

Zersetzung sehr rasch beim Übergange von 430 auf 440°, noch etwas mehr bei 450°, bleibt dann fast constant und verläuft parallel mit der Zersetzung des trockenen Gases, nur um wenig Procente davon abweichend; bei höherer Temperatur tritt ebenfalls ein langsamer Abfall ein. Dieser Abfall ist selbst bei einem Unterschiede von fast 100° gegenüber der besten Zersetzung immer noch nicht sehr wesentlich; aber man wird es dennoch für unrichtig erklären müssen, höher als nöthig zu erhitzen, schon weil dies unnöthige Mehrkosten verursachen würde, vor allem aber wegen der dann schon zu starken Verflüchtigung von Kupfersalz. Der Sublimationspunkt von Kupferchlorid wird = 468° angegeben. Deacon gibt an, dass in seinem Apparate die Verflüchtigung schon von 427° an beginne. Wir konnten aber in einer frisch bereiteten Zersetzungsröhre schon bei 390° (an dem unteren Theile der Röhre gemessen) eine starke Wanderung des Kupferchlorids von unten nach oben bemerken, bis zu dem Grade, dass die Thonbrocken unten eine fast völlig von Kupfer freie Oberfläche zeigten. Vermuthlich begünstigt die Gasatmosphäre die Verflüchtigung der Kupferverbindung.

Deacon gibt in seinen Patenten für die Temperatur die weiten Grenzen 373 bis 470°; Lamy gibt 440°, was sehr nahe mit unseren Versuchen übereinstimmt. Auch aus Deacon's eigenen Versuchen kann man ein ähnliches Optimum ableiten; beide Forscher geben aber kaum genügende Daten dafür. Eine genauere Untersuchung dieses Punktes war um so nöthiger, als die pyrometrischen Methoden vor 25 Jahren doch nicht auf der Höhe der heutigen stehen konnten.

#### Schlussbemerkungen.

Aus unseren Versuchen schliessen wir, dass eine genaue Regulirung der Temperatur der Contactmasse beim Deacon-Verfahren, wie sie von Deacon selbst und von Hurter von Anfang an für nöthig erklärt wurde, wirklich von grösster Wichtigkeit ist. Damals besass man leider noch keine guten, auf längere Zeit zuverlässig bleibenden Pyrometer, während man heut diese Schwierigkeit ja überwunden hat. Viele der anfänglichen Fehlschläge jenes Verfahrens werden wohl grossentheils auf diese Ursache zurückzuführen sein.

Den grossen Einfluss einer genauen Temperatur-Regulirung erweist folgende in der Chemischen Fabrik Rhenania gemachte Beobachtung<sup>2)</sup>. Im Zersetzer kommt immer

eine gewisse Zone, wo die Reaction am intensivsten vor sich geht, auf eine so hohe Temperatur, dass Gefahr droht, die zulässige Grenze zu überschreiten. Dies wird dadurch verhütet, dass man den Strom der Gase abwechselnd von oben nach unten und von unten nach oben leitet, wodurch die Zone der höchsten Temperatur immer wieder verschoben und eine Überschreitung der passenden Grenze verhütet wird.

Uns scheint es am besten, auf eine Temperatur zwischen 450° und 460° hinzuzielen. Man läuft dann nicht leicht Gefahr, unter die Grenze von 440° zu sinken, was grosse Verschlechterung der Arbeit bedeuten würde. Bis 460° ist die Verflüchtigung des Kupfersalzes noch nicht merklich schlimmer als etwa bei 450°. Aber über 460° zu gehen, würde diese Gefahr vergrössern, ohne eine bessere Zersetzung des Chlorwasserstoffs zu erzielen.

In Bezug auf die Feuchtigkeit wäre es ja schon am besten, mit ganz trockenen Gasen zu arbeiten. Dies ist natürlich praktisch unmöglich, und es ist nicht einmal anzurathen, die, dann jedenfalls nicht leichte und billige, Abkühlung der Gase bis auf gewöhnliche Temperatur zu treiben, weil dabei schon recht viel Salzsäure durch Condensation aus den Gasen ausgeschieden wird. Praktisch wird die durch Abkühlung auf 35 bis 40° zu erreichende Entwässerung ausreichen, wobei der Zersetzungsgrad nicht viel schlechter als bei trockenen Gasen ist — aber nur unter der Voraussetzung, dass man die Contactsubstanz nicht unter 440°, besser bei 450 bis 460° hält. Der Einfluss der Feuchtigkeit macht sich schon bei 430° sehr entschieden schädlich bemerkbar.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

### Über krystallisirtes Thoriumnitrat.

Von

Betriebschemiker **Otto Fuhse** in Niederschöneweide.

Thoriumsalze sind es bekanntlich, die der Hauptsache nach das Material für die Tränkung der sogenannten Strümpfe abgeben, der Strümpfe, welche nach dem Veraschen als „Glühkörper“ Verwendung finden. Das salpetersaure Salz eignet sich für diesen Zweck am besten, 1. weil es leicht löslich ist, 2. gelingt die Überführung in Oxyd ohne belästigende Rauchentwicklung.

Das Thoriumnitrat, welches von den chemischen Fabriken an die Glühstrumpfersteller abgegeben wird, bezeichnet man als „calci-

<sup>2)</sup> Patent von Rennert, D.R.P. No. 59 556.

nirtes“ Thorium. Es bildet kleine oder grössere weisse Stückchen, welche durch Eintrocknen einer wässerigen Nitratlösung erhalten werden. Dieselben haben 48 bis 50 Proc. Oxyd, sind demnach nicht vollkommen wasserfreies Thornitrat, welches ja, der Formel  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  entsprechend, 55 Proc. Oxyd hat. Das Thornitrat zersetzt sich bei dem Eindampfen. Dies ist der Grund, weshalb man das Einengen nur bis zu dem Punkte treibt, wo ein Nitrat mit dem angegebenen Oxydgehalt resultirt, das sich noch klar und leicht in Wasser löst.

Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse drängt sich die Frage auf: „Warum ist nicht krystallisirtes Thornitrat in den Handel gebracht, welches, wie jedes krystallisirte Salz, doch eine gewisse Garantie bietet für Reinheit und gleichmässigen Oxydgehalt? Man hielt das Thoriumnitrat nicht für krystallisationsfähig, mindestens für einen äusserst schwer krystallisirenden Körper, wie das die folgenden Litteraturangaben beweisen. Die älteren Forscher, Berzelius und auch Chydenius, i. J. 1861 schreiben: Thornitrat krystallisirt nicht. Bahr sagt in seiner ersten Arbeit über das Wasiumoxyd, welches er bald darauf als Thorerde erkannte: Thorerdehydrat aus Orangit in Salpetersäure gelöst und abgedunstet hinterlässt eine unregelmässig krystallisirte Masse von salpetersaurem Salz, welches bei stärkerem Erhitzen schmilzt und sich theilweise zersetzt (Pogg. Ann. 119). Cleve — wohl i. J. 1871 — stellte durch Abdunsten neben Vitriolöl grosse, gut ausgebildete Krystalle her, welche platte, sechsseitige Tafeln bildeten. Sie enthielten 12 Mol. Wasser, entsprechend den Zahlen

	Berechnet	Gefunden
$\text{Th O}_2$	38,12	38,15
$2 \text{ N}_2 \text{ O}_5$	30,94	30,87
$12 \text{ H}_2\text{O}$	30,94	

verloren aber, neben Schwefelsäure getrocknet, rasch 18 Proc., d. h. etwa 8 Moleküle Wasser. In den über Thorium veröffentlichten neueren Arbeiten sagt Drossbach gelegentlich, dass Thornitratlösungen krystallisiren.

Sehr ermuthigend für die Herstellung von krystallisirtem Nitrat sind diese Notizen gerade nicht, und doch ist es ziemlich leicht, das Gewünschte zu erhalten! Dampf man nämlich eine wässerige Nitratlösung ein und lässt sie in der Wärme krystallisiren, so gelingt es, grosse, gut ausgebildete Krystalle zu erhalten, welche sich wesentlich von den Cleve'schen unterscheiden. Auf der vorjährigen Gewerbeausstellung befand sich ein grosses Glas so gewonnener Krystalle in dem Schranke der Herren Kunheim & Co.

Von den gleichen Krystallen wurde ein Muster in der Januarsitzung dem Berliner Bezirksverein vorgezeigt.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
$\text{Th O}_2$	45,00	45,5
$2 \text{ N}_2 \text{ O}_5$	36,70	36,9
$6 \text{ H}_2 \text{ O}$		

demnach sechsfach gewässertes Salz, das übrigens neben Schwefelsäure kein Krystallwasser verliert und gut getrocknet, nur wenig hygroscopisch ist. Herr Dr. W. Müller stellte fest, dass die Krystalle dem quadratischen System angehören und ziemlich spitze Pyramiden bilden, welche an den Polecken abgestumpft sind:

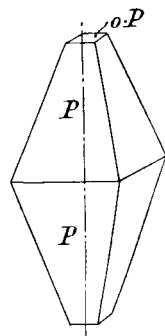


Fig. 32.

Flächen  $\text{oP}$   
 $P : P = 142^\circ$ .

P.

## Die Paraffinbestimmung in hochsiedenden Destillaten des Braunkohlentheers und des Rohpetroleums.

Von

D. Holde.

Nach Mittheilungen von Krey<sup>1)</sup> war die Paraffinbestimmungsmethode der Sächsischen Theerölindustrie bis vor wenigen Jahren im Wesentlichen dem Grossbetriebe entnommen. Eine grössere Portion Theer (wenigstens 200 g) wurde durch Destillation in ein paraffinfreies leicht siedendes Öl und in ein paraffinhaltiges Destillat, die sogen. Paraffinmasse, geschieden. Aus letzterer wurde durch 24stündiges Abkühlen bei gewöhnlicher Temperatur und mehrstündiges Kühlen bei  $0^\circ$  alles Paraffin abgeschieden, zwischen Filtrirpapier gehörig abgepresst und gewogen. Es wurden auf diese Weise zwischen 12 und 28 Proc. Paraffin im Rohtheer gefunden.

Die Umständlichkeit dieses Verfahrens veranlasste vor etwa 4 Jahren Höland, eine leichter und schneller auszuführende Methode auszuarbeiten<sup>2)</sup>. Das Höland'sche Verfahren gestattet die Benutzung geringer Ölmengen und beruht auf der leichten Löslichkeit der Theeröle in absol. 99,8proc. Alkohol und der nahezu vollständigen Unlöslichkeit

<sup>1)</sup> Chemzg. 1893, 1413.

<sup>2)</sup> Chemzg. 1893, 1413, 1470, 1483.