergestellt, dient zur Herstellung von Sprengstoffen und Azofarbstoffen. — In entsprechender Weise werden die Nitrotoluole dargestellt.

Um aus Nitrotoluol Anthranilsäure herzustellen, werden nach Angabe der Bad. Anilinfabr. (J. 1900) 100 Th. Natronlauge von  $40^{\circ}$  B. in einem geschlossenen, mit Sicherheitsventil versehenen Röhrcylinder auf etwa  $150^{\circ}$  erhitzt. Dann lässt man unter gutem Umrühren und unter Aufrechterhaltung der gleichen Temperatur nach und nach 100 Th. o-Nitrotoluol einfließen und erhitzt und rührt so lange (etwa 12 Stdn.), bis eine Probe zeigt, dass der grösste Theil des Nitrotoluols verschwunden ist. Als dann treibt man das Oel mit Wasserdampf über und scheidet aus der rückständigen wässrigen Lösung die Anthranilsäure ab (vgl. S. 48).

1) Ausführlich in F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2. (Braunschweig 1901.)

Nitrobutyltoluol, durch Nitriren des durch Erhitzen von Toluol mit Isobutylbromid und Aluminiumchlorid erhaltenen Butyltoluols,  $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot C(CH_3)_3$ , dargestellt, kommt als künstlicher Moschus Baur in den Handel (vgl. S. 58).

**Anilin**,  $C_6H_5 \cdot NH_2$ , wird durch Reduction von Nitrobenzol mit Eisen und Salzsäure hergestellt. Die etwa 2 m hohen gusseisernen Apparate sind mit Rührwerk versehen. Man bringt z. B. 200 k Wasser, 125 k Eisenspäne und 40 bis 50 k Salzsäure in den Apparat und lässt unter Umrühren 500 k Nitrobenzol einfließen. Man leitet anfangs Dampf ein und setzt während 8 Stunden noch allmählich 375 k Eisenspäne zu; schliesslich werden nochmals 50 bis 100 k Eisenspäne zugesetzt. Nach beendeter Reaction wird Kalkmilch zugesetzt und das Anilin durch gespannten Dampf überdestillirt. Von den Salzen wird besonders das salzsaure Anilin,  $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl$ , verwendet (vgl. S. 64).

**Acetanilid**,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . Man kocht gleiche Theile Anilin und Eisessig 7 bis 8 Stunden lang am Rückflusskühler und destillirt. Es siedet bei  $295^\circ$ . Es dient als Antifebrin als Heilmittel, sowie zur Herstellung von p-Nitranilin. (S. 50.)

**Nitranilin**,  $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot NO_2$ . Zur Herstellung von m-Nitranilin wird Dinitrobenzol mit Eisen und Salzsäure oder Schwefelammonium reducirt.

Zur Herstellung von p-Nitranilin wird Acetanilid in Schwefelsäure gelöst und mit Salpeter-Schwefelsäure nitriert.

**Benzidin**,  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . Nitrobenzol wird mit Zinkstaub und Natronlauge zu Hydrazobenzol reducirt. Es werden in einem mit Rührwerk versehenen Apparate 100 k Nitrobenzol und 5 k Alkohol zum Sieden erhitzt, 150 bis 160 k Zinkstaub zugesetzt und beim gelinden Sieden während 3 bis 4 Stunden eine Mischung von 100 k Alkohol und 13 k Natronlauge von  $36^\circ$  B. einlaufen gelassen. Ist die Reaction beendet, so wird der Alkohol abdestillirt. Nach dem Abkühlen kann man das krystallinische Hydrazobenzol leicht abscheiden. Dieses wird durch allmählichen Zusatz von Salzsäure und Erwärmen in Benzidin umgelagert, welches mit Schwefelsäure als Benzidinsulfat,  $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$ , ausgefällt wird.

In entsprechender Weise wird o-Toluidin,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ , durch moleculare Umlagerung des aus o-Nitrotoluol erhaltenen o-Hydrazotoluol dargestellt.

**Benzaldehyd** (Bittermandelöl),  $C_6H_5 \cdot COH$ . 1 Th. Benzylchlorid wird mit 1,5 Th. Salpeter und 10 Th. Wasser einige Stunden gekocht, während Kohlensäure hindurchgeleitet wird; Benzaldehyd destillirt über. Es siedet bei  $180^\circ$ .

**Nitrobenzaldehyd**,  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot COH$ . Beim Nitriren von Benzaldehyd entsteht wesentlich m-Nitrobenzaldehyd neben o-Nitrobenzaldehyd; p-Nitrobenzaldehyd erhält man durch Kochen von Nitrobenzylchlorid mit Bleinitrat. Durch Reduction mit Eisenvitriol u. dgl. entstehen die entsprechenden Amidobenzaldehyde,  $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot COH$ .

**Benzoësäure**,  $C_6H_5 \cdot CO_2H$ , wird technisch aus Benzylchlorid oder Benzalchlorid oder Benzaldehyd hergestellt. Man erhitzt z. B. Benzotrichlorid mit Wasser auf höhere Temperatur:



Nach Schultze (J. 1896) beschickt man eine verbleite Destillirblase, welche mit Dampfheizung versehen ist, z. B. mit 60 k technischem Benzotrichlorid von  $36$  bis  $39^\circ$  B., erwärmt auf  $25$  bis  $30^\circ$  mit indirectem Dampf, fügt z. B. 20 g Eisenpulver hinzu, lässt  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen und füllt 12 k Wasser ein. Mit mässig gespanntem indirectem Dampf erhitzt man allmählich auf  $90$  bis  $95^\circ$ . Der sich entwickelnde Chlorwasserstoff wird in Wasser condensirt. Nach etwa 10 Stunden fällt man mit Kalkmilch (aus 9 bis 10 k Kalk bereitet) die Benzoësäure und destillirt mit directem Dampf den Benzaldehyd ab. Die gesammte Operation dauert 20 bis 24 Stunden.

**Phenylendiamin**,  $C_6H_4(NH_2)_2$ , m-Phenylendiamin erhält man durch Reduction von m-Dinitrobenzol mit Eisen und Salzsäure, p-Phenylendiamin durch Reduction von Amidoazobenzol mit Zinkstaub in wässriger Lösung.

**Diphenylamin**,  $(C_6H_5)_2NH$ , wird durch Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anilin im Druckkessel bei 220 bis 230° dargestellt. Das Reactionsproduct wird mit Salzsäure, dann mit viel Wasser versetzt, worauf sich das Diphenylamin als Oel abscheidet. Salpetrigsäure führt es in Diphenylnitrosamin,  $(C_6H_5)_2N.NO$ , über, welches in alkoholischer Kalilauge in Nitrosodiphenylamin,  $C_6H_4.NO.NH.C_6H_5$ , umgelagert wird. Durch Behandeln mit Salpetersäure liefert das Diphenylamin zwei isomere Dinitrodiphenylamine, welche mit Eisessig und Zinkstaub Amidodiphenylamine geben.

**Dimethylanilin**,  $C_6H_5.N.(CH_3)_2$ . Anilinsulfat wird mit Methylalkohol unter Druck auf 200 bis 210° erhitzt, oder 100 Th. salzsaures Anilin mit 50 bis 80 Th. Methylalkohol. Die gebildete Base wird mit Kalkmilch abgeschieden und mit Wasserdampf abdestillirt; sie siedet bei 192° und erstarrt bei 0,5°. Nitrosodimethylanilin,  $NO.C_6H_4.N(CH_3)_2$ , erhält man aus einer Lösung von 17 k Dimethylanilin in 46 l Wasser und 46 l Salzsäure von 20° B., Abkühlen auf 12 bis 15° durch Einwerfen von Eis und Einfließenlassen von 10,4 k Natriumnitrit in 40 l Wasser. Die durch Zusatz von Potasche abgeschiedene Base schmilzt bei 92°.

**Resorcin**,  $C_6H_4(OH)_2$ , erhält man durch Schmelzen von benzoldisulfosaurem Natrium mit Natronhydrat, Ansäuern mit Salzsäure, Ausziehen mit Amylalkohol, Abdestilliren desselben und Reinigen des erhaltenen Resorcins durch Sublimation.

In einen mit Rührwerk versehenen Doppelkessel kommen 300 k Schwefelsäure von 67° B. und 60 k thiophenfreies Benzol. Nach der Einfüllung der Stoffe bringt man den Kessel mit einem bleiernem Rückflusskühler in Verbindung. Durch andauerndes Rühren leitet man die Reaction ein und unterstützt dieselbe durch Einströmenlassen von Dampf in den Heizmantel, so dass das den Kessel und Kühler verbindende Rohr sich beim Anföhlen mit der Hand nur wenig warm erweist. Die sich im Kühler verdichtenden Benzoldämpfe fließen zurück. Nach etwa 10stündigem fortwährendem Mischen der mässig erwärmten Stoffe vollendet sich die Reaction unter Bildung von Benzolmonosulfosäure,  $C_6H_5.SO_2.OH$ . Die im Ueberschusse von Schwefelsäure gelöste Benzolmonosulfosäure wird am andern Tage in den im Oelbade sitzenden, mit Rührwerk versehenen und mit absteigendem Bleikühler verbundenen Gusskessel übergeben, um daselbst in Disulfosäure verwandelt zu werden. Zu dem Zwecke mischt man zur Masse 85 k gemahlenes und scharf getrocknetes Sulfat, setzt das Rührwerk in Gang und erhitzt das Fettbad auf 240°. Nach etwa 4stündigem Erhitzen nimmt der Kesselinhalt die Temperatur von etwa 225° an. Diese Wärme wird ungefähr 8 Stunden bei immerwährendem Gange des Rührwerkes unterhalten, wobei in der ersten Hälfte der Zeit Benzol überdestillirt und Schwefligsäure entweicht. In der Vorlage wird ersteres aufgefangen, während letzteres abzieht (vgl. J. 1887).

Folgenden Tags wird der noch mässig warme Kesselinhalt mit 15 hl Wasser in einer 30 hl haltenden Holzbutte vermischt und daselbst mit einer aus 200 k Kalk hergestellten und durch ein Sieb filtrirten Kalkmilch ausgekalkt. Die kochend gemachte, schwach alkalische Masse wird zur Bildung von Gyps mit etwa 8 hl kaltem Wasser abgeschreckt, der weisse Büttinhalt in den vorgelegten Drucktopf abgelassen und durch die Filterpresse filtrirt. Das Filtrat leitet man in einen grossen Abdampfkasten. Die Presskuchen werden nochmals mit ungefähr 15 hl Wasser aufgeköcht und nach Auffüllung der Butte mit Wasser vom Gypse getrennt. Die vereinten Filtrate dampft man auf etwa 20 hl ein, dann lässt man die Salzlösung in den Umsetzkasten ablaufen. Ein Zusatz von 6 bis 10 k Soda genügt, um allen Kalk auszufällen. Die in einen Druckkessel abgelassene Brühe trennt man vom Calciumcarbonate mittels einer Filterpresse. Das Filtrat selbst wird in 2 Rührpfannen so lange eingedampft, bis die Kratzrührer stehen bleiben, d. h. bis die Zähigkeit der Masse das Röhren nicht mehr erlaubt. Das feuchte Salz wird in flachen Doppelpfannen unter andauerndem Umarbeiten mittels eines Eisenstabes zum pulverigen Mehle getrocknet, welches man mahlt und siebt. Die Ausbeute beträgt 200 k benzoldisulfosaures Natrium,  $C_6H_4(SO_3.Na)_2$ . Folgende Zusammenstellung zeigt 2 Grenzwerte für sog. Retouröl und Ausbeute zweier Arbeitsposten:

Schwefelsäure	Benzol	Sulfat	Kalk	Soda	Retouröl	Ausbeute
300	60	85	200	6,5	14	180
300	60	85	210	9,0	8	200

In den über freiem Feuer stehenden und mit Rührwerk versehenen offenen Gusskessel kommen 250 k festes Aetznatron, welchem man, um schnellere Lösung zu erzielen, noch 10 k Wasser zusetzt. Das Feuer der Koksflamme schlägt unmittelbar an den Kessel an und verflüssigt das Natron unter Bildung einer Haut. Dieser Ueberzug zeigt an, dass das Natron noch nicht heiss genug ist, um den Zusatz der Natronsalze ertragen zu können, d. h. um es in sich aufzunehmen, ohne dass die Mischung fest würde. Man erhitzt daher so lange, bis die Haut sowohl, wie die an der Kesselwandung anhängenden Krusten vollständig sich verflüssigt haben. Löst sich ein in die Masse hineingeworfenes Stückchen Salz unter Zischen rasch auf, so hat der Kessel die zur Mischung nöthige Temperatur. Das Rührwerk wird nun in Gang gesetzt und in kurzer Zeit 125 k trockenes Salz eingetragen, doch so, dass der Kesselinhalt nicht übersteigt, was man durch Abstellung oder Inganghaltung des Rührwerkes regelt. Das Eintragen dauert etwa 30 Minuten. Die Masse beginnt zu schäumen, weil Wasser entweicht; allmählich wird der Kesselinhalt ruhiger, wird ölig und behält einen weissen Schaum. Nach einiger Zeit wird der gelblich-weiße Fluss gelb, endlich braun unter heftigem Spritzen der Masse. Arbeitet die braune Schmelze nicht mehr stark, so ist dieselbe fertig und man schöpft den heissen Brei mittels eiserner Schöpfer auf Eisenbleche, wo er erkaltet. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Die zerkleinerten Schmelzstücke wirft man in einen grossen Steintrog, der ungefähr 5 hl Wasser enthält. Zugesezte concentrirte Salzsäure treibt daraus alle schweflige Säure aus und erzeugt eine mässig saure Resorcinlösung; man setzt so viel Säure zu, bis blaues Lackmuspapier von der Lösung schwach roth gefärbt wird. Die in den vorgelegten ausgebleichten eisernen Behälter abgelassene Brühe wird in den mit Rührwerk versehenen wagrecht liegenden Mischkessel durch Oeffnen eines Lufthahnes übergedrückt. In dem Mischkessel zieht man die Resorcin haltige Lösung 4mal mit je 1 hl gereinigtem Amylalkohol aus. Man mischt hierbei Lösung und Fuselöl etwa 30 Minuten lang und hebt dann die Flüssigkeit in den hochstehenden Spitzcylinder. Nach einstündigem Absitzen lässt man die Salzlösung in den Mischer zurücklaufen und leitet das tiefbraune mit Resorcin beladene Fuselöl in den Fuselbehälter. Nach 4maliger Wiederholung der Extraction mit je 1 hl Fuselöl ist die Salzlösung erschöpft und der vierte Auszug ist kaum mehr gefärbt. Die vereinten Auszüge werden nach nochmaligem 12stündigen Stehen und Trennung von anhängender Salzlösung in den Abtreibapparat abgelassen. Die amyalkoholische Resorcinlösung wird durch indirecten Dampf auf ungefähr 100° erhitzt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, lässt man directen Dampf einströmen, welcher den Alkohol mit sich fortreisst und das Resorcin im Kessel zurücklässt. Kommt aus dem Condensator nur noch Wasser, so unterbricht man die Destillation und lässt die Resorcinlösung auf eine emaillirte Eisenpfanne auslaufen. Dort wird das Wasser weggedampft. Das Trocknen dauert etwa 12 Stunden. — Man reinigt das Resorcin durch Destillation in der Luftleere. Zu dem Zwecke schöpft man den flüssigen Inhalt der Doppelpfanne (etwa 30 k) in einen mit Thermometer versehenen Kupferkessel und verschliesst denselben. Ein mit dem Deckel verbundener Liebig'scher Kupferkühler leitet das Destillat in eine mit Auslaufhahn versehene kupferne Vorlage, welche ihrerseits mit der Saugpumpe in Verbindung gebracht ist. Die erhitzte Masse lässt zuerst etwas Wasser und Phenol übergehen, was man durch Oeffnen des Hahnes der Vorlage auslaufen lässt. Bei etwa 190° schliesst man den Ablaufhahn und vermindert den Luftdruck auf 630 mm. Bei weiterem Erhitzen beginnt das Resorcin zu sieden und destillirt in die Vorlage über. Bei der Destillation ist Vorsicht geboten wegen möglicher Verstopfung des Kühlers, der jedoch durch mässiges Einströmenlassen von Wasser ins Kühlrohr bez. zeitiger Unterbrechung der Wasserzufuhr leicht zu begegnen ist. Das sich in der Vorlage ansammelnde flüssige Resorcin lässt man in Kupferformen aus verzinnem Kupfer in bestimmter Menge ablaufen und erhält so das Handelsproduct bei einer Ausbeute von 20 bis 23 k reinem Resorcin für 125 k Benzoldisulfat.

**Nitrotoluolsulfosäure**,  $C_6H_3 \cdot CH_3, SO_3H, NO_2$ . 1 Th. p-Nitrotoluol wird in 3 Th. rauchende Schwefelsäure eingetragen, dann wird in 15 Th. gesättigte Kochsalzlösung eingegossen, worauf sich das Natronsalz der Säure abscheidet.

**Sulfanilsäure**, p-Amidobenzolsulfosäure,  $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot SO_3H$ . Anilin wird mit Schwefelsäure auf 180° erhitzt. Salpetrigsäure führt die Sulfanilsäure in p-Diazobenzolsulfosäure,  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} SO_3 \\ N=N' \end{array} \right.$  über.

**Anwendung der Electricität.** Die elektrische Reduction und Oxydation organischer Verbindungen ist schon oft versucht<sup>1)</sup> und wird auch in einigen Fällen mit Erfolg aus-

1) Vgl. Fischer's Jahresberichte 1884 bis 1902.

geführt. Vielfach wurde Nitrobenzol untersucht (J. 1894). Nitrobenzol ist kein Elektrolyt, theiligt sich also nicht an der Elektrolyse und wird secundär durch die entladenen Kationen reducirt, wenn es in dem die Kathode umspülenden Elektrolyten gelöst zugegen ist. Um Nitrobenzol gleichsam zur Elektrode zu machen, wird es nach Boehring (J. 1900) durch eine Kohlezelle gepresst, welche als Kathode dient. Bei der gewöhnlichen Anordnung verwendet man oft als Kathode ein Nickeldrahtnetz und arbeitet mit siedender Kathodenflüssigkeit. Ferner ist es zweckmässig, die Kathodenflüssigkeit nicht gleich alkalisch zu machen, sondern ihre Leitfähigkeit durch Zusatz eines in Alkohol löslichen Salzes einer organischen Säure, beispielsweise Natriumacetat, zu bewirken; man erreicht dadurch gleichzeitig drei Vortheile: erstens wird die Löslichkeit vieler Nitrokörper weniger beeinträchtigt als durch Aetzkalkalien; zweitens unterliegen empfindliche Nitrokörper und ihre Reductionsproducte weniger leicht einer Verharzung; drittens werden die Diaphragmen sehr geschont. Nach Elbs (J. 1898) darf für die Reduction von Nitro- zu Azoverbindungen die Stromdichte um das Mehrfache höher sein als für die weitere Reduction der Azo- zu Hydrazoverbindungen; sie beträgt im ersten Falle 8 bis 16 A, im zweiten 1 bis 4 A auf 1 qdm. Stellt man in einer Operation aus einer Nitroverbindung eine Hydrazoverbindung dar und arbeitet mit constantem Strom von hoher Dichte, so kann man auf Bruchtheile einer Minute genau voraussagen, wann die Wasserstoffentwicklung eintritt, welche anzeigt, dass die Reduction zur Azoverbindung vollendet ist und die weitere zur Hydrazoverbindung beginnt. Auf diesem Umstand beruht es, dass man so leicht die Azoverbindungen als Zwischenproducte in vorzüglicher Ausbeute rein erhalten kann. Dem gegenüber charakterisirt sich die Zwischenstufe der Azoxykörper kaum durch irgend welche äussere Anzeichen, und meist enthält die Kathodenflüssigkeit zu dem Zeitpunkte, wo die zur Erzeugung eines Azoxykörpers nöthige Strommenge zugeführt ist, neben noch unverändertem Nitrokörper bereits Azokörper. Es sind also unter den beschriebenen Versuchsbedingungen Azoxykörper meist nur dann leicht zu gewinnen, wenn sie durch Schwerlöslichkeit sich auszeichnen und in dem Maasse, wie sie sich bilden, auskristallisiren (vgl. J. 1901, 31).

Folgende Beispiele mögen angeführt werden:

Zur elektrolytischen Reduction des Nitrotoluols empfiehlt Rohde (J. 1899) Zusatz von Natriumacetat. Z. B. 10 g m-Nitrotoluol, 1 g Natriumacetat und 250 cc Alkohol von 70 Proc.,  $D_{100}$  7 bis 8 A. Strommenge 7,9 A.-Std. Ausbeute (aus 30 g m-Nitrotoluol 21 g m-Azotoluol) = 91 Proc. der Theorie. Es wird zur Darstellung des Azokörpers zweckmässig etwas mehr als die theoretische Strommenge von 7,9 A.-Std. eingeführt und durch die noch warme alkoholische Lösung nach der Elektrolyse noch einige Zeit Luft geblasen; auf diese Weise ist man sicher, dass nur Azotoluol in der Lösung ist, etwa gebildetes Hydrazotoluol wird durch die Luft zu Azotoluol oxydirt.

Die elektrochemische Reduction einer Nitroverbindung durch den an einer Nickeldrahtnetzkatode nascirenden Wasserstoff ergibt nach Rohde (J. 1901) meist eine Azoxy-, Azo- oder Hydrazoverbindung. Gewisse Nitroverbindungen werden aber unter den gleichen oder ähnlichen Bedingungen zu Amidverbindungen reducirt. Elektrosirt man m-Nitrodimethylanilin mit der zur Reduction der Nitroverbindung zur Azoverbindung theoretisch erforderlichen Strommenge, so erhält man Tetramethyl-m-diamidoazobenzol, wurde sie etwas erhöht, so trat Tetramethyl-m-diamidohydrazobenzol auf. Ebenso ergab die Reduction des Dimethyl-m-nitro-o-toluidins bei der ersteren Stromzufuhr Tetramethyl-m-diamido-p-azotoluol, bei der letzteren Tetramethyl-m-diamido-p-hydrazotoluol, die Reduction von m-Nitromethylanilin Dimethyl-m-diamidoazobenzol und die Hydrazoverbindung; p-Nitrodimethylanilin ergab bei Zimmertemperatur in der Lösung p-Nitrodimethylanilin und p-Amidodimethylanilin, eine Azoverbindung wurde nicht erhalten, in der Hitze aber traten Dimethylamin und p-Amidophenol auf.

Nach Wülfing (J. 1899) lässt sich die elektrolytische Reduction des m-Nitranilins zu m-Diamidoazobenzol bez. m-Diamidohydrazobenzol unter verschiedenen Versuchsbedingungen erzielen. Beispielsweise löst man 1 k m-Nitranilin und  $\frac{1}{4}$  k Natriumacetat in 8 k

Weingeist von etwa 50 bis 60 Proc. und behandelt diese Lösung in der Kathodenkammer zuerst mit 770 Ampèrestunden bei einer Stromdichte von 1000 bis 2000 Ampère auf 1 qm. Es erfolgt Umwandlung in m-Diamidoazobenzol. Behandelt man dieses hierauf mit weiteren 200 bis 220 Ampèrestunden bei einer Stromdichte von 200 bis 100 Amp. auf 1 qm, so erhält man m-Diamidohydrazobenzol.

Die Farbenfabr. Bayer (J. 1901) haben gefunden, dass man im Gegensatz zu der bisher allgemein verbreiteten Ansicht, der zu reducirende Körper müsse sich in Lösung befinden, auch ohne besondere Lösungsmittel, wie Alkohol, Nitrokörper, in glatter Weise in Azo- und Hydrazoverbindungen überführen kann. Als Kathodenlauge dient eine alkalische Lösung eines Metalles, wie Zink, Zinn, Blei u. dgl., welcher der zu reducirende Nitrokörper zugesetzt wird. Als Kathode kann man entweder dasjenige Metall, dessen alkalische Lösung den Elektrolyten bildet, verwenden, oder auch Eisen, Nickel, Platin u. dgl. Die Anode, durch ein Diaphragma von der Kathode getrennt, besteht aus Kohle, Platin o. dgl., je nach der Natur der Anodenlauge, als welche man eine Lösung von Soda, Natriumsulfat oder Natriumchlorid verwenden kann. Im letzteren Falle wird dann gleichzeitig mit der Reduction an der Kathode an der Anode Chlor entwickelt, so dass sich die Stromkosten auf zwei Producte vertheilen. Die Kathodenstromdichte kann sehr verschieden sein, doch empfiehlt es sich, dieselbe nicht zu niedrig zu wählen. Durch ein kräftiges Rührwerk wird die Kathodenlauge in beständiger starker Bewegung gehalten. Da sich, besonders bei Anwendung einer höheren Kathodenstromdichte, der Elektrolyt stark erwärmt, so ist es nöthig, durch geeignete Kühlvorrichtungen eine etwaige Verflüchtigung des betreffenden Nitrokörpers zu verhindern. Während der Elektrolyse scheidet sich ein Theil des in Lösung befindlichen Metalles schwammig bis pulverig an der Kathode ab. Nach Beendigung der Elektrolyse wird dieses abgeschiedene Metall in Säuren gelöst und wandert dann wieder in den Elektrolyten zurück. Je nachdem man Azo- oder Hydrazoverbindungen herstellen will, wird die Elektrolyse früher oder später unterbrochen. Die zur Reduction nöthige Zeit muss bei jedem einzelnen Nitrokörper empirisch festgestellt werden. Die betreffenden Azo- bez. Hydrazkörper werden auf bekannte Weise isolirt. — Man verwendet z. B. als Kathodenlauge 20 cc einer Bleinitratlösung (1:2), versetzt mit so viel Aetznatron, bis der anfangs gebildete Niederschlag wieder in Lösung gegangen ist, füllt das Ganze mit Wasser auf 200 cc auf und gibt 50 cc Nitrobenzol zu. Das Ganze befindet sich in einer Thonzelle. Die Kathode bildet ein Blei- oder Nickelrohr mit einer wirksamen Fläche von 75 qc, auf welche man einen Strom von 9 Ampère (Kathodenstromdichte 12 Ampère auf 1 qc) einwirken lässt. — Um eine Verflüchtigung des Nitrobenzols zu verhindern, ist der sonst verschlossene Kathodenraum mit einer Kühlvorrichtung versehen. Durch ein kräftiges Rührwerk wird die Kathodenlauge in starker Bewegung gehalten. Als Anodenlauge dient eine gesättigte Kochsalz-, Soda- oder Natriumsulfatlösung unter Verwendung von Platin-, Kohlen- oder Bleielektroden. Nach 6 bis 7 Stunden ist das Nitrobenzol in Azobenzol übergeführt. Nach dem Unterbrechen der Elektrolyse unterscheidet sich beim Erkalten der Kathodenlauge das gesammte Azobenzol in fester Form ab und wird auf bekannte Weise gereinigt bez. weiter verarbeitet. Will man Hydrazobenzol darstellen, so lässt man den Strom entsprechend länger einwirken.

Zur Oxydation von Paranitrotoluol zu Paranitrobenzoësäure wird nach Boehringer (J. 1901) eine elektrolytische Zersetzungszelle durch ein Diaphragma in Anoden- und Kathodenraum geschieden und in ersteren als Elektrolyt eine Lösung von 7,5 Th. Paranitrotoluol in 40 Th. Eisessig, 20 Th. conc. Schwefelsäure und 20 Th. Wasser unter Zugabe von 0,1 Th. Mangansulfat im Liter eingefüllt. Als Anode wird eine positive Accumulatorplatte benutzt. Die Kathodenflüssigkeit besteht aus Schwefelsäure von 1,5 spec. Gew., die Kathode aus einer Bleiplatte. Die Stromdichte beträgt 175 Ampère auf 1 qm. Die Elektrolyse wird bei einer Temperatur von 80° vorgenommen. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde die Anodenflüssigkeit mit Wasserdampf zur Abtreibung des unveränderten Paranitrotoluols und der Essigsäure behandelt und erkalten gelassen, wobei die gebildete Paranitrobenzoësäure auskrystallisirt. Dieselbe besitzt nach einmaligem Umlösen einen Schmelzpunkt von 238°. — Zur Oxydation des Anilins zu Chinon setzt man in eine Zersetzungszelle, die als Kathodenflüssigkeit 20proc. Schwefelsäure und als Kathode eine Bleielektrode enthält, ein Thondiaphragma, welches als Anodenraum dient und in welchem sich ein Bleicylinder als Anode befindet. In das Thondiaphragma giesst man eine Suspension von 25 Th. Mangansulfat in 100 Th. Wasser und 10 Vol. conc. Schwefelsäure und bettet die ganze Zersetzungszelle in eine gute Kältemischung. Während man den Inhalt des Thondiaphragmas gut durchrührt, leitet man den Strom bei einer Stromdichte von 175 Ampère auf 1 qm so lange ein, bis etwa die Hälfte des Mangansulfates oxydirt ist, und achtet darauf, dass hierbei im Innern der Thonzelle die Temperatur nicht über 0° steigt. Dann giesst man zum Thonzelleninhalt eine ebenfalls gut gekühlte Lösung von 20 Th. Anilin in 300 Th. Wasser und 160 Th. conc. Schwefelsäure und leitet bei fortgesetztem guten Rühren so lange den Strom ein, bis das zuerst entstandene Anilinschwarz

weiter oxydirt ist. Aus dem Anodenelektrolyten wird das Chinon nach bekannten Methoden isolirt und gereinigt.

**Elektrolytische Herstellung von Benzidinen.** Nach Löb (J. 1900 u. 1901) wird Nitrobenzol in wässriger Suspension unter Anwendung eines starken Rührers der Elektrolyse unterworfen. Die Löslichkeit des Nitrobenzols in verdünnter Natronlauge und in einer verdünnten Alkalisalzlösung genügt bei starker Rührung, um eine quantitative Stromausnutzung herbeizuführen. Beginnt Wasserstoffentwicklung, so ist alles Nitrobenzol in Azoxybenzol verwandelt, ohne dass eine Ueberführung desselben in Hydrazobenzol stattfindet. Die Ursache für dieses Verhalten liegt darin, dass das Azoxybenzol (schon in alkalischer Lösung ein träger Depolarisator) bei seiner äusserst geringen Löslichkeit in wässrigen Flüssigkeiten, also in Suspension in alkalischer Lösung, praktisch nicht mehr als Depolarisator wirkt. Wohl geschieht das aber in saurer Suspension, und deshalb ist es nur nöthig, nach Erreichung der Azoxyphase entsprechend anzusäuern, um nun bei weiterer Reduction sofort das Benzidinsalz in guter Ausbeute zu erhalten. — Der Schwerpunkt des Verfahrens liegt also in der glatten Ueberführung des Nitrokörpers in den Azoxykörper und in der Wahl desselben als Ausgangspunkt der sauren Reduction, wodurch natürlich alle Umlagerungsproducte des vermiedenen Phenylhydroxylamins fortfallen. Die kathodischen Stromdichten können innerhalb weiter Grenzen schwanken; als Kathoden sind nur in Alkalien nicht chemisch angreifbare Metalle verwendbar, da gelöste Schwermetalle die Reduction stark beeinflussen. Quecksilber, Platin und Nickel bewähren sich gut. Zweckmässig construirt man die Kathoden selbst als Rührer und trennt Kathoden und Anodenlösung durch Diaphragmen. — Während bei der Reduction bis zur Azoxystufe die Temperatur ohne wesentliche Bedeutung zu sein scheint, erfordert die saure Reduction niedrige Temperatur (bis + 20°), um eine Diphenylinbildung zurückzudrängen. Die Concentration der Säure ist so zu wählen, dass Umlagerung des Azoxybenzols oder Spaltung bei der weiteren Reduction vermieden werden. — 10 Th. Nitrobenzol werden in 40 bis 60 Th. einer 2 bis 4 Proc. wässrigen Natronlauge oder in einer entsprechend concentrirten Alkalisalzlösung suspendirt und unter der Thätigkeit eines Rührers, welchen die Kathode selbst bilden kann, unter Benutzung von Platin-, Nickel- oder Quecksilberkathoden mit Stromdichten bis etwa 10 Amp. auf 100 qc bei einer Temperatur von 80 bis 100° bis zur Azoxystufe reducirt. Sodann lässt man 20 Th. Schwefelsäure in 50 Th. Wasser zufließen und reducirt bei gewöhnlicher Temperatur, bis alles Azoxybenzol in Benzidinsulfat verwandelt ist. — o-Nitrotoluol wird in genau gleicher Weise zu o-Azoxytoluol reducirt und dieses nach dem Ansäuern wie oben in Tolidinsulfat übergeführt.

### Verarbeitung von Phenol.

**Phenol**,  $C_6H_5.OH$ , aus Steinkohlentheer (S. 32); wird in kleinen Mengen durch Schmelzen von 100 Th. benzolsulfosaurem Natrium mit 75 Th. Aetznatron bei 300°, dann bei 330° gewonnen. Es siedet bei 182° und gibt mit Chlor stark riechende Substitutionsproducte.

**Nitrophenole**,  $C_6H_4.NO_2.OH$ . In 1 Th. mit etwas Wasser verflüssigtes Phenol lässt man unter Abkühlen ein Gemisch von 2 Th. Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. und 4 Th. Wasser einfließen. Nach beendeter Reaction wäscht man das Oel mit Wasser und treibt das o-Nitrophenol mit Wasserdampf über; p-Nitrophenol bleibt zurück.

**Trinitrophenol**, Pikrinsäure,  $C_6H_2(NO_2)_3.OH$ . Man mischt gleiche Theile Phenol und concentrirte Schwefelsäure, erwärmt auf 100°, und lässt concentrirte Salpetersäure zufließen. Die durch Umkrystallisiren gereinigte Pikrinsäure schmilzt bei 122,5°. Sie wurde früher viel als gelber Farbstoff verwendet, jetzt hauptsächlich als Sprengstoff (Bd. 1, S. 596; J. 1893). Die gewaltige Explosion in Griesheim am 25. Aug. 1901 zeigt, wie gefährlich Pikrinsäure sein kann 1).

1) 24 Tode und zahlreiche Verwundete. Die Fensterscheiben auf der Fabrik, in den Dörfern Griesheim, Schwanheim und Nied wurden durch den Luftdruck zum grossen Theil zerstört. Schwere Eisentheile, Steine und Feuerbrände wurden weithin geschleudert, so dass nicht nur in der betroffenen Fabriksabtheilung, sondern auch in den nebenan gelegenen Fabriken: Chemikalienfabrik Mainthal, Elektron, Marx & Müller, Farbwerk Griesheim a. M. Nötzel,

**Amidophenole**,  $C_6H_4.NH_2.OH$ . Das o-Amidophenol erhält man durch Eintragen von 50 Th. o-Nitrophenol in 300 Th. Ammoniak und Einleiten von Schwefelwasserstoff, m-Amidophenol durch Reduciren von m-Nitrophenol, oder durch Erhitzen von Resorcin mit Ammoniak, p-Amidophenol aus p-Nitrophenol.

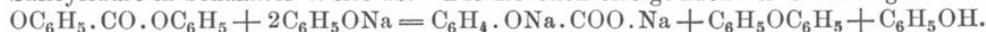
**Salicylsäure**,  $C_6H_4.OH.CO.OH$ , früher aus Salicylaldehyd, Wintergreenöl und andern Pflanzenstoffen gewonnen, wird jetzt synthetisch aus Phenyl hergestellt.

Nach Kolbe's Vorschrift wird Phenol mit der zur Bildung von Phenolnatrium,  $C_6H_5ONa$ , erforderlichen Menge Natronlauge in einer eisernen Retorte zur Trockne verdampft und bis  $180^\circ$  erwärmt. Nun wird Kohlensäure eingeleitet bis auch beim langsamen Erwärmen auf 220 bis  $250^\circ$  kein Phenol mehr überdestillirt:



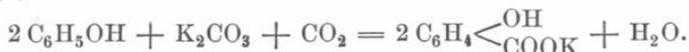
Das erhaltene natriumsalicylsäure Natrium wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, die ausgeschiedene Salicylsäure von der Kochsalzlauge getrennt und gereinigt. — Nach Hofmann & Schötensack wird in einem mit Rührwerk versehenen Doppelkessel Phenol und Natronlauge in dem Verhältniss von 3 auf 4 Mol. zu staubiger Trockne verdampft, hierauf, bei  $140^\circ$  beginnend, Phosgen eingeleitet, wobei die Temperatur allmählich bis  $200^\circ$  gesteigert wird. Sobald das Phenol, welches anfangs in Strömen destillirt, zu 90 Proc. der berechneten Menge abdestillirt ist, wird die Operation unterbrochen, der staubige Rückstand von basisch salicylsaurem Natron in Wasser gelöst und die rohe Salicylsäure mit Hilfe von Salzsäure ausgefällt, nachdem vorher der letzte Antheil von Phenol unter Zusatz von 1 Mol. Salzsäure auf 1 Mol. Salicylsäure mit Wasserdampf abgeblasen worden ist.

Die Schering'sche Fabrik erhitzt zur Gewinnung von Salicylsäure 50 k Diphenylcarbonat und 54 k Phenolnatrium in einem mit Rührwerk versehenen Gefässe etwa 6 Stunden lang auf 160 bis  $170^\circ$  und scheidet aus dem erhaltenen Produkte die Salicylsäure in bekannter Weise ab. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:



Schröder fand, dass entsprechend der Formel  $C_6H_5ONa + Na_2CO_3 + CO = C_6H_4.ONa.CO_2Na + NaCHO_2$  salicylsaures Natrium gebildet wird, wenn man über ein Gemenge von Natriumphenylat und Natriumcarbonat bei  $200^\circ$  Kohlenoxyd leitet.

Nach Marasse (J. 1894) mischt man Phenol innig mit Potasche und lässt auf das Gemenge in einem geschlossenen Gefäss die nöthige Menge Kohlensäure bei erhöhter Temperatur einwirken. Am vortheilhaftesten wirkt die Temperatur zwischen  $130$  und  $160^\circ$ .



Salicylsäure ist recht brauchbar zum Conserviren von Nahrungsmitteln; als Zusatz zu Bier, Wein u. dgl. wird sie meist beanstandet. Als Arzneimittel sind wichtig die Aether der Salicylsäure mit Phenolen, die sog. Salole. Ferner dient sie zur Herstellung von Farbstoffen.

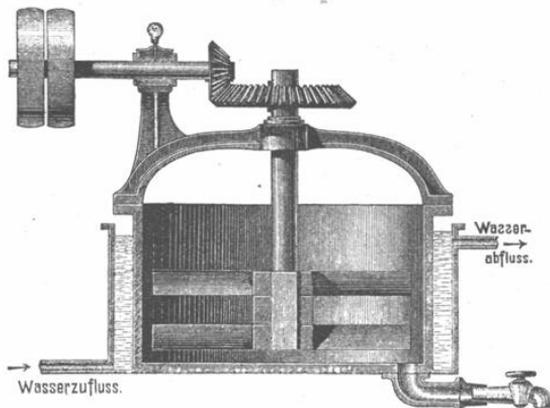
## Verarbeitung von Naphtalin und Anthracen.

**Nitronaphtalin**,  $C_{10}H_7.NO_2$ . Nach Witt (J. 1887) besteht die für die Nitriren verwendete Rührvorrichtung aus 4 bis 6 im Winkel von  $45^\circ$  schief gestellten Flügeln. Der mit Kühlmantel versehene gusseiserne Apparat ist mit einem (in Fig. 43 S. 44 weggelassenen) Deckel versehen, dessen eine Hälfte sich aufklappen lässt, während die andere ein weites zum Entweichen der entstehenden Gase bestimmtes Abzugsrohr trägt,

Isstel & Cp., ja sogar jenseits des Mains, im Dorfe Schwanheim und in dem dahinterliegenden Walde zu gleicher Zeit Brände entstanden.

dessen untere Hälfte mit einem Dampfmantel umgeben ist, welcher gestattet, das sich durch Sublimation im Rohre festsetzende Naphtalin von Zeit zu Zeit herunterzuschmelzen. Beim Gebrauch ist das Rührwerk in verhältnissmässig langsamer Bewegung und bewirkt ein sanftes, aber vollkommenes Durchmischen des Inhaltes. Die

Fig. 43.



Beschickung des Apparates besteht aus 250 k Naphtalin, 200 k 40grad. Salpetersäure und 200 k Schwefelsäure von 66°, ferner zur Verdünnung 600 k Abfallsäure einer früheren Behandlung. Nach dem Einfüllen der Säure wird das Rührwerk in Bewegung gesetzt und mit dem Eintragen des feingemahlten Kohlenwasserstoffes begonnen. Das Naphtalin wird sofort von der Säure angegriffen, die Temperatur steigt, wird aber durch passende Regelung des Eintragens, sowie des Wasserzufflusses in der Mantelkühlung auf 45 bis 50° erhalten.

Bei der Temperatur schreitet die Nitrirung ruhig fort und ist für die angegebene Menge im Verlauf eines Tages beendet. Nun wird der Inhalt des Apparates durch den Entleerungshahn in verbleite Holzkästen abgelassen. Beim Abkühlen setzt sich das Nitronaphtalin in Form eines Kuchens an der Oberfläche ab, so dass die unter denselben befindliche Säure klar abgelassen werden kann. Der Nitronaphtalinkuchen wird durch Auskochen mit Wasser in verbleiten Büten von anhängender Säure befreit und schliesslich durch Zufluss von kaltem Wasser unter stetem Rühren gekörnt. — Wenn man rohes Nitronaphtalin auf dem Wasserbade schmilzt und mit 10 Proc. an Cumol oder Solvent-Naphta versetzt, so erhält man ein lange flüssig bleibendes Oel, welches man filtriren und sogar durch Erwärmen über Chlorcalcium vollkommen trocknen kann. Das klare Gemisch wird nun sich selbst überlassen, wobei es allmählich zu einem Haufwerk sehr schöner Krystalle erstarrt. Bringt man nun den so erhaltenen Krystallkuchen unter eine hydraulische Presse, so fliesst das zugesetzte Lösungsmittel mit einem Theil des Nitronaphtalins ab und kann von diesem durch Destillation mit Wasserdämpfen getrennt und wiedergewonnen werden. Der Presskuchen aber besteht aus schön gelben Krystallen von Nitronaphtalin, welche leicht zu einem lockeren Krystallmehl zerfallen.

**$\alpha$ -Naphtylamin,  $C_{10}H_7.NH_2$ .** Die Reduction des Nitronaphtalins geschieht mit Eisen und etwas Salzsäure, wie bei der Bereitung von Anilin.

Auf 600 k Nitronaphtalin werden 800 k Eisenbohrspäne und 40 k Salzsäure verwandt. Eisen und Salzsäure werden unter Zusatz von etwas Wasser mit einander vermengt und angewärmt und bald darauf wird das Nitronaphtalin portionenweise durch den mit einem Holzklotz verschliessbaren Füllstutzen des Apparates eingetragen. Das Rührwerk des Apparates ist indessen fortwährend in Bewegung. Die Reaction ist eine ziemlich heftige; das Eintragen der Nitroverbindung muss so geregelt werden, dass der ganze Reductionsapparat aussen handwarm ist, was einer Innentemperatur von etwa 50° entsprechen wird. Wenn das Zugeben der Nitroverbindung beendet ist, so wird der Apparat noch etwa 6 bis 8 Stunden in Gang erhalten, wobei durch Zuströmen von Dampf durch die hohle Welle des Rührwerkes für Innehaltung der richtigen Temperatur gesorgt wird. Gegen Ende der Behandlung werden von Zeit zu Zeit Proben genommen und auf ihren Gehalt an Nitronaphtalin (durch Abdestilliren und Auflösen des Destillats in Salzsäure) untersucht. Sobald die Reaction beendet ist, wird zu Milch gelöschter Kalk (auf die ange-

gegebenen Mengen genügen etwa 50 k) zugegeben und nach kräftigem Durchrühren die Masse aus dem Apparate entleert. — Witt nimmt an, dass das eigentlich reducierend wirkende Mittel das Eisenchlorür ist, und dass dieses während der Reduction in eines der basischen Chloride übergeht, etwa in das Chlorid  $\text{Fe}_2\text{Cl}_4\text{O}$ . In diesem Falle würde sich die Reduction durch die Gleichung

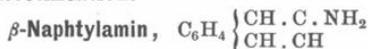


wiedergeben lassen. Das gebildete basische Chlorid wird nun seinerseits von dem überschüssig vorhandenen Eisen angegriffen und unter Bildung von Oxyduloxyd zu Eisenchlorür reducirt, welches aufs Neue reducierend auf Nitronaphtalin wirken kann:



Zur Destillation des Naphtylamins verwendet man sogenannte Etagenretorten (Fig. 44 und 45) und schiebt die Reduktionsmassen in flachen Kästen aus Eisenblech

in diese hinein. Die Retorten werden kräftig geheizt und zur raschen Abführung der Naphtylamin-dämpfe wird Wasserdampf von oben eingeblasen, dessen Zuführungsrohr von den abziehenden Feuergasen leicht überhitzt werden kann. Die an die Retorten sich anschliessenden gusseisernen Kühlschlangen liegen in Bottichen, in welchen das Kühlwasser auf einer Temperatur von  $60^\circ$  erhalten wird, damit nicht etwa erstarrendes Naphtylamin die Kühlschlangen zusetze. Das Naphtylamin destillirt mit etwas Wasser vermisch als schwärzliches Oel, welches in den Vorlagen zur Krystallmasse erstarrt. Zur Umwandlung in das Handelsproduct bedarf es nunmehr nur noch der Rectification.



wird hergestellt durch Erhitzen von 10 k  $\beta$ -Naphtol, 4 k Aetznatron und 4 k Salmiak im Druckkessel 60 bis 70 Stunden lang auf  $150$  bis  $160^\circ$ , oder von  $\beta$ -Naphtolnatrium mit Salmiak. Es schmilzt bei  $112^\circ$  und siedet bei  $294^\circ$ , während das  $\alpha$ -Naphtylamin bei  $50^\circ$  schmilzt und bei  $300^\circ$  siedet.

$\alpha$ -Amidoazonaphtalin,  $\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{NH}_2$ , entsteht, wenn eine Lösung von 13 Th.  $\alpha$ -Naphtylamin mit einer Lösung von 3 Th. Kaliumnitrit und 2 Th. Aetzkali versetzt wird; Amidoazonaphtalin scheidet sich aus.

Fig. 44.

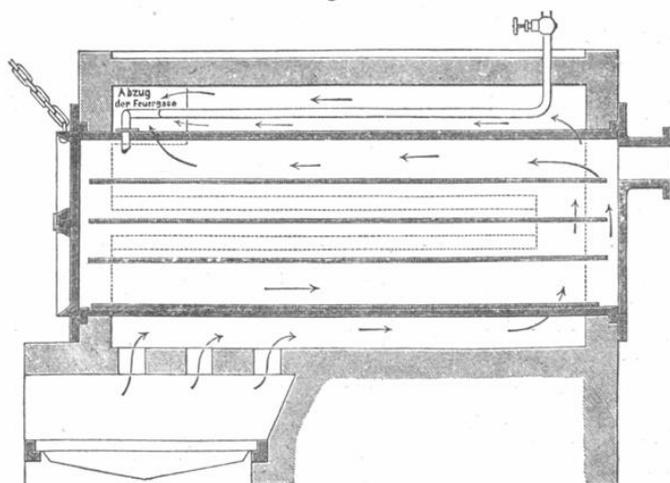
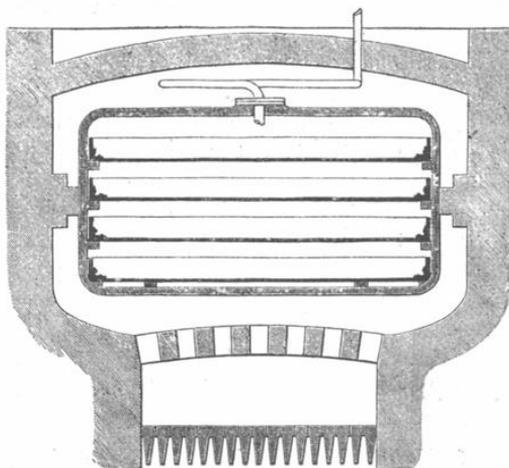


Fig. 45.



$\alpha$ -Naphtylamin gibt mit concentrirter Schwefelsäure Gemenge von Amidonaphtalinsulfosäuren, welche durch Salpetrigsäure in Diazonaphtalinsulfosäuren,  $C_{10}H_6.N_2.SO_3$ , übergehen. Mit rauchender Schwefelsäure gibt  $\alpha$ -Naphtalin  $\alpha$ -Naphtylamin- $\alpha$ -Sulfosäure oder Naphtionsäure,  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} C.NH_2.CH \\ C.SO_3H.CH \end{array} \right.$

Naphtalin mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt gibt ein Gemenge von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Monosulfosäure,  $C_{10}H_7.SO_3H$ . Das Kalksalz der  $\beta$ -Naphtalinsulfosäure ist viel schwerer löslich als das der  $\alpha$ -Naphtalinsulfosäure, die Säuren werden daher meist als Kalksalze getrennt.

$\alpha$ -Naphtol,  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} C.OH.CH \\ CH.CH \end{array} \right.$  bildet sich aus  $\alpha$ -Naphtylamin- und Salpetrigsäure, wird aber oft durch Schmelzen der  $\alpha$ -Naphtalinsulfosäure mit Aetznatron dargestellt. Oder 30 k  $\alpha$ -Naphtylamin werden mit einer Lösung von 55 k saurem Natriumsulfat in 150 k Wasser 1 bis 4 Stunden auf  $210^\circ$  im Autoclaven erhitzt. — 15 k  $\alpha$ -Naphtylamin werden mit 150 k Chlorzinklösung (20proc.) 1 bis 4 Stunden auf  $200^\circ$  im Autoclaven erhitzt. Oder 15 k  $\alpha$ -Naphtylamin werden mit 150 k Aluminiumchlorid (20proc.) 1 bis 4 Stunden auf  $200^\circ$  im Autoclaven erhitzt (J. 1894).

Zur Herstellung von  $\beta$ -Naphtol,  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH.C.OH \\ CH.CH \end{array} \right.$  schmilzt man 2 Th. Aetznatron mit wenig Wasser und setzt 1 Th.  $\beta$ -naphtalinsulfosaures Natrium hinzu, wobei die Temperatur langsam auf  $300^\circ$  gesteigert wird. Man löst die Schmelze in Wasser, zersetzt mit Salzsäure und reinigt das abgeschiedene  $\beta$ -Naphtol durch Destillation.

Mit Schwefelsäure behandelt, geben beide Naphtole verschiedene Naphtolsulfosäuren; besonders wichtig ist die  $\beta$ -Naphtolmonosulfosäure (Bayer), die Schäfer'sche  $\beta$ -Naphtolmonosulfosäure S, sowie die beiden  $\beta$ -Naphtoldisulfosäuren R und G u. a.

Auf die ungemein zahlreichen Sulfosäuren des Naphtalins, Naphtylamins und Naphtols muss verwiesen werden<sup>1)</sup>. Hier mögen nur folgende Beispiele angeführt werden.

**Naphtalinsulfosäuren**,  $C_{10}H_7.SO_3H$ . Wenn man fein vertheiltes Naphtalin bei 20 bis  $40^\circ$  mit 2 Th. concentrirter Schwefelsäure oder 10 bis 15 Proc.  $SO_3$ -haltiger rauchender Schwefelsäure behandelt, so entsteht die  $\alpha$ -Säure, bei 160 bis  $180^\circ$  die  $\beta$ -Säure, welche als Kalksalze getrennt werden können.

**Naphtalindisulfosäuren**,  $C_{10}H_6(SO_3H)_2$ . Naphtalin wird mit 5 Th. concentrirter Schwefelsäure 4 Stunden lang bei 160 bis  $180^\circ$  behandelt; die zu etwa gleichen Theilen entstehende  $\alpha$ - und  $\beta$ -Säure kann als Kalksalz getrennt werden.

**Naphtylaminsulfosäuren**,  $C_{10}H_6(NH_2)SO_3H$ . Von den 7 isomeren Säuren sind besonders wichtig die Naphtionsäure, aus  $\alpha$ -Naphtylamin und 4 Th. concentrirter Schwefelsäure bei  $100^\circ$  und die sog. Brönnner'sche Säure aus  $\beta$ -Naphtolsulfosäure und Ammoniak.

**Naphtolsulfosäuren**,  $C_{10}H_6(OH)SO_3H$ . Sowohl von der  $\alpha$ -, wie der  $\beta$ -Säure sind je 7 isomere möglich bez. untersucht. Auch von den Naphtoldisulfosäuren,  $C_{10}H_5(OH)(SO_3)_2$ , werden mehrere isomere verwendet.

Von den weiteren zahlreichen Sulfosäuren mögen folgende Beispiele angeführt werden:

Nach Actienges. f. Anilin (J. 1894) werden 25 k  $\beta_1\beta_4$ -dioxyaphtalindisulfosaures Natron mit 75 k Ammoniakflüssigkeit von 23 Proc.  $NH_3$ -Gehalt 18 Stunden lang auf 180 bis  $220^\circ$  erhitzt. Die Umlagerung erfolgt sehr glatt. Nach dem Wegkochen des Ammoniaks wird angesäuert, wobei die entstandene schwer lösliche  $\beta_1\beta_4$ -Amidonaphtoldisulfosäure als grauweißer Niederschlag ausfällt.

Zur Darstellung von Dioxy- $\beta$ -dinaphtylaminsulfosäuren erhitzen die Farbenfabr. Bayer (J. 1901) die Salze von  $\beta$ -Amidonaphtolsulfosäuren mit Wasser auf höhere Temperatur. Zur Herstellung der Dioxy- $\beta$ -dinaphtylaminindisulfosäure aus der  $\beta_1$ -Amido- $\alpha_3$ -naphtol- $\beta_4$ -monosulfosäure werden 250 k Natronsalz der  $\beta_1$ -Amido- $\alpha_3$ -naphtol- $\beta_4$ -monosulfosäure

1) E. Täuber: Derivate des Naphtalins (Berlin 1896); Schultz: Steinkohlentheer, Bd. 1; Fischer's Jahrb. 1880 bis 1902.

in einem Autoclaven, der mit einer Vorrichtung zum Ablassen von Gasen versehen ist, mit 150 k Wasser auf etwa 200° erhitzt. Von Zeit zu Zeit wird das im Verlauf der Reaction gebildete Ammoniak abgelassen. Die Operation ist beendet, wenn in einer Probe keine unveränderte Amidonaphtolsulfosäure mehr nachweisbar ist. Die Schmelze wird nunmehr abgedrückt und mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Beim Erkalten scheidet sich die Dioxydinaphtylamindisulfosäure ab. Dieselbe wird durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, in möglichst wenig Wasser wieder aufgelöst und durch Zugabe von Salzsäure im Ueberschuss wieder abgeschieden.

Amidodioxynaphtalinsulfosäure derselben Farbenfabriken (J. 1894). 100 k  $\alpha_1\alpha_1$ -Amidonaphtol- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure werden im Autoclaven mit 500 k 60proc. Natronlauge zunächst auf etwa 150° erhitzt, bis völlige Lösung eingetreten ist; dann wird die Temperatur allmählich auf 210 bis 215° gesteigert, wobei die Verschmelzung erfolgt. Die Reaction ist beendet, wenn eine Probe nicht mehr die äusserst charakteristische, in goldgelben feinen Nadeln krystallisirende Diazverbindung der Amidonaphtoldisulfosäure, sondern eine braunrothe, leicht lösliche Diazverbindung liefert und mit Benzidin, in sodaalkalischer Lösung gekuppelt, einen rothstichig violetten Farbstoff gibt. Die Schmelze wird dann in Wasser gedrückt und mit Salzsäure neutralisirt. Beim Erkalten fällt das Natronsalz der  $\alpha$ -Amidodioxynaphtalinmonosulfosäure in Nadelchen aus. Die alkalische Lösung derselben zeigt eine grünstichig blaue Fluorescenz. — Die neue  $\alpha$ -Amidodioxynaphtalinsulfosäure enthält die Amido- und eine Hydroxylgruppe in Peristellung, und dieser Umstand bedingt es, dass sie wie die  $\alpha_1\alpha_1$ -Amidonaphtol- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure die werthvolle Eigenschaft besitzt, im Gegensatz zu anderen Amidonaphtolsulfosäuren mit Diazokörpern klare fuchsinrothe bis violette Farbstoffe zu liefern.

Zur Darstellung von Dinitronaphtalinsulfosäuren erhitzen die Höchster Farbwerke (J. 1901) die durch Nitriren von Naphtalin erhältlichen  $\alpha$ -Dinitronaphtaline bei einer 50° wesentlich übersteigenden Temperatur mit schwach rauchender Schwefelsäure. 40 k rohes Dinitronaphtalin werden in 240 k Schwefelsäuremonohydrat bei 100 bis 110° gelöst und in diese Lösung bei derselben Temperatur 80 k rauchende Schwefelsäure von 20 Proc.  $\text{SO}_3$ -Gehalt einfließen gelassen. Wenn kein unangegriffenes Dinitronaphtalin mehr vorhanden ist, wird die Sulfirungsmasse in dünne Kochsalzlösung eingerührt und nach kurzer Zeit scheiden sich die Natronsalze der Dinitrosulfosäuren als brauner krystallinischer Niederschlag vollständig ab. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol können die Salze leicht rein erhalten werden. — Wendet man reines  $\alpha_1\alpha_1$ -Dinitronaphtalin zur Sulfurirung an, so können die oben angegebenen Verhältnisse beibehalten werden; bei Verwendung von reinem  $\alpha_1\alpha_3$ -Dinitronaphtalin ist dagegen eine etwas grössere Menge rauchender Schwefelsäure erforderlich. — Das  $\alpha_1\alpha_1$ -dinitronaphtalin- $\beta_2$ -sulfosaure Natron löst sich in etwa 6,5 Th. kochendem Wasser und krystallisirt daraus in kleinen farblosen Nadeln.

**Phtalsäure**,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ , wird hergestellt durch Behandeln von Naphtalin mit Kaliumchromat und Schwefelsäure:



Nach Angabe der Bad. Anilinfabr. (J. 1897) werden 100 Th. Naphtalin mit 1500 Th. Schwefelsäuremonohydrat und 50 Th. Quecksilbersulfat gemischt und erwärmt, wobei sich das Naphtalin auflöst. Diese Lösung wird nun in einem Destillirgefäss weiter erhitzt. Bei etwa 200° ist der Beginn der Oxydation zu beobachten und bei 250° sind die Oxydationserscheinungen deutlich erkennbar: aus der dunkel gewordenen Naphtalinsulfosäurelösung entweichen schweflige Säure und Kohlensäure. Schliesslich steigert man die Temperatur auf 300° und darüber und erhitzt zweckmässig so lange, bis der Inhalt des Destillirgefässes dickflüssig oder ganz trocken geworden ist. Der Quecksilbersulfat enthaltende Rückstand kann an Stelle frischen Quecksilbersulfats zu neuen Operationen benutzt werden. Er enthält je nach Trockenheit mehr oder weniger Sulfophtalsäuren. Die entstandene Phtalsäure bez. deren Anhydrid und auch ein Theil der Sulfophtalsäuren, sowie Schwefelsäure gehen mit den entweichenden Gasen über und können in einer Vorlage aufgefangen werden. Die Phtalsäure scheidet sich aus dem Destillat beim Erkalten fast vollständig aus und lässt sich durch Filtriren oder Abschleudern davon trennen. — 100 Th.  $\beta$ -Naphtol werden mit 300 Th. Oleum, etwa 20 Proc. freies Schwefelsäureanhydrid enthaltend, so lange gerührt, bis das Naphtol in Lösung gegangen ist. Dann gibt man 1000 Th. Monohydrat und 40 Th. Quecksilbernitrat bei und erhitzt die Mischung in einem

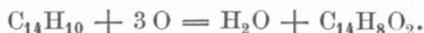
Destillirgefäß bis zur Trockne. Aus dem Destillat ist die entstandene Phtalsäure wie oben zu gewinnen.

Beim Destilliren von Phtalsäure oder Erwärmen mit Acetylchlorid entsteht Phtalsäureanhydrid,  $C_6H_4(CO)_2O$ , welches beim Einleiten von trockenem Ammoniak in Phtalimid,  $C_6H_4(CO)_2NH$ , übergeht.

**Anthranilsäure**, o-Amidobenzoësäure,  $C_6H_4(NH_2)CO_2H$ . Nach Angabe der Bad. Anilinfabr. (J. 1891) wird 1 Th. Phtalimid mit 2 Th. Natronhydrat in 7 Th. Wasser unter Kühlung aufgelöst, dann unter beständigem Rühren 10 Th. einer Natriumhypochloritlösung (5,06 NaOCl-Gehalt) zugegeben und einige Minuten auf  $80^\circ$  erwärmt. Nach dem Abkühlen neutralisirt man und gibt Essigsäure in Ueberschuss zu, worauf sich ein grosser Theil der gebildeten Anthranilsäure abscheidet. Nach Trennung derselben fällt man den noch in Lösung befindlichen Theil mit Kupferacetat als anthranilsaures Kupfer (vgl. S. 36). Die Säure ist wichtig für die Herstellung von Indigo (S. 93).

**Dichloranthracen**,  $C_{14}H_8Cl_2$ , erhält man durch Behandeln von Anthracen mit Chlor; es bildet sich ein dunkles Oel, aus welchem Dichloranthracen herauskrystallisirt, während gechlortes Phenanthren u. dgl. flüssig bleibt. Bequemer ist die Chlorirung des in Nitrobenzol gelösten Anthracens.

**Anthrachinon**,  $C_{14}H_8O_2$ , entsteht durch Oxydation von Anthracen mit Chromsäure und Schwefelsäure:



Es dient besonders zur Herstellung von Alizarin (s. d.).

## Arzneimittel.

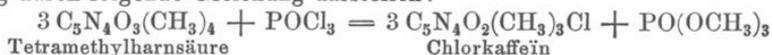
**Alkaloide.** Als Alkaloide<sup>1)</sup> bezeichnet man stickstoffhaltige organische Basen, welche bis jetzt aus Pflanzen gewonnen werden. Die meisten der bis jetzt näher untersuchten Alkaloide sind als Abkömmlinge der Pyridin- und Chinolinbasen erkannt, so dass sie voraussichtlich dereinst künstlich hergestellt werden. In den Pflanzenstoffen sind die Alkaloide fast immer an organische Säuren gebunden. Die flüchtigen Alkaloide (Coniin und Nicotin) werden daher durch Destillation mit alkalischem Wasser erhalten. Die übrigen werden meist durch salzsäure- und schwefelsäurehaltiges Wasser ausgezogen, mit Alkalien oder alkalischen Erden gefällt, in saurer oder alkoholischer Lösung mit Thierkohle entfärbt. Einige werden mit Alkohol oder Aether ausgezogen, dann in Salze übergeführt und krystallisiren gelassen. Besonders schwierig wird die Reindarstellung der Alkaloide, wenn die betreffenden Pflanzenstoffe mehrere Alkaloide enthalten, z. B. Chinarinde, Cocoblätter (J. 1894 u. 1897), Opium; es müssen dann Fällungsmittel, besonders Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Quecksilberchlorid u. dgl., sowie die verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse u. dgl. Trennungsmittel verwendet werden<sup>2)</sup>.

Als künstlich hergestellte Alkaloide sind beachtenswerth das Kaffein und Theobromin von E. Fischer (J. 1897). Darnach lassen sich die Tetraalkylderivate der Harnsäure durch die Chloride des Phosphors in alkylirte Halogenxanthine verwandeln, wobei ein Alkyl abgespalten wird. So entsteht aus der Tetramethylharnsäure durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid Chlorkaffein. Unter der Voraussetzung,

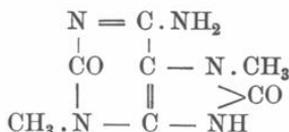
1) Morphium wurde 1805 als das erste Alkaloid von Sertürner entdeckt und 1817 genauer beschrieben; dann folgten Strychnin, Brucin und Chinin von Pelletier 1818 bis 1820.

2) A. Pictet: Die Pflanzenalkaloide und ihre chemische Constitution (Berlin 1891).

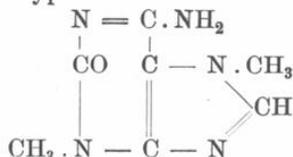
dass das Methyl zur Bildung von Phosphorsäureäther verwendet wird, lässt sich der Vorgang durch folgende Gleichung darstellen:



Ferner entsteht bei der Behandlung der 3.7-Dimethylharnsäure mit einem Gemisch von Phosphoroxchlorid und Phosphorpentachlorid das Dimethyldioxychlorpurin. Durch Erhitzen mit Ammoniak wird dieses in die entsprechende Amino-Verbindung



verwandelt. Bei abermaliger Behandlung mit Phosphoroxchlorid wird dann das in Stellung 8 befindliche Sauerstoffatom gegen Chlor ausgetauscht, und es entsteht das 3.7-Dimethyl-6-amino-2-oxy-8-chlorpurin, welches durch Reduction in das 3.7-Dimethyl-6-amino-2-oxy-purin



übergeht. Diese Base verliert endlich bei der Behandlung mit salpetriger Säure die Aminogruppe und es entsteht das Theobromin.

Kreosot aus Buchenholztheer besteht nach Behal (J. 1894) aus Phenol, o-, m-, p-Kresol, o-Aethylphenol, 1, 3, 4- und 1, 3, 5-m-Xylenol, Guajacol, Kreosol und Aethylguajacol; ausserdem kleine Mengen von Schwefelverbindungen, wahrscheinlich Thiophenole. Kreosot und das daraus hergestellte reine Guajacol dienen als Heilmittel (J. 1888, 638; 1889, 621).

Steinkohlentheer liefert Phenol (S. 31) und Kresole<sup>1)</sup> besonders für Desinfectionszwecke. Die Schering'sche Fabrik empfahl das Gemenge der isomeren Kresole als Trikresol (J. 1894). Sapocarboll, Creolin, Lysol bestehen aus Rohkresol, in Seifenlösung<sup>2)</sup>.

Von den überaus zahlreichen neueren Heilmitteln mögen folgende erwähnt werden.

Salicylsäure (S. 43) dient zur Herstellung verschiedener Heilmittel.

Salole. Nach Nencki (J. 1886) behandelt man unmittelbar das rohe Reaktionsgemisch, wie es bei der Salicylsäurebereitung nach der Gleichung:



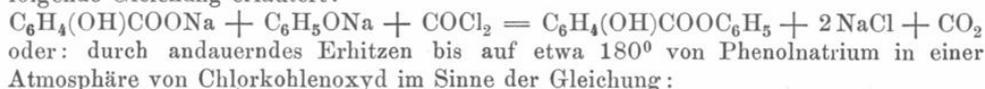
1) Insektenvertilgungsmittel der Elberfelder Farbenfabr. (J. 1893). Als Mittel zur Vertilgung der Nonnenraupe und anderer Insecten haben sich die wasserlöslichen Salze des Dinitro-o-Kreosols erwiesen. Dieselben sind für die Pflanzen unschädlich, während Raupen und sonstiges Ungeziefer schon durch eine wässrige Lösung von 1:300 innerhalb 24 Stunden getödtet werden. (Dieses sog. Antinonnin wird gelobt.)

2) Selbstverständlich macht sich auch hier der Geheimmittelschwindel breit. Javol ist nach Aufrecht (J. 1900) ein mit grosser Reclame in den Handel gebrachtes Kopf- und Haarwasser. Die Untersuchung ergab: Fettsäuren 1,04, Extractivstoffe 1,68, Alkohol 17,12, Wasser 74,98, ätherisches Oel 5,0, Mineralstoffe 0,18 Proc. Eine Mischung aus etwa 1 g Talg, 5 g Citronenöl, 15 bis 20 g Chinatinctur, 0,2 g Kaliumcarbonat und Wasser zu 100 g dürfte ungefähr dem Javol entsprechen.

erhalten wird, nach einigem Erkalten mit Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid, wobei der Gesamtprocess sich durch folgende Gleichung ausdrücken lässt:



Das gleiche Verfahren lässt sich anwenden, wenn man vom Kohlensäurephenylester  $\text{CO}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$  ausgeht. Zuerst erhitzt man längere Zeit, am besten in geschlossenen Apparaten, ein Gemenge von Kohlensäurephenylester, Natronhydrat und Phenol auf 180 bis 200°, lässt etwas erkalten und behandelt die rückständige Masse mit Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid. — Man erhält auch Salole durch Behandlung von salicylsaurem Natrium und Natriumphenylat mit Chlorkohlenoxyd, wie folgende Gleichung erläutert:



Salophen,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{NHCOCH}_3 \\ \text{OCOC}_6\text{H}_4(\text{OH}) \end{array} \right\rangle$ , wird gewonnen durch Esterificirung von p-Nitrophenol mit Salicylsäure, Reduction des erhaltenen Nitrokörpers mit Zinn und Salzsäure zu einer Amidogruppe und Acetylirung der letzteren (Elberfelder Farbenfabr., J. 1881). Nervösen sehr zu empfehlen.

Phenacetin,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{array} \right\rangle$ , wird durch Kochen von Paraamidophenetol,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right\rangle$  mit Eisessig erhalten.

Aehnlich ist das Methacetin,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{array} \right\rangle$ , bez. der Formyl-p-amidophenoläther (J. 1890). — Antifebrin oder Acetanilid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})$ . — Exalgin oder Methylacetanilid.

Antipyrin,  $\left\langle \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO} \\ \text{CH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \end{array} \right\rangle \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)$ . Nach Knorr gibt Phenylhydrazin und Acetessigester das Methyloxychinizin:



dieses durch Methylierung das Dimethyloxychinizin oder Antipyrin. Die Höchster Farbwerke (J. 1893) lösen 216 Th. Phenylhydrazin in verdünnter Schwefelsäure (300 g concentrirte Schwefelsäure zu 2 l Wasser). Zu der Lösung lässt man unter gutem Umrühren bei etwa 40° 260 Th. Acetessigester einfließen. Nachdem die Reaction beendet ist, wird die Lösung mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt, um alles Pyrazolon in Lösung zu bringen. Die alkalische Lösung wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natronlauge geschüttelt, dann mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether abdestillirt und das zurückbleibende Oel im Vacuum destillirt. 20 Th. von dem bei etwa 200° im Vacuum übergehenden Körper werden mit 14 Th. Jodmethyl und 20 Th. Methylalkohol ungefähr 12 Stunden lang auf 100 bis 110° erhitzt. Das Reactionsproduct wird dann behufs Entfernung des Methylalkohols auf dem Wasserbad erhitzt und der Rückstand mit etwas wässriger Schwefligsäure entfärbt. Derselbe wird mit concentrirter Natronlauge behandelt und das sich dabei abscheidende Oel mit Benzol ausgeschüttelt. Aus der Benzollösung krystallisirt nach theilweisem Abdampfen Antipyrin vom Schmelzpunkt 112 bis 113°. — Es dient als Fiebermittel.

Saccharin. Nach Fahlberg wird Toluol mit Schwefelsäure bei einer Temperatur, welche 100° nicht übersteigen darf, sulfurirt. Die Sulfosäuren werden über das Calciumsalz in das Natriumsalz übergeführt. Das trockene Natriumsalz wird mit Phosphortrichlorid gemischt und ein Chlorstrom unter beständigem Umrühren über

das Gemisch geleitet. Nach Beendigung der Umsetzung wird das gebildete Phosphoroxychlorid abdestillirt und das Gemisch der entstandenen Chloride stark abgekühlt. Das Paratoluolsulfochlorid krystallisirt aus, das Orthochlorid bleibt flüssig und wird durch Schleudern u. dgl. abgesondert. Durch Ueberleiten von trockenem Ammoniakgas oder durch Mischen mit Ammoniumcarbonat oder Bicarbonat wird das Orthochlorid in das Orthotoluolsulfamid übergeführt, welches, in Wasser schwer löslich, vom Chlorammonium durch Auswaschen befreit wird. Durch Oxydation, indem man das Amid in ein stark verdünntes Kaliumpermanganat einträgt, und in dem Grade, wie freies Alkali und Alkalicarbonat entsteht, letzteres durch vorsichtigen Zusatz von Säuren abstumpft, wird das Amid in das Benzoësäuresulfimid übergeführt. Es entsteht zunächst eine Lösung des orthobenzoësulfaminsauren Kaliums, welche von Mangandioxydhydrat getrennt wird. Auf Zusatz von Säure scheiden sich aus der Lösung Krystalle ab. Das so erhaltene Rohsaccharin besteht aus 60 Proc. Anhydro-o-sulfaminbenzoësäure,  $C_6H_4 \cdot CO \cdot SO_2NH_2$ , und 40 Proc. p-Sulfaminbenzoësäure,  $C_7H_7O_4SN$ . Nur der ersteren Verbindung verdankt das Gemenge eine etwa 300mal so grosse Süsse als Zucker; sie wird daher getrennt (J. 1892).

Nach Bindsch edler (J. 1895) entsteht beim Zusammenreiben von 15,3 k Thio-salicylsäure,  $S_2(C_6H_4CO_2H)_2$ , mit 21 k Phosphorpentachlorid das betreffende Säurechlorid. Bei gelindem Erwärmen von 13 k dieses Chlorids mit 20 k festem Ammoniumcarbonat erhält man das Amid der Thiosalicylsäure, welches wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt bei  $239^{\circ}$  schmilzt. 21,5 k des Amids werden in etwa 25 hl heissem Wasser suspendirt; man lässt langsam eine Lösung von 39,5 k Kaliumpermanganat in etwa 12 hl Wasser zufließen, filtrirt vom ausgeschiedenen Mangandioxyd ab, dampft auf  $\frac{1}{5}$  des Volumens ein und scheidet durch Zusatz von Salzsäure das gebildete Saccharin ab. — Sandoz (J. 1900) behandelt o-Sulfamidobenzoësäure mit Chlorsulfonsäure. — Die Elberfelder Farbenfabr. (J. 1895) erhitzen o-Sulfobenzoësäure mit Rhodanammonium.

Dulcin, Sucrol, p-Phenetocarbamid,  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} O \cdot C_2H_5 \\ NH \cdot CO \cdot NH_2 \end{array} \right.$ , erhält man durch Einwirkung von p-Phenetidin auf Harnstoff.

Unter den Namen Saccharin, Zuckerin, Sykose, Dulcin, Sucrol, Süsstoff Höchst wurden in rasch steigenden Mengen Versüssungsmittel verwendet<sup>1)</sup>. Durch das „Süsstoffgesetz“<sup>2)</sup> ist dieser Industriezweig vernichtet, das Saccharin den Apotheken überwiesen.

1) In Deutschland wurden nach einer Zusammenstellung in der „Zft. f. Socialwissenschaft“ an Saccharin erzeugt:

1895/96 von 3 Fabriken . . . . .	33 528 k
1896/97 „ 4 „ . . . . .	34 682 „
1897/98 „ 5 „ . . . . .	78 363 „
1898/99 „ 5 „ . . . . .	132 287 „

2) Das Süsstoffgesetz vom 7. Juli 1902. § 1. Süsstoff im Sinne dieses Gesetzes sind alle auf künstlichem Wege gewonnenen Stoffe, welche als Süsstoff dienen können und eine höhere Süsstkraft als raffinirter Rohr- oder Rübenzucker, aber nicht entsprechenden Nährwerth besitzen.

§ 2. Soweit nicht in den §§ 3 bis 5 Ausnahmen zugelassen sind, ist es verboten:

- a. Süsstoff herzustellen oder Nahrungs- oder Genussmitteln bei deren gewerblicher Herstellung zuzusetzen;
- b. Süsstoff oder süsstoffhaltige Nahrungs- oder Genussmittel aus dem Ausland einzuführen.
- c. Süsstoff oder süsstoffhaltige Nahrungs- oder Genussmittel feilzuhalten oder zu verkaufen (J. 1902).

Von Erfolg ist die Verwendung von Serum bez. der wirksamen Substanz der Krankheitsbakterien, besonders des Diptheritisserums (Höchst mit etwa 90 Pferden); ferner versucht immunisirende Substanz aus Tuberkelbacillen (J. 1894, 1899 u. 1900), Maul- und Klauen-seuche (J. 1901), Rothlaufserum (J. 1899 u. 1901).

Die wirksamen Bestandtheile der Thyreoidea oder Schilddrüse (Thyreïn, Thyreoproteïd) stellen die Elberfelder Farbenfabr. (J. 1896 u. 1897) u. A. (J. 1898 u. 1899) her, der Bronchialdrüse (J. 1898), Milz, Hoden u. dgl. (J. 1898), Verdauungsdrüsen, Pankreas (Peptenzym, J. 1897), Rindermilz (J. 1901), Nucleinsäure aus Thymusdrüse (J. 1894) u. s. w.

Eine empfehlenswerthe Zusammenstellung der organischen Arzneimittel, auf welche verwiesen werden muss, bietet Thoms<sup>1)</sup>.

Zahlreich sind die Versuche Stoffe darzustellen, welche zugleich Heilmittel und Nahrungsmittel sind.

Die Darstellung von flüssigem Hämoglobin aus Thierblut geschieht nach Hommel (J. 1895) durch abwechselndes Behandeln im Vacuum und Versetzen mit Wasser, indem man dem Blute im ersten Stadium seiner Behandlung einen fäulnisswidrigen Stoff, wie Kreosot, Alkohol u. dgl. zusetzt, welcher derart flüchtig ist, dass er gleichzeitig mit den fäulnissbegünstigenden fremden Stoffen im Vacuum ausgetrieben wird (sog. Hämatozen).

Eisenhämol. Nach E. Merck (J. 1895) wird eine 5proc., von den Blutkörperchenhüllen befreite Lösung von Rinderblut unter beständigem Umrühren mit einer 1proc., keine freie Schwefelsäure enthaltenden Eisenoxydsulfatlösung in Mengen versetzt, dass auf 1 l Blut etwa 4,5 g Eisen entfallen würden. Nach gutem Umrühren neutralisirt man die stark sauer gewordene Mischung mit kohlensaurem Natron in höchstens 1proc. Lösung, welche man unter beständigem Umrühren langsam zusetzt. Es entsteht ein voluminöser, brauner Niederschlag von Eisenhämol, dem, wenn etwas Eisenlösung im Ueberschuss vorhanden war, etwas Eisenoxydhydrat beigesellt ist. Der Niederschlag wird in der Filterpresse abgepresst, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet.

Nach anderen Angaben wird defibrinirtes Blut zunächst der Einwirkung einer etwa 20proc. Weinsäurelösung ausgesetzt und hierauf etwa 36 Stunden lang mit einer 10proc. Ammoniaklösung vorsichtig auf 40 bis 50° erhitzt. Zu der so erhaltenen klaren Lösung wird 40proc. Salzsäure zugesetzt, wodurch die Eiweissstoffe ausgefällt werden, welche man durch Pressen von der Flüssigkeit befreit. — Ferner wird defibrinirtes Blut von einem grossen Theile seines Serums befreit, mit säurefreien Eisensalzlösungen versetzt, das Gemisch durch Alkohol ausgefällt und der unlösliche Rückstand ausgepresst, getrocknet und gepulvert. — Ferner wird frisches Thierblut defibrinirt, mit etwa gleichviel Wasser verdünnt und dann der Einwirkung eines schwach gespannten elektrischen Stromes ausgesetzt. Der sich an der Kathode abscheidende graugrüne Niederschlag wird getrocknet und gepulvert (J. 1901).

Eiweiss mit Chlor, Brom (J. 1897), Jod (Eigon), Metallen u. dgl. — Fernere concentrirte Nahrungsmittel sollen bei diesen besprochen werden.

### Aetherische Oele und Riechstoffe.

Die besonders durch die bahnbrechenden Untersuchungen Wallach's begründete Chemie der ätherischen Oele<sup>2)</sup>, hat auch auf die Gewinnung derselben einen günstigen Einfluss ausgeübt, so dass dieselbe mit Hilfe vorzüglicher Apparate einen ungeahnten Aufschwung genommen hat<sup>3)</sup>.

Die entsprechend zerkleinerten Rohstoffe werden in grossen Apparaten mit Wasser bez. Wasserdampf erhitzt. Obleich der Siedepunkt der ätherischen Oele höher liegt, als der des Wassers, gehen doch alle ätherischen Oele mit Wasserdampf über. Die directe Feuerheizung ist in den Fabriken jetzt allgemein durch Dampfheizung ersetzt. Das entweichende Dampfgemisch wird in Kühltanglen verflüssigt, dann wird das Oel vom Wasser getrennt. Der sog. „Blasengeruch“ der frisch destillirten Oele wird durch

1) H. Thoms: Die Arzneimittel der organischen Chemie, 2. Aufl. (Berlin 1897).

2) Vgl. F. Heusler: Die Terpene (Braunschweig 1896); Klimont: Die synthetischen und isolirten Aromatica (Leipzig 1899).

3) Vgl. das vortreffliche Werk: Gildemeister und F. Hoffmann: Die ätherischen Oele (Berlin 1899).

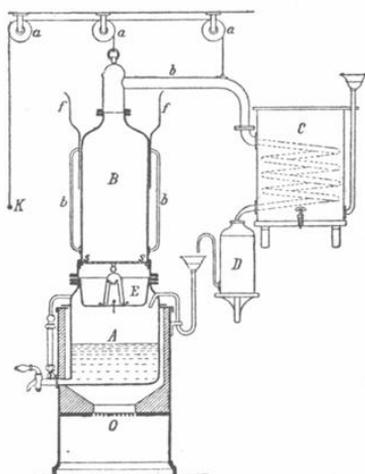
geringe Mengen flüchtiger Zersetzungsproducte, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Trimethylamin u. s. w. veranlasst, welche beim Stehen an der Luft verdunsten, weit besser aber durch entsprechende Reinigung entfernt werden.

Bei dem Apparate zur Herstellung ätherischer Oele für kleinere Betriebe von Mürlé (J. 1887) hängt in dem runden eisernen Ofen *O* (Fig. 46) der mit Wasserstandszeiger versehene Kupferkessel *A*. Der Dampf strömt durch Rohr *E* in den Behälter *B*, auf dessen Siebboden *s* die betreffenden Pflanzentheile liegen und entweicht dann mit dem ätherischen Oele durch Rohr *b* in die Kühlschlange *C*. Das Destillat sammelt sich zunächst in der Florentiner-Flasche *D*, wo sich das ätherische Oel oben ausscheidet, während das schwerere Wasser durch die gebogene Trichteröhre in den Kessel *A* zurückfliesst, um von Neuem zu verdampfen. Man setzt die Destillation so lange fort, bis das aus der Kühlschlange laufende Wasser geruchlos wird. — Nach beendeter Destillation wird der Helm gelöst und mittels des Aufzuges *K* in die Höhe gezogen, worauf der Behälter *B* an den beiden Griffen *b* abgehoben werden kann. Der Siebboden wird nach unten herausgenommen und der Rückstand ausgeleert. Das Füllen lässt sich ebenfalls sehr rasch ausführen, indem man die obere Oeffnung durch den beigegebenen Schraubendeckel schliesst und *B* umstülpt, in welcher Lage er auf seinen 3 Füßen *f* sicher steht. Sind die Pflanzentheile eingefüllt, so wird der Siebboden eingesetzt, das Ganze umgewendet und wieder auf den Kessel *A* gesetzt. Durch Beigabe eines zweiten gleichgrossen Behälters *B* kann die Leistungsfähigkeit sehr erhöht werden, indem alsdann immer der eine im Betriebe ist, während der andere entleert und wieder gefüllt wird. Das Aufganggefäss *E* verhindert, dass die aus *B* zurückfliessenden Extractivstoffe in den Kessel *A* gelangen und durch Anbrennen das ätherische Oel verderben.

Während Orangeblüthen, Rosen u. dgl. die Duftstoffe fast vollständig ausgebildet enthalten, erzeugen viele Blüthen, z. B. Jasmin, Tuberose diese Stoffe während ihrer ganzen Blüthezeit, aber immer nur in geringen Mengen gleichzeitig. Für diese Gattung sind alle Processe, welche damit beginnen, die Blüthe zu tödten, wie Destillation, das warme Pomadeverfahren, flüchtige Lösungsmittel, von vornherein ausgeschlossen. Man erhält dadurch nur den in dem Augenblick zwischen dem Absterben der Blüthe und der Berührung derselben mit den Stoffen gebildeten Duftstoff. Indess ist dies nur ein kleiner Antheil der Duftstoffe, welche die Blüthe im Verlauf ihrer Lebensdauer zu erzeugen im Stande ist. Nach Hesse (J. 1900 u. 1901) liefern z. B. Jasminblüthen bei der sog. Enflourage etwa neunmal so viel Riechstoff, als sie beim Abpflücken enthielten. Versuche ergaben: siehe Tabelle S. 54.

Dieses ist der Grund, weshalb man diese Art Blüthen seit undenklich langer Zeit durch das Enflourageverfahren extrahirt, bei welchem die Blüthen, zwischen zwei Fettschichten liegend, an diese ihre Duftstoffe in dem Maasse, wie sie von ihnen producirt werden, abgeben. Dieses Verfahren hat indess eine Reihe von Uebelständen: einen erheblichen Verlust an Parfüm, eine grosse Menge Handarbeit, die Nothwendigkeit einer späteren Extraction mit Alkohol, wodurch neue Verluste an Parfüm entstehen, die Unmöglichkeit, das duftende Princip aus dem Fett im Zustande wirklicher Reinheit zu

Fig. 46.



## 1000 k Jasminblüthen

enthalten an ätherischem Oel nach den Resultaten der		geben bei der Enfleurage:	
Extraction:	Destillation:	vom Fett absorbirtes Oel:	in den enfleurten Blüten verbleibendes Oel:
178 g Oel.	194 g Oel.	1784 g	195 g
Darin sind enthalten		Darin sind enthalten	
5,7 g Jasmon	6,2 g Jasmon	53,5 g Jasmon	6,2 g Jasmon
35,6 „ Benzylacetat	44,2 „ Benzylacetat	1248,8 „ Benzylacetat	68,2 „ Benzylacetat
21,3 „ Benzylalkohol	23,2 „ Benzylalkohol	107,0 „ Benzylalkohol	34,3 „ Benzylalkohol
— Anthranilsäuremethylester (nicht nachweisbar)	2,87 „ Anthranilsäuremethylester	5,3 „ Anthranilsäuremethylester	2,86 „ Anthranilsäuremethylester
		44,6 „ Indol	

erhalten, und den unvermeidlich anhaftenden Fettgeruch, den die so hergestellten Parfüms erhalten. — Das Verfahren von *Espinasse* (J. 1898) besteht darin, dass die Blüten in reines Wasser versenkt werden und in demselben so lange verbleiben, als die Blüthe unversehrt ist. Das reine Wasser, welches keine zerstörende Wirkung auf die Zellen ausübt, spielt die Rolle einer indifferenten Atmosphäre und nimmt das gebildete Parfüm auf. In dem Maasse, wie sich das Wasser sättigt, wird es durch neues Wasser ersetzt. Die Behandlung wird so lange durchgeführt, als die Blüthe nicht welk wird, was je nach dem Umstande 24 bis 48 Stunden dauert. Das Wasser wird mit Salz gesättigt und mit reinem Aether ausgezogen. Dieser wird sodann abgedampft und wiedergewonnen und hinterlässt das Parfüm als Rückstand; letzteres, in Alkohol gelöst, liefert ohne Weiteres ein Taschentuchextrait. Selbst bei empfindlichen Blumen, bei welchen die Herstellung von Extraits sehr grosse Schwierigkeiten bereitet, z. B. bei Maiglöckchen, kann man aus 1 k Blüten 15 k parfümirtes Wasser gewinnen, welches nach dem oben angedeuteten Verfahren 200 g eines genügend starken Extraits für Taschentuchparfüm liefert.

Bei Herstellung von Rosenöl werden die Rosen mit Palmarosenöl besprengt (J. 1890). *Schimmel & Cp.* (J. 1896) empfehlen hierfür Geraniol. Seit ungefähr 10 Jahren werden auf den Ländereien der *Domaine Schladebach* bei *Merseburg* Rosen im grossen Maassstabe angebaut und behufs Oelgewinnung destillirt.

Die wichtigsten Bestandtheile der ätherischen Oele sind:

Bezeichnung	Formel	Vorkommen
Kohlenwasserstoffe:		
Pinen	$C_{10}H_{16}$	Terpentinöl
Camphen	$C_{10}H_{16}$	Ingwer-, Spiköl, Citronell-, Baldrianöl
Fenchen	$C_{10}H_{16}$	Französisches Terpentinöl (?)
Limonen	$C_{10}H_{16}$	Pommeranzenschalenöl, Citronen-, Bergamottöl
Sylvestren	$C_{10}H_{16}$	Russisches Terpentinöl
Phellandren	$C_{10}H_{16}$	Wasserfenchelöl, Elemiöl
Terpinen	$C_{10}H_{16}$	Australisches Eucalyptusöl
Caryophyllen	$C_{15}H_{24}$	Cardamomenöl Nelkenöl

Bezeichnung	Formel	Vorkommen
<b>Aldehyde:</b>		
Citral	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CHO} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Citronenöl, Lemongrasöl
Citronellal (Citronellon)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CHO} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Citronellaöl, Citronenöl
Benzaldehyd	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHO}$	Bittermandelöl, Kirschlorbeeröl
Zimtaldehyd	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$	Cassiaöl, Zimmtöl
Cuminaldehyd	$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7^{(4)} \cdot \text{CHO}^{(1)}$	Römisch-Kümmelöl
Salicylaldehyd	$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}^{(2)} \cdot \text{CHO}^{(1)}$	Spiräaöl
Vanillin	$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH}^{(4)} \cdot \text{OCH}_3^{(3)} \cdot \text{CHO}^{(1)}$	Vanille, Benzoë, Perubalsam
Heliotropin (Piperonal)	$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{O}^{(4)} \text{CH}_2\text{O}^{(3)} \cdot \text{CHO}^{(1)}$	Spiräaöl

Bezeichnung und Formel	Vorkommen
<b>Alkohole und Ester:</b>	
Rhodinol (Geraniol)	Rosenöl, Geraniumöl, Lemongrasöl, Neroliöl
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
Linalool	Linalö-, Bergamott-, Lavendelöl, Neroli, Jasmin
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{OH}) - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Bergamottöl, Neroli
Citronellol	Rosenöl, Citronellöl
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
Menthol $\text{C}_{10}\text{H}_{19} \cdot \text{OH}$ Eucalyptol (Cineol) $\text{C}_{10}\text{H}_{18} \cdot \text{O}$	Pfefferminzöl Wurmsamenöl Eucalyptusöl

Bezeichnung	Formel	Vorkommen
<b>Ketone:</b>		
Methylamylketon	$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C}_5\text{H}_{11}$	Nelkenöl
Methylnonylketon	$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C}_9\text{H}_{19}$	Rautenöl
Methylheptenon	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Linalö-, Lemongrasöl
Pseudojonon	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
Carvon	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	Kümmelöl
Fenchon	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	Fenchelöl, Thujaöl
Thujon	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	Thuja-, Rainfarnöl
Pulegon	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	Poleyöl
Menthon	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	Pfefferminzöl

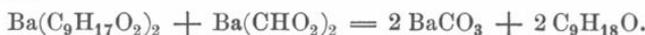
Bezeichnung	Formel	Vorkommen
Iron	$C_{13}H_{20}O$ $CH_3 \cdot C \cdot CH_3$	Iriswurzel
Jonon		

Die meisten ätherischen Oele enthalten mehrere Stoffe, welche den Wohlgeruch bedingen und erst von wenigen bekannt sind; so enthält amerikanisches Pfefferminzöl nach Power (J. 1895):

1. Acetaldehyd,  $CH_3 \cdot COH$ .
2. Isovaleraldehyd,  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot COH$ .
3. Essigsäure,  $CH_3 \cdot CO_2H$ .
4. Isovaleriansäure,  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .
5. Pinen (inactiv ?),  $C_{10}H_{16}$ .
6. Phellandren,  $C_{10}H_{16}$ .
7. Linksklimonen,  $C_{10}H_{16}$ .
8. Cineol,  $C_{10}H_{18}O$ .
9. Menthon,  $C_{10}H_{18}O$ .
10. Menthol,  $C_{10}H_{17}OH$ .
11. Menthylacetat,  $C_{10}H_{19} \cdot C_2H_3O_2$ .
12. Menthylisovalerianat,  $C_{10}H_{19} \cdot C_5H_9O_2$ .
13. Mentylester von  $C_8H_{12}O_2$ :  $C_{10}H_{19} \cdot C_8H_{11}O_2$ .
14. Ein Lacton,  $C_{10}H_{16}O_2$ .
15. Cadinen,  $C_{15}H_{24}$ .

Künstliche ätherische Oele sind daher erst wenig bekannt.

Zur Herstellung von künstlichem Rosenöl werden nach Schimmel & Cp. (J. 1901) normaler Nonylaldehyd und Linalool einer Mischung von Geraniol, Citral, Citronellol und Phenyläthylalkohol zugesetzt. In dieser Mischung bilden Geraniol und Citronellol quantitativ die Hauptbestandtheile. Der Nonylaldehyd ist der normale vom Siedepunkt 80 bis 82° bei 13 mm, spec. Gew. 0,8277 bei 15°,  $n_{D16}$  1,42452. — Die verwendeten Aldehyde werden durch Destillation des Baryumsalzes der entsprechenden Säure mit ameisensaurem Baryum im Vacuum erhalten. Nonylaldehyd wird gewonnen, indem man ein Gemenge von Baryumnonylat und Baryumformiat im Vacuum destillirt:



Die Mischungsverhältnisse können je nach dem Charakter des Geruches, den man erhalten will, schwanken; es hat sich jedoch eine Mischung in den folgenden Mengenverhältnissen als besonders geeignet erwiesen:

Geraniol . . . . .	80 Th.
Citronellol . . . . .	10
Phenyläthylalkohol . . . . .	1
Linalool . . . . .	2
Citral . . . . .	0,25
Octylaldehyd . . . . .	0,5

Für die Herstellung von künstlichem Mandarinöl wird folgendes Mischungsverhältniss angegeben:

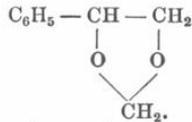
800 g	d-Limonen,
250 "	Dipenten,
1 "	Decylaldehyd,
2 "	Nonylaldehyd,
4 "	Linalool,
3 "	Terpineol,
40 "	Methylantranilsäuremethylester.

Aetherisches Jasminblüthenöl besteht nach Hesse (J. 1899) aus:

3,0 Proc.	Jasmon, C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O,
2,5 "	Indol, C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N,
0,5 "	Antranilsäuremethylester, C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> ,
65,0 "	Benzylacetat, C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> ,
7,5 "	Linalylacetat, C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> ,
6,0 "	Benzylalkohol, C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O,
15,5 "	Linalool, C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O.

Künstliches Jasminblüthenöl erhält man nach Heine & Cp. (J. 1901) aus 0,03 Th. Jasmon, 0,55 Benzylacetat, 0,15 Linalylacetat, 0,10 Linalool, 0,025 Indol, 0,005 Antranilsäuremethylester und 0,14 Benzylalkohol.

Zur Darstellung von nach Jasmin riechenden Stoffen werden nach Verley (J. 1900) 50 g Phenylglykol, 500 g Wasser, 125 g Schwefelsäure von 66 Proc. und 100 g Formaldehyd von 40 Proc. im Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein leichtes Oel aus, welches auf der Oberfläche schwimmt. Es wird gesammelt, mit Aether extrahirt und dann im luftleeren Raume rectificirt. Das Product soll die Constitution eines Methylenphenylglykoläthers besitzen:

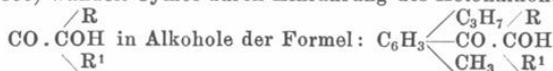


Es hat den charakteristischen Jasmingeruch.

Jonon erhält man nach Haarmann & Reimer (J. 1894) dadurch, dass man Citral und Aceton durch alkalische Mittel zunächst zu einem neuen Keton, dem Pseudojonon, condensirt und das Pseudojonon oder seine Condensationsproducte mit Phenylhydrazin oder anderen Ammoniakderivaten durch Säuren in ein mit dem Pseudojonon isomeres Keton, das eigentliche Jonon, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O, überführt. Das Jonon besitzt einen frischen Blumengeruch, welcher an den Geruch der Veilchen und zugleich etwas an den Geruch der Weinblüthe erinnert. — Es können als Citral nicht nur die im Citronenöl, Lemongrasöl u. s. f. natürlich vorkommenden Citrale, sondern auch die künstlichen Citrale, welche durch Oxydation der in vielen ätherischen Oelen sich vorfindenden Alkohole von der Formel C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O, z. B. von Geraniol, Rhodinol, Linalool, Aurantiol, Lavendol, Likareol u. s. f. erhalten werden, verwendet werden.

Nach ferneren Angaben (J. 1899 u. 1900) versetzt man ein Gemisch aus 50 Th. rohem Cyclocitral und 100 Th. Aceton mit der Auflösung von 5 Th. Natrium in wenig Alkohol und überlässt die klare Flüssigkeit etwa 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst. Man neutralisirt mit Weinsäure oder einer anderen Säure, treibt das gebildete Jonon im starken Dampfstrom über und unterwirft es der fractionirten Destillation im luftverdünnten Raume, indem man die unter 16 mm Druck zwischen 130 bis 140° siedende Fraction als Jonon auffängt. Das durch ausreichendes Fractioniren gereinigte Jonon hat bei 21° ein spec. Gewicht von 0,9435 und ist reich an β-Jonon (vgl. J. 1901, 248). — Auch Isoiron riecht Veilchen ähnlich (J. 1901, 246).

Verley (J. 1899) wandelt Cymol durch Einführung des Ketonalkoholrestes



oder deren Ester um, wobei R und R<sup>1</sup> Wasserstoff oder beliebige einwerthige Alkoholradicale sein können. Diese Alkohole und Ester besitzen einen angenehmen veilchen- bez. iris-ähnlichen Geruch.

Als Riechstoffe werden ferner empfohlen: Anthranilsäuremethylester (J. 1900, 272), Methylanthranilsäuremethylester (J. 1901, 242), Dimethyloctdienal (J. 1901, 252), Terpenglykole und Hexahydrooxybenzylaminbasen (J. 1901, 254); Nerolin, Jara-Jara,  $\beta$ -Naphtholmethyläther, wird durch Einwirkung von Salzsäure auf  $\beta$ -Naphthol in Methyläther dargestellt; riecht nach Neroliöl.

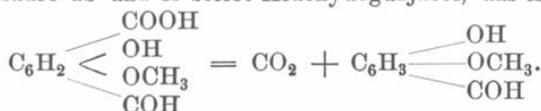
Zur Herstellung von künstlichem Moschus unterwirft Bauer (J. 1893) den durch Einwirkung von Butylchlorid, -bromid oder -jodid auf Toluol bei Gegenwart von Chloraluminium entstehenden, zwischen 170 bis 200° siedenden Kohlenwasserstoff der Behandlung mit Salpeter- und Schwefelsäure, wobei ein krystallisirtes, stark nach Moschus riechendes Nitroderivat entsteht. — Die Fabrik in Than lässt zu 1 k symmetrischem Butylxylo, in dem etwas Jod gelöst ist, unter guter Kühlung nach und nach 1 k Brom zufließen. Nach einiger Zeit erstarrt alles zu einer festen röthlichen Masse. Diese wird in Wasser gegossen, gewaschen und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so das Brombutylxylo, welches man in die zehnfache Menge Salpeterschwefelsäure einträgt. Dieses Bromdinitrobutylxylo zeigt sehr starken Moschusgeruch. Ferner sind

Dinitro-methyl-butyl-benzaldehyd:  $C_6H(CH_3)(C_4H_9)(NO_2)_2C.OH$ ,

Dinitro-dimethyl-butyl-benzaldehyd:  $C_6(CH_3)_2(C_4H_9)(NO_2)_2C.OH$

und Dinitro-methyl-methoxyl-butyl-benzaldehyd:  $C_6(CH_3)(OCH_3)(C_4H_9)(NO_2)_2C.OH$  intensiv nach Moschus riechende Verbindungen (J. 1897, 590).

**Vanillin.** Nach Haarmann & Reimer werden 10 Th. Isoeugenol in 250 bis 400 Th. 8proc. Natronlauge gelöst, die Lösung wird zum Sieden erhitzt. Etwa 80 Th. Natrium-superoxyd werden mit möglichst wenig Eis zu einem steifen Brei von Natrium-superoxydhydrat gelöst. Der Brei wird in kleinen Posten in die siedende alkalische Lösung von Isoeugenolnatrium eingetragen und das Erhitzen der alkalischen Lösung etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden fortgesetzt. Nachdem das Aufschäumen vollkommen aufgehört hat, wird die alkalische Lösung abgekühlt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel das Vanillin ausgelöst (J. 1892 u. 1897). Wird nach Heyden Nachf. (J. 1893) Aldehydoguajacolcarbonsäure erhitzt, so spaltet sich Kohlensäure ab und es bleibt Aldehydoguajacol, das ist Vanillin, zurück:



Nach einem späteren Verfahren werden Isoeugenolalkalisalze elektrolytisch zerlegt (J. 1897).

Nach Angabe der Schering'schen Fabrik (J. 1895) werden 8 g p-Benzolsulfo-protocatechualdehyd in 8 g trockenem Methylalkohol gelöst und mit 13,3 cc Natrium-methylatlösung (von 10 Vol.-Proc.) 4 bis 5 Stunden auf etwa 130° erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Spiritus wird der Rückstand mit Natronlauge gekocht, sodann angesäuert und das entstandene Gemisch von Protocatechualdehyd und Vanillin mit Aether ausgezogen. — Nach Sommer (J. 1901) werden 14,2 k Protocatechualdehyd mit 11,2 k Aetzalkali in 100 k Alkohol gelöst und 12,6 k Dimethylsulfat hinzugegeben. Man erwärmt mehrere Stunden am Rückflusskühler, dampft den Alkohol ab, säuert an, extrahirt mit Chloroform und krystallisirt das Vanillin um.