

weilen vor einem naturwissenschaftlichen Räthsel, das zu seiner Lösung zu manchen Hypothesen herausgefordert hat, doch diese bedürfen ihrerseits auch erst der Begründung. Man wird sich zweifellos die denkbar grösste Mühe geben, eine Lösung zu finden, welche mit dem Gesetz der Erhaltung der Energie im Einklang bleibt; denn an nichts würde schwerer zu glauben sein als dass dieser Grundstein der gesammten modernen Naturforschung ins Wanken gerathen könnte!

#### Litteratur.

- Über die durch Phosphorescenz ausgesandten Strahlen. H. Becquerel. Compt. rend. 1896, 122, 420, 501.  
Einige neue Eigenschaften der durch verschiedene phosphorescirende Körper ausgesandten unsichtbaren Strahlen. H. Becquerel. Compt. rend. 1896, 122, 559.  
Über die unsichtbaren Strahlen der Uransalze. H. Becquerel. Compt. rend. 1896, 122, 689.  
Die durch Uranmetall ausgesandten neuen Strahlen. H. Becquerel. Compt. rend. 1896, 122, 1086.  
Durch Uran- und Thorverbindungen ausgesandte Strahlen. Skl. Curie. Compt. rend. 1898, 126, 1101.  
Inaugural Address of the British Association. W. Crookes. Nature. 1898, 58, 438.  
Über eine neue selbststrahlende Substanz in der Pechblende. P. u. S. Curie. Compt. rend. 1898, 127, 175.  
Über eine neue selbststrahlende Substanz in der Pechblende. P. u. S. Curie u. G. Bémont. Compt. rend. 1898, 127, 1215.  
Über das Spectrum einer radioactiven Substanz. Eug. Demarçay. Compt. rend. 1898, 127, 1218.  
Über die von Thor und seinen Verbindungen ausgesandten Strahlen. G. C. Schmidt,

- Wied. Ann. 1898, 65, 141 u. Compt. rend. 126, 1264.  
Versuche an Becquerelstrahlen. Elster u. Geitel. Wied. Ann. 1898, 66, 735.  
Notiz über einige Strahlungseigenlichkeiten des Urans und der radioactiven Körper. H. Becquerel. Compt. rend. 1899, 128, 771.  
Über eine neue radioactive Materie. A. Debierne. Compt. rend. 1899, 129, 593.  
Über die durch Becquerelstrahlen hervorgerufene Radioactivität. P. u. S. Curie. Compt. rend. 1899, 129, 714.  
Über das Spectrum des Radiums. Eug. Demarçay. Compt. rend. 1899, 129, 716.  
Über das Atomgewicht des im radioactiven Baryum enthaltenen Metalls. Skl. Curie. Compt. rend. 1899, 129, 760.  
Chemische Wirkungen der Becquerelstrahlen. P. u. S. Curie. Compt. rend. 1899, 129, 823.  
Untersuchungen über die durch Radiumstrahlen hervorgerufene Phosphorescenz. H. Becquerel. Compt. rend. 1899, 129, 912.  
Einfluss eines magnetischen Feldes auf die Strahlung radioactiver Körper. H. Becquerel. Compt. rend. 1899, 129, 996.  
Über eine radioactive Substanz. E. de Haën. Wied. Ann. 1899, 68, 902.  
Weitere Versuche an Becquerelstrahlen. D. Elster u. H. Geitel. Wied. Ann. 1899, 69, 83.  
Einiges über das Verhalten des radioactiven Baryts. F. Giesel. Wied. Ann. 1899, 69, 91.  
Beiträge zur Kenntniss der Becquerelstrahlen. O. Behrendsen. Wied. Ann. 1899, 69, 220.  
Über die Einwirkung von Becquerelstrahlen auf elektrische Funken und Büschel. Elster u. Geitel. Wied. Ann. 1899, 69, 673.  
Über die Ablenkbarkeit der Becquerelstrahlen im magnetischen Felde. Giesel. Wied. Ann. 1899, 69, 834.  
Miethe. Prometheus, 1899, No. 522 (Rundschau).

Köthner.

## Referate.

### Physikalische Chemie.

**G. Bredig und R. Müller von Berneck. Ueber anorganische Fermente I. Ueber Platin-katalyse und die chemische Dynamik des Wasserstoffsperoxyds.** (Zeitschr. physikal. Chem. 31, 258.)

Katalyse wird mit Ostwald als die Beschleunigung eines langsam verlaufenden chemischen Vorgangs durch die Gegenwart eines fremden chemischen Stoffes definiert, wobei die Menge des Katalysators im Verhältniss zu den umgewandelten Stoffen verschwindend klein ist und der Katalysator sich an der Reaction selbst nicht betheiligt. Danach ergibt sich, wie schon früher betont worden ist, eine grosse Analogie zwischen den katalytischen Wirkungen gewisser Metalle und Salze und den Fermentwirkungen der organischen und physiologischen Chemie, eine Analogie, die so weit geht, dass man bei fermentativen Reactionen die Fermente durch Kataly-

satoren und umgekehrt ersetzen kann (z. B. bei der Essigbildung durch Vermittlung von Mycoderma aceti einer- und Platinschwamm andererseits, oder der Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds, die sowohl durch Metalle (Pt, Au etc.), Superoxyde (Mn O<sub>2</sub>, Pb O<sub>2</sub> etc.) als auch durch Fibrin und alle organischen Fermente hervorgerufen werden kann).

Solche katalytischen Wirkungen (speciell auf Wasserstoffsperoxyd) bringen auch colloidale Metalllösungen (Pseudolösungen) hervor, welche, abgesehen von andern Methoden, nach Versuchen von Bredig durch Kathodenzerstäubung im elektrischen Lichtbogen unter Wasser erhalten werden können. Die Lösungen von Pt, Pd, Ir, Au und Ag katalysiren H<sub>2</sub> O<sub>2</sub> in alkalischer Lösung sehr heftig; Pt wirkt auch auf saure Lösungen, Silber wird durch Säure unwirksam gemacht, gewinnt aber durch Alkalizusatz seine Activität wieder. — Specieilere Untersuchungen mit der Bredig'schen Platinflüssigkeit zeigten, dass die katalytische Wirkung

derselben nicht auf das Wasserstoffsuperoxyd beschränkt ist, sondern alle Reactionen des Platinmohrs hervorbringen kann. Bei Zusatz von Elektrolyten scheidet die Platinflüssigkeit ebenso wie andere colloïdale Metalllösungen ihren Metallgehalt in Flocken ab, wobei die katalytische Wirkung rasch abnimmt. Ebenso wirkt Schwefelwasserstoff und Quecksilber. Der für die Platinflüssigkeit wichtige colloïdale Zustand ist auch den organischen Fermenten eigen. Mit Rücksicht darauf und auf die grosse Übereinstimmung zwischen fermentativer und katalytischer Wirkung bezeichnen Verf. diese Platinflüssigkeit als anorganisches Ferment.

Die Platinflüssigkeit erhält man dadurch, dass man in sorgfältig abgekühltem Wasser bei einer Stromstärke von 8–12 Amp. und 30–40 Volt einen elektrischen Lichtbogen zwischen 2 Platin-drähten von 1 mm Stärke übergehen lässt. Die filtrirte, tief braunschwarze Lösung ist monatelang haltbar. Selbst unter dem Mikroskop lässt die Flüssigkeit keine heterogenen Theile erkennen. Die bei den verschiedenen Darstellungen erhaltenen colloïdalen Lösungen enthielten 1 g-Atom Platin in 1300–4200 l Wasser und wurden, da sie sich für die nachstehenden Versuche zu concentrirt erwiesen, mit kohlenstofffreiem Wasser verdünnt.

Zur Messung der Geschwindigkeit der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch die Platinlösung wurde eine abgemessene Probe der meist  $\frac{1}{30}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung mit einer gleichfalls abgemessenen Menge der passend verdünnten Platinlösung bei 25° versetzt und von Zeit zu Zeit in einem herauspipetirten Antheil der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gehalt mit Permanganat ermittelt. — Versuche, welche angestellt wurden, um die Grenzen der Wirksamkeit des Platins festzustellen, ergaben, dass ein g-Atom Platin in einer Verdünnung von 70 Mill. l noch deutlich katalytisch auf mehr als die millionenfache Menge  $\text{H}_2\text{O}_2$  einwirkt.

Im Gegensatz zu den organischen Fermenten wird die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes durch colloïdales Platin vollständig zu Ende geführt, ein nach Ansicht der Verf. nur gradueller Unterschied, der mit der grossen Beständigkeit der Platinlösung begründet wird und bei colloïdalen Silber-, Gold- und Palladiumlösungen wahrscheinlich geringer wird oder ganz verschwindet.

In alkalischer Lösung ist Wasserstoffsuperoxyd chemisch an die Lauge gebunden. Es ist demnach eine Säure, deren Salze allerdings in wässriger Lösung merklich hydrolytisch gespalten sind. Immerhin ist es danach nicht zu verwundern, dass  $\text{H}_2\text{O}_2$  in alkalischer Lösung sich anders verhält (leichter zersetzt wird) als in neutraler (oder saurer). Der Zusatz von verdünntem Alkali wirkt auf die katalytische Wirkung des colloïdalen Platins auf  $\text{H}_2\text{O}_2$  ganz erheblich beschleunigend, doch geht bei vermehrtem Alkalizusatz die Reactionsgeschwindigkeit, nachdem sie ein Maximum erreicht hat, wieder zurück. Ganz analoge Verhältnisse hat Jacobson (Zeitschr. physiol. Chemie **16**, 343) bei den organischen Fermenten gefunden. —

Dass Elektrolyte allgemein colloïdale Lösungen fällen, wurde bereits erwähnt. Deshalb geht durch Zusatz gewisser Elektrolyte, wie  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , Chlorkalium, Chlornatrium, verdünnter Salpetersäure,  $\frac{1}{50}$ -Salzsäure etc. die Wirksamkeit der Platinlösung

zurück. Dieses Zurückdrängen der fermentativen Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd durch Salzsäure und Chloralkalien hat Jacobson auch bei der Diastase, dem Trypsin und Emulsin beobachtet. — Die Zersetzungsgeschwindigkeit des  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch Platinlösungen nimmt mit steigender Temperatur zu.

Sehr interessant sind die Versuche der Verf. über die Vergiftung der Platinlösung. Es ist schon von Schönbein, Faraday und Anderen beobachtet worden, dass die katalytische Wirkung organischer Fermente durch Zusatz von geringen Mengen Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Sublimat, Blausäure, Cyankalium und ähnlichen, giftig (antiseptisch) wirkenden Körpern aufgehoben wird. Diese Aufhebung ist entweder, wie beim Schwefelwasserstoff und Sublimat, eine dauernde, entspricht also einer vollständigen Abtödtung, oder, wie bei der Blausäure, eine vorübergehende Lähmung, von der sich das betreffende Ferment nach einiger Zeit erholt. Ganz analoge Verhältnisse zeigt die colloïdale Platinlösung. Auch ihre katalytische Wirkung wird durch Zusatz von Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Sublimat, Blausäure und Cyankalium gehemmt. Bei geringerer Menge dieser Reagentien üben dieselben eine verzögernde Wirkung auf die Katalyse aus, die häufig so weit geht, dass die Zersetzung erst zu einer Zeit beginnt, wo sie unter normalen Verhältnissen bereits beendet ist. Stärkere Zusätze von Schwefelwasserstoff, Sublimat und Cyankalium heben, jedenfalls in Folge ihrer coagulirenden Wirkung auf die Colloïdallösung, die katalytische Wirkung ganz auf. Dagegen wirkt Blausäure nicht coagulirend und die Flüssigkeit behält deshalb die Fähigkeit, auch nach längerer Zeit, nach dem sie die lähmende Wirkung der Blausäure überwunden hat, ihre katalytische Thätigkeit wieder aufzunehmen.

Gernez hat die Behauptung aufgestellt, dass Wasserstoffsuperoxyd als eine Art übersättigter Sauerstofflösung (etwa wie Selterswasser) aufgefasst werden könnte, und dass die Zersetzung durch Platin auf die gleichen mechanischen Ursachen zurückgeführt werden könne, wie die Entbindung der Kohlensäure aus dem Selterswasser bei Zusatz von lufthaltigem Quarzsand. Diese Behauptung wird als unrichtig erwiesen, erstens dadurch, dass die Platinlösung aus Selterswasser keine Kohlensäure entbindet, zweitens dadurch, dass lufthaltiges Quarzpulver Wasserstoffsuperoxyd nicht zersetzt.

Glycerin, Äther, Amyl- und Äthylalkohol setzen die Zersetzungsgeschwindigkeit herab. Diese Thatsache könnte zur Unterstützung der Ansicht herangezogen werden, dass die Zersetzung durch Oberflächenspannung zu Stande kommt, welche durch die genannten Flüssigkeiten vermindert wird. Wäre das richtig, dann müssten auch andere Substanzen mit ähnlich entwickelter Oberfläche wie die colloïdale Platinlösung, z. B. Eisenoxxyd, Quarzpulver, Gelatine, frisch gefällte Thonerde und andere katalytische Wirkung hervorbringen. Das ist nicht der Fall. Der fermentative Charakter der Lösung ist demnach als spezifische Eigenschaft der gelösten Substanz (hier des Platins) anzusehen. *Kl.*

**Ernst Cohen. Eine neue Methode zur Bestimmung von Umwandlungstemperaturen.** (Zeitschr. f. physikal. Chem. **31**, 164.)

Verf. benutzt die Bestimmung der Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen gesättigter Salzlösungen, um die Umwandlungstemperaturen derselben (z. B.  $\text{Zn SO}_4 + 7 \text{ H}_2 \text{ O}$  in  $\text{Zn SO}_4 + 6 \text{ H}_2 \text{ O}$ ) zu bestimmen. Diese Methode wird dann verwendet, um den inneren Widerstand der Daniell'schen Kette bei verschiedenen Temperaturen zu messen und es wird gezeigt, dass die von Preece (Proceedings of the Royal Society 35, 48) und Carhart (die Primärelemente, 1895) ausgeführten Untersuchungen falsche Resultate ergeben haben. *Kl.*

**J. G. C. Vriens. Untersuchungen über Absorption.** (Zeitschr. physikal. Chem. **31**, 230.)

Bestimmt man die Leitfähigkeit einer verdünnten Salpetersäure, filtrirt dieselbe durch chemisch reines Filtrirpapier und misst die Leitfähigkeit des Filtrats von Neuem, so ergibt sich eine Abnahme derselben, woraus hervorgeht, dass die Salpetersäure (analog würden sich andere Säuren, Salze und Basen verhalten) vom Filter in höherem Maasse zurückgehalten wird als das Wasser. *Kl.*

**SVANTE Arrhenius. Ueber die Aenderung der Stärke schwacher Säuren durch Salzzusatz.** (Zeitschr. physik. Chem. **31**, 197.)

Verf. sucht die Frage zu entscheiden, ob die Dissoziationsconstante schwacher Säuren, welche sich ohne fremden Zusatz fast constant erweist, diese Eigenschaft auch beibehält, wenn stark dissociirte Salze ihren Lösungen zugesetzt werden. Mit Rücksicht auf die relativ grosse Leitfähigkeit dieser Salze den schwachen Säuren gegenüber eignet sich die Widerstandsmessung nicht zur Lösung dieser Frage. Verf. hat deshalb untersucht, ob und in welcher Weise durch den Salzzusatz die Geschwindigkeit beeinflusst wird, mit welcher die fraglichen Säuren Rohrzuckerlösungen invertiren. Um weitgehende Correctionen zu vermeiden, werden die Säuren wie die Salzlösungen stark verdünnt angewendet, letztere nicht stärker als 0,125 normal, erstere bis 0,333 normal. Die Versuche wurden mit Essigsäure, Ameisensäure und Phosphorsäure einerseits, mit  $\text{K Cl}$ ,  $\text{K NO}_3$ ,  $\text{Na NO}_3$ ,  $\text{K Cl O}_3$ ,  $\text{Na Cl}$  und  $\text{Na Br}$  andererseits ausgeführt. Sie ergaben in allen Fällen eine deutliche Beschleunigung, welche mit der Concentration der Salzlösung zunahm. Gleiche Gewichtsmengen vorausgesetzt, war diese Beschleunigung für die verschiedenen Salze, mit Ausnahme von  $\text{Na Br}$  und  $\text{K Cl O}_3$ , die gleiche. Die Concentration der Zuckerlösung übt keinen merklichen Einfluss aus. — Eine besondere, mit  $\text{KCl}$ -Lösung ausgeführte Untersuchung zeigte, dass auch bei starken Säuren (Salzsäure) der Salzzusatz eine Erhöhung der Inversionsgeschwindigkeit zur Folge hat. — Von den eingehenden theoretischen Erörterungen sei nur hervorgehoben, dass das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz, wenn auch für keinen Körper streng gültig, doch für schwächste Säuren und Basen sehr nahe zutrifft. Die Abweichungen davon steigen mit der Dissoziationsconstante der Säure bez. Basis und werden demgemäss für stark dissociirte Verbindungen (Salze, starke Säuren und Basen) am grössten.

Ch. 1900.

Bei den Versuchen über die Leitfähigkeit von Mischungen von Salzen erwies sich die Regel als annähernd zutreffend, welche verlangt, dass der Dissociationszustand eines Elektrolyten nur von der Totalconcentration der Ionen abhängt. *Kl.*

**W. P. Jorissen und L. Th. Reicher. Ueber den Einfluss von Katalysatoren auf die Oxydation von Oxalsäurelösungen.** (Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 142.)

Nach einer sehr lesenswerthen Zusammenstellung der Versuche mit Katalysatoren beschreiben Verf. ihre Untersuchungen über den Einfluss, den der Zusatz gewisser Metallsalze auf die durch das Sonnenlicht und den Luftsauerstoff bewirkte Oxydation der Oxalsäure ausübt. Kalium- und Magnesiumsulfat üben im diffusen Licht keinen Einfluss aus, Mangan- und Chromsulfat beschleunigen die Oxydation sehr stark, Ferrosulfat wirkt nach den Resultaten einer Versuchsreihe etwa ebenso stark wie Mangan und Chrom, nach anderen Versuchen bedeutend stärker. Auch Cero- und Cerisulfat, Natriumfluorid, Erbium- und Thoriumsulfat beschleunigen die Oxydation, Ytriumsulfat übt dagegen keine Wirkung aus. Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung der verschiedenen Mangansalze ergaben keine wesentlichen Unterschiede. Mit der Concentration des Katalysators steigt im Allgemeinen seine Wirkung. — Oxalsaure Salze werden viel schwieriger angegriffen, weshalb Downes und Blunt (Chem. News 36, 279) schliessen, dass die Oxydation der Oxalsäure mit der des Wasserstoffs beginnt. —

Im directen Sonnenlicht ist der Einfluss der Katalysatoren weniger deutlich, weil die Oxydation bei directer Bestrahlung ohnehin ziemlich rasch verläuft. — Im Dunkeln werden die Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur auch bei Zusatz von Katalysatoren wenig verändert, wohl aber bei erhöhten Temperaturen und nicht zu geringen Mengen der oben erwähnten Salze. *Kl.*

**Technische Chemie.**

**C. Schnabel, Metallhüttenwesen.** (Zeitschr. dtsch. Ing. **43**, 1422, 1599.)

Nickel wird nach dem Mond'schen Verfahren durch Vermittlung des Nickelkohlenoxyds zu Smethwick bei Birmingham aus einem 35 Proc. Ni, 42 Proc. Cu haltenden Nickelstein gewonnen, indem zuerst mit Schwefelsäure  $\frac{2}{3}$  des Kupfers extrahirt werden und der ausgelaugte Stein in einem Reductionsturm, in welchem ein Rührer das Material über eine Reihe von Etagen herabfallen lässt (die theilweise von hohlen, mit Luft zu heizenden oder mit Wasser zu kühlenden Böden gebildet werden), bei 300° mit Wassergas behandelt wird. In einem zweiten Thurme wird es dem Kohlenoxyd bei 100° ausgesetzt und das entweichende Nickelkohlenoxyd in einer mit körnigem Nickel gefüllten, auf 180° erhitzten Retorte zersetzt. Es sollen bereits 80 tons Nickel von 99,8 Proc. hergestellt worden sein.

Cadmium wurde in Oberschlesien in den letzten Jahren in Mengen von 6847 kg (1895), 10 666 kg (1896), 15 527 kg (1897) gewonnen. Die oberschlesischen Zinkerze enthalten jetzt durchschnittlich 0,102 Proc. (früher in den oberen Teufen

2–5 Proc.), der Flugstaub der Röstöfen bis zu 2 Proc., der auf Cd verarbeitete Flugstaub der Zinkdestillation 3,88–4,20 Proc., die Muffelscherben 0,052 Proc. durchschnittlich.

Die Zinkgewinnung aus silberhaltigen Bleiglanz-Zinkblenden (Cockle-Creek in Neu-Süd-Wales) ist nach dem völligen Fehlschlagen des Ashcroft-Verfahrens trotz weiterer Vorschläge von Ellershausen, Ganelin, Asbeck, Brewer, Siemens noch nicht gelöst. Dagegen stellten Brunner, Mond & Co. in Winnington 1897 nach Höpfner 800 tons elektrolyt. Zink her aus Chlorzinklösungen (unter gleichzeitiger Gewinnung von Glaubersalz und Chlorkalk) mittels rotirender Kathoden; 1 P S erzeugte täglich 5 kg Zink und 15 kg Chlorkalk.

Für Goldgewinnung erobern sich die Cyanidprocesse weiteres Gebiet; specieller wird die Verwendung von Cyankalium-Cyanbromid als Auslaugeflüssigkeit nach Sulman und Teed und von Salzsäure und Permanganat nach Etard, sowie die Verarbeitung von Tellurgolderzen für Cyankaliumauslaugung nach Argall beschrieben.

Für Bleierze dienen in Dapto (Australien) rotirende Cylinder von 10,6 m Länge, 1,8 m Durchmesser als Röstöfen, Schachttöfen mit Wassermantel (von 125 tons tägl. Production) zum Verschmelzen. Neben mechanischen Öfen werden in Colorado (Nord-Amerika) Fortschaufelungsöfen mit Handbetrieb von 12–15 tons täglicher Production benutzt, zum Schmelzen Schachttöfen mit einer Schmelzsäule von 6 m Höhe.

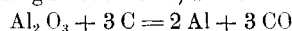
Auf Tasmania werden die Zinnerze in Flammöfen mit elliptischem Heerde von 4 : 2,9 m reducirt; das Zinn wird in Stichtessel abgelassen und im Raffinirkessel noch mit frischem Holze gepolt. Die elektrolytischen Verfahren zur Gewinnung des Zinns aus den Schlacken oder Erzen selbst durch Elektrolyse von schwefelsaurer Lösung nach Bohne oder von Natriumsulfostannat-Lösung nach Claus u. A. mehr haben sich noch nicht so, wie die Entzinnung der Weissblechabfälle, die als Anoden in Gitterkasten (mit Schwefelsäure oder Natronlauge als Elektrolyten) eingebracht der Elektrolyse unterworfen werden, einzuführen vermocht.

Für Quecksilber sind am Monte Amiata Schüttöfen mit 6 Reihen von Dächern aus feuerfestem Thon in Betrieb, bei welchem die Feuergase unter den einzelnen Dächern mit den ausgeschiedenen Quecksilberdämpfen entlang ziehen und zwar beim zweituntersten Dache eintretend, beim zweitobersten in den Abzugskanal entweichend und dabei eine Strecke von  $4 \times 1,85 = 7,4$  m im Ofen zurücklegend. Die Temperatur beträgt über der untersten Dächerreihe 700–800°, über der zweiten 500–600°, der dritten 500, der vierten 360–400°, in den Abführkanälen 200–360°. Die Leistung beläuft sich je nach den Erzen auf 12–26 tons täglich durchgesetztes Erz. Die Kosten pro ton Quecksilber betragen 2770 Fr., die Gesamtproduction aus den 1 Proc. haltenden Erzen betrug 1897 : 200 tons.

Auf Aluminium verarbeitet die Pittsburg Reduct. Co. an den Niagarafällen reine Thonerde von 52,95 Proc Al, die aus Bauxit von Alabama gewonnen wird. Die Elektrolyse erfolgt in eisernen, mit Kohle gefüllten Trögen, in welche nebeneinander an einer Kupferschiene aufgereichte

Kohlenstäbe als Anoden eintauchen, während der Kohlebelag des Troges die Kathode bildet. Als Flussmittel wird (nach Hall) grönländischer Kryolith (von 40,25 Proc. Fluoraluminium und 95,75 Proc. Fluornatrium) neben Flussspath und künstlichen Fluoriden des Al, Na oder Ca verwendet, die alle niedrig schmelzen, bei der zur Zerlegung der Thonerde erforderlichen Spannung nicht zersetzt werden, ein niedrigeres spec. Gew. als geschmolzenes Aluminium haben und 20 Proc. Thonerde mindestens aufnehmen können.

Die Temperatur liegt unter 982°, die Spannung beträgt 5–10 Volt; 1 kg Al erfordert 10 P S und verbraucht 1 kg Anodenkohle, während die Gleichung



$\frac{2}{3}$  kg erfordern würde.

-nc-

#### Schroedter. Ersparnisse in der Bewegung der Rohstoffe für die Eisendarstellung. (Zeitschr. deutsch. Ing. 44, 25.)

Für den Chemiker interessant ist die Berechnung, welche für die Arbeiterzahl gegeben wird, die ein Hochofen von 250 tons täglicher Roheisenproduction verlangt:

Arbeiterzahl zur Gewinnung von täglich	
675 tons Erz und 75 tons Kalkstein	618
Arbeiterzahl zur Gewinnung von täglich	
355 tons Kohle und zur Verkokung	535
Arbeiterzahl zur Fortschaffung auf Eisenbahnen, Umladeplätzen u. s. w.	47
Belegschaft des Ofens	100
Summa	1300

-nc-

#### Schüpphaus. Verhalten von Zinkoxyd bei hohen Temperaturen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 18, 987.)

Im Verein mit Lungwitz wurden in einem Tiegel aus unglasirtem Porzellan, welcher sich in einem mit Thon ausgekleideten Eisenkessel befand und in diesem mittels eines elektrisch erhitzten, ihn umgebenden Platindrahtes erwärmt wurde, Versuche angestellt, ein Gemisch von Zinkoxyd und Kohle unter Druck zu Zink zu reduciren. Die Reductionstemperatur betrug 910–1150°, der Druck muss die Tension des Zinkdampfes bei dieser Temperatur übersteigen (2–4 Atm.); das geschmolzene Zink sammelt sich auf dem Boden des Tiegels an. Zugleich entsteht ein kanariengelbes Pulver, das eine niedere Verbindungsstufe des Zinks mit Sauerstoff zu sein scheint.

-nc-

#### Scharrer, Ueber Cyangewinnung aus dem Steinkohlengase. (Journ. Gasbeleucht. u. Wasserversorg. 1899, 837.)

Das sog. nasse Verfahren der Cyanabscheidung aus Leuchtgas von Bueb-Dessau besteht im Wesentlichen darin, dass das vom Theer befreite Gas in eigens dafür construirten, mit Rührwerk versehenen Apparaten, die das Aussehen von Standardwäschern mit nur vier Kammern haben, mit einer concentrirten Eisenvitriollösung gewaschen und erst dann vom Ammoniak befreit wird. Es entsteht dabei unter Mitwirkung des bei geeigneter Nachbehandlung wiederzugewinnenden Ammoniaks ein unlösliches Doppelsalz, das sich in Form eines dünnen Schlammes absetzt.

Der Cyanwäscher wird unmittelbar an den Theerentferner angeschlossen, mit dem dann weiter

der Wasserkühler sowie die Ammoniakentfernungsapparate verbunden sind, wodurch es eben möglich wird, auch das Cyan zu gewinnen, das sonst im Wasserbehälter verloren geht. Auch bei vorhandenem Standard- oder Ledigwäscher empfiehlt Verf., einen besonderen Cyanwäscher einzuschalten, wenn es auch z. B. beim Standardwäscher möglich wäre, die ersten Kammern zur Cyanabsorption, die anderen zur Ammoniakwäsche zu benutzen. Ausser der höheren Cyanausbeute (im Ganzen 4 bis 6 g Blutlaugensalz bez. 2,75 bis 4,03 g Berlinerblau pro 1 cbm Gas je nach Kohlsorte) bietet das neue Verfahren, welches rasch allgemeine Anerkennung gefunden hat und schon an vielen Stellen eingeführt oder in Einführung ist, noch folgende Vortheile: Entlastung der Scrubber und Ammoniakwäscher und dadurch erhöhte Ammoniakausbeute; bessere Ausnutzung der Gasreinigungsmasse für ihren eigentlichen Zweck der Schwefelwasserstoffabscheidung (gegen 30 Proc. besser wie früher und Anreicherung der Masse bis zu 50 Proc. Schwefel, sodass dieselbe nun mit Vortheil auf schweflige Säure verarbeitet werden kann). Das Gas gelangt vollständig frei von Blausäure bez. Cyanverbindungen zur Abgabe, wodurch auch die schädliche Einwirkung derselben bez. ihrer Umsetzungsproducte auf Gasuhren und Behälterbleche sowie das Giftigwerden des Absperrwassers der Behälter wegfallen; in der Reinigungsmasse können sich auf Kosten des Cyans keine auf synthetischem Wege übrigens auch bequem und billig beschaffbare Rhodansalze mehr bilden. Verf. weist auch darauf hin, dass sich mit dem Cyanwäscher auch ein Naphtalinwäscher combiniren lässt.

-g.

**Bericht über die 36. Jahresversammlung des englischen Gasfachmännervereins „Incorporated Gas Institute zu London“.** (Journ. Gasbeleucht. u. Wasserversorg. 1899, 880.)

Derselbe enthält interessante Mittheilungen über carburirtes Wassergas, über die Entwicklung der Theervorlage, über Naphtalinverstopfungen, deren Ursache und Beseitigung, über neuere Erfahrungen mit geeigneten Retorten, über Motorengas, über den Einfluss der Kohlensäure auf Heiz- und Leuchtkraft von Steinkohlengas und carburirtem Wassergas, über die Vortheile des Regenerativsystems für kleine Gaswerke.

-g.

**K. Hassack. Ueber Herstellung und Eigenschaften der künstlichen Seiden.** (Vortrag gehalten im „Verein österreichischer Chemiker“ am 25. November 1899.)

Der Vortragende theilt zunächst die künstlichen Seiden in die drei Gruppen: Collodium-, Gelatine- und Celluloseseiden. Das erste von Chardonnet 1884 erfundene Verfahren zur Darstellung künstlicher Seide geht von Cellulose in Form von Holzstoff oder Baumwollabfällen aus, welche einer Nitrirung mittels eines Gemisches von 93-proc. Schwefelsäure und 48-proc. Salpetersäure bei 30° Wärme unterworfen wird. Die bis auf einen Wassergehalt von 25 Proc. getrocknete Pyroxylinmasse, welche hauptsächlich aus Octonitrocellulose besteht, wird in einem Ätheralkoholgemisch (3:2) gelöst und die filtrirte Lösung unter einem Druck von 10–12 At. in den Spinnapparat gepresst.

Das Collodium wird in demselben durch Haarröhrchen in Wasser gespritzt und dadurch zum Coaguliren gebracht. Mehrere der auf diese Weise gebildeten Fäden werden in Collectoren vereinigt und auf Spulen aufgewickelt. Zur Beseitigung der Feuergefährlichkeit findet schliesslich noch eine Denitrirung mit Schwefelammonium oder Alkalipolysulfureten statt. Dieses unter dem Namen „soie française“ oder „soie artificielle“ erzeugte Product besitzt zwar ausgezeichnete Schönheit, doch erfordert es zu seiner Darstellung äusserst feuergefährliche Stoffe; auch wird durch die Denitrirung häufig die Gleichmässigkeit und Festigkeit der Waare beeinträchtigt. Nach dem Verfahren von Chardonnet arbeitet die grosse Fabrik in Près de Vaux bei Besançon und noch einige andere Fabriken.

Du Vivier löst Trinitrocellulose in Eisessig, dem Fischleim und Guttaperchalösung zugesetzt sind, und leitet den gebildeten Faden durch Natronalbumin- und Sublimatbäder; schliesslich wird denitrirt. Das Verfahren fand kaum praktische Verwerthung.

Nach Lehner's Verfahren (1890) löst man Nitrocellulose in Holzgeist und vermennt sie mit einer Auflösung von gereinigtem, aus Seidenabfällen gewonnenem Fibroin in conc. Essigsäure, nach einer späteren Verbesserung mit künstlicher Kautschuklösung. Zur Coagulation leitet man die aus eigenartig construirten Spinnorganen gepresste Lösung in ein Bad von Petroleum, Chloroform oder Terpentinöl und zieht den noch weichen, ziemlich dick austretenden Faden durch den Haspel aus; schliesslich wird das Product denitrirt und durch Wasserglaslösung gezogen.

Cadoret löst Dinitrocellulose in Essigsäure und Äther, setzt Albumin oder Gelatine zu und führt den gesponnenen Faden durch eine Gerbstofflösung.

Die Gelatine wurde zuerst von A. Millar zur Herstellung künstlicher Seide benutzt. Die Gelatinelösung wird mit Kaliumbichromat gemengt und in Spinnapparaten ähnlich den Chardonnet'schen versponnen; der gesponnene Faden wird dem Licht ausgesetzt und dadurch unlöslich gemacht. Dieses Verfahren wurde im Grossen nicht angewendet.

Hummel presst die Gelatine ohne Zusätze durch feine Öffnungen; das Product wird durch Formalindämpfe unlöslich gemacht. Die Gelatine kann schon während der Fabrikation gefärbt werden, während die bisher erwähnten Verfahren nur weisse künstliche Seide liefern. Die Gelatinemethoden leiden an dem Nachtheil, dass die Seide wenig fest und sehr brüchig ist.

Bei weitem mehr Bedeutung hat die Darstellung der künstlichen Seide aus Cellulose als solcher, namentlich das Verfahren von Pauly. Mit Soda gereinigte und entfettete Baumwollabfälle werden in Kupferoxydammoniak gelöst, die ungelösten Rückstände in einer Filterpresse zurückgehalten und die viscose Lösung unter einem Druck von 3 At. in die Spinnapparate geleitet. Die Masse tritt ähnlich wie beim Lehner-Verfahren in einem dickeren Strahl aus dem Röhrchen und der Faden wird durch Zug verdünnt: er wird durch 15-proc. Schwefelsäure coagulirt und zu-

gleich das Lösungsmittel zersetzt, so zwar, dass man 90 Proc. des Kupfers und Ammoniaks zurückgewinnen kann. Die Fäden werden zu 18 auf einem festen gläsernen Collector vereinigt, dann sorgfältig gewaschen und mittels warmer Luft getrocknet. Durch die beim Trocknen entstehende Spannung erhalten die Fäden einen schönen Glanz. Das Pauly'sche Seideverfahren zeichnet sich durch die Leichtigkeit, Sicherheit und Öconomie der Herstellung aus; das Product ist vorzüglich färbbar, nicht leichter brennbar als Baumwolle und hat vor den anderen künstlichen Seiden den „krachenden Griff“ voraus.

Die künstlichen Seiden zeichnen sich sämtlich durch prächtigen Glanz, eine eigenthümliche Steifheit verbunden mit ziemlicher Elasticität aus; eine empfindliche Concurrenz gegenüber der Maulbeerseide ist von ihnen jedoch kaum zu befürchten, denn ihr Preis kommt heute dem der natürlichen zwar nahe und wird voraussichtlich noch geringer werden, aber ihr Gewicht ist bei gleicher Fadenlänge bedeutend grösser als das der natürlichen Seide; ihre Festigkeit beträgt kaum die Hälfte der natürlichen Seide, so dass sie für die Kette von Geweben ganz unbrauchbar sind. Dazu kommt der Übelstand, dass im nassen Zustand die Festigkeit ausserordentlich abnimmt, infolge der beträchtlichen Quellung. Das Färben der künstlichen Seide erfordert die grösste Sorgfalt; die Bäder dürfen nicht über 60° warm sein, die Stränge müssen äusserst behutsam herumbewegt werden, ein Ausringen derselben darf absolut nicht erfolgen. Die künstlichen Seiden können von der natürlichen leicht durch mikroskopische Untersuchung unterschieden werden; der Verlauf der Fasern ist bei den Collodiumseiden sehr unregelmässig, dagegen bei der Pauly'schen ziemlich regelmässig, so dass die Querschnitte nahezu kreisförmig erscheinen; die Breite der natürlichen Seidenfaser ist viel geringer als die bei der künstlichen Seide. Alle künstlichen Seiden mit Ausnahme der Gelatineseide sind doppelbrechend.

Die Brennbarkeit der künstlichen Seiden ist heute ungefähr dieselbe wie bei Baumwolle. Beim 10 Minuten langen Erhitzen in Schwefelsäure auf 200° verkohlt Kunstseide vollständig, während echte nicht wesentlich verändert wird. Sämtliche Kunstseiden lösen sich in Kupferoxydammoniak. Zur quantitativen Trennung von Naturseide und Kunstseide soll nach Herzog alkalische Kupferglycerinlösung dienen, welche Seide vollständig löst, Chardonneseide dagegen ungelöst lässt. Jodlösung und Schwefelsäure färben erstere braun, dagegen Kunstseide mit Ausnahme der Gelatineseide blau oder violett. Kr.

**Ueber das Beizen der Wolle.** (Leipz. Monatsschrift f. Textilind. 14, 882.)

Wolle, die sich durch besondere Weichheit auszeichnen soll, muss vorsichtig gebeizt werden. Ein grosser Überschuss von Beize nimmt der Faser ihre Geschmeidigkeit und Filzfähigkeit, macht sie hart und brüchig. Auch leidet die Festigkeit der Faser, wenn stark gebeizte Waare stark gewalkt wird. Soll also die Waare stark gewalkt werden, so ist vor Allem ein Überschuss an Beize zu vermeiden, sodann darf die Wolle auch nicht zu lange

im Beizbade verweilen. 1 $\frac{1}{4}$  bis 1 $\frac{1}{2}$ stündiges schwaches Kochen reicht vollständig hin, während zu starkes Kochen schädlich wirkt. Das Verweilen im Färbebad ist nach Möglichkeit abzukürzen, zu starkes Kochen und Einkochen der Flotte zu vermeiden. Das System des directen Dampfes als Heizvorrichtung ist vielfach durch die Anwendung indirecten Dampfes verdrängt worden, welcher zwischen die Doppelböden der Kessel, oder bei Bottichen mittels Heizschlange unter die kupfernen Siebböden derselben geleitet wird, ohne mit der Wolle in directe Berührung zu kommen. Dio aus dem Beizbade genommene Wolle soll möglichst schnell, am besten mittels Centrifuge, von der Beizflasse befreit, dann behufs rascher Abkühlung möglichst ausgebreitet werden. Andernfalls nehmen die sich entwickelnden Dämpfe der Wolle wieder ihre Weichheit, Geschmeidigkeit und Stärke; derartige Wolle wird oft als „verbrannt“ bezeichnet. Vor dem Färben lässt man die Wolle am besten 24 Stunden liegen behufs längerer Einwirkung der aufgenommenen Beize. Kr.

## Elektrochemie.

### A. Sieverts. Zur Kenntniss der elektrolytischen Herstellung von Hypochloriten. (Z. f. Elektrochemie 6, 364, 374.)

Verf. hat, um die Frage nach dem Einflusse der Stromdichte auf die Hypochloritbildung zu entscheiden, die Versuche von Öttel (Z. f. Elektrochemie 1), sowie die im Gegensatz hierzu stehenden Beobachtungen von Schoop (Z. f. Elektrochemie 2) einer eingehenden experimentellen Prüfung unterzogen und ist hierbei in Übereinstimmung mit Öttel zu dem Resultate gekommen, dass eine hohe Stromdichte auf die Hypochloritausbeute günstig wirkt, dass diese Thatsache auch für fließende Elektrolyten Gültigkeit hat, während Steigerung der Temperatur gesteigerte Reduction an der Kathode und Chloratbildung bewirkt. Eine Änderung der Chloridconcentration dagegen bleibt nach Versuchen des Verf. in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Müller (Z. anorgan. Chem. 22, 48) so lange, als dieselbe nicht unter eine bestimmte Grenze (1,2-fach normale Lösung) herabsinkt, ohne Einfluss auf die Hypochloritausbeute. Die von Förster und Bischoff aufgestellte Hypothese, wonach die besonders hohe Bleichwirkung elektrolytisch hergestellter Hypochloritlösungen auf einen Gehalt an freier unterchloriger Säure zurückzuführen ist, konnte Verf. durch genaue analytische Bestimmung verschiedener elektrolytisch hergestellter Bleichlösungen und Vergleich derselben untereinander in Bezug auf die Schnelligkeit ihrer Bleichwirkung ebenfalls bestätigen. -id-

### F. Förster. Zur Kenntniss der elektrolytischen Herstellung von Bleichflüssigkeiten. (Chem. Ind. 22, 501, 534.)

Verf. hat es unternommen, die auf die elektrolytische Herstellung von Bleichflüssigkeiten bezüglichen theoretischen Anschauungen näher darzulegen und zu untersuchen, wieweit denselben bei den als technisch brauchbar erkannten Verfahren Rechnung getragen wird. — Bei der Elektrolyse neutraler Alkalichloridlösungen sind es vorzugsweise 2 Fac-

toren, welche auf die Hypochloritbildung störend einwirken und denen man durch geeignete Maassnahmen begegnen muss: einmal die Reduction von bereits fertig gebildetem Hypochlorit an der Kathode und dann die Oxydation desselben zu Chlorat an der Anode durch die hier stets frei vorhandene unterchlorige Säure. Vermindert werden beide Factoren durch möglichst hohe Stromdichten, hinreichende Abkühlung des Elektrolyten und durch Elektroden, deren Form einen möglichst raschen Ausgleich der sie umgebenden Flüssigkeit mit der Gesamtlösung gestattet. Über eine bestimmte Grenze der Hypochloritconcentration (nach Ansicht des Verf. 0,3 g Hypochloritsauerstoff = 1,33 g bleichendem Chlor in 100 ccm) hinauszugehen, erscheint nicht zweckmässig, da mit wachsender Hypochloritconcentration auch die Betheiligung des Hypochlorits an der Stromleitung wächst und hiermit vermehrte Bildung von unterchloriger Säure und nutzloser Stromverbrauch verbunden ist. Von den in der Technik eingeführten Verfahren beschreibt Verf. das Kellner'sche, sowie das Öttel-Haas'sche eingehend. Kellner sowohl wie Öttel und Haas arbeiten mit doppelpoligen Elektroden. Ersterer verwendet sog. Spitzen- und Kantenelektroden aus Platin, d. h. in Glasplatten eingesetzte und an beiden Breitseiten der Platten hervorragende Platinstifte bez. durch Zwischenstücke verbundene

weitmaschige Platindrahtnetze. Er erreicht dadurch die erforderliche hohe Stromdichte, bewirkt jedoch gleichzeitig hierdurch eine stärkere Erwärmung, so dass eine besondere Kühlanlage für den Elektrolyten nöthig wird, der abwechselnd diese und die Elektrolysirgefässe durchfliesst. Haas und Öttel dagegen verwenden an Stelle des theuren Platins Elektroden aus besonders präparirter Kohle, zwischen denen sie den Elektrolyten abwechselnd auf- und absteigen lassen. Beide Verfahren sollen einen ähnlichen Nutzeffect geben, wenn ca. 10-proc. Steinsalzlösungen darin verarbeitet werden. (Nach Haber für das Kellner'sche Verfahren bei einem Gehalt von ca. 1 g bleichendem Chlor und 0,225 g Hypochloritsauerstoff in 100 ccm mit einer Stromausbeute von 50 bis 70 Proc.)

Die praktische Ausführung des seinerzeit von Hermite angegebenen Verfahrens zur Herstellung von Bleichlösungen aus Meerwasser scheiterte vorzugsweise an dem hohen Gehalte des letzteren an Magnesiumsalzen (von 3,5 Proc. Gesamtsalz nur 2,7 Proc. Chlornatrium, der Rest hauptsächlich Magnesiumsalze), welche bei der Elektrolyse unlösliches Magnesiumhydroxyd und freies Chlor bildeten und erst nach Ausfällung der gesammten Magnesia Hypochloritbildung zuließen. Hierdurch erklärt sich nach Ansicht des Verf. auch das eigenthümliche Verhalten der Hermite'schen Bleich- und Desinfectionslösung.

-id-

## Patentbericht.

### Zerlegung von Gas- und Dampfgemischen.

(No. 107 504. Vom 8. September 1898 ab. Kaliwerke Aschersleben und Dr. Konrad Kubierschky in Aschersleben.) Für den Gegenstand der Erfindung kommt die Löslichkeit der Gase und Dämpfe in Flüssigkeiten in Betracht. Ganz allgemein hängt diese Löslichkeit ab von der Natur des Lösungsmittels, vom Druck und von der Temperatur, und zwar ist die Löslichkeit um so grösser, je höher der Druck und je niedriger die Temperatur ist. Nach dem Henry Dalton'schen Gesetz ist die Löslichkeit proportional dem absoluten Druck und dem Partialdruck. Z. B. sei die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit bei Atmosphärendruck L, so wird diese Löslichkeit bei 4 Atm. absolutem Druck 4 L und bei nur 20 Proc. des zu lösenden Gases in dem zur Lösung gelangenden Gemisch  $4 \cdot L \cdot 20$  sein, d. h. der absolute Druck ist 4 100 und der Partialdruck gleich  $\frac{1}{5}$ . Beim Wechsel der Temperaturen ändert sich nur L, während der absolute Druck und der Partialdruck immer ihre Wirkung mehr oder weniger beibehalten. Die Nichtbeachtung dieser physikalischen Gesetze ist die Veranlassung gewesen, dass eine grosse Reihe zur Entmischung von Gasen angegebener Verfahren ohne Erfolg bleiben mussten. So konnte das von Mallet (Wagner, Chem.-techn. Jahresbericht 1870, S. 730 ff.) angegebene Verfahren zur Gewinnung von Sauerstoff aus Luft durch Auflösung von Luft bei erhöhtem Druck in Wasser und nachherige Druckentlastung keinen Erfolg haben; denn wenn die Löslichkeit von Sauerstoff

in Wasser gleich 2 ist, so ist die von Stickstoff etwa gleich 1. Bei 5 Atm. absolutem Druck würden sich also aus Luft mit 20 Proc. Sauerstoff entsprechend dem Partialdruck auflösen

$$\begin{array}{l} \text{Sauerstoff gleich } 2 \times 5 \times \frac{1}{5} = 2 \\ \text{Stickstoff } \quad \quad 1 \times 5 \times \frac{1}{5} = 1 \end{array}$$

d. h. das gelöste Gemisch würde im besten Falle  $33\frac{1}{3}$  Proc. Sauerstoff enthalten. Bei nachfolgender Druckentlastung entweicht aber durchaus nicht, wie Mallet annimmt, das gelöste Gas mit demselben Procentgehalt, vielmehr kann es nur mit etwa 30 Proc. entweichen, während das gelöst bleibende Gas etwa 44 Proc. enthält. Die Menge des nicht entweichenden Sauerstoffs beträgt 30 Proc. von der eingeführten Menge Sauerstoff, so dass dadurch ein beträchtlicher Produktionsverlust entsteht. Derselbe macht sich natürlich bei weiterer Verarbeitung des 30-proc. Gases auf höherprocentiges in ähnlicher Weise geltend. Noch schlimmer stehen die Verhältnisse bei der Gewinnung von Kohlensäure aus Rauch- oder Kalkofengasen.

Durch das Verfahren des Patentanspruchs sollen die Mängel der geringen Ausbeuten und der schlechten Entmischung gehoben werden.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Zerlegung von Gas- und Dampfgemischen, bei welchem die verschiedene Löslichkeit der Gase bez. Dämpfe zur Trennung derselben in bekannter Weise benutzt wird, indem die Löslichkeit sich bei hohem Druck oder niedriger Temperatur oder beiden zugleich mit dem Gas- bez. Dampfgemisch sättigt, während sie dasselbe bei niedrigem Druck oder hoher Temperatur oder beiden zugleich wieder abgibt, dadurch gekennzeichnet, dass das