

im Frühling zwischen 9 und 12 mg (Mittel 10,6), erhebt sich aber im Herbst auf 20 bis 27 (Mittel 23,0) und folgt, wie zu erwarten, ziemlich eng der Abnahme des Kalkes, die sich im Frühling auf 1,7 bis 6,2 (Mittel 4,7) und im Herbst auf 2,3 bis 16,4 (Mittel 11,0) stellt. Augenscheinlich bewirkt die höhere Temperatur im Herbst eine stärkere Zersetzung der Bicarbonate des Kalks und der Magnesia. Da die mittlere Leistung des Canals etwa 25 000 cbm beträgt, so würden im Frühling (bei 4,7 mg Verlust) 210 kg und im Herbst (bei 11,0 mg) 491 kg Erdalkalibicarbonate per Tag abgesetzt werden.

Der Gehalt an Schwefelsäure erleidet eine schwache Verminderung, zweifellos weil etwas Gyps mit den Carbonaten niederfällt, und zwar ist dieser Gypsverlust im kalten Wasser stärker als im warmen.

Was Kieselsäure und Eisenoxyd anbetrifft, so sind die beobachteten Differenzen so minimal und in verschiedenem Sinne auftretend, dass man sie als innerhalb der Analysefehler bleibend ausser Acht lassen muss. Dagegen zeigt sich der Chlorgehalt in allen Fällen nach dem Transport des Wassers erhöht, und zwar im Frühling stärker als im Herbst. Soll man daraus auf eine Infiltration von Schmutzwasser in den Canal schliessen? Die durchweg constatirte vollständige Abwesenheit von salpetriger Säure und Ammoniak in dem Ankunftswasser sprechen gegen diese Hypothese; übrigens haben auch die regelmässigen, im hiesigen kgl. bacteriologischen Institut ausgeführten bacteriologischen Analysen während der betreffenden Perioden nichts Anormales ergeben. Da man nicht leicht annehmen kann, dass die Chlorzunahme auf einer Concentration des Wassers durch Verdampfung in den unvollständig gefüllten Theilen der Leitung beruhen sollte, so bleibt die Erscheinung vorläufig unerklärt.

Es ist interessant zu constatiren, dass die Glühverluste in den Ankunfts Mustern stets niedriger sind, als in den entsprechenden Quellenproben, dass also eine Verminderung

der organischen Substanz eingetreten ist. Augenscheinlich hat die Selbstreinigung durch Oxydation, die man in Bächen und Flüssen beobachtet, auch im Alviellacanalwasser stattgefunden und zwar in dem warmen Wasser des Herbstes stärker, als in dem kalten des Frühlings. Die schwache Vermehrung des Salpetersäuregehalts in einigen Proben des Ankunfts wassers kann zur Stütze der Hypothese herangezogen werden.

Das Factum, welches am meisten die Aufmerksamkeit des Hygienikers erregt, ist der ausserordentliche Mangel an Constanz in der Zusammensetzung des Alviellaquellwassers. Die Schwankungen sind schon in den Frühlingsmustern sehr beträchtlich, aber eine so plötzliche Aenderung, wie die zwischen dem 11. October und 30. November, in 7 Wochen also, ist ganz enorm. Man kann keine einfache Verdünnung durch inzwischen niedergegangenes Regenwasser annehmen, weil die Verminderung der Gehalte an den einzelnen Wasserbestandtheilen nicht proportional verläuft. So ist das Chlor auf etwa zwei Drittel, die Schwefelsäure auf die Hälfte, die Magnesia sogar bis auf ein Drittel vermindert, während der Kalk nur von 90,8 auf 83,0 mg gegangen ist, sich also nur um etwa  $\frac{1}{10}$  vermindert hat.

Der Einfluss des Regensfalls auf die Zusammensetzung der Quellwässer, der ja in jedem Falle ein höchst complicirtes Compromiss zwischen der je nach Bodenbeschaffenheit und Wassermenge variirenden Auslaugung und der darauf folgenden Absorption in anderen Schichten vorstellt, wird aber in diesem Falle näher studirt werden müssen. Die beobachteten Erscheinungen bringen die Gefahr der plötzlichen Verunreinigung näher, welche allgemein für die meist von grossen Spalten durchsetzten Kalkplateaus als Wassersammler gilt, eine Gefahr, auf die Herr Paul Choffat, Geologe an der hiesigen geologischen Landesanstalt, für die Alviellaquelle schon im Jahre 1885 aufmerksam gemacht hat.

## Referate.

### Technische Chemie.

C. Carlo. Gedecktes Feuer. (Mitth. aus der Prax. d. Dampfkessel- und Dampfmasch.-Betr. 23, 614.)

Unter Decken des Feuers versteht man das Verfahren, vor einer längeren Stillstandspause der Anlage (z. B. Mittags oder Nachts) das letzte Feuer nicht verlöschen zu lassen, den letzten Rest glühender Kohle nicht herauszuziehen, sondern ihn auf dem Roste liegen zu lassen oder ihn auf

einen Haufen zusammenzuschieben, mit frischer Kohle zu überdecken und den Schornsteinschieber soweit zu schliessen, dass die entstehenden Rauchgase eben noch durch den Schornstein abziehen und nicht zur Feuerthür oder durch Mauerfugen herausdringen können. Unter solchen Verhältnissen glimmt das Feuer weiter, es ist dann z. B. auch früh noch Gluth vorhanden, und wird dadurch erneutes Feueranzünden, aber auch Zeit erspart. Verf. bespricht ausführlich die Vor- und Nachtheile des Deckens, erklärt dasselbe aber unter

Einhaltung folgender Vorsichtsmaassregeln für zulässig: 1. Die zum Decken des Restes verwendeten oder im Fülltrichter befindlichen Kohlen sollen auf die gerade hinreichende Menge beschränkt werden. 2. Die Umgebung der Feuerung und des Fülltrichters soll von Kohlen und sonstigen brennbaren Stoffen frei gehalten werden. 3. Der Schornsteinschieber soll weit genug geschlossen werden, damit die Deckkohlen nicht zu lebhaft brennen können, aber auch nicht zu weit geschlossen werden, um das Austreten von Schweißgasen aus der Feuerung zu vermeiden. Die passendste Zugstärke liegt zwischen  $\frac{1}{2}$  und 1 mm Wassersäule. 4. Beim Wiederbeginn des Betriebes ist zuerst der Essenschieber und die Feuerthür zu öffnen und nach  $\frac{1}{2}$  bis 1 Minute erst das Feuer anzufachen. 5. Mit Schlafräumen soll der Kesselraum weder direct noch indirect Verbindung haben.

-g.

#### A. Padour. Wasserreiniger. (Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 48, 539.)

Zur Verhinderung der Kesselsteinbildung und der Corrosionen, welche von der sich entwickelnden Kohlensäure herrühren, ist nur das auf chemischem Wege vorgenommene Weichmachen des Speisewassers berufen. Verf. beschreibt einen einfachen Wasserreiniger. Das weichzumachende Wasser wird mittels einer Pumpe, mit welcher die Reagentienpumpe direct gekuppelt ist, in einem Etagen-Vorwärmer aus dem Rohwasser-Bassin gepumpt. Pro jeden Hub der Rohwasserzubringerpumpe gelangt stets eine gleiche, je nach der chemischen Beschaffenheit des Rohwassers zu nehmende Reagensflüssigkeitsmenge (Soda- oder Natronlauge) in den Vorwärmer. Die Reagensflüssigkeit wird stets nur in schwachen 4—6 proc. Lösungen verwendet und in entsprechenden zwei Bassins, deren Inhalt je auf 12 Stunden ausreicht, vorbereitet. Die Hauptrolle fällt der Filtervorrichtung zu, welche eine grosse Fläche haben muss, ferner zugänglich und leicht zu reinigen sein muss. Ein Wasserreiniger ohne Reservefilterkasten, Dampfleitung etc. von einer Leistung von 1200 l per Minute stellte sich auf 10000 fl. Dz.

#### Condensirung und Verbrennung übelriechender Dämpfe. (Augsburger Seifensieder-Zeitung 27, 475.)

Es handelt sich um (durch Zeichnungen erläuterte) Darlegungen über Beseitigung übelriechender oder gesundheitsschädlicher Dämpfe aus Farbenfabriken, Pech-, Lack- und Firnisssiedereien, die aber auch beim Fettschmelzen in ganz ähnlicher Weise verwendbar sind und benutzt werden. Erste Bedingung ist, dass die Dämpfe vom Entstehungsort aus abziehen, ohne sich in der Luft der Arbeitsräume zu verbreiten. Man setzt daher z. B. auf die Kessel Hauben auf, die in Rohrleitungen ausgehen, welche zum Condensator u. s. w. führen, und erzeugt durch die Esse oder einen besonderen Aspirator ausreichenden Zug. Als Condensator dient ein System aufrechtstehender, umgekehrt U-förmiger Röhren, deren untere offene Schenkel auf Wasserkästen stehen, vergleichbar den Luftcondensatoren der Leuchtgasfabriken. In jedem Röhrenschenkel strömt in der Nähe der oberen

Biegung kaltes Wasser unter möglichst starkem Drucke ein, welches die heissen Dämpfe abkühlt und condensirt. Die Wasserstrahlapparate haben gleichzeitig Injectorwirkung und saugen die Dämpfe und Gase aus den Apparaten an. Das Wasser sammelt sich mit den Condensationsproducten in den Kästen und kann direct in die Schleusen gelassen werden, während nicht condensirte Gase geruchlos geworden sind. — Ein anderes Verfahren saugt die Dämpfe mittels Ventilator durch eine mit Koks gefüllte Grube, die als Condensator wirkt. Die Koks können dann recht wohl noch zur Kohlenfeuerung benutzt werden, wenn sie in der Grube unbrauchbar geworden sind. — In beiden Fällen könnte man nicht condensirte oder gelöste Gase schliesslich noch in die Feuerung einleiten; dies mit den ursprünglichen Dämpfen zu thun, ist aber nicht empfehlenswerth, da hierdurch der Brennstoffverbrauch sehr vermehrt werden soll.

Bo.

#### S. S. Hartranft. Erhaltung des Mauerwerks der Hochöfen. Bericht von F. W. Lürmann. (Stahl und Eisen 20, 1104.)

Auf der letzten Versammlung der American Institute of Mining hielt Verf. einen Vortrag über die Einrichtungen, welche getroffen wurden, um dem durch den angestrengten Betrieb hervorgerufenen, gesteigerten Angriff des Schachtes, der Rast und des Gestells durch Kühlung zu begegnen. Die Kühlplatte aus Bronze oder Kupfer hält Hartranft für Gestell und Rast sehr vortheilhaft. Die Kühleinrichtungen von Gayley sollen von grossem Vortheil in Bezug auf den Koksverbrauch sowie auf die Ofenreise sein. Verf. giebt eine Beschreibung der Einrichtung, der Arbeitsweise und der Veränderungen während der Functionsdauer eines Ofens in Buffalo. Er ist der Meinung, dass man die Abnutzung des unteren Theiles des Schachtes durch 6 Reihen Kühlplatten so erhalten könne, dass der Betrieb während der ganzen Hüttenreise ein vortheilhafter bleibe. Die Kühlplatten soll man mit ihrer inneren Kante 230—300 mm hinter der Innenkante des Schachtmauerwerks legen und dem Ofen so eine Erweiterung gestatten von 450 bis 600 mm. Die Schacht- sowohl als auch die Rastkühlplatte empfiehlt der Verfasser auswechselbar zu machen.

Dz.

#### Carnot und Goutal. Ueber den Einfluss des Härten auf die Verwendungsweise der ausser dem Kohlenstoff im Stahl vorhandenen Elemente. (Stahl und Eisen 20, 1064.)

Verf. haben ihre Untersuchungen, die sie der französischen Akademie vorlegten, auf die 5 Elemente Schwefel, Phosphor, Arsen, Kupfer und Nickel ausgedehnt. In manganhaltigen Stahlarten übt das Härten keinen Einfluss auf die Verbindungsweise des Schwefels und Phosphors aus. Dagegen zeigt Arsen ein ähnliches Verhalten wie Kohlenstoff, indem es sich nach dem Härten in chemischer Verbindung, nach dem langsamen Abkühlen aber frei und isolirt vorfindet. Kupfer und Nickel zeigen in beiden Fällen keine Neigung, sich mit dem Eisen chemisch zu verbinden. Das Arsen scheint im ungehärteten

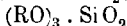
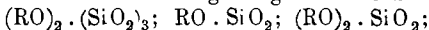
Stahl keine Verbindung mit Eisen einzugehen, sondern sich in Lösung vorzufinden. Die Verf. haben schon früher nachgewiesen, dass derartige Stahlsorten bei Behandlung mit schwacher Säure unter Mitwirkung der Luft einen Rückstand aus freiem Arsen geben, ohne dass in den gasförmigen Producten oder in der Lösung ein Arsenverlust zu bemerken wäre. Das Verhalten ist ein anderes bei gehärteten Stahlproben. Gehärteter Arsenstahl enthält das Arsen als Eisenarsenid und dürfte diesem die Formel  $\text{Fe}_2\text{As}$  nahekommen. Verf. machen dabei die Annahme, dass im kupferhaltigen Stahl eine einfache oder Doppelverbindung von Arsen existiren kann, die noch reicher an Arsen ist; sie lenken dann noch die Aufmerksamkeit auf die Verschiedenheit der Rollen, die Arsen und Phosphor spielen. Während der letztere sich immer in Verbindungen vorfindet, ist dies bei Arsen vollständig oder zum Theile nur im gehärteten Stahle der Fall, während bei langsamer Abkühlung es im völlig freien Zustande sich vorfindet.

Dz.

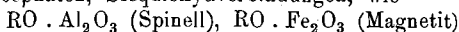
#### H. v. Jüptner. Die Constitution der Schlacken.

(Stahl und Eisen 20, 1105.)

Verf. suchte in der der Herbstversammlung des Iron and Steel Institute vorgelegten Arbeit die von Ledebur ausgesprochene Ansicht, dass die Schlacken als Lösungen zu betrachten seien, zu begründen und weiter zu entwickeln. Er theilt die Schlacken in Silicat-, Phosphat- und Oxyd-Schlacken ein. Um über die Constitution der Schlacken nähere Auskünfte zu erhalten, werden statt der noch nicht vorhandenen Schmelzpunktcurven die Curven der totalen Schmelzwärmen, wie auch die mikroskopischen Schlackenuntersuchungen herangezogen. Verf. kommt am Schlusse seiner Betrachtungen zu der Anschauung, dass wir als Schlackengemengtheile die Silicate:



ferner  $\text{RO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3$  und freie  $\text{RO}$ -Basen haben. Er giebt weiter Tabellen zur annähernden Berechnung der Constitution der Schlacken an. Phosphat-schlacken enthalten neben den erwähnten Bestandtheilen bei Gegenwart von viel Kalk das Calciumphosphat  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ , bei Mangel an Kalk wahrscheinlich ein Mangan- (oder manchmal Eisen-) Phosphat. Oxydschlacken enthalten neben verhältnissmässig geringen Mengen von Silicaten und Phosphaten, Sesquioxydverbindungen, wie



u. s. w. und freie  $\text{RO}$ -Basen.

Dz.

#### Griveau. Ueber das Chlorobromüren des Goldes nach Grollet. (Nach Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 48, 567.)

Das Verfahren wird auf der Goldhütte zu Harfleur in Frankreich ausgeführt und bezweckt die Goldgewinnung aus Erzen oder Hüttenproducten, die das Edelmetall in freiem Zustande oder mit Schwefel, Schwefelarsen, Schwefelantimon etc. verbunden enthalten. Es beruht auf der gleichzeitigen Einwirkung von Chlor und Brom auf das Golderz. Die Chlorwirkung allein büsst viel ein, sobald das Gold grob eingesprengt vorkommt. Auch die Bromeinwirkung ist eine intensive, aber

sie geht nur langsam vor sich. Die gleichzeitige Einwirkung beider Elemente geht rasch und intensiv vor sich. Der dabei stattfindende chemische Vorgang besteht in der Überführung des Goldes in die entsprechenden Halogenverbindungen. Um die schädliche Wirkung der überschüssigen Halogene in der Lösung zu verhüten, lässt man in dieselbe einen Strom von schwelliger Säure eintreten, welcher die freien Halogene in die entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren überführt. Die Fällung des Goldes erfolgt nun mittels Schwefelwasserstoff; der erhaltene Goldniederschlag wird geröstet und geschmolzen. Bei zwei im Grossen ausgeführten Versuchen, bei welchen geröstetem Erz eine bestimmte Menge Gold zugesetzt wurde, wurden in einem Falle 84 Proc., bei einem zweiten Versuche, wo die Menge des angewendeten Broms relativ verringert wurde, 93,11 Proc. Gold gewonnen. Die Fällung mittels Schwefelwasserstoff erfolgte automatisch mittels eines sehr einfachen Apparates und comprimierter Luft. Der Preis der Reagentien für 1 t Erz dürfte  $2\frac{1}{2}$  Fr. nicht übersteigen.

Dz.

#### R. Ferret. Soll man Puzzolane pulverisiren?

(Baumaterialienk. 5, 225, 231, 322.)

Eine grosse Anzahl Versuche lehren, dass in gewissen Fällen die Qualität des mit Verwendung von Puzzolane bereiteten Mörtels durch ein feines Mahlen der Puzzolane verbessert wird und besonders da, wo man zugleich über einen guten körnigen Sand verfügt. Dort wo Puzzolane billiger ist als Sand, dürften die Mörtel mit gemahlener Puzzolane auch billiger sein als die anderen. Bei Verwendung gemahlener Puzzolane enthält der Mörtel übrigens auch eine gleichmässige Beschaffenheit als bei Verwendung des körnigen Materials.

-g.

#### M. Gary. Bericht über das Verhalten hydraulischer Bindemittel im Seewasser nach Versuchen der Königl. Technischen Versuchsanstalten zu Berlin u. s. w. (Mitth. aus den Königl. Techn. Versuchsanstalten zu Berlin, Jahrgg. 1900, Ergänzungsheft I, 1.)

Aus der umfangreichen Arbeit geht hervor, dass es möglich ist, durch Zusätze von Trass innerhalb gewisser Grenzen zu Portlandcementen diese für die Benutzung im Seewasser geeigneter zu machen. Verf. weist aber auch darauf hin, dass durch besondere Versuchsreihen im Grossen und mit langen Beobachtungszeiten noch zu ermitteln wäre, wie weit diese Grenzen bei Cementen verschiedener Herkunft zu stecken sind.

-g.

#### H. Seidel. Ueber Raffination von Speiseöl.

(Mitth. d. K. K. Technol. Gew. Mus. Wien 10, 159.)

Es gelang einen auf Anwesenheit von Milchsäure zurückzuführenden unangenehmen Geruch und sauren Geschmack eines Speiseöls dadurch wegzunehmen, dass das Öl mittels eines Rührwerkes vier Stunden lang kräftig mit kohlensaurem Kalk durchgerührt und hierauf vom Kalk abfiltrirt wurde. Behandlung mit Natronlauge ergab im vorliegenden Falle unklare Emulsionen, zuge-

setztes Wasser war nach Durchschütteln nicht wieder zu entfernen. -g.

**E. Marx. Ueber Seifenkühlung.** (Augsburger Seifensieder-Ztg. 27, 495.)

Manche Seifen (namentlich Leimseifen) bedürfen vor der Formung einer Kühlung, um Fluss zu vermeiden, sie rascher schnittreif zu machen u. s. w. Es werden zu diesem Zwecke Rinnensysteme (hölzerne Rinnen mit innerer Blechverkleidung) empfohlen, die zwischen Kessel und Form einzuschalten sind. Länge und Gefäll der Rinnen müssen dem gewünschten Abkühlungsgrade entsprechen. Wird die Seife auf ihrem Wege zu dick, so muss mit Spatel oder Krücke nachgeholfen werden. So gekühlte Seife erstarrt schneller und bedarf keines Krückens in der Form. Bo.

**H. Bloedner jr. Rührwerk für Kokosseifen.** (Augsburger Seifensieder-Ztg. 27, 482.)

Das Rührwerk wird von den Drais-Fahrradwerken in Waldhof gebaut und führt den Namen „Säulensmischmaschine mit Planetenrührwerk“. Das Verühren des geschmolzenen Kokosöls mit conc. Lauge ist eine langwierige und mühsame Arbeit, von deren sachgemässer Ausführung jedoch das Gelingen der Seife abhängt. Hier soll nun durch einen sich um seine Verticalachse drehenden Quirl, der gleichzeitig im Kreise im Rührkessel herumgeführt wird, diese Arbeit zur Zufriedenheit geleistet werden. Ein Senger'sches Wasserrad vertheilt gleichzeitig nach und nach die Lauge in zwei dünnen Strahlen auf die Oberfläche des geschmolzenen Fetts. Die Maschine arbeitet ebensogut und etwas schneller als ein tüchtiger Arbeiter. Bo.

**A. Busch. Ueber das Bleichen von Jute.** (Mitth.

d. K. K. Technol. Gew. Mus. Wien, 10, 154.) Verf. giebt folgendem Verfahren den Vorzug. Nachdem durch Einweichen in lauwarmem Wasser und Stehenlassen über Nacht die fetten, hornartigen Bestandtheile der Jute aufgelockert worden sind, wird zunächst zur Entfernung dieser Substanzen mit Soda oder Kalkmilch, am besten aber mit Soda (5 g pro Liter) etwa eine halbe Stunde abgekocht, darauf etwa 10 Stunden in eine Chlorkalklösung  $\frac{1}{2}^{\circ}$  B. eingelegt, nach Auswringen eine halbe bis ganze Stunde in Salzsäure von  $\frac{1}{2}^{\circ}$  B. gelegt, abgequetscht, gut ausgewaschen, darauf in Kaliumpermanganatlösung (2,5 g pro Liter) eine Stunde eingelegt, nach neuem Abquetschen und Spülen eine halbe Stunde in Natriumbisulfat (80 ccm  $38^{\circ}$  B. pro Liter) eingelegt, darauf wieder gut ausgewaschen und schliesslich gebläut und geseift. Als Bläue hat sich von den verschiedenen Bläuungsmitteln, wie Methylenblau, Methylviolet, Wasserblau, Ultramarin u. s. w. Ultramarinaufschlämmung am besten bewiesen. Durch das Seifen wird insbesondere guter Griff und Glanz erzielt. Auf die Permanganatbehandlung muss besondere Sorgfalt verwendet werden, zu starke und zu langandauernde derartige Behandlung kann schädlich sein. Durch das beschriebene Verfahren wird ein schönes, kaum gelbstichiges Weiss erzielt, das beim Liegen an Luft und Licht sich kaum verändert. Die Jute erhält einen äusserst weichen

Griff und schönen Glanz. Der Gewichtsverlust nach den genannten Processen beträgt im Maximum 15 Procent. Die Festigkeit leidet, wie exacte Versuche gezeigt haben, bei beschriebenem Verfahren nur ganz unwesentlich. -g.

## Elektrochemie.

**H. Goldschmidt. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei elektrolytischen Reductionen.** (Z. f. Elektroch. 7, 263.)

Wenn man bei elektrolytischen Reductionen, z. B. von Nitrobenzol, diejenige Stromstärke ermittelt, bei der eben kein Wasserstoff mehr entwickelt, sondern vollständig für die Reduction verbraucht wird, so sollte Proportionalität zwischen dieser maximalen Stromstärke  $J_m$  und der Reaktionsgeschwindigkeit bestehen. Es sollte sein  $J_m = C \cdot K$ , wo C die Concentration des zu reducirenden Körpers ist. Die Versuche (mit Platinelektroden) ergaben indessen, dass hier eine Reaction niedrigerer Ordnung vorliegt und die Beziehung  $J_m = C^{\frac{2}{3}} \cdot K$  besteht. Dr—

**G. Bredig. Das Ampèremeter.** (Z. f. Elektroch. 7, 259.)

Das Knallgasvoltameter kann als Ampèremeter benutzt werden, wenn man die Entwicklungsgeschwindigkeit des Gases als Druck misst, indem man das Gas durch eine Capillare ausströmen lässt (genau wie dies Ostwald in seinen Untersuchungen über die periodischen Lösungserscheinungen beim Chromgethan hat): der Druck ist bei gegebenen Dimensionen der Capillare der Entwicklungsgeschwindigkeit proportional. Nach diesem Princip lässt sich ein einfaches Instrument zur Messung der Stromstärke construiren: der Druck des Gases in einem Voltameter mit Capillare wird an einem Wassermanometer abgelesen; die Capillare wählt man so, dass z. B. 1 cm Wasserdruck = 1 Amp. wird. Man erhält so zwar keinen Präcisionsapparat, aber ein einfaches billiges Schaltinstrument für Laboratoriumszwecke. Dr—

**K. Elbs. Ueber die Elektrolyse eisenhaltiger verdünnter Schwefelsäure.** (Z. f. Elektroch. 7, 261.)

Vergleicht man zwei Knallgasvoltameter, von denen das eine mit reiner verdünnter Schwefelsäure (spec. Gew. 1,175), das andere mit eisenhaltiger Schwefelsäure beschickt ist, im gleichen Stromkreis, so findet man, dass aus der eisenhaltigen Schwefelsäure viel weniger Knallgas entwickelt wird (z. B. bei 1 Proc. Eisengehalt und 2,23 Amp. Stromdichte pro qdm hat man 48,3 Proc. Knallgasverlust, bei 0,228 Amp. sogar 97,4 Proc.). Hierbei macht es keinen Unterschied, ob die Elektroden aus Platin oder aus formirtem Blei bestehen. Der bekannte schädliche Einfluss eines Eisengehaltes der Schwefelsäure auf den Nutzeffect der Accumulatoren wird durch diese Versuche illustriert. Es hat sich ergeben, dass die für Accumulatoren zu verwendende Schwefelsäure unter 0,008 Proc. Eisen enthalten muss, um für diesen Zweck überhaupt noch brauchbar zu sein. Dr—

**F. Haber. Ueber die löslichen Alkalisalze des Eisenoxys und der Eisensäure.** (Z. f. Elektroch. 7, 215.)

Wie schon Poggenдорff fand, bilden sich eisen-saure Salze, wenn man Alkalilaugen zwischen Gusseisenplatten elektrolysiert; andere Eisensorten sollen sich dagegen nicht unter Ferratbildung lösen. Diese letztere Angabe trifft indessen nur für bestimmte Versuchsbedingungen zu, denn auch Schmiedeeisen, Stahl oder reines elektrolytisches Eisen zeigen die anodische Ferratbildung, wenn man häufig die Stromrichtung wechselt (so dass das anodisch polarisierte Eisen vorübergehend zur Kathode gemacht wird, um dann von Neuem anodisch polarisiert zu werden), oder wenn man starke Natronlauge (spec. Gew. 1,46) und geringe Stromdichten (0,1 Amp. pr. qdm) verwendet. Auch Erhöhung der Temperatur auf 70–75° ist von günstigem Einfluss: die Stromausbeute scheint dann 100 Proc. erreichen zu können. Die so erhältliche rothe Ferratlösung entfärbt sich beim Kochen unter Sauerstoffentwicklung (bei Gegenwart von Mangan, das in den meisten Natronsorten des Handels enthalten ist, erhält man eine smaragdgrüne Lösung), bleibt aber klar, falls der Ferratgehalt nicht zu gross war. Sie enthält dann Natriumferrit; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich Eisenhydroxyd aus. Das Natriumferrit selbst krystallisiert als weisses Salz aus der alkalischen Lösung beim Stehen aus, doch hält es schwer, dasselbe wegen seiner Empfindlichkeit gegen Wasser in reiner Form zu isolieren. Ob sich Ferrit schon bei der Elektrolyse neben dem Ferrat theilweise bildet, wurde noch nicht festgestellt.

Dr—

**K. Elbs. Ueber das Verhalten der Manganosalze an der Anode.** (Z. f. Elektroch. 7, 260.)

Manganosalze liefern bei der Elektrolyse je nach den Versuchsbedingungen Manganisalze, Mangan-superoxydhydrate oder Übermangansäure. Die ausschliessliche Bildung der letzteren verlangt Manganosalze starker Säuren in verdünnter Lösung, reichlichen Überschuss von Säure und nicht zu hohe Temperatur. Es wird darauf hingewiesen, dass violettrothe Färbung sowohl Übermangansäurelösungen, wie Manganisalzlösungen besitzen: zu unterscheiden sind beide durch ihr verschiedenes Absorptionsspektrum.

Dr—

**F. W. Küster. Ueber die elektrolytische Abscheidung von Eisen und Nickel aus den Lösungen ihrer Sulfate.** (Z. f. Elektroch. 7, 257.)

Bei der Elektrolyse gemischter Eisen- und Nickel-sulfatlösungen erhält man um so eisenreichere Niederschläge, je kleiner man die Stromdichte wählt, während man gerade das umgekehrte Verhalten erwarten sollte, da der Zersetzungspunkt für Nickel tiefer als für Eisen gefunden wurde (durchschnittlich um 0,1 Volt), Nickel also edler als Eisen ist. Der Grund für dies Verhalten ist wohl in der gleichzeitigen Wasserstoffabscheidung zu suchen, die stets vor der regelrechten Metallabscheidung einsetzt; es könnte bei gleicher Span-

nung das Verhältniss  $\frac{\text{abgeschiedener H}_2}{\text{abgeschiedenes Ni}}$  grösser

sein als  $\frac{\text{abgeschiedener H}_2}{\text{abgeschiedenes Fe}}$

Dr—

**W. Hittorf. Ueber die Passivität der Metalle.** (Z. f. Elektroch. 7, 168.)

Die frühere Ansicht, dass die Passivität der Metalle von einem dünnen schützenden Oxydhäutchen herrühre, kann nicht mehr aufrecht erhalten werden, wie bereits früher vom Verf. an dem elektromotorischen Verhalten des Chroms nachgewiesen worden war. Es wird gezeigt, dass auch beim Eisen ganz analoge Verhältnisse vorliegen. Chrom wird passiv als Anode in irgend einem Elektrolyten, Eisen nur in den Lösungen von Sauerstoffsalzen, dagegen nicht in denen der Haloide. Bei beiden aber bilden sich bei offener Kette die aktiven Zustände beim Stehen von selbst zurück. Dies spricht gegen die Anwesenheit eines Oxydhäutchens, da die unlöslichen Oxyde bleiben und die Passivität somit sich erhalten müsste. Chrom wird, auch ohne Anode zu sein, passiv durch die blosser Berührung mit Lösungen von Chlor, Brom, Salpetersäure, Chromsäure; Eisen dagegen zeigt dies Verhalten nur gegen starke Salpetersäure. Der Zustand erhält sich nach der Berührung noch einige Zeit; er verliert sich momentan, wenn das Metall zur Kathode gemacht wird (es genügt Berührung mit einem elektropositiven Metall, wie Zink). Ausser Eisen zeigen auch Nickel und Kobalt Passivität, doch halten diese Metalle diesen Zustand noch weniger fest, als Eisen, am allerwenigsten das Kobalt.

Dr—

**J. Tafel. Ueber die elektrolytische Reduction schwer reducibar Substanzen in schwefelsaurer Lösung.** (Z. f. physikal. Chem. 34, 187 und Berichte 33, 2209.)

Caffein und ähnliche schwer reducibare Substanzen können in schwefelsaurer Lösung nur an solchen Kathoden elektrolytisch reducirt werden, welche eine besonders hohe „kathodische Überspannung“ aufweisen, an welchen sich also bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure erst bei einer wesentlich höheren Potentialdifferenz Wasserstoff an der Kathode entwickelt, als an platinirtem Platin. Caffein selbst konnte bisher nur mit Blei- oder Quecksilberkathoden reducirt werden, während eine Reduction an Platin-, Silber-, oder Kupferelektroden nicht eintrat.

Bei Verwendung von Bleielektroden hat sich herausgestellt, dass die „kathodische Überspannung“ durch zum Theil minimale Mengen fremder Metalle sehr stark herabgedrückt wird und zwar sowohl wenn sie direct auf der Kathode niedergeschlagen als auch, wenn sie als Salze der Kathodenflüssigkeit zugesetzt werden.

Die depressive Wirkung der Metalle ist quantitativ verschieden; die stärkste Depression bewirkt Platin, dann folgen successive Silber, Zinn, Kupfer, Quecksilber, Zink und Eisen. Vom Platin genügen minimale Spuren, um die Reduction des Caffeins gänzlich zu verhindern, vom Kupfer üben erst ca. 5 mg pro Quadratcentimeter Kathodenfläche die gleiche Wirkung aus; dagegen verlangsamt ein Gehalt der Lösung an 200 mg Eisen die Reduction zwar bedeutend, vermag sie aber nur theilweise zu sistiren.

Als Elektrodenmaterial ist deshalb möglichst reines Blei zu verwenden (Verf. empfiehlt raffiniertes Blei der Laubenthaler Hütte im Harz), das vor Beginn der Reduction oberflächlich oxydirt werden muss, damit sich bei der Einschaltung als Kathode eine Schicht schwammigen Bleis abscheidet. Die Oxydation geschieht elektrolytisch. Mit dieser Präparation geht stets zugleich eine oberflächliche Reinigung der Elektroden Hand in Hand.

Sind die zu reducirenden Lösungen mit Metallen oder Metallsalzen verunreinigt, so gelingt die Beseitigung der dadurch hervorgerufenen Störungen häufig durch eventuell wiederholten Zusatz von Bleiacetatlösungen; andererseits kann man sich häufig auch dadurch helfen, dass man nach einiger Zeit die zunächst benutzte Kathode, auf der sich inzwischen Metalle niedergeschlagen haben, durch eine andere ersetzt.

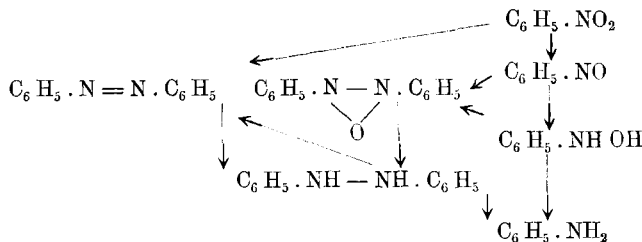
Bezüglich der Stromstärke, Stromdichte und der Reaktionszeit hat sich ergeben, dass bei Anwendung verschieden grosser Apparate der zeitliche Verlauf der Reaction der gleiche bleibt, sobald die Anfangskonzentration der Lösung, die Stromstärke pro Liter Kathodenflüssigkeit und das Verhältniss zwischen dem Volumen der letzteren und der Oberfläche der Kathode gleich bleibt.

Günstig für den Verlauf der Reduction wirkt eine relativ geringe Concentration der Schwefelsäure, doch sind hier durch die Löslichkeitsverhältnisse der Verbindungen ziemlich enge Grenzen gezogen. Immerhin tritt die Reduction auch noch in 95-proc. Schwefelsäure (an der Kathode) auf, wobei aber durch gleichzeitige Reduction der Säure selbst Schwefel gebildet wird. Dagegen darf die Concentration der Schwefelsäure im Anodenraum nicht über 70 Proc. steigen.

Zur Bestimmung des Reaktionsverlaufs bedient sich Verf. eines dem Oettel'schen Voltameter ähnlichen Apparats, mit dem der aus der Reduktionslösung einerseits, aus einer unter gleichen Verhältnissen elektrolysirten Schwefelsäure andererseits ausgeschiedene Wasserstoff gemessen wird. *Kl.*

#### K. Elbs. Zur Kenntniss der elektrochemischen Reduction aromatischer Mononitrokörper in schwach alkalischer Lösung. (Z. f. Elektroch. 7, 133 und 141.)

Das von Haber und Schmidt für die elektrolytische Reduction des Nitrobenzols aufgestellte Schema:



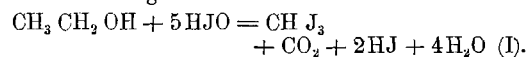
(wobei nur die senkrechten Pfeile elektrochemische Reduktionsvorgänge, die schiefen rein chemische Umsetzungen bedeuten) hat für die aromatischen Mononitrokörper allgemeine Gültigkeit, doch ist die Richtung, in welcher in den einzelnen Fällen die Reaction verläuft, verschieden, je nachdem die chemischen Umsetzungen leichter

erfolgen oder die elektrochemischen Vorgänge. Hierüber lassen sich vorläufig noch keine allgemeinen Gesetze aufstellen; der Versuch muss in jedem Fall entscheiden.

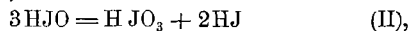
Verf. stellt die im Verein mit seinen Schülern gesammelten, zahlreichen Erfahrungen zusammen: Nitrobenzol, halogenisirte Nitrobenzole, Nitrobenzol-m-sulfosäure, Nitrobenzolcarbonsäuren, Nitrobenzoesäurenitrile und ihre Homologen liefern Azokörper; o- und p-Nitranilin nebst Homologen geben Diamine, m-Nitranilin und seine Homologen dagegen Azokörper. Diese Verschiedenheit lässt sich auf die Möglichkeit, dass o- und p-Derivate Chinonabkömmlinge intermediär bilden können, zurückführen. Acylirte Nitroaniline liefern in allen Fällen Azokörper, o- und p-Nitrophenol lassen Aminophenole entstehen, Nitrophenoläther dagegen Azokörper. *Dr—*

#### O. Donny-Hénault. Ueber die Synthese von organischen Substanzen auf elektrischem Wege. Zweite Mittheil. (Z. f. Elektroch. 7, 57.)

Im Anschluss an die früheren Versuche über die elektrolytische Oxydation der Alkohole (diese Zeitschr. 1900, 771) wurde untersucht, ob bei der Darstellung des Jodoforms auf elektrischem Wege das freiwerdende Jod direct auf den zugesetzten Alkohol einwirkt, oder ob sich vorher Jodverbindungen bilden, die secundär mit dem Alkohol unter Jodoformbildung reagiren. Es ergab sich, dass die bisher benutzte Gleichung:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 10\text{J} + \text{H}_2\text{O} = \text{CHJ}_3 + \text{CO}_2 + 7\text{HJ}$  den Vorgang der Jodoformbildung nicht richtig darstellen kann, weil ein Zusatz von Alkohol zu einer sodaalkalischen Jodkaliumlösung den Zersetzungspunkt der  $\text{I}^-$ -Ionen nicht erniedrigt, Alkohol hier also nicht als Depolarisator wirkt. Das Jodoform kann also seine Entstehung nur dem Producte der primären Einwirkung des an der Elektrode abgeschiedenen Jods auf das vorhandene Natriumcarbonat verdanken: der unterjodigen Säure. Die Gleichung ist:



Da nun die unterjodige Säure ein grosses Bestreben hat, Jodsäure zu bilden:



so wird die Ausbeute an Jodoform von der relativen Reaktionsgeschwindigkeit dieser beiden con-

(vergl. diese Zeitschr. 1900, 435)

currirenden Vorgänge abhängen. Gegenwart einer beträchtlichen Menge Jodid oder Jodat, welche die Geschwindigkeit von II verringert, wird also I überwiegen lassen und somit die Jodoformausbeute steigern. In voller Übereinstimmung mit dieser Annahme steht die gute Ausbeute an Jodoform auf elektrischem Wege (nach Elbs bis 98 Proc.)

gegenüber der auf chemischem Wege (20—40 Proc.), weil die Lösung vom Auftreten der ersten Spuren in Freiheit gesetzten Jods an stets einen sehr grossen Überschuss von Kaliumjodid enthält, das die unterjodige Säure vor der Umwandlung in Jodat bewahrt. Dass unterjodige Säure, die frei von Jod ist, in der That unter Jodoformbildung mit Alkohol reagiert, wurde bewiesen, indem man eine nach Lippmann durch Schütteln von alkoholischer Jodlösung mit Quecksilberoxyd dargestellte Lösung von Unterjodigsäureanhydrid bei 60° in eine Lösung von Jodkalium und Alkalicarbonat fliessen liess: es fand sofort Jodoformbildung statt.

Die Bildung von Chloroform und Bromoform auf elektrischem Wege ist unmöglich (obwohl sie durch D.R.P. 29 771 geschützt ist), weil Brom und Chlor bei einer höheren Spannung (1,75 Volt u. 2,1 Volt) entladen werden als Sauerstoff (1,7 Volt): der zugesetzte Alkohol wird also oxydirt, ehe es zur Bildung von Chloroform und Bromoform kommt.

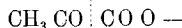
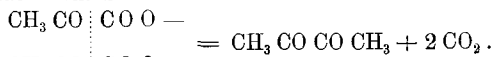
Dr—

#### Hans Hofer. Ueber die Elektrosynthese von Diketonen und Ketonen. (Elektroch. Zeitschr. 7, 144.)

Wie man bei der Elektrolyse der fettsauren Salze Kohlenwasserstoffe erhält, so kann man bei analoger Behandlung der Salze von Ketonsäuren leicht Ketone darstellen. Man bringt an die Anode eine concentrirte Lösung des betreffenden Salzes, während als Kathodenflüssigkeit Kaliumcarbonatlösung dient. Das während der Elektrolyse an

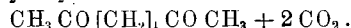
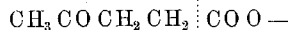
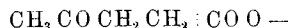
der Kathode entstehende Kaliumhydroxyd wird durch Einleiten von Kohlensäure wieder in Carbonat übergeführt. Die Versuche wurden bei einer Spannung von 17—20 Volt und einer Stromstärke von 1,5—2,5 Amp. (die Anode war ein Platindraht von  $\frac{1}{2}$  qcm Oberfläche) durchgeführt.

Brenztraubensaures Kalium liefert so Diacetyl nach dem Schema:



Die Ausbeute ist gering; Hauptreaction ist Oxydation des Restes  $\text{CH}_3\text{CO}$  zu Essigsäure.

Lävilinsaures Kalium liefert 2,7-Oktandion:



Die Ausbeute beträgt 50 Proc. der Theorie; daneben bildet sich Kohlenoxyd und Essigsäure.

Wendet man Gemische von ketonsauren und fettsauren Salzen an, so erhält man einfache Ketone, so z. B. aus brenztraubensaurem und essigsaurem Kalium Aceton, aus brenztraubensaurem und buttersaurem oder aus lävilinsaurem und essigsaurem Kalium Methylpropylketon. Ebenso liefern gemischte Ketonsäuren Diketone: z. B. brenztraubensaures und lävilinsaures Kalium Acetylaceton. Die Ausbeuten lassen in diesen Fällen aber zu wünschen übrig, da natürlich auch die elektrosynthetischen Reactionsproducte der einzelnen Säuren entstehen und ausserdem Oxydationen stattfinden.

Dr—

## Patentbericht.

### Klasse 6: Bier, Branntwein, Wein, Essig, Hefe.

**Reinigung von Spiritus mittels unlöslicher Manganate und des elektrischen Stroms.** (No. 116 693. Vom 27. Mai 1900 ab. J. H. Lavollay und G. E. Bourgoin in Paris.)

Das Verfahren besteht darin, die Phlegmen bis zur Erreichung des neutralen Zustandes mit einer erdalkalischen Manganverbindung, z. B. Kalkmanganat, oder irgend einem anderen unlöslichen Manganat unter Mitwirkung des elektrischen Stromes zu behandeln. Die Manganate rufen bei gleichzeitiger Mitwirkung des elektrischen Stromes eine sehr energische Oxydation hervor, während der durch Elektrolyse frei werdende Wasserstoff die Aldehyde reducirt, um die Ergiebigkeit an Alkohol noch zu vergrössern. Das Endergebniss des Verfahrens ist: 1. Beseitigung des schlechten Geschmacks und Erzielung besserer Producte durch die combinirte Einwirkung der Manganate und des elektrischen Stromes. 2. Reduction der Aldehyde durch den elektrolytischen Wasserstoff. — Die Anwendung dieses Verfahrens vollzieht sich in einem beliebigen, für elektrolytische Behandlung geeigneten Behälter ohne Anwendung poröser Scheidewände. Die metallischen Elektroden können beispielsweise aus Zink bestehen. Die anzu-

wendenden Manganate können ihrem Mengeverhältniss nach von 50 bis 100 g, je nach der Art der zu behandelnden Phlegmen, variiren. Die Dauer der Behandlung beträgt 10 bis 20 Minuten. Während dieser Behandlung ist eine Rührbewegung beständig zu unterhalten.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Reinigung von Spiritus, dadurch gekennzeichnet, dass derselbe unter Einwirkung des elektrischen Stromes mit Kalkmanganat, oder erdalkalischen Manganaten, oder überhaupt mit unlöslichen Manganaten behandelt wird.

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

**Verfahren zur trockenen Destillation von zerkleinertem Torf, Holz u. dgl.** (No. 115 254. Vom 22. Februar 1899 ab. Richard Bock in Magdeburg.)

Bei dem vorliegenden Verfahren wird das zerkleinerte Holz in mehr oder weniger dünnen Schichten gegen die heissen Wandungen der Retorte gepresst, damit die isolirende Schicht auf ein Minimum beschränkt wird, wobei ein beständiges Wenden des Materials stattfindet, damit alle Theile des Holzes in möglichst kurzer Zeit mit den heissen Wandungen der Retorte in Berührung kommen. Das Anpressen und Mischen,