

4. Derivate der Nitrophtalsäuren, von H. Seidel und J. C. Bittner. Durch Nitrirung von Phtalsäureanhydrid wurden die beiden möglichen isomeren Nitrophtalsäuren erhalten und durch ihre verschiedene Löslichkeit in verdünnter Schwefelsäure getrennt. Die Verfasser stellten sodann die beiden Imide dar und unterwarfen sie der Hoffmann'schen Reaction. Während das Imid  $\left( \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \right) > \text{NH} : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 3 \right)$  nur eine der beiden möglichen Nitroanthranilsäuren lieferte, nämlich die Säure  $\text{NH}_2 : \text{COOH} : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 3$ , gelang es, aus dem zweiten Imid beide möglichen Isomere darzustellen, die durch Xylool getrennt wurden.

Endlich überreicht Prof. Lieben zwei im II. chemischen Laboratorium der Universität Wien ausgeführte Arbeiten:

1. Zur Kenntnis des Gleichgewichtes zwischen Dextrose und Maltose, von C. Pomeranz. Der Verfasser berechnet die Versuche von Croft Hill über die Spaltung der Maltose in Dextrose unter dem Einflusse von Maltase und weist die Gültigkeit des Guldberg-Waage'schen Massenwirkungsgesetzes für diesen Vorgang nach. Die Constante erweist sich als unabhängig von der Temperatur.

2. Über die Löslichkeit der Salze optisch activer einbasischer Säuren von C. Pomeranz. Verfasser zeigt, dass sich die Löslichkeit  $L$  eines Gemenges von  $d$  und  $l$  Salz nach der Formel  $L = 1/2(1 - \alpha) + \sqrt{2}\alpha$  berechnen lässt, wo  $l$  die Löslichkeit des Salzes einer optisch activen, einbasischen Säure mit einem einwertigen Metall und  $\alpha$  den elektrolytischen Dissoziationsgrad der gesättigten Lösung desselben bedeutet.

Th. Z.

## Referate.

### Physikalische Chemie.

P. Walden und M. Centnerszwer. Flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel. (Z. physikal. Chem. 39, 513.)

Die früher als ionisirende Lösungsmittel studirten Flüssigkeiten, Wasser und verdichtetes Ammoniak, setzen sich aus chemisch verschiedenen Elementen zusammen, dem stark negativen Sauerstoff und Stickstoff einerseits und dem positiven Wasserstoff anderseits. Es interessirte deshalb, das Verhalten einer Verbindung bezüglich ihrer Ionisirungsfähigkeit kennen zu lernen, welche aus zwei negativirenden Elementen besteht, wie sie im flüssigen Schwefeldioxyd vorliegt. Die bezüglich der Lösungsfähigkeit dieser Flüssigkeit angestellten Versuche ergaben das Resultat, dass dieselbe zahlreiche anorganische Salze, namentlich die Jodide der Alkalimetalle, ferner die Salze organischer Basen mit den Halogenwasserstoffsäuren, der Salpetersäure, Schwefelsäure und anderen, sowie eine grosse Zahl nicht salzartiger organischer Verbindungen in zuweilen recht reichlichen Mengen löst, wobei häufig Farbenänderungen eintreten, beispielsweise Gelbfärbung bei den Jodiden. Die Lösungen der Salze leiten den elektrischen Strom gut, manche von ihnen besitzen ein grösseres Leitvermögen als die wässrigen Lösungen derselben Salze, andere ein zum Theil erheblich geringeres.

Um die Leitfähigkeit des flüssigen Schwefeldioxyds selbst zu bestimmen, über welche die Literatur einander widersprechende Angaben aufweist, wurde das käufliche Dioxyd destillirt, und das destillirende Gas in Natriumbicarbonat aufgefangen, dann die erhaltene Bisulfitlösung mit Schwefelsäure zersetzt, das entwickelte Gas über Phosphorpentoxyd geleitet und direct in dem zur Bestimmung der Leitfähigkeit dienenden Widerstandgefäß condensirt. Nach der bei  $0^\circ$  ausgeführten Bestimmung wurde das Gefäß entleert, eine neue Portion hinein destillirt, von Neuem die Leitfähigkeit bestimmt und damit fortgefahren,

bis die Bestimmungen übereinstimmende Werthe ergaben. Als specifische Leitfähigkeit des reinen Dioxyds bei  $0^\circ$  wurde so gefunden:  $l = 0,9 \cdot 10^{-7}$  reciproke Siemenseinheiten. Die gefundene Zahl weicht nicht stark von den für reinstes Wasser und flüssiges Ammoniak erhaltenen Werthen ab. Erstes ergab nach Kohlrausch und Heydweiler die Zahl  $l = 0,4 \cdot 10^{-7}$  bei  $18^\circ$ , letzteres nach Frenzel  $l = 1,33 \cdot 10^{-7}$  bei  $-79,3^\circ$ , wonach Schwefeldioxyd seiner Platz zwischen diesen beiden Flüssigkeiten findet.

Das zu den Bestimmungen der Leitfähigkeit der Salzlösungen benutzte Dioxyd war weniger rein und zeigte daher, ähnlich wie das gewöhnlich zu gleichen Zwecken benutzte Wasser, höhere  $l$ -Werthe, welche zwischen  $0,1 \cdot 10^{-5}$  und  $0,3 \cdot 10^{-5}$  schwankten.

Die Beobachtungen an den Salzlösungen ergaben, dass die für wässrige Lösungen geltenden Gesetze zum grössten Theil sich auf die Schwefeldioxydlösungen nicht übertragen lassen; diese folgen nicht dem Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen, dem Gesetz, nach welchem die molekulare Leitfähigkeit mit fortschreitender Verdünnung nachweislich einer Grenze zustrebt, nicht der Regel, nach der die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Verdünnung für alle gelösten binären Salze gleich sein soll, noch dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz. Bei allmählich erhöhter Temperatur nimmt die molekulare Leitfähigkeit der Lösungen zunächst zu, erreicht bei einer von der Natur des Salzes und der Concentration abhängigen Temperatur ihr Maximum, worauf allmähliches Sinken eintritt und schliesslich das Leitvermögen bei der kritischen Temperatur des Lösungsmittels (ca.  $157^\circ$ , die Bestimmungen wurden natürlich in Druckröhren ausgeführt) vollständig verschwindet. Dieses Verschwinden der Leitfähigkeit beruht nicht auf einer Zersetzung des Elektrolyten, wie daraus erheilt, dass beim Abkühlen die Lösungen wieder leitend werden. Es zeigt sich also, dass die elektrische Leitfähigkeit und die dieselbe hervorruhende elekt-

trolytische Dissociation in Lösungen an den flüssigen Aggregatzustand geknüpft sind.

Die nach der van't Hoff'schen Formel berechnete molekulare Siedepunktserhöhung im flüssigen Schwefeldioxyd wurde zu 15,0 bestimmt, ein Werth, der durch Moleculargewichtsbestimmungen einiger Nichtelektrolyte bestätigt wurde. Umgekehrt wurde daraus geschlossen, dass Nichtelektrolyte im flüssigen Dioxyd normale Moleculargrössen aufweisen. Dagegen ergaben die untersuchten Elektrolyte sämmtlich höhere Moleculargewichte als erwartet wurde; in den meisten Fällen lagen die erhaltenen Werthe sogar über den normalen, während, dem gewöhnlichen Verhalten entsprechend, die Verbindungen als dissocierte Substanzen zu niedrige Moleculargewichte liefern sollten. Bei der näheren Untersuchung ergab sich, dass bei den Verbindungen, bei denen die gefundenen Moleculargewichte über den normalen liegen, die die Anzahl der Moleküle bezeichnenden i-Werthe mit zunehmender Verdünnung steigen, während sie bei den Verbindungen mit unter dem normalen liegenden Moleculargewichten beim Verdünnen abnehmen, bei beiden Gruppen also dem Werth 1 sich nähern. Zur Erklärung dieses Verhaltens nehmen Verf. an, dass in den Lösungen Associationsvorgänge stattfinden, welche sich einmal zwischen den einzelnen Salzmolekülen selbst, andererseits zwischen diesen und den Molekülen der als Lösungsmittel dienenden schwefligen Säure vollziehen und beim letzteren Vorgang zu complexen Molekülen führen, welche nun ihrerseits Ionen bilden. Diese Auffassung findet Stützen in der bereits nachgewiesenen Existenz complexer Verbindungen der schwefligen Säure auch in wässriger Lösung, sowie in der bereits erwähnten Farbenänderung beim Lösen der Salze. Kl.

#### R. Schenk. Ueber den rothen Phosphor. (Beichte 35, 351.)

Die Ursachen der grossen Verschiedenheit der weissen und der rothen Modification des Phosphors sind bisher nicht vollständig erklärt, besonders ist darüber keine Verständigung erzielt worden, ob die Substanzen als dimorphe Modificationen anzusehen sind oder ob ihre Verschiedenheit auf Isomerie beruht, der rothe Phosphor also als Polymeres des weissen anzusehen ist. — Verf. hat versucht, diese Frage auf physikalisch-chemischem Wege zu lösen, indem er eine Lösung von weissem Phosphor in Phosphortribromid unter Cautelen, welche den Einfluss anderer Umwandlungsmittel ausschlossen, in zugeschmolzenen Röhren auf 172° bez. 184° erhielt und die Menge des in bestimmten Zeitabschnitten entstandenen rothen Phosphors bestimmte. Die Resultate dienten zur Entscheidung der oben definierten Frage unter Berücksichtigung des Umstandes, dass, wenn die beiden Phosphorformen dimorph sind, die Umwandlung als monomolekulare Reaction aufzufassen ist, während eine polymolekulare Reaction vorliegen muss, wenn die rothe Modification ein Polymeres der weissen darstellt, da ja dann mehrere Moleküle der weissen zu einem Molekül der rothen zusammen treten. Die Beobachtung der Umwandlungsgeschwindigkeit kann aber zur Erkennung dieser Verhältnisse

dienen, weil bei einem monomolekularen Process dieselbe der jeweiligen Concentration selbst, bei einem poly-(n-)molekularen aber der n-ten Potenz derselben proportional ist.

Die Untersuchungen ergaben, dass tatsächlich ein polymolekularer Process vorliegt; die besten Übereinstimmungen wurden erzielt, wenn  $n = 2$  gesetzt wurde. Daraus geht hervor, dass der rothe Phosphor eine polymere, nicht eine polymorphe Modification des weissen ist; nach Verf. kann man aber nicht ohne Weiteres schliessen, dass ihm die Molecularformel  $(P_4)_2 = P_8$  zukommt. Verf. hält den rothen Phosphor seines von dem des weissen stark abweichenden Verhaltens wegen vielmehr für ein hochpolymerisiertes Product und nimmt an, dass die Molecularformel  $P_8$  lediglich einem primär entstehenden Umwandlungsproduct entspricht, welches sehr bald einer weiteren Polymerisation anheimfällt. Kl.

#### G. Kahlbaum, K. Roth und P. Siedler. Ueber Metaldestillation und destillirte Metalle.<sup>1)</sup>

(Z. anorgan. Chem. 29, 177.)

Nach Lothar Meyer, dem sich im Wesentlichen auch Horstmann anschliesst, soll die Flüchtigkeit der Elemente in nahem Zusammenhange mit ihrer Schmelzbarkeit stehen, und nur die leicht schmelzbaren Elemente sollen flüchtig sein, die schwer schmelzbaren dagegen nicht. Verf. ist es gelungen, die Unrichtigkeit dieser Ansicht nachzuweisen, indem sie im starken Vacuum die meisten Metalle, auch die sehr schwer schmelzbaren, destillieren konnten. Die Destillation wurde ausgeführt am Selen, Tellur, Kalium, Natrium, Lithium, Arsen, Antimon, Aluminium, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum, Zink, Cadmium, Thallium, Blei, Wismut, Kupfer, Silber, Gold, Nickel, Eisen, Chrom, Zirkon und Zinn.

Die Destillation wurde mit Hilfe der Kahlbaum'schen selbstthätigen Quecksilberluftpumpe bewirkt, der Apparat gegen das Eindringen von Quecksilberdämpfen durch mit Goldschlägerhaut gefüllt, durch eine Kältemischung abgekühlte Vorlagen geschützt. Die Pumpe ist durch Anbringen eines kleinen Stahlrohrs so verbessert worden, dass das früher öfter beobachtete Springen des Fallrohres nicht mehr vorkommt und der Apparat fast beliebig lange in Function bleiben kann, wenn nur in längeren Zwischenräumen die Luftfänge neu gefüllt werden, eine Operation, die ohne Unterbrechung der Destillation vorgenommen werden kann und etwa eine halbe Stunde Zeit erfordert. So konnte bei der Destillation des Eisens der Apparat 610 Stunden lang hintereinander benutzt werden, wobei die Luftfänge nur einmal aufgefüllt werden mussten. Der Druck im Apparat schwankte hierbei während der letzten 150 Stunden zwischen 0,00007 und 0,00001 mm; nach völligem Erkalten fand sich sogar nur 0,0000018 mm Druck vor.

Ursprünglich wurde aus Glasgefäßen destillirt, in denen sogar die Verflüchtigung von Gold und Kupfer (Schmelzpunkt ca. 1065°) gelang. Später verwendeten Verf. Destillationsgefässe verschiedener Form aus Porzellan. Das zu destillirende Metall

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1901, 1235.

wird in diese Gefäße in nicht zu kleinen Stücken eingetragen. Das ist notwendig, weil das Schmelzen von Drehspähnen und ähnlichem Material in dem die Wärme sehr schlecht leitenden starken Vacuum nur schwer erfolgt und die aus den unteren Partien abdestillirenden Dämpfe sich auf den noch ungeschmolzenen oberen Theilen absetzen. Das Erhitzen geschah nach vollständiger Evacuirung je nach der Flüchtigkeit der Metalle mit dem Bunsenbrenner, mit Teklubrennern verschiedener Grösse und mit Gebläselampen, welche entweder mit Luft oder mit Sauerstoff geblasen wurden. Das destillirte Metall setzt sich an den kälteren Theilen des Porzellangefäßes in dicken, oft deutlich krystallinischen, meist stark glänzenden Schichten ab, welche sich gewöhnlich gut ablösen lassen. Die Dauer der Destillation ist sehr verschieden; die Temperaturen wurden nur annähernd in mit Platin-Rhodiumplatin-Elementen angestellten Parallelversuchen bestimmt. Die Beendigung des Versuchs konnte mit Hülfe von Röntgenstrahlen erkannt werden, welche ein glattes Durchleuchten der Porzellangefäße gestatten.

Zur vollständigen Reinigung wurden die Metalle mehrmals, mindestens zwei Mal, destillirt. Zur Prüfung der Reinheit diente die Untersuchung des Spectrums, und die Substanz wurde als rein angesehen, wenn die Anzahl der Linien desselben sich nicht mehr verringerte.

Von den reinen Metallen wurde das specifische Gewicht, die specifische Wärme und, soweit es möglich war, die Krystallform bestimmt.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts geschah nach der Verdrängungsmethode mittels Pyknometers. Die volumetrische und die archimedische Verdrängungsmethode erwiesen sich als weniger geeignet. Als Vergleichsflüssigkeit diente Wasser; die Anwendung schwererer Flüssigkeiten, wie Kaliumquecksilberjodid-, Cadmiumborowolframat-, Baryum-, Kupfer-, Kobalt- und Nickelborowolframatlösung, Methylenjodid und Thalliumäthylat, welche durch grössere Gewichtsdifferenzen zu genaueren Resultaten geführt hätten, ergab theils der Zersetzung, theils des leichten Auskristallisirens der Lösungen wegen keine befriedigenden Resultate. Um die Metalle in eine für die Bestimmung des specifischen Gewichts geeignete Form zu bringen, wurden dieselben wieder im Vacuum der Quecksilberluftpumpe geschmolzen, wobei aber, der ungünstigen Wärmeleitungsverhältnisse wegen, die Temperatur zuweilen erheblich über den Schmelzpunkt des Metalls gesteigert werden musste. So wurde beispielsweise beim Antimon, welches sonst bei ca. 430° schmilzt, das Gefäß Stunden lang auf 650—660° erhitzt, ohne dass das Metall auch nur in Spuren geschmolzen war; anderseits schmolz Wismut leicht bei einer Heiztemperatur, die seinen Schmelzpunkt nur um ca. 50° überstieg.

Bei der Bestimmung der specifischen Gewichte war zu berücksichtigen, dass die meisten Metalle im gewöhnlichen Zustand ein geringeres specifisches Gewicht besitzen als im gehämmerten oder gepressten. Diese Unterschiede treten relativ wenig beim Silber, stärker beim Gold, am stärksten beim Kupfer hervor. Deshalb wurden die zur Bestimmung verwendeten Proben zunächst einer

Pressung unterworfen, welche, um Verunreinigungen und stärkere Deformationen zu vermeiden, in einer Flüssigkeit (Ricinusöl) vorgenommen wurde. Der Druck wurde bis auf 10000 Atmosphären gesteigert. Hierbei ergab sich, dass ein Feinsilbercylinder sein specifisches Gewicht durch Drucksteigerung kaum nennenswerth veränderte, während das specifische Gewicht des (nicht geschmolzenen) Kupfers beispielsweise von 8,4412 bis auf 8,8962 stieg, ohne dass vollständige Constanz erreicht wurde. Diese Zunahme des specifischen Gewichts wurde auch beim destillirten Kupfer beobachtet, war aber hier geringer; das specifische Gewicht stieg in diesem Falle von 8,932 auf 8,9375 (bei 10000 Atmosphären).

Die Bestimmung der specifischen Wärme geschah im Bunsen'schen und im Schuller- und Wartha'schen Eiscalorimeter. Die Resultate waren bei beiden Instrumenten im Wesentlichen übereinstimmend; der Vergleich der specifischen Wärme beim gepressten und ungepressten Material ergab das Resultat, dass bei wachsendem specifischen Gewicht die specifischen Wärmen abnehmen; aber der Werth dieser Verminderung ist sehr gering und liegt hart an der Fehlergrenze.

Kl.

### Anorganische Chemie.

L. Moeser und W. Eidmann. Zur Kenntniß des Borstickestoffes. (Berichte 35, 555.)

Die Darstellung grösserer Mengen Borstickestoff durch Erhitzen von Borax im Salmiakdampf bereitet Schwierigkeiten, weil das an der Oberfläche des geschmolzenen Borax entstandene Product die darunter liegenden Theile der weiteren Einwirkung entzieht. Eine wesentliche Verbesserung der Ausbeuten erzielt man, wenn man den Borax mit einem schwer schmelzbaren, nicht in Reaction tretenden Körper mischt. So werden gegen 50 Proc. der theoretischen Ausbeute erhalten, wenn man gleiche Theile Borax und Trikaliumphosphat im hessischen Tiegel entwässert, die erhaltene poröse Masse im Verbrennungsofen zum Glühen erhitzt und Salmiakdämpfe darüber leitet.

Der Borstickestoff bildet sich bei dieser Reaction als secundäres Product aus zunächst entstandenem Borsäureanhydrid und Ammoniak im Sinne der Gleichung:



Man erhält ihn deshalb auch, wenn man direct Borsäureanhydrid bei hohen Temperaturen mit Ammoniak behandelt. Ein Zusatz von Trikaliumphosphat ist auch hier sehr nützlich und erhöht die an sich geringen Ausbeuten auf 65 Proc. der berechneten.

Beim Erhitzen von Borstickestoff mit Schwefeloxyd und mit Kohlensäure findet eine geringe Reduction der Gase statt. Die vollständige Umsetzung wird durch die Entstehung von Bortrioxyd verhindert. Mit Natriumfluorid und Schwefelsäure findet glatte Umsetzung zu Ammoniumsulfat und Borfluorid statt. Blei-, Kupfer-, Quecksilber-, Arsen-, Antimon-, Wismuth- und Cadmiumoxyd werden beim Schmelzen mit Borstickestoff zu Metall reducirt, Zinkoxyd und Eisenoxyd dagegen nicht.

Kl.

**K. A. Hofmann u. F. Zerban. Ueber radioactives Thor.** (Berichte 35, 531.)

Bei Thorpräparaten ist häufig starke Radioaktivität gefunden worden; beispielsweise haben Hofmann und Strauss aus Bröggerit, Cleveit und Samarskit Thorerde isolirt, welche gegen die photographische Platte starke Wirkung äusserte. Die active Wirksamkeit dieser Präparate lässt sich steigern durch fractionierte Fällung ihrer Lösungen mit Kaliumsulfat, Kaliumchromat, Wasserstoffsuperoxyd und Natriumthiosulfat, wobei die Aktivität sich in den zuerst fallenden Theilen anreichert, und mit Ammoniumcarbonat, durch dessen Einwirkung die leichter löslichen Anteile activer werden.

Dies Verhalten liess auf die Anwesenheit eines speciellen Trägers der Aktivität und auf die Möglichkeit schliessen, denselben zu isoliren. Die Hoffnung erwies sich jedoch trügerisch; denn die betreffenden Präparate verloren ihre Aktivität ziemlich schnell, selbst wenn sie in fest verschlossenen Gefässen aufbewahrt wurden; nach 5-monatlichem Aufbewahren besass die ursprünglich sehr stark activen Substanzen nur noch sehr geringe, nach 7 Monaten meist gar keine Wirksamkeit mehr auf die photographische Platte und das Elektroskop.

Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die Aktivität der Thorpräparate nicht primärer Natur, sondern durch in den Ausgangsmaterialien vorhandenes Uran inducirt ist. Diese Annahme konnte durch folgende Beobachtungen bestätigt werden:

1. Sind nur solche Thorpräparate activ, welche aus uranhaltigen Mineralien gewonnen wurden, und zwar richtet sich die Stärke der Radioaktivität nach dem relativen Urangehalt der Mineralien. Aus Bröggerit und Cleveit (mit ca. 78 Proc.  $U_3O_8$ ) gewonnene Substanzen sind stark, aus Samarskit (mit ca. 4 Proc.  $U_3O_8$ ) erhaltene schwächer wirksam, Orangit (mit ca. 1 Proc. Uran) lieferte ganz schwach active Präparate. Enthält das zur Darstellung der Thorerde benutzte Material überhaupt kein Uran, so zeigt das Product keine Wirksamkeit. Demgemäss ist aus uranfreiem brasilianischen Monazitsand gewonnenes Thor stets inaktiv.

2. Inactive Thorpräparate können durch Behandlung mit activem Uran activirt werden. Reibt man beispielsweise 1 g Thorerde mit 5 g schwach activem Uran zusammen, erhitzt das Gemenge 4 Stunden lang auf  $400^\circ$  und überlässt es dann einige Wochen sich selbst, so zeigt sich das vom Uran getrennte Thor stark activ, während die Aktivität des Urans zurückgegangen ist. Ähnliche Verhältnisse hatte Becquerel beobachtet, als er Lösungen activer Uransalze mit Baryumchlorid und Schwefelsäure versetzte und durch Wiederholen dieser Operation fast inactive Uransalze erhielt, während die Baryumsulfatniederschläge activ waren. *Kl.*

**R. J. Meyer und M. Koss. Ein neues Verfahren zur Abscheidung des Cers aus Gemischen seltener Erden.** (Berichte 35, 672.)

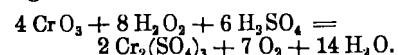
Cerisalze werden aus neutraler Lösung durch Natriumacetat quantitativ gefällt. Reine Didym- und Lanthansalze fallen unter gleichen Bedingungen nicht, wohl aber wird ein Theil derselben

mit niedrigeren, wenn die mit Natriumacetat behandelte Lösung grössere Mengen von Cerisalz enthält. Die Methode eignet sich deshalb nicht zur quantitativen Bestimmung des Cers in Gemischen seltener Erden, ist aber auch zur Abscheidung im Grossen selbst dann nicht zu gebrauchen, wenn es auf absolute Reinheit des Cers nicht ankommt; denn beim Behandeln der Lösungen mit Acetat und Wasserstoffsuperoxyd, welches zugesetzt wurde, um Oxydation und Ausfällung in einer Operation zu vereinigen, wird durch das letztere eine Complication dadurch herbeigeführt, dass das gesammte Didym in Form von Superoxydacetat gefällt wird.

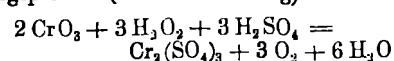
Wesentlich bessere Resultate erzielt man, wenn an Stelle des Natriumacetats das Acetat des schwächer basischen Magnesiums verwendet wird. Es fällt zwar auch in diesem Fall ein Gemenge von Cer und Didym, die Menge des letzteren geht aber bei gut geleiteter Operation nicht über 4 Proc. hinaus. Man verfährt in der Weise, dass man 100 g der Mischung in 2 Litern Wasser löst und in die heisse, durch eingeleiteten Wasserdampf ständig in Bewegung gehaltene Flüssigkeit langsam eine Lösung von 50 g Magnesiumacetat in 500 ccm Wasserstoffsuperoxyd von 2,5 Proc. eintropfen lässt. Das Eintropfen wird fortgesetzt, bis eine Probe des Filtrats mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd einen rein weissen Niederschlag liefert (so lange Cer vorhanden ist, fällt dunkelorangerotes Cerperoxydacetat). Der Niederschlag setzt sich gut ab und lässt sich leicht auswaschen, hat auch im Gegensatz zu dem mit Natriumacetat erhaltenen den grossen Vorzug, dass er sich beim Erkalten der Mischung nur langsam wieder auflöst. *Kl.*

**A. Bach: Ueber das Verhalten der Chromsäure gegen Hydroperoxyd.** (Berichte 35, 872.)

Eine Chromsäurelösung verhält sich gegen Hydroperoxyd verschieden, je nachdem man die Reaktion in Gegenwart oder bei Abwesenheit von Mineralsäuren vor sich gehen lässt. Im letzteren Fall wird so viel Sauerstoff entwickelt, als der angewendeten Hydroperoxydmenge entspricht, während die Chromsäure praktisch unverändert bleibt; bei Anwesenheit von Säuren wird eine grössere Sauerstoffmenge entwickelt, da in diesem Fall die Chromsäure zum Chromoxydsalz reducirt wird. Die Umsetzung verläuft hier im Sinne der Formelgleichung:



Es werden also auf 1 Mol. Chromsäure  $3\frac{1}{2}$  Atome Sauerstoff gebildet, nicht, wie Baumann (diese Zeitschr. 1891, 135) angenommen hatte, 4 Atome. Baumann basirte seine Ansicht auf der Traube'schen Hypothese der Superoxydzerersetzung, wonach die letztere durch Oxydation des Wasserstoffs des Superoxyds durch das die Zersetzung bewirkende Agens (Permanganat, Silberoxyd, hier Chromsäure) und Entwicklung des dadurch frei werdenden Superoxyd-Sauerstoffs bedingt wird. In diesem Fall müsste der Zerstzungsprozess (in saurer Lösung) der Formel:



entsprechen. Da in Wirklichkeit weniger Chromsäure verbraucht und weniger Sauerstoff entwickelt wird, so ist die Traube'sche Hypothese nach Verf. unhaltbar.

Auch die Berthelot'sche Hypothese, welche die intermediäre Bildung eines unbeständigen Oxydationsproducts des Hydroperoxyds, des Hydrotrioxyds annimmt, scheint Verf. mit seinen Resultaten nicht übereinzustimmen. Er zieht es vor, statt dessen die Bildung eines unbeständigen Zwischenproducts anzunehmen, welches durch Anlagern des Hydroperoxyds oder seines Superoxydsauerstoffs an das die Zersetzung bewirkende Agens entsteht, wie es ja beim Zusammenwirken von Chromsäure, Peroxyd und Mineralsäure an der auftretenden Blaufärbung direct beobachtet werden kann. Dieses Zwischenproduct erleidet dann spontan Zersetzung, die aber, je nach den Bedingungen, verschieden verläuft. Im vorliegenden Fall wird bei Abwesenheit von Mineralsäuren lediglich der addirte Sauerstoff entwickelt, also die intermediär veränderte Chromsäure zurückgebildet, während bei Gegenwart von Säuren das Zwischenprodukt einer tiefer greifenden Zersetzung anheimfällt, bei der neben Sauerstoff und Wasser Chromoxydsalz entsteht. Der ganze Reactionsverlauf wäre demnach den Pseudokatalysen im Sinne der Engler'schen Hypothese (vgl. diese Zeitschr. 1902, 86) an die Seite zu stellen.

Kl.

### Technische Chemie.

**M. Gary.** Die Prüfung von Trass. (Mitth. Kgl. techn. Versuchsanst. Berlin 1901, 8.)

Verf. hat in der ausführlichen Abhandlung, welcher ein vollständiges Litteraturverzeichniss über Trass, Puzzolane und dergleichen Dinge beigegeben ist, das Wesentlichste zusammengetragen, was bisher über die Prüfung und Verarbeitung von natürlichen Cementen aller Art bekannt geworden ist.

Den vom Deutschen Verbande für die Materialprüfungen der Technik angenommenen Beschlüssen zur Prüfung von Trass auf seinen mörteltechnischen Werth betreffend I. Bestimmung des hygroskopischen Wassers und des Hydratwassers (Glühverlust); a) Vorbereitung der Proben, b) Ermittlung des Trockenverlustes, c) Ermittlung des Glühverlustes. II. Mehlfeinheit. III. Nadelprobe. IV. Zug- und Druckfestigkeit, fügt er speciellere Erläuterungen, zugleich aber auch diejenigen Erwägungen bei, welche den zur Berathung diesbezüglicher Fragen s. Z. gewählten Ausschuss veranlasst haben, von anderer Seite für wünschenswerth erklärte Versuche und Proben auszuschliessen. Den Schluss bildet ein längeres Capitel über Verwendung von Puzzolan- und Kalktrassmörteln in früheren Zeiten sowie auch in der Jetzzeit. -g.

**H. Le Chatelier.** Die chemische Zersetzung der Cemente im Meerwasser. (Thonind.-Ztg. 26, 105.)

Die Ursachen der Zersetzung der Cemente im Meerwasser sind chemischer und mechanischer Natur. Die chemischen Ursachen sind in erster Linie die Einwirkung der Magnesiasalze und des im Meerwasser gelösten Kalksulfats auf die Thonerdeverbindungen und die hydratisirten Kalksalze,

welche sich bei der Erhärting gebildet haben. Von Belang sind dabei grössere oder geringere Porosität und Veränderlichkeit des Meerwasserdurcks in Folge Ebbe und Fluth. Die mechanischen Ursachen sind das Schlagen der Wellen sowie des Gerölles. Chemische und mechanische Ursachen helfen sich gegenseitig. Die chemische Einwirkung offenbart sich durch Treiben und oft schnell sich entwickelnde Risse, sowie durch langsame allmähliche Erweichung. Die Magnesia-einlagerungen scheinen die Poren des Mörtels zu schliessen und das Eindringen der Salze zu hemmen. Zwecks specielleren Studiums dieser Verhältnisse im Kleinen bedient sich Verf. eines Verfahrens, welches eine zweckmässige Variation der Vicatschen Methode darstellt. Bezüglich derselben sowie der mit ihr erhaltenen Resultate sei auf das Original verwiesen.

Die Schlackencemente werden durch Meerwasser am leichtesten zersetzt. Dann kommen die Portlandcemente, die raschbindenden Cemente und schliesslich die thonerdearmen Cemente. Zusammensetzung von gewissen puzzolanischen Stoffen erhöhen die Widerstandsfähigkeit aber nur bis zu einem gewissen Grade. Die thonerdefreien, dafür eisenoxydhaltigen, scheinen die einzigen zu sein, welche unversehrt bleiben.

Verf. empfiehlt u. A., auch bei den Seebauten Versuche mit eisenoxydhaltigem Cement, welcher keine Thonerde enthält, anzustellen. Man möge auch Mischungen von Portlandcement und reiner bei 600° dehydratisirter Thonerde herstellen und auf ihre Widerstandsfähigkeit durch Versuche im Kleinen wie im Grossen prüfen. -g.

**H. Burchartz.** Druckfestigkeit von Beton. (Mitth.

Kgl. techn. Versuchsanstalt. Berlin 1901, 33.) Verf. wendet sich gegen die von E. Dickerhoff ausgesprochene Ansicht, dass Betonmischungen stets höhere Festigkeit erlangen als der Mörtel des Betons (und wenn der Zusatz von Steinschlag noch so gross sei), und zeigt u. A., dass die Dichtigkeit und in Folge dessen die Festigkeit des Betons, die Verwendung gleichen Bindemittels und gleiche Stampfarbeit vorausgesetzt, in höherem Grade vom Gehalt an Mörtel als vom Wasserzusatz abhängig ist. Auch bei von Mank ausgeführten Prüfungen haben die Mörtel grössere Festigkeiten geliefert als die daraus in Verbindung mit Steinschlag hergestellten Betonmischungen.

**Nachbehandlung von gehärteten Kalksandsteinen.**  
(Thonind.-Ztg. 26, 94.)

Die bisherigen Versuche zur Nachhärtung der Kalksandsteine mittels gasförmiger Kohlensäure haben keine günstigen Ergebnisse gehabt, weil die Einwirkung zu langsam und unvollkommen vor sich geht. Kohlensäure Alkalien lassen lösliche Körper in der Steiumasse zurück, die auswütern und Veranlassung zu allmählicher Zersetzung des Steins geben. Durch die durch D.R.P. 126 552 geschützte Anwendung von Ammoncarbonat werden jene Nachtheile vermieden. Das frei werdende Ammoniak kann wieder nutzbar gemacht werden. -g.

**Pannertz.** Ueber eine Aenderung am Schilling'schen Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Gase. (Journ. Gasbel. u. Wasserversorg. 44, 936.)

Zur Bestimmung des spec. Gew. des Leuchtgases, die gerade auch für Gemische von Leuchtgas und Wassergas von besonderem Werthe ist, bedient man sich noch in den meisten Gaswerken des bekannten Schilling'schen Apparates. Da die bisher übliche, völlig cylindrische Form des Messcylinders jedoch die genaue Ablesung des Übergangs der Wassersäule über die beiden Marken erschwert (weil die Fläche ziemlich gross ist und in Folge des langsamem Überschreitens besonders der oberen Marke eine gewisse Unsicherheit über den genauen Zeitpunkt des Vorübergangs herrscht), schlägt Verf. vor, den Messcylinder an beiden Markenstellen zu verengen. Der Vorübergang der oberen Fläche der aufsteigenden Wassersäule an den Marken ist dann ein erheblich schnellerer und ermöglicht eine genauere Zeitbestimmung. Bringt man dann noch an der dem Beobachter abgewendeten Seite des äusseren Cylinders eine von oben bis unten reichende, ungefähr  $\frac{1}{5}$  des Umsangs breite weisse Fläche an, die in der ungefähren Höhe der beiden Marken von je einem ungefähr 3 cm hohen schwarzen Streifen unterbrochen wird, so wird der untere Meniscus der Wasseroberfläche so scharf, dass der Übergang dieses Meniscus über die Marke auf das genaueste zeitlich bestimmt werden kann. Die Differenzen in den Bestimmungen des spec. Gew. des gleichen Gases mit einem derartig geänderten Apparat betragen nur  $\pm 1$  in der dritten Decimale, — eine für praktische Zwecke meist genügende Genauigkeit. -g.

**Gerdes.** Einige Mittheilungen über Wassergas. (Journ. Gasbel. u. Wasserversorg. 44, 938.)

Verf. berichtet im Specielleren über Erfahrungen und Resultate, welche in verschiedenen Orten mit ölcärburirtem Wassergas (System Humphreys & Glasgow), benzolcarburirtem Wassergas (System Delwik) sowie auch reinem Wassergas, insbesondere für Beleuchtungszwecke gemacht worden sind, und kommt zu folgenden Schlüssen: Der Verwendung des reinen Wassergases in dieser Hinsicht stehen vorläufig wenigstens noch erhebliche Schwierigkeiten entgegen. Das benzolcarburirte Wassergas eignet sich zum Mischen mit dem Steinkohlen-gase bis zu einem gewissen Mischungsverhältnisse, welches dauernd womöglich das gleiche bleiben muss. Das ölcärburirte Gas kann dagegen in jedem beliebigen Verhältnisse dem Kohlengase beigemischt oder auch allein verwendet werden. -g.

**M. Butterfield.** Ueber die Vorgänge bei der Herstellung von carburirtem Wassergas. (Journ. Gasbeleucht. u. Wasserversorg. 44, 954.)

Verf. kam auf Grund seiner Versuche an einer Lowe-Anlage für carburirtes Wassergas zu dem Schlusse, dass pro 1000 cbm Gas 50 bis 100 kg Heizmaterial gespart werden kann, wenn Folgendes berücksichtigt werde. Der Dampfzufluss ist während des Gasmachens in dem Maasse zu reduciren, als das Gasmachen fortschreitet, und wenn z. B. aus einem Hahn des Generatordeckels entweichendes

Gas sichtbar Dampf enthält, so ist dies ein Zeichen, dass mehr Dampf zuströmt, als der glühende Kohlenstoff zersetzen kann. Bei Regulirung der Dampfzuführung könnte das Gasmachen drei Minuten oder mehr über die gegenwärtige Dauer ausgedehnt werden. Während des Warmblasens sollte mehr Luft zugelassen werden, so dass bei einer Anlage von ca. 15 000 cbm 20 Kerzengas pro Tag das Gas am Generatordeckel ca. 13 Proc. Kohlensäure enthalten müsste. Die Wirkung des Generators wäre insbesondere durch Kohlensäurebestimmungen in bestimmten Zeitabständen zu controliren und zwar sowohl während des Warmblasens als auch während des Gasmachens. -g.

**Verstellbarer Drory'scher Theerabgang für Theervorlagen.** (Journ. Gasbel. u. Wasserversorg. 44, 919.)

Durch die Anwendung des verstellbaren Drory'schen Theerabgangs werden folgende Vortheile erreicht. 1. Der Theer kann sich in der Vorlage nicht ablagern. 2. Die Tauchung ist direct einstellbar und kann direct an der Spindel abgelesen werden. 3. Die Tauchung der Tauchrohre entspricht stets der Einstellung. 4. Die Sicherheit und Gleichmässigkeit des Ofenbetriebes und dadurch auch die Gasausbeute werden wesentlich erhöht, der Graphitansatz wird verringert. -g.

**Dunbar.** Reinigung von Zuckerfabrikabwässern mittels des Oxydationsverfahrens.

Nachdem alle bislang angestellten Versuche zur Reinigung von Schmutzwässern mittels rein biologischer Verfahren zu überraschend günstigen Ergebnissen geführt haben, sofern nur die Errichtung und der Betrieb der Versuchsanlagen mit der nöthigen Sachkenntniss erfolgte, lag es sehr nahe, der Frage näher zu treten, ob nicht auch die Abwässer der Zuckerfabriken sich durch dieses Verfahren mit ebenso gutem Erfolge reinigen lassen würden, wie die Schmutzwässer von Lederfabriken, Bierbrauereien, Hefefabriken etc.

Mit Ausnahme der Condenswässer gelangen die Gesamtabwässer der Zuckerfabrik Wendessen — in der die vorliegenden Versuche ausgeführt wurden — d. h. die Abwässer der Rübenschwemme, Rübenwäsche, der Diffuseure und der Schnitzelpresse — durch einen gemeinsamen Canal in einen Schlammtrech. Die Zeitsdauer des Aufenthaltes der Abwässer in diesem Schlammtrech wechselte und nahm mit fortschreitender Campagne erheblich ab in Folge der Anfüllung des Teiches mit Schlamm. Gegen Ende der Campagne liefen die Abwässer gewissermaassen nur in einem Rinnal durch den völlig verschlammten Teich hindurch.

Von dieser Rinne aus wurden die zu beschreibenden Oxydationskörper beschickt. Es kamen also Abwässer zur Verwendung, die in den Klärteich geleitet waren und durch kürzeren oder längeren Aufenthalt in demselben eine mehr oder weniger gründliche Mischung und Sedimentirung erfahren hatten.

Als Oxydationskörper wurden benutzt: 2 Becken mit einem Fassungsraum von annähernd 20 cbm. Eines dieser Becken war mit Schlacken aus Kesselfeuerungen, das andere mit Koke gefüllt. Dieser Theil der Anlage wurde als primärer Schlacken-

bez. Kokekörper benutzt. Die Abflüsse aus diesen Körpern gelangten in eiserne Behälter von etwa 2 cbm Fassungsraum, die mit Schlacke bez. Koke von 3—10 mm Korngrösse gefüllt waren und als secundäre Schlacken- bez. Kokekörper bezeichnet wurden. Die Oxydirbarkeit der Abwässer wurde durch die primären Körper in der Regel um etwa 30 Proc., durch die secundären Körper weiter bis auf etwa 60—70 Proc. herabgesetzt, im Durchschnitt um 67,1 Proc. In Betreff der Veränderung der äusseren Beschaffenheit und des Geruchs der in Frage stehenden Fabrikabwässer ist zu bemerken, dass die benutzten Oxydationskörper wegen der Korngrösse der verwendeten Schlacke eine Filterwirkung nicht bis

zu dem Grade ausübten, dass eine völlige Klärung der Abwässer erzielt wurde. Zwar werden die ungelösten Schmutzstoffe fast vollständig in dem Oxydationskörper zurückgehalten, doch enthalten die Abflüsse aus den Körpern genügend feinere Suspensionen, um das erhaltene Product trübe erscheinen zu lassen.

Von grösster Bedeutung ist jedoch die durch diese Versuche festgestellte Thatsache, dass die Abflüsse der secundären Schlacke einerseits den spec. Rübengeruch vollständig verloren hatten und andererseits der mit Schwefelwasserstoffbildung einhergehenden stinkenden Fäulniss nicht mehr zugängig waren. (Z. des Vereins der deutschen Zuckerindustrie 1901, S. 1014.) S.

## Patentbericht

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

**Beschleunigung des Reifens von Spirituosen mittels einer erwärmt, mit Wasserdampf übersättigten Atmosphäre.** (No. 129 225. Vom 24. April 1901 ab. Joshua Brothers Proprietary Limited in Melbourne.)

Nach der vorliegenden Erfindung wird der angestrebte Zweck ohne Zusatz von Chemikalien erreicht, indem die alkoholische Flüssigkeit in Holzgefässe (vortheilhaft aus Eichenholz) gebracht wird und dann der Wirkung einer warmen Atmosphäre, die ganz oder theilweise mit Feuchtigkeit gesättigt ist, ausgesetzt wird. An Stelle der feuchten, warmen Atmosphäre kann jede andere passende Form einer feuchten Hitze angewendet werden. Die vorliegende Erfindung ist besonders auf verhältnismässig rohen Whisky und Brandy anwendbar, kann aber auch auf andere spirituose Flüssigkeiten, einschliesslich Weinen, von einer Stärke von 30 Proc. Alkohol und darüber angewendet werden. Als Beispiel für die Ausführung wird angeführt, dass ein Rohsprit, der 4 Monate bei einer Temperatur zwischen 85 bis 95° in einer fast mit Feuchtigkeit gesättigten Atmosphäre behandelt worden ist, derartig gereift wurde, dass er von Sachverständigen für mehrere Jahre alt erklärt wurde. Eine kürzere Zeitspanne giebt eine geringere Reife.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Beschleunigung des Reifens von Branntwein und anderen alkoholischen Flüssigkeiten, darin bestehend, dass dieselben in Holzgefässen der Wirkung einer die Gefässer umgebenden erwärmt und mit Wasserdampf übersättigten Atmosphäre ausgesetzt werden.

### Klasse 8: Bleicherei, Wäscherei, Färberei, Druckerei und Appretur.

**Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser aus Schwefelfarbstoffen und Nitrodiazokörpern.** (No. 129 477. Vom 26. Mai 1900 ab. Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a. M.)

Es wurde beobachtet, dass braunfärrende Schwefelfarbstoffe von der Art des Immedialbraun, Katigen-

braun, Katigengelbbraun, Katigenschwarzbraun, Kryogenbraun, Immedialbronce, Sulfogen S, Duropheninbraun, Kyrogenbraun etc., welche als solche sehr wenig reactionsfähig sind, in der Form, in welcher sie aufgefärbt auf der Baumwollfaser vertheilt sind, sich mit kräftig wirkenden Diazokörpern, wie Nitrodiazobenzol und Nitrodiazotoluol vereinigen lassen. Hierbei entstehen neue Farbkörper, welche häufig durch gelbere Nuance von den ursprünglichen Farbkörpern sich unterscheiden; zugleich wird die Intensität erhöht und die Walkechtheit vollständig.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser durch Behandlung der Färbungen, welche mit braunfärbenden Schwefelfarbstoffen von der Art des Immedialbraun, Katigenbraun, Katigengelbbraun, Katigenschwarzbraun, Kryogenbraun, Immedialbronce, Sulfogen S, Duropheninbraun, Kyrogenbraun hergestellt sind, mit Nitrodiazobenzol oder Nitrodiazotoluol.

**Wasserdichtmachen von Geweben, Leder, Papier, Pappe oder dergl.** (No. 129 450. Vom 7. September 1900 ab. Stanislaus Serkowski in Lodz, Russl.)

Das Verfahren beruht auf der Anwendung zweier Lösungen bez. Mischungen, welche man in folgender Weise bereitet: 1. 100 Gewichtstheile Benzol werden mit 5 bis 25 Gewichtstheilen Lanolin und 5 bis 25 Gewichtstheilen Talk erwärmt. 2. In 100 Gewichtstheilen Benzol löst man 5 bis 25 Gewichtstheile Guttapercha oder Balata (den Saft der Pflanze Sapota Muelleri). Entsprechend der Qualität und der Eigenschaft des zu behandelnden Gewebes, Leders, Papiers oder dergl., wird die zur ersten Lösung beigemengte Quantität Talk um so geringer genommen, je dichter das Gewebe oder dergl. ist. Guttapercha und Talk werden ebenfalls zur zweiten Lösung um so weniger zugefügt, je dichter das Gewebe ist. Zuerst wird das Gewebe eine gewisse Zeit lang mit der warmen ersten Mischung getränkt, sodann wird die ganze Oberfläche des Gewebes eventuell mit einer pulverförmigen, trockenen Talkschicht bedeckt, worauf es stark gepresst und getrocknet wird. Nach dem vollständigen Trocknen wird das Material bez. das Gewebe mit der zweiten Lösung behandelt. Zu