

den Ofen gehenden Seite des Ringpoles so aufgebracht, dass es wagrechte und lothrechte Schichten getrennten Materials bildet, was durch getrennte gleichmässige Zuführung durch Schüttkästen, Rüttelschuh und Fallrohre oder andere ähnlich wirkende Transportmittel geschehen kann.

Es wird angenommen, der untere Polring *A* befindet sich in Rechtsdrehung, so muss das zu verschmelzende Material von links, wie Zeichnung zeigt, aufgegeben werden. In die Schüttkästen *C* wird das zerkleinerte Material aufgegeben und durch Rüttelschuh *D* in geeigneter Weise und abgemessener Menge den Zulaufschächten *E* zugeführt. Durch diese fällt es getrennt auf das muldenförmige Kohlenbett des Ringpoles und bildet dort den in zwei oder je nach Mischung in mehrere Theile getrennten Haufen *F<sub>1</sub>* *F<sub>2</sub>*, in welchen die zu verschmelzenden Producte in einer Fläche sich berühren; dieselbe wird nahezu in der Mitte des Haufens liegen.

Nach Einleitung des Betriebes rückt nun der sich ständig ergänzende Materialhaufen langsam gegen den runden Pol *B* vor, der Lichtbogen beginnt den Haufen von der Berührungsstelle der Materialien aus langsam zu verschmelzen, und wird der erstere sich hierbei entsprechend dem Vorrücken des immer neu hinzutretenden Materials demselben immer wieder zuwenden, so dass ein gleichmässiges Schmelzen erzielt wird. Die nothwendige Verschmelzung der Materialien tritt durch das flüssig gewordene Gemenge von selbst ein, wobei es nur ein Vortheil ist, dass sich dieselben nur so weit verbinden, als ihre beiderseitige Verbindungsneigung dies verlangt, überschüssiges Material unverbunden an den Rändern verbleibt, leicht entfernt und neuerdings aufgegeben werden kann. Es entsteht nur reines Carbid ohne unverbundene Beimengungen. Das Carbid fliesst in der Mulde zusammen, erstarrt, nachdem es den Lichtbogen passirt hat, zu einer Ausfüllung der Mulde und verlässt bei fortgesetzter Drehung des Ringpoles den Ofen, um ausserhalb desselben aus der Mulde gelöst zu werden.

**Elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung der chlor-, brom- und jodsauren Salze der Alkalien.** E. Müller (Z. Elektr. 1899, 469) fand, dass bei Gegenwart von Chromsäure die Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat eine starke Beschleunigung erfährt. Es lag die Vermuthung nahe, dass auch bei der Elektrolyse neutraler Chloralkalilösungen ohne Diaphragma die dabei auftretenden Hypochloritmengen schneller in Chlorat überzuführen und dadurch die

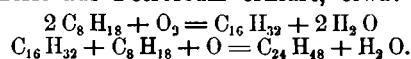
durch die Reduction bedingten hohen Stromverluste zu vermeiden seien, wenn zu dem Elektrolyten ein Zusatz von chromsaurem Kali gemacht wurde. Eine Lösung von 30 Proc. Na Cl + 0,18 Proc. K<sub>2</sub> Cr O<sub>4</sub> wurde bei 42 bis 50° elektrolysiert.  $D_K = 0,18$  Amp.,  $D_A = 0,075$  Amp. qc, Spannung 4,1 bis 4,7 V. Nach 20 Stunden enthielt die Lauge 17,92 g wirksamen Sauerstoff = 69,6 Proc. Stromausbeute. Derselbe Versuch, bei 10° 23 Stunden fortgesetzt, ergab eine noch bessere Stromausbeute; es hatten sich jedoch beträchtliche Mengen Perchlorat gebildet. Die Wirkung des Chromatzusatzes musste darin bestehen, dass auf irgend eine Weise die Reduction an der Kathode verringert wurde. Wie danach zu erwarten war, gelingt es in derselben Weise auf das Leichteste, Bromate und Jodate mit sehr guter Strom- und Materialausbeute in grosser Reinheit zu erhalten. Der Gehalt an Chromsäure wurde stets unverändert gefunden. Als Anode wird am zweckmässigsten Platin verwandt, als Kathodenmaterial eignet sich Platin, Eisen, Nickel und Kupfer, nicht Blei und Zink. Im Allgemeinen wird man bei höherer Temperatur arbeiten, bei den Chloriden schon deshalb, weil unter 25° sich nicht unbeträchtliche Mengen Perchlorat bilden. Bei Jodiden und Bromiden erzielt man bei kalt gehaltenen Elektrolyten ebenso gute Ausbeuten wie in der Wärme. Die Temperatur von 50° soll nicht überschritten werden.

### Brennstoffe, Feuerungen.

**Oxydation von Mineralölen.** D. R. Steuart (J. Chemical 18, 239) beobachtete, dass Paraffinöl, welches er zum Aichen von neuen Hydrometern gebrauchte und für gewöhnlich im Dunkeln aufbewahrte, allmählich an specifischem Gewicht zunahm (von 0,805 auf 0,807 in 3 Jahren) und stellte daraufhin Versuche über die Oxydation von Mineralölen an. Dieselbe findet nur bei der gemeinsamen Einwirkung von Luft und Licht statt. Eine Literflasche Naphta wurde lose verschlossen ein Jahr lang in das Fenster gestellt. Das specifische Gewicht nahm zu von 0,740 auf 0,794 und eine sehr zähe, fast farblose Schicht (spec. Gew. = 1,0425) hatte sich am Boden abgesetzt, die bei der Analyse 62,57 Proc. Kohlenstoff, 9,13 Proc. Wasserstoff und 28,30 Proc. Sauerstoff ergab. Die Substanz zeigt ölichen Geruch, ist in Schiefernaphtha, Brennöl und Schmieröl unlöslich, aber löslich in Alkohol. Sie besitzt saure Reaction; Wasser scheint sie zu spalten, indem es Säuren herauslöst. Wie die Bromabsorption zeigt, werden die ungesättigten

Kohlenwasserstoffe schneller oxydirt als die gesättigten. Die oxydierte Naphta vom spec. Gew. 0,794 ging beim Behandeln mit Wasser auf 0,787 zurück; das Wasser enthielt Ameisensäure, Essigsäure und andere.

Brennöle werden unter der Einwirkung von Luft und Licht nach 3 Monaten so dunkel wie Schmieröle. Nach etwa einem Jahre hat sich ein brauner Theer abgesetzt und zwar aus destillirten Ölen schneller als aus chemisch gereinigten. Der Theer hat saure Reaction, ist in Äther und Terpentinöl leicht, in Alkohol schwieriger löslich. Das specifische Gewicht der Öle nahm zu, und zwar stieg es bei amerikanischem Öl von 0,805 auf 0,821, bei schottischem von 0,801 auf 0,819, bei russischem von 0,821 auf 0,826. Bei der Behandlung eines solchen oxydierten Öles mit schwacher Natronlauge trat eine Volumverminderung von 5 Proc. ein und das specifische Gewicht ging herunter, blieb jedoch noch beträchtlich höher als das ursprüngliche. Das auf Zusatz von Schwefelsäure aus der alkalischen Lösung sich abscheidende Öl gab bei der Titration Zahlen, welche darauf hindeuteten, dass in der Seife Kohlenwasserstoffe oder andere Körper von nicht saurer Natur gelöst worden waren. Der Frage, wie viel von der Zunahme des specifischen Gewichtes auf Absorption von Sauerstoff oder Polymerisation und wie viel auf Verflüchtigung beruhen möchte, suchte Verf. dadurch näher zu treten, indem er gewogene Proben mehrere Monate lang der Einwirkung von Luft und Licht aussetzte und monatlich das Gewicht bestimmte. Die Frage liess sich nicht sicher entscheiden; alle Proben zeigten eine beträchtliche Zunahme des spec. Gewichts und Abnahme des Gewichts. Metalle (es wurde die Einwirkung von oxydiertem Öl auf Eisen, Blei, Kupfer, Zink und Zinn untersucht) werden gelöst, ohne Zweifel durch die entstandenen Säuren. Grosse Neigung besteht bei sämmtlichen Ölen zur Abspaltung von Wasser, indem vollständig klare Ölfraktionen nach mehrtägigem Stehen einen trüben Vorräuf geben. Die Reaction ist vielleicht ähnlich der, wie R. Heger die Bildung von Ozokerit aus Petroleum erklärt, etwa:



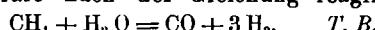
Daneben findet hier die Abspaltung von Seitenketten unter Bildung von Säuren statt. Ein Brennöl, welches 7 Monate im Fenster gestanden hatte, zeigte eine Acidität von 0,22 Proc.  $\text{C}_4 \text{H}_8 \text{O}_2$ ; die Zahl kann jedoch sicher verdoppelt werden, da über die Moleculargrösse nichts bekannt ist. — Schmieröle nehmen, dem Licht und der Luft ausgesetzt,

ebenfalls an specifischem Gewicht und Viscosität zu. Zunächst tritt Bleichung ein, später werden sie aber dunkler. Der Entflammungspunkt wird stark erniedrigt. Die Gegenwart von schwachen Natriumhydrat- oder -carbonatlösungen vermag das Dunkelwerden in hohem Maasse zu verhindern. T. B.

Herstellung von Zündhölzern. Nach S. Lemvigfog und A. G. Kirschner (D.R.P. No. 104 190) werden die fertiggeschnittenen Hölzchen durch eine Schüttelmaschine nach dem gewöhnlichen Verfahren egalisirt, dann in beliebiger Anzahl zu einem Bündel vereinigt und in eine heisse, zweckmässig concentrierte Lösung chlorsauren Baryums eingetaucht. Die Lösung hat unter gewöhnlichen Druckverhältnissen je nach der Concentration eine Temperatur von ungefähr 100 bis 111°. Vor dem Eintauchen der Hölzer in die Baryumchloratlösung werden sie durchnässt. Nachdem die Hölzer imprägnirt sind, werden sie getrocknet und sind nach der mechanischen Entfernung des überschüssigen, oberflächlich anhaftenden Salzes vollkommen gebrauchsfähig. Die Hölzer können an dem einen oder auch an beiden Enden imprägnirt werden, in ersterem Falle werden sie durch Färbung oder eine andere Maassregel kenntlich gemacht.

Bestimmung von Kohlenoxyd, Methan und Wasserstoff durch Verbrennung. L. M. Dennis und C. G. Hopkins (J. Amer. 21, 398) benutzen als Verbrennungsgefäß einen dem Winkler'schen Grisometer ähnlichen Apparat, der mit einer Gasbürette mit Wassermantel in Verbindung steht. Die Verbrennung wird bewirkt durch eine glühende Platinspirale. Ein abgemesenes Gasvolumen wird in das Verbrennungsgefäß gebracht und eine zur Verbrennung ausreichende Menge Sauerstoff (bez. Luft bei reinem Wasserstoff) in die Bürette gefüllt. Man bringt die Spirale durch Schliessen des Stromes zur Rothglut und treibt nun den Sauerstoff zu dem zu verbrennenden Gase, so dass etwa 10 bis 20 cc in der Minute übertreten. Die Verbrennung erfolgt dann gleichmässig ohne jede Explosionserscheinung. Die Berechnung erfolgt nach bekannten Methoden. Verf. beobachteten im Laufe der Untersuchungen, dass zur Erhitzung der Spirale in einer Atmosphäre eines leichten Gases ein bedeutend stärkerer Strom nötig ist als bei schweren Gasen, was vielleicht auf die verschiedene Wärmecapacität der Gase zurückzuführen ist. Es ist daher nötig, die Stärke des Stromes zu regeln, weil sonst Gefahr vorhanden ist,

dass der Platindraht schmilzt. Ferner wurde bemerkt, dass ein Gemisch von Methan und Wasserdampf beim Erhitzen durch die glühende Spirale nach der Gleichung reagirt:



Concentrirung der Abfallschwefelsäure von der Petroleumssäuerung. Nach U. Wedge (J. Chemical 18, 345) wird die 45 Proc. Öl enthaltende Säure durch Behandlung mit Wasser auf 36° B. gebracht und der Ölgehalt auf 1,2 Proc. vermindert. Sie gelangt dann in den Separator, eine flache, durch Dampfschlange heizbare Bleipfanne,  $3,6 \times 16,5 \times 0,3$  m gross, wo sie auf 112° gebracht wird. Von da tritt sie in die Schwachsäurepfannen, flache Bleipfannen mit Backsteingewölbe, 1,8 m breit, 13,5 m lang, 0,3 m tief. Bei einer Temperatur von 168° wird die Säure auf 50° B. gebracht. Sie kommt dann in die gleich gebauten Starksäurepfannen und endlich in 2 Destillirblasen, in denen sie von 64° auf 66° B. gebracht wird. Die Heizung geschieht in den letzteren drei Apparaten mittels Öl-brenner, die direct auf die Oberfläche der Flüssigkeit wirken. Durch diese Art der Heizung werden die durch Zersetzung be-

wirkten Verluste an Säure auf ein Minimum beschränkt, wobei die entstehende schweflige Säure mit den Verbrennungsgasen wegzieht. Im ersten Theil des Processes, im Separator, entsteht nur sehr wenig schweflige Säure, 91 Proc. des Gesammtverlustes treten auf bei der Concentration von 56 auf 66° B. Statt 26,5 t 92 $\frac{1}{2}$  proc. Schwefelsäure erhielt man 20 t. Die Verluste wurden durch Gas-analyse controlirt. Das Öl, welches die Säure zurückhält, ist eine Base mit folgender Zusammensetzung:

Kohlenstoff	77,89 Proc.
Wasserstoff	8,10
Stickstoff	0,93
Schwefel	3,02

T. B.

### Apparate.

Der Apparat zur Bestimmung der Erstarrungstemperatur von A. A. Shukoff, welcher bereits S. 563 d. Z. besprochen wurde, hat die in Fig. 148 angegebene Form und Grösse.

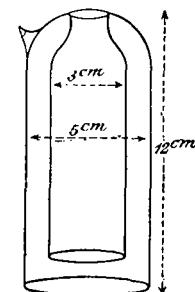


Fig. 148.

## Wirthschaftlich-gewerblicher Theil.

### Die Platinindustrie Russlands.<sup>1)</sup>

R. Die russische Presse widmet z. Z. dem Platin besondere Aufmerksamkeit. Es wird ausgeführt, dass das Platin, dessen Lagerstätten fast ausschliesslich in Russland, im Ural, sich befinden, als Nationalreichtum zu betrachten sei, der auch für den Weltmarkt Bedeutung habe. Ca. 97 Proc. des Gesammtbedarfs an Platin werden von Russland gedeckt. Ungeachtet einer so vortheilhaften Lage Russlands bezüglich dieses Metalls befand sich die inländische Platin-industrie bis jetzt unter dem Drucke ausländischer Aufkäufer, welche dank dem Mangel an Capitalkraft der Platin-Industriellen und Mangels der Solidarität unter denselben, die Production billig erstanden und beim Weiterverkauf den grössten Nutzen erzielten. Die russischen Platin-Industriellen dagegen hatten für ihre Mühe nur ein geringes Entgelt.

Gegenwärtig sind, mit Ausnahme der Demidow'schen und Schuwallow'schen Gruben, alle Platingruben des Ural in den Besitz

folgender Actiengesellschaften übergegangen:

1. Compagnie industrielle du Platine;
  2. Gesellschaft „Platina“ und 3. Werchoturscke industrielle Gesellschaft.
- Die beiden letzteren sind russische Unternehmungen und hat sich die letztergenannte Gesellschaft zum Ziel gesteckt, Platin zu raffiniren und in Russland daraus Fabrikate herzustellen, zu welchem Zwecke in Petersburg eine Fabrik gebaut wird. Dadurch soll ein grosser Theil des Nutzens, welcher durch die Raffinirung des Platins und die Herstellung der Fabrikate dem Auslande zu Gute kam, jetzt in Russland verbleiben. Dafür, dass der Nutzen ein bedeutender war, werden folgende Daten angeführt. Bei dem früheren Preise von 7300 Rbl. pro Pud Rohplatin wurde das raffinirte Material mit 17 760 Rbl. bezahlt. Das Raffiniren von 1 Pud Platin kostet aber nicht mehr als 425 Rbl., somit verblieb ein Verdienst von 137 Proc. Die Platinfabrikate kosteten 19 235 Rbl. pro Pud. Russland exportierte früher das Rohplatin, erhielt es in verarbeitetem Zustande zurück und zahlte dafür enorme Summen.

<sup>1)</sup> Vergl. Zeitschr. angew. Chemie 1899, 20.