

Die Differenz ergibt in diesem Falle die theoretische Menge von 27 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

20 cc KJ, 25 cc KClO ₃ , 50 cc conc. HCl	28 cc
nach einer Std.	
20 cc KJ, 25 cc KClO ₃ , 50 cc conc. HCl	26,5 -
sofort titirt	

Die Reaction tritt also unter diesen Verhältnissen zum grössten Theile sofort ein. Die weiteren Versuche wurden mit einer frisch hergestellten Thiosulfatlösung vorgenommen, von welcher 37,3 cc der theoretisch zu erwartenden Menge Jod entsprechen.

(1 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,012688$ g J.)

	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		
25 cc KClO ₃ , 20 cc KJ, 50 cc conc. HCl nach einer Std.	38,5	38,6	38,4
20 cc KJ, 50 cc conc. HCl nach einer Std.	0,5	0,6	0,6
	38,0	38,0	37,8

Es wurde nun eine frische KClO_3 -Lösung bereitet; 3,0029 g im l, also 0,07507 g in 25 cc entsprechend einem theoretischen Verbrauch an Thiosulfat von 36,75 cc.

Aus den angegebenen Versuchen ergab sich nun, dass es vortheilhaft ist, behufs raschen Verlaufs der Zersetzung concentrirte Säure anzuwenden. Es wurden nun Versuche angestellt, ob es nicht möglich wäre, die Einwirkungszeit abzukürzen, und die nun folgenden Versuche mit der Abänderung vorgenommen, dass die Flüssigkeit vor der Titration entsprechend verdünnt wurde, damit einerseits die concentrirte Säure nicht noch während der Titration zersetzend auf das Jodkalium einwirken könne, andererseits damit eine Zersetzung des Thiosulfates während der Titration und der hierdurch bedingte Fehler möglichst vermieden werde.

	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
25 cc KClO ₃ , 20 cc KJ, 50 cc conc. HCl, 10 Min. stehen gel., J entspr.	37,3 cc
20 cc KJ, 50 cc conc. HCl, 10 Min. steh. gel., entspr.	0,4 -
	36,9 cc

Derselbe Versuch mit 5 Minuten Einwirkungs-dauer ergab 36,9 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ weniger 0,2 cc = 36,7 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Es wurde nun die Verdünnung nach vollendeter Einwirkung stärker vorgenommen.

	Min.	Min.	Std.
Einwirkungs-dauer:	10	30	1
25 cc KClO ₃ , 20 cc KJ, 50 cc conc. HCl, mit 200 cc H_2O verd.	36,3	36,8	37
20 cc KJ, 50 cc conc. HCl, mit 200 cc H_2O verd.	0,3	0,3	0,7
	36,0	36,5	36,3

Wie man sieht, waren die Mengen des ausgeschiedenen Jods zwar denen, die theoretisch erhalten werden sollten, annähernd gleich, aber nie constant, schon aus dem Grunde, da ja die relativen Flüssigkeits- wie auch Säuremengen, die auf das Jodkalium in beiden Fällen entfielen, verschieden waren.

Von der Ansicht ausgehend, dass die Zersetzung des Jodkaliums durch die concentrirte Salzsäure eine Reaction sei, die bis zu einem Gleichgewichtszustande vor sich geht, wurde der Jodkaliumlösung vor der Zugabe von Salzsäure eine bestimmte Menge Jod in Jodkaliumlösung zugesetzt.

25 cc $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung entsprechend 24,3 cc $\frac{1}{10}$ N.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ wurden bei zwei Versuchen mit je 50 cc conc. HCl und 20 cc KJ versetzt und nach einstündiger Einwirkungs-dauer das ausgeschiedene Jod nach dem Verdünnen mit Wasser mit 25,9 und 26,1 cc $\frac{1}{10}$ N.- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titirt.

Weitere, unter abgeänderten Verhältnissen ausgeführte Versuche ergaben ein ähnliches Resultat, so dass angenommen werden muss, dass durch den vorherigen Zusatz von Jod die Zersetzung des Kaliumjodids durch die Salzsäure nicht hintangehalten wird (vgl. dagegen de Koninck und Nihoul, d. Zft. 1890, 481).

Wir setzten diese Untersuchung nun nicht weiter fort, da wir sahen, dass die Benutzung dieser Reaction zur Bestimmung von Chlorat wegen der hierbei auftretenden Nebenreactionen, wenn überhaupt, so doch nur mit Einhaltung verschiedener, die Methode zu sehr complicirender Verhältnisse benutzt werden könnte und betraten einen anderen Weg, der uns zum gewünschten Ziele führte.

[Schluss folgt.]

Elektrochemie.

Zur Erzeugung elektrischer Entladungen empfiehlt M. Otto (D.R.P. No. 106 514) einen entladungsunterbrechenden und -einleitenden Apparat, in welchem die ungleichnamigen Elektroden p und n (Fig. 303) genügend von einander entfernt sind, so dass eine directe Entladung zwischen den Spitzen dieser Elektroden unmöglich ist. Der Apparat besteht aus einem eisernen Gehäuse b , welches durch Scheidewände c , deren jede für die Circulation des Gases eine mittlere Öffnung d besitzt, in eine gewisse Anzahl Unterabtheilungen oder Elemente zerlegt ist. Jedes Element ist durch zwei Elektroden p und n gebildet, deren jede für sich auf den Scheidewänden befestigt ist. Die beiden äussersten Elektroden sind auf den inneren Seitenwänden des Gehäuses b befestigt. Zwei metallene Elektricitätsleiter f r sind in den entsprechenden Isolirhülsen g h angeordnet. Die Elektroden p sind mit der Leitung f durch den Draht e und die Elektroden n mit der Leitung r durch den Draht l verbunden. Der Knopf k dient zur Stromentnahme.

Die Elektroden können beispielsweise durch metallische Spitzensectoren gebildet sein, welche an ihrem äusseren Theil mit einem Ring in Verbindung stehen. Das Ganze ist auf einer Isolirscheibe *n* befestigt. Auf der Welle *a* sind zwischen den Elektroden *p* und *n* Trennungsscheiben *i* angebracht. Jede derselben besteht aus einer Elektrizität leitenden Scheibe *i*, welche mit einer Reihe von ausgesparten Sektoren versehen ist. Die

Apparat möglich ist. Die Schwierigkeit der zu lösenden Aufgabe ist auf die grosse Potentialdifferenz $V_1 - V_2$ zurückzuführen, welche zwischen den beiden Elektrodenreihen besteht; diese Potentialdifferenz beträgt im Allgemeinen zwischen 10 000 und 50 000 Volt und verhindert, dass man die Kühlleitungen für die beiden Elektroden mit der Wassierzuführung oder unter einander unmittelbar verbinden kann.

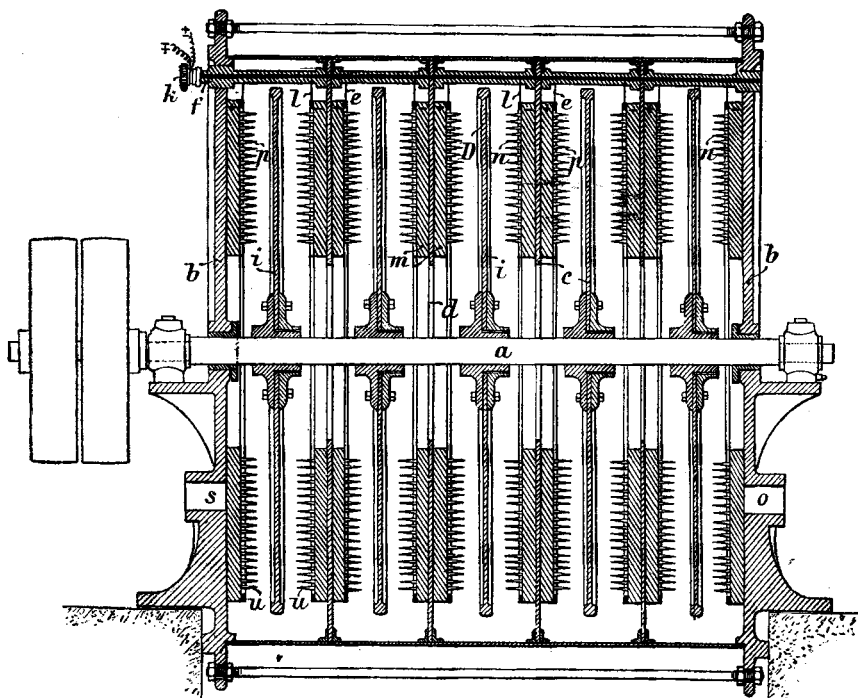


Fig. 303.

Zahl derselben entspricht derjenigen der Spitzensectoren auf den Elektroden. Die Sektoren können mit einem sehr dünnen Blatt von isolirendem Material überspannt sein. Auf solche Weise bildet die Scheibe *i* ein vollkommenes Hinderniss für die Circulation der Luft oder des Sauerstoffs, welcher durch die Öffnung *o* eindringt, um in Form von Ozon bei *s* aufgefangen zu werden.

Die durch die Welle *a* in Bewegung gesetzten Scheiben bewirken die Entladung so lange, als die vollen Theile der Scheibe *i* zwischen den Spitzensectoren der Elektroden sich befinden. Sobald sich jedoch ein Sector zwischen den Spitzen *u* der Elektroden befindet, wird die Entladung unterbrochen.

Ozonerzeuger. Nach H. Abraham und L. Marmier (D.R.P. No. 106 711) ist eine ausgiebige technische Fabrikation von Ozon nur möglich, wenn man die Temperatur erheblich niedriger und viel gleichmässiger erhält, als dies bei dem bisherigen

Nach vorliegendem Verfahren sollen diese Übelstände dadurch vermieden werden, dass einerseits beide Reihen von Elektroden durch einen beständig durchfliessenden Wasserstrom gekühlt werden, während andererseits in die Zu- und Ableitung des Kühlwassers für beide Elektrodenreihen Einrichtungen eingeschaltet sind, durch welche die zu- bez. abfliessenden Wasserströme an mehreren Stellen periodisch abwechselnd unterbrochen werden, so dass niemals weder in der Zu- noch in der Ableitung des Kühlwassers einer der beiden Elektrodenreihen ein zusammenhängender Wasserstrom vorhanden ist, welcher die Elektrizität ableiten könnte. Das Verfahren kann in verschiedener Weise ausgeführt werden insofern, als sich die periodische Unterbrechung der zu- und abfliessenden Wasserströme in verschiedener Weise erreichen lässt.

Zur Gewinnung von Platin aus seinen Erzen auf elektrolytischem Wege werden nach F. Zürn (D.R.P. No.

107525) die Erze als Elektroden in einem aus einer Lösung von kohlensaurem oder carbaminsaurem Ammoniak bestehenden Bade der Einwirkung eines Wechselstromes unterworfen, wodurch das Platin der Erze in kohlensaures Platin verwandelt wird. Man verwendet das natürliche Platinerz am einfachsten in Sand- oder Körnerform, indem man es in Beutel oder Siebe aus einem Material bringt, welches gegen Ammoniak widerstandsfähig ist. In die Erzmasse wird darauf ein Kohlenstab zur Stromzuleitung gesteckt und das Ganze in eine Lösung von kohlensaurem oder carbaminsaurem Ammoniak gebracht. Ein Paar derart beschickter Beutel dienen als Elektroden, durch welche ein Wechselstrom geschickt wird. Die Stromzuführung kann auch auf andere geeignete Weise erfolgen, z. B. durch Aufschichten der Erze auf Kohlen- oder Graphitplatten u. s. w. Bei der so vorgenommenen Elektrolyse wird das Platin in verschiedene lösliche und unlösliche kohlensaure Salze übergeführt, die alsdann in Platinschwamm verwandelt oder sonst in beliebiger Weise weiter verarbeitet werden können. Die Stromdichte lässt sich wegen der nicht bestimmbareren Metalloberfläche nicht genau angeben. Man regelt den Strom so, dass zunächst ein starkes Aufschäumen erfolgt. Einen Anhaltspunkt für die Lösung des Platins hat man in dem gelbgrünen, krystallinischen Niederschlag, den die Lösung schon nach kurzer Zeit mit Salzsäure gibt. Je stärker dieser Niederschlag ist, um so mehr Platin ist naturgemäss in Lösung gegangen.

Herstellung von Phosphor. Die Compagnie électrique du phosphore, Billaudot & Cp. (D.R.P. No. 106 498) empfiehlt die gleichzeitige Herstellung von Phosphor und Carbid im elektrischen Ofen *F* (Fig. 304 und 305). Der Condensationsapparat ist an den Ofen *F* durch ein Rohr *a* angeschlossen, das an seinem oberen Theil mit einer Vorrichtung *b* ausgestattet ist, die aus einer auf einer Trommel sich aufrollenden Kette besteht, um durch verticale Bewegung des Flügelkörpers *b*¹ in dem Rohr *a* einer Verstopfung des Rohres *a* durch die aus dem Ofen mit fortgerissenen festen Bestandtheile vorzubeugen. Am Eingang des Condensators ist eine Verschlussvorrichtung oder Klappe *c* angebracht, welche es ermöglicht, den Condensator von dem Phosphordampferzeuger zu isoliren.

Der Condensator besteht aus zwei Rohren *D* und *E* von gleichem Querschnitt, von denen das untere eine geneigte Richtung hat, und die durch eine Reihe von lothrechten

Röhren *T* mit einander verbunden sind, deren Querschnitte an ihrer Vereinigung mit den Rohren *D* und *E* derartig bemessen sind, dass dieselben in ihrer Gesamtheit eine dem Querschnitt der Rohre *D* oder *E* gleiche Fläche bilden, damit die Gase dieselbe Schnelligkeit in jedem lothrechten Rohr haben; ferner ist die obere Anordnung dieselbe wie die untere, nur dass sie eine Ableitung besitzt, die der Zuleitung in das untere Rohr entgegengesetzt angeordnet ist. Die Gase gelangen so in regelmässiger Weise in das Rohr *f*, von hier streichen sie durch eine zweite Verschlussklappe *g*, die ebenso wie *c* die Absperrung des Condensationsapparates ermöglicht.

Eine Reihe kleiner Röhren *t* ist in den Rohren *D T E* angebracht, welche den Condensator bilden. Durch diese Röhren *t* kann man einen Gasstrahl in alle Theile des Gasweges des Rohres *D* und von oben nach unten in die anderen lothrechten Rohre *T* und in das Rohr *E* einführen. Diese Röhren stehen mit einem Rohr in Verbindung, welches mit Verschlusshähnen versehen ist. Jedes Röhren des Rohres *D* ist mit einem Verschlusshahn ausgestattet; jede Reihe von Röhren eines jeden Rohres *T*, ebenso die Röhren, die über jedem Rohre *T* in dem Rohr *E* sich befinden, werden durch einen und denselben Hahn geregelt. Jeder dieser Hähne ist an einer gemeinsamen Leitung *K* angebracht, die sich an jenen Behälter *R* anschliesst, welcher seinerseits in Verbindung mit dem Compressor *B* steht. An die Verschlussvorrichtung *g* schliesst sich eine Reihe von Thürmen *G* an, die im Innern Zwischenplatten besitzen, wie solche durch Fig. 306 veranschaulicht werden. Diese Thürme werden von den Gasen durchzogen, die bei ihrem Austritt entweder in eine Saugvorrichtung *A* oder in einen Compressor *B* oder in einen Abzug *C* gelangen. Am Ende des Rohres *D* findet sich in gleicher Weise wie die Verschlussvorrichtung *c* und *g* eine Verschlussvorrichtung oder Klappe *h*; alle drei ermöglichen die vollständige Isolation des Condensators von den anderen Vorrichtungen.

An die Verschlussvorrichtung *h* des Condensators schliesst sich eine Vertheilungskammer in Verbindung mit zwei Destillationsvorlagen *H* an. Diese Vertheilungskammer ist an ihrem oberen Theil mit zwei gleichen Vorrichtungen wie die Vorrichtung *b* am Ausgang des Phosphordampferzeugers versehen und hat zwei Verschlussvorrichtungen, die die Verbindung mit der einen oder anderen der Destillationsvorlagen durch ein Röhren *v* herstellen.

Die Auffangbehälter *H* sind in ein festes Gemäuer eingeschlossen, welches einen Heizapparat zur Verbrennung des durch die Saugvorrichtung zurückgeleiteten Gases bildet.

mit einem Ausflusshahn versehen ist; derselbe enthält einen zweiten umgekehrten, in Wasser eingetauchten Behälter mit inneren Bewegungshindernissen. Dieser zweite Kasten

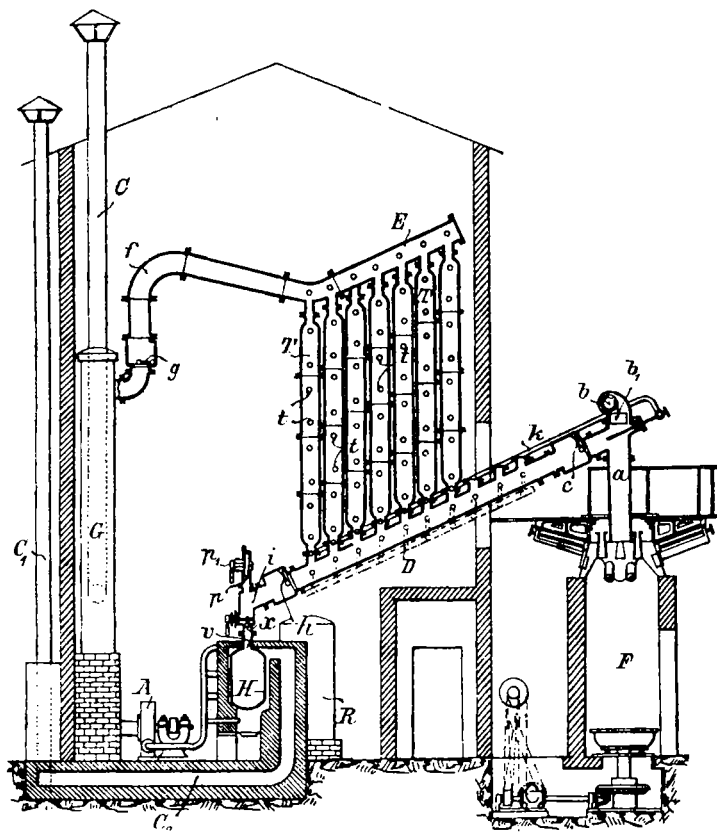


Fig. 304.

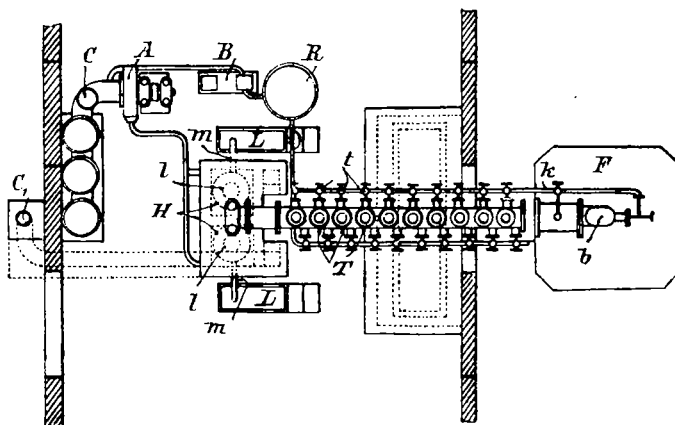


Fig. 305.

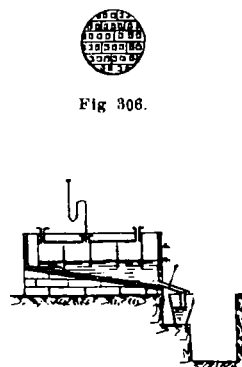


Fig. 306.

Fig. 307.

Diese Behälter *H* haben in ihrem oberen Theil ein Mannloch *l* und ein Röhrchen *m*, welches die Verbindung mit dem Kasten *L* bildet, der zur Gewinnung des destillirten Phosphors dient. Dieser Kasten *L*, den Fig. 307 im Verticalschnitt veranschaulicht, ist zusammengesetzt aus einem doppelten Bleikasten, der mit geneigtem Boden und

ist in dem dem Röhrchen *m* entgegengesetzten Theil mit einem Gasentwicklungsrohr versehen und trägt in einer mittleren Abtheilung immer ein Sicherheitsrohr.

Die zu verarbeitenden Rohstoffe werden in den elektrischen Ofen *F* durch den oberen Theil eingeführt; unter der Einwirkung des elektrischen Lichtbogens entwickeln sich die

Phosphordämpfe mit Kohlenoxyd vermischt. Die verschiedenen, mitfortgerissenen festen Stoffe setzen sich oben in dem Ofen ab, und die, welche sich in dem Entwicklungsröhr *a* niederschlagen und eine Verstopfung hervorrufen können, werden von Zeit zu Zeit durch die Bewegung des Flügelgewichtes *b*¹ beseitigt, welches durch eine am äusseren Ende auf der verlängerten Achse der Trommel *b* angebrachte Vorrichtung bethätigt wird. Die Phosphordämpfe und die Gase nehmen ihren Weg durch die im Röhr *D* befindliche und geöffnete Verschlussvorrichtung *c* und vertheilen sich in die senkrechten Röhre *T*, um sich von neuem in dem Röhr *E* zu vereinigen und von da zur ebenfalls offenen Verschlussvorrichtung *g* zu gelangen; auf diesem Wege condensirt sich der Phosphordampf durch Abkühlung, und die mehr oder weniger feinen Tröpfchen, mit festen mitgerissenen Stoffe verunreinigt, setzen sich an den Wänden des Condensators in flüssigem Zustande ab, da diese Wände eine Temperatur über 50° haben. Das Gemisch fliesst nach dem Verschlussorgan *h*; da die Consistenz von diesem Gemisch von Phosphor und fremden Stoffen einen solchen Grad erreichen könnte, dass die Bewegung schwierig wird, so hilft man von Zeit zu Zeit nach, indem man Kohlenoxyd durch die Verbindungsröhren *t* unter Druck schnell hindurchtreibt.

Die von dem grössten Theil des Phosphordampfes und den festen Substanzen befreiten Gase (beinahe ausschliesslich Kohlenoxyd) enthalten noch eine Menge feiner Phosphortheilchen suspendirt und durchstreichen die geöffnete Klappe *g*, die nach den Thürmen *G* führt, wo sie auf einer grossen Fläche mit einer Lösung eines Kupfer- oder anderen Salzes in Berührung kommen, welche die letzten Spuren von Phosphor unter Bildung einer Phosphorkupferverbindung wegnehmen. Beim Austritt aus den Thürmen *G* werden die Gase, ausschliesslich Kohlenoxyd, nach dem Abzug *C* geleitet, oder vermittels eines Saugers *A* in die verschiedenen Heizapparate zur Verbrennung des Kohlenoxydes geschickt, die bei dem Apparat zur Verwendung kommen, oder werden mittels der Pumpe *B* in einen Behälter *R* gedrückt, der an die Hauptrohranordnung *K* angeschlossen ist und es ermöglicht, Gasströme durch den Condensator zu leiten.

Der condensirte Phosphor, mit fremden Bestandtheilen gemischt, fliesst in das Röhr *D* und gelangt durch die offene Klappe *h* in die Vertheilungskammer. Von hier leitet man das Gemisch in die eine oder andere Destillationsvorlage *H*, indem man die ent-

sprechende Klappe *x* öffnet. Um dies Anfüllen des Behälters *H* zu erleichtern, bewegt man von Zeit zu Zeit ein gerippt-cylindrisches Gewicht mittels einer in der Kammer *i* angeordneten Vorrichtung *p*, ähnlich der Vorrichtung *b* des Rohres *a*, in der Weise, wie beim Ofen *F*. Die Bewegung des Gewichtes vollzieht sich mittels Flügel oder Kurbel *p*¹.

Ist der erste Behälter genügend gefüllt, so schliesst man die entsprechende Klappe und leitet das condensirte Gemisch in den zweiten Behälter *H*. Während sich der zweite Behälter füllt, kommt man zur Destillation des ersten. Hierzu zündet man die Kohlenoxydbrenner, welche unter dem Behälter aufgestellt sind, an; die Verbrennungsgase kreisen um den Behälter und ermöglichen eine genügende Temperaturerhöhung für Phosphordestillation. Die Gase gehen endlich durch die Heizkanäle *C*² und den Kamin *C*¹. Man erleichtert den Austritt des Phosphordampfes mittels eines schwachen Kohlenoxyd- oder, wenn nöthig, Kohlensäurestromes.

Der destillirte Phosphor wird in dem Kasten *L* unter Wasser wiedergewonnen, der eine dem Schmelzpunkt des Phosphors entsprechende Temperatur hat. Der im Kasten gewonnene Phosphor wird, wenn nöthig, filtrirt, um geringe Mengen von rothem Phosphor, die sich gebildet, zu isoliren; er ist dann zum Formen und Verpacken fertig. Man entfernt die festen Bestandtheile durch ein Mannloch, das sich in dem Destillationsbehälter *H* befindet.

Zum ununterbrochenen Betrieb wird das in dem zweiten Behälter erhaltene Product in derselben Weise destillirt und der aus dem Condensator kommende Phosphor in den freigewordenen Behälter geleitet. Die Operation wird nur unterbrochen während der zum Ausräumen des Ofens nöthigen Zeit, wobei die Klappen *g c h* geschlossen sein müssen.

Brennstoffe, Feuerungen.

Zur Destillation von Sägemehl, Farb- und Gerbbolzabfällen, Haaren, Lederabfällen u. dgl. wird nach C. Knopf und E. Westphal (D.R.P. No. 106 714) das Gut durch den Trichter *a* (Fig. 308) in die Retorte *b*¹ gebracht und in dieser durch die Schraubenspirale *c*¹ vorgeschoben, um nach und nach durch einen Schacht *d*¹ in eine zweite Retorte *b*² zu gelangen, wo es ebenfalls durch eine Schraubenspirale *c*² vorgeschoben wird. Die zweite Retorte *b*² liegt in einer Heizanlage *h*, so dass das im