

## Referate.

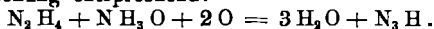
### Anorganische Chemie.

#### A. Ladenburg. Ueber reines Jod. (Berichte 35, 1256.)

Käufliches Jodkalium enthält nach Verf. immer Chlorkalium, Kahlbaum'sches beispielsweise 0,07 Proc. Die Abtrennung des Chlors geschieht am besten mit Hilfe der Silbersalze, die bekanntlich in Ammoniak sehr verschieden löslich sind; die Löslichkeit des Jodsilbers beträgt nur etwa den tausendsten Theil von der des Chlorsilbers. Durch anhaltendes Schütteln mit Ammoniak lässt sich daher Jodsilber leicht rein von Chlorsilber erhalten. Zur Rückverwandlung in Jod wird das Silbersalz mit reinem Zink und Schwefelsäure reducirt und das entstandene Zinkjodid mit salpetriger Säure zerlegt. Dann destillirt man das abgeschiedene Jod mehrmals mit Wasserdampf und trocknet es über Chlorcalcium. Reines Jod siedet bei 183,05° (Ramsay und Young 184,35°) und schmilzt bei 116,1° (Ramsay und Young 114°, Regnault 113,6°, Stas 113—115°), in weiten die Thermometerkugel umgebenden Röhren wurde als Schmelzpunkt 113,7° gefunden. Das spec. Gew., mit ausgekochtem Wasser bestimmt, wurde gefunden:  $d_{\frac{4}{4}} = 4,938$ . *Kl.*

#### S. Tanatar. Eine Darstellungsweise der Stickstoffwasserstoffsäure. (Berichte 35, 1810.)

Die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Hydroxylamin und Hydrazin zum Zwecke der Gewinnung von Stickstoffwasserstoffsäure hat bisher nur beim letzteren zum Resultat geführt, welches bei der Zersetzung seines Nitrats und bei der Einwirkung von Chlornickstoff  $N_3H$  lieferte. Nach des Verf. Versuchen erhält man die Säure in analoger Weise auch aus einem Gemenge äquivalenter Mengen der Salze beider Körper, wahrscheinlich folgender Gleichung entsprechend:



Die Darstellung geht in saurer Lösung leichter vor sich als in alkalischer. Zur Oxydation eignen sich besonders Hydroperoxyd und Chromsäure. Man verfährt in der Weise, dass man eine Lösung von beispielsweise 2 g Hydrazinsulfat und 1,5 g Hydroxylaminchlorhydrat mit Schwefelsäure stark ansäuert und entweder 100 ccm 3-proc. Hydroperoxyd oder 2—3 g Kaliumbichromat zufügt und destillirt. Die Menge der in das Destillat übergegangenen Stickstoffwasserstoffsäure wurde durch Titrirung mit eingestellter Lauge und durch Darstellung des Silbersalzes bestimmt. Identificirt wurde die Säure durch die Analyse und die stark explosiven Eigenschaften des Silbersalzes. Hydroperoxyd lieferte 24,3 Proc., Chromsäure 29,27 Proc. der nach obiger Gleichung berechneten theoretischen Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure. *Kl.*

#### Th. W. Richards. Neubestimmung des Atomgewichts von Calcium. (Z. anorgan. Chem. 31, 1271.)

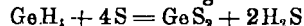
Zur Bestimmung des Atomgewichts des Calciums geht Verf. vom Marmor aus, den er zu-

nächst in Calciumnitrat verwandelt. Das Nitrat wurde zehn bis zwanzigmal umkrystallisirt, dann durch Fällen mit Ammoniumcarbonat in Carbonat verwandelt, aus letzterem das Chlorid dargestellt, dasselbe durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt und schliesslich durch längeres Erhitzen im Porzellanrohr getrocknet. Die trockene Substanz wird dann mit Hilfe einer automatischen Vorrichtung in ein Wägegöläschen überführt und nach völligem Erkalten gewogen. In dem so vorbereiteten Product wurde das Chlor mit Silbernitrat bestimmt.

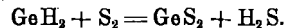
Das aus den Analysenresultaten berechnete Atomgewicht des Calciums variierte zwischen 40,121 und 40,130; als Mittelwerth wurde 40,126 gefunden. *Kl.*

#### E. Voegelgen. Ueber Germaniumwasserstoff. (Z. anorgan. Chem. 30, 325.)

Behandelt man eine Germaniumchloridlösung mit Natriumamalgam oder setzt man etwas Germaniumchloridlösung zu einem Gemenge von Zink und Schwefelsäure, so entsteht Germaniumwasserstoff, dessen Anwesenheit in dem in überwiegender Menge vorhandenen Wasserstoff sich dadurch verräth, dass der letztere mit bläulich-rother Flamme brennt. Leitet man das Gas durch ein erhitztes Glasrohr, so scheiden sich, ganz wie beim Arsen- und Antimonwasserstoff, Germaniumspiegel ab. Letztere sind im durchfallenden Licht roth, im reflectirten grün, oxydiren sich durch Salpetersäure und beim Erhitzen an der Luft zu Germaniumdioxid und lösen sich in Natriumhypochlorit; beim Durchleiten durch Silbernitratlösung scheidet sich ein dem Antimonsilber analoger Niederschlag von Germaniumsilber ab. Der letztere liefert bei der Analyse Resultate, welche dem Verhältniss  $Ge : Ag = 1 : 5,77$  entsprechen, woraus Verf. folgert, dass die Zusammensetzung des Germaniumwasserstoffs der Formel  $GeH_4$  entspricht. Ein zweiter Versuch zur Feststellung der Molecularformel des Germaniumwasserstoffs wurde in der Weise angestellt, dass der letztere über fein vertheilten, stark belichteten Schwefel geleitet wurde, wobei nach Analogie des Antimonwasserstoffs Germaniumsulfid und Schwefelwasserstoff entsteht. Hierbei würde eine Verbindung von der Formel  $GeH_4$  im Sinne der Gleichung



reagiren, während  $GeH_2$  sich in folgender Weise umsetzen würde:



Das entstandene Germaniumsulfid wurde gravimetrisch, der Schwefelwasserstoff jodometrisch bestimmt. Die Analysen lieferten Zahlen, aus denen sich  $Ge : H = 1 : 2,9$  und  $1 : 3,43$  berechnen, worin Verf. mit Rücksicht auf die geringen Materialmengen eine Bestätigung der von ihm angenommenen Formel  $GeH_4$  findet. *Kl.*

#### W. Autenrieth. Ueber einige chromsaure und dichromsaure Salze. (Berichte 35, 2057.)

L. Schulerud hat früher behauptet, dass nur die einwerthigen Metalle Dichromate bilden, so dass umgekehrt die Existenz dichromsaurer Salze

für die Einwerthigkeit des betreffenden Metalls spräche. Dieser Satz steht mit den Angaben von Bahr, Zettnow, Preis und Raymann im Widerspruch: anderseits haben Jäger und Krüss angegeben, dass es nicht gelänge, das von Schulerud beschriebene Silberdichromat in reinem Zustand zu erhalten.

Verf. hat bei seinen zur Aufklärung dieser Verhältnisse unternommenen Versuchen festgestellt, dass bei der Einwirkung von Kaliumdichromatlösungen auf überschüssiges Silbernitrat stets normales Chromat  $\text{Ag CrO}_4$  entsteht, dass man aber ein Gemenge von Mono- und Dichromat  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  erhält, wenn man Silbernitratlösung in eine Lösung von überschüssigem Kaliumdichromat einträgt. Die Reindarstellung des Dichromats gelingt 1. durch Behandeln einer siedenden mit Salpetersäure versetzten Lösung von Silbernitrat mit Kaliumdi- oder monochromat, 2. durch Zusatz von überschüssiger Chromsäurelösung zu kochender Silbernitratlösung und 3. durch Erhitzen des normalen Chromats oder des oben erwähnten Gemisches von Mono- und Dichromat mit Salpetersäure. Das Dichromat scheidet sich in glänzend rothen, rhombischen Blättchen aus.

Silberdichromat wird durch Wasser schon in der Kälte zersetzt, wobei Monochromat und freie Chromsäure entstehen. Das so entstehende Silbermonochromat bildet aber im Gegensatz zu dem in üblicher Weise durch Fällung erhaltenen rothen amorphen Product ein krystallinisches grün-schwarzes Pulver. Diese bisher unbekannte Modification des Salzes entsteht auch in geringerer Menge beim Erhitzen der rothen Form im Kohlensäurestrom.

Baryumdichromat, dessen Existenz von Schulerud bestritten wurde, kann erhalten werden, wenn gut ausgewaschenes Baryumchromat  $\text{BaCrO}_4$  noch feucht mit etwas mehr als der berechneten Menge Chromtrioxyd verrührt und das Gemenge auf dem Wasserbad erhitzt wird. Nachdem die Masse fast ganz homogen geworden ist, rührt man sie mit wenig Wasser an und erwärmt von Neuem. Das Salz bildet feine, bräunlich gefärbte Prismen, ist aber sehr schwer rein zu erhalten, da es von Wasser ausserordentlich leicht zersetzt wird.

Das von Preis und Raymann beschriebene Bleidichromat konnte Verf. nicht erhalten.

Danach erscheint der Schulerud'sche Satz nur dann berechtigt, wenn die Existenzfähigkeit der Dichromate bei Gegenwart von viel Wasser als Kriterium verwendet wird.

Anschliessend bemerkt Verf., dass Chromsäure nur mit verdünnterer Salzsäure ausschliesslich Chlor entwickelt; bei Einwirkung von 35–40-proc., sowie von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure entsteht stets Chromylchlorid. *Kl.*

### Technische Chemie.

**Graphit als Schmiermittel.** (Nach dem Protocoll der Versamml. des internat. Verbandes der Dampfkesselüberwachungsvereine, Graz, Juni 1901, Mitth. aus d. Prax. d. Dampfkessel- u. Dampfmaschinen-Betriebe 25, 53.)

C. Cario fasst seine Erfahrungen in folgenden Sätzen zusammen. Die Dampfmaschinen-cylinder werden im Allgemeinen viel zu viel geschmiert.

Bei guter solider Construction und gesättigtem Dampfe kommt man wahrscheinlich ohne Schmierung überhaupt aus.

Der Sicherheit wegen genügt eine ganz geringe Schmierung mit Graphit. Reichliche Ölschmierung vergrössert bekanntlich den schädlichen Widerstand der Maschine. Graphitschmierung vermindert wahrscheinlich den schädlichen Widerstand einer Maschine. Die Schmierung mit einer Graphitöl-emulsion bietet wenig Vortheile, die Schmierung mit reinem Graphit ist unbedingt anzustreben. Reine Graphitschmierung hat ausser der Billigkeit den grossen Vortheil des ölfreien Condenswassers und grösserer Sauberkeit. Die beste Methode der Schmierung mit reinem Graphit, sei es trocken oder mit Wasser emulgirt, steht noch nicht fest.

Nach Wagner, welcher eine Anzahl Einzelversuche bespricht, gestatten die bisherigen Erfahrungen noch kein abschliessendes Urtheil über die Vortheile und Nachtheile der Schmierung mit Graphitzusatz, seine früheren Erwartungen haben sich aber nicht in Allem bestätigt. *-g.*

**H. Goldschmidt. Zusammenschweissen von schmiedeeisernen Röhren nach dem aluminothermischen Verfahren.** (Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 451, 87–191.)

Die in neuerer Zeit in dieser Beziehung getroffenen Verbesserungen beziehen sich insbesondere auf die Qualität des Thermits, auf die Gestalt der kleinen Blechformen, auf die Herstellung der Tiegel und handlichere Klemmapparate, durch welche zugleich eine nicht unwesentliche Verbilligung des Verfahrens eingetreten ist. *-g.*

**B. Osann. Beiträge zur Frage der Gichtgasreinigung.** (Stahl und Eisen 22, 153.)

Nach Ansicht des Verf. muss die Grenze der Gichtgasreinigung bei 0,03 g Staub für den cbm Gas im Maximum, womöglich darunter liegen. Wenigstens soll eine Anlage auch für hohe Luft- und Kühlwassertemperaturen in heisser Jahreszeit auf diesen Reinigungsgrad berechnet werden. Zwischen dem Staubgehalt des Gases und dessen Wasserdampfgehalt besteht eine innige Wechselbeziehung. Die Entfernung des Wasserdampfes ist für die Befreiung von Gichtstaub nothwendig. Die Staubabscheidung ist jedoch auch bei fast gänzlich entferntem Wasserdampfgehalte ungenügend, wenn nicht staubaufnehmende Körper die mit Staub geschwängerten Wasserbläschen aus dem Gase herausnehmen. Es können dies Sägemehlkörner oder ähnliche Absorptionskörper sein oder auch gekühlte Flächen, an welchen das Gas vorbeigedrückt wird, wie Centrifugalapparate, die als Theisen-Apparate und gewöhnliche Ventilatoren eingeführt sind. Die Wechselbeziehung zwischen Staubgehalt und Wasserdampfgehalt lassen alle Beispiele vorzüglich durchgeführter Gasreinigung erkennen. Ein weiterer Beweis ist das Verhalten fein vertheilten, schwebenden Staubes in der Atmosphäre. Eine hieran sich knüpfende Hypothese betreffs des Schwebens der Staubtheile in der Luft führt Verf. ausführlich an und wendet dieselbe auch auf den Gichtstaub an. Bei der Gichtgasreinigung ist das Einblasen von Wasserdampf oder Erzeugung desselben durch sehr warmes

Kühlwasser nicht richtig. Die Filterwirkung der Sägemehlkörner und Holz- und Schlackenwolle zwingt die Gase durch enge Canäle hindurch, in denen sich Wasserdampf- und Staubtheilchen nicht mehr ausweichen können und Wassernebel in Folge der aufsteigenden Wirkung der Filterstoffe zurückgehalten werden. Des Weiteren bespricht der Verf. die Wirkung der Centrifugalapparate und die Unterschiede zwischen den Ventilatoren und dem Theisen-Apparat. Zum Schlusse werden die Grundlagen der Berechnung der Reinigungskosten für 1000 cbm Gas angegeben und ein specielles Beispiel für einen Hochofen von 200 t täglicher Roheisenproduction durchgerechnet. *Dz.*

#### E. Bahlson. Ueber Titaneisen. (Stahl und Eisen 22, 326.)

Dem in Eisenerzen nicht selten auftretenden Titan schrieb man früher die Eigenschaft zu, die Schlacke streng flüssig und schwer schmelzbar zu machen. Doch hatten von Rossi durchgeführte Schmelzversuche bewiesen, dass die der Titansäure zugeschriebene ungünstige Einwirkung auf den Schmelzgang des Hochofens nicht stattfindet. Rossi glaubte auch eine günstige Einwirkung des Titans auf die Eigenschaften des Roheisens feststellen zu können, welches als Zusatz zu anderem Roheisen für Giessereizwecke Verwendung fand. Dies wurde indessen von Ledebur durch den Hinweis auf die Thatsache widerlegt, dass das Roheisen im Hochofen nur Spuren von Titan aufnimmt. Es wurden später Versuche angestellt, das im Hochofen nicht darstellbare Ferrotitan auf anderem Wege zu erhalten.

Titanhaltige Eisenerze sind gewöhnlich frei von Schwefel und Phosphor; sie enthalten wenig Kieselsäure und andere Gangarten und sind daher für die Darstellung von Ferrotitanen gut geeignet. Da die Gewinnung von Titanlegierungen durch den gewöhnlichen Hochofenprocess undurchführbar ist, ist man gezwungen, specielle Verfahren hierfür in Anwendung zu bringen. Bei einem derselben bedient man sich eines Bades von geschmolzenem Aluminium als Reductionsmittel und werden hierdurch Ferrotitane hergestellt, welche 0,1 bis 0,5 Proc. Kohlenstoff und 10 bis 75 Proc. Titan enthalten und als Zusätze zu Flusseisen und Stahl verwendet werden können. Eine Legirung mit ca. 10 Proc. Titan erhält man bei einem zweiten Verfahren, wobei Kohlenstoff als Reductionsmittel wirkt und in grösserer Menge in dem erhaltenen Producte und zwar als Graphit vorhanden ist.

Die für die Reduction des Titans erforderliche Temperatur wird auf 3000° C. geschätzt. Dieselbe kann nach dem Goldschmidt'schen Verfahren auf aluminothermischem Wege erzeugt werden. Hierbei erfordern 100 Eisenoxyd zur Reduction 33,3 Aluminium und 100 Titansäure fast 50 Aluminium. Aluminumpulver kostet nach Rossi das 7- bis 10-fache der gleichen Menge eines gegossenen Aluminiumbarrens, so dass sich die Herstellungskosten des auf diese Weise gewonnenen Ferrotitans zu hoch stellen. Auch sind nach demselben Autor die aluminothermisch dargestellten Ferrotitane sehr unrein und enthalten neben Kohlenstoff, Silicium, Phosphor und Schwefel besonders bedeutende Mengen von Aluminium. Die Analyse

zweier europäischer Ferrotitane ergab folgende Resultate: 1. 0,434 C, 24,19 Ti, 5,94 Al, 1,03 Si, P u. S in Spuren. 2. 0,745 C, 11,05 Ti, 9,96 Al, 1,25 Si, P u. S in Spuren. Die Verunreinigungen müssen durch eine zweite Schmelzung entfernt werden, wodurch die Kosten des Verfahrens eine weitere Erhöhung erfahren. Die Reduction mit Hilfe eines Aluminiumbades stellt sich nach Rossi bedeutend billiger; ein etwaiger Überschuss von Aluminium lässt sich durch einen Zusatz von Eisenoxyd beseitigen. Der von Rossi angewendete Schmelzapparat ist ein gewöhnlicher elektrischer Ofen Siemens'scher Construction. Ungefähr 90 Proc. des eingesetzten Aluminiums finden sich in der Schlacke wieder. Die Schlacke lässt sich leicht von der Metalllegirung trennen und man erhält auf diese Weise einen Metallkönig von etwa 100 kg in einem Zeitraum von 1½ bis 2 Stunden. Eine Raffination des gewonnenen Ferrotitans kann durch Zusatz von titanhaltigem Erz in demselben Ofen durch ein kurzes Schliessen des Stromes bewirkt werden.

Ferrotitane, welche als Zusatz zu Gusseisen Verwendung finden, dürfen naturgemäss grössere Mengen Kohlenstoff enthalten. In diesem Falle kann die Reduction der Titansäure durch Kohlenstoff bewirkt werden. Auf diesem Wege wurden Legirungen mit 10 bis 25 Proc. Titan hergestellt. Die bei der Anwendung von Aluminium gewonnene Schlacke ritzt Glas mit Leichtigkeit und kann als Schleifmaterial, weiter auch als Rohmaterial für die Aluminiumgewinnung verwendet werden. Die durch Aluminium reducirten Titan-eisenlegirungen waren silberweiss. Die ärmeren Sorten weisen eine glänzende grobspiegelige Bruchfläche auf, die titanreicheren zeigten feineres Korn, weniger Glanz und eine unreinere Farbe. Sprödigkeit und Härte wachsen mit dem Gehalt an Titan; alle Legirungen ritzen und schneiden Glas und sind leicht im Stahlmörser zu pulverisiren.

Der Zusatz des Ferrotitans zu Roheisen und Stahl erfolgt im Tiegel oder in der Giesspfanne, am besten in Pulverform. Aus Versuchen, die mit Titanroheisen angestellt wurden, geht hervor, dass ein Zusatz von 4 Proc. des zehnpromcentigen Ferrotitans Steigerungen in der Biegezugfestigkeit des Roheisens von 20 bis 25 Proc., in der Zugfestigkeit von 30 bis 50 Proc. hervorgerufen hat. Die angestellten Analysen zeigten, dass das Verhältniss zwischen graphitischer und gebundener Kohle vor und nach dem Titanzusatz dasselbe geblieben war; auch in Bezug auf den Gehalt an Silicium, Phosphor, Schwefel und Mangan war keine nennenswerthe Änderung eingetreten. Der Gehalt an Titan bewegte sich zwischen 0,34 und 0,53 Proc. Die Wirkung des Ferrotitans auf Flusseisen oder Stahl kann zweierlei Natur sein. Einmal kann es, ähnlich wie beim Roheisen, directe Festigkeitsänderungen hervorrufen, andererseits bei seiner Verwandtschaft zum Stickstoff etwaige Mengen dieses Gases aufnehmen und dadurch auf die Herstellung blasenfreier Güsse hinwirken. Zum Schlusse weist der Verf. noch darauf hin, dass sich mit Hilfe des Titanconcentrats auch Legirungen des Titans mit anderen Metallen als dem Eisen herstellen lassen, z. B. Cuprotitane mit 8 bis 15 Proc. Titan. *Dz.*

**Schniewind. Leuchtgas aus Koksöfen.** (Nach Stahl und Eisen 22, 90.)

In Everett bei Boston ist seit Herbst 1898 eine Anlage im Betriebe, welche aus 400 Koksöfen besteht und die Stadt mit Leuchtgas versorgt. Das aus der ersten Periode des Verkokungsprocesses stammende Gas, welches leuchtkräftiger ist, wird für sich verworfen, während der Rest zur Beheizung der Öfen dient. Gegenwärtig werden 55,5 Proc. zur Beheizung der Öfen verwendet, 44,5 Proc. als Leuchtgas. Letzteres besteht aus 5,0 Proc. schweren Kohlenwasserstoffen, 37,4 Proc. Methan, 44,3 Proc. Wasserstoff, 6,2 Proc. Kohlenoxyd, 2,9 Proc. Kohlensäure, 0,1 Proc. Sauerstoff und 4,1 Proc. Stickstoff. Die Lichtstärke des Gases stellt sich auf 18,5 Kerzen und zwar ohne Zuhilfenahme irgend welcher Anreicherungsmitel. Die verwendete Kohle enthält 75,1 Proc. C, 3,75 Proc. H, 1,51 Proc. N, 11,05 Proc. O, 5,84 Proc. Asche und 2,75 Proc. S, davon 1,05 Proc. in leicht zu verflüchtigender Form. Bei Verkokungsproben im Laboratorium betrug die Gasausbeute 34,60 Proc. neben 59,56 Proc. aschenfreiem Koks. Die Hälfte des erzeugten Koks wird zur Heizung von Lokomotiven namentlich bei Untergrundbahnen verwendet, ein Viertel zur Heizung feststehender Kessel, der Rest als Hausbrand. Nach der Analyse besteht der Koks aus 86,42 Proc. C, 1,06 Proc. H, 0,73 Proc. N, 0,46 Proc. O, 8,91 Proc. Asche, 2,42 Proc. S. Der in einer Ausbeute von 4,99 Proc. gewonnene Theer weist einen geringen Gehalt an freiem Kohlenstoff auf, das Theerpech ist von guter Beschaffenheit. Das Ausbringen an Ammoniak beträgt, auf schwefelsaures Ammoniak berechnet, durchschnittlich 1 Proc. der zur Verkokung gelangten Kohle.

Der gute Erfolg der Anlage in Everett hat zur Entstehung einer Reihe von Anlagen Veranlassung gegeben. Die ursprüngliche Ausführungsart der Otto-Hoffmann-Öfen hat in Amerika verschiedene Abänderungen erfahren. Die Gewölbe der Unterbrenner sind durch eine Eisenconstruction ersetzt. Auf kräftigen Säulen ruhende T-Träger tragen das Mauerwerk der Öfen. Die Regeneratoren liegen unterhalb desselben und unabhängig davon, so dass Verschiebungen desselben keinen Einfluss haben. Die Einrichtung ermöglicht den Zutritt unter die Öfen und die leichte Bedienung der einzelnen Gasdüsen. Die näher beschriebene Anordnung der Verbrennungskammern und der Luftcanäle gestattet eine sehr gleichmässige Beheizung der Ofenwände. Zur Kühlung und Waschung der von den Öfen erhaltenen beiden Gassorten sind getrennte Kühl- und Waschapparate vorgesehen. Das dem Heizgas durch den Benzolwäscher entzogene Benzol kann eventuell zur Anreicherung des Leuchtgases benutzt werden.

Der Inhalt eines Koksafens übertrifft den einer Gasretorte um das 30- bis 40-fache. Die Anlagekosten stellen sich für die Erzeugung einer gleichen Gasmenge bei Koksöfen viel billiger, und die Fabrikationskosten, auf die Einheit Gas bezogen, betragen ebenfalls nur einen Bruchtheil der Kosten des Retortenbetriebs. Der aus den Koksöfen erhaltene Koks ist von wesentlich besserer Beschaffenheit als der Gaskoks. Bei der Auswahl der Kohle ist man nicht auf die eigentliche

Gaskohle angewiesen. Das erhaltene Gas zeigt gegenüber dem Retortengas keinerlei Nachtheile. Es lässt sich wie dieses überall hinleiten, um als Leucht-, Heiz- oder Kraftquelle zu dienen. Das Gas kann mit Rücksicht auf seine hohe Heizkraft auch für das Gasglühlicht und für Gasmotoren mit Vortheil verwendet werden. Sieht man von der Beschaffung eines sehr leuchtkräftigen Gases ab und stehen andere Gasquellen (Generator- oder Wassergas) zur Verfügung, die zur Beheizung der Öfen herangezogen werden können, so kann auch das gesammte Koksafengas anderen Verwendungszwecken zugeführt werden. Die Austreibung der letzten Gasteile beansprucht einen verhältnissmässig hohen Wärmeaufwand; letzterer ist bei Herstellung von bestem Koks für metallurgische Zwecke erforderlich.

Bei der ausschliesslichen Verwendung des Koksafengases zu Beleuchtungszwecken hat man mit dem grösseren Gasverbrauch in den Wintermonaten gegenüber den Sommermonaten zu rechnen. Dieser Mehrbedarf im Winter wird durch Generator- oder Wassergas gedeckt und die durch diese Beimischung herbeigeführte Herabsetzung der Lichtstärke durch Zusatz von Benzol ausgeglichen. Letzteres wird dem Heizgase oder dem Theer entzogen, so dass fremde Zusätze zur Verbesserung der Lichtstärke entbehrlich sind. In den Generatoren bez. Wassergasanlagen kann Koks klein und sonstiger nur schwer verkäuflicher Koks eine vortheilhafte Verwendung finden. Dz.

**Fr. Brettkopf. Praktische Erfahrungen mit der Luftführung zum Leuchtgas.** (Journ. für Gasbel. u. Wasserversorg. 45, 225.)

Verf. berichtet über Versuche mit dem Luftzuführungsapparat der Firma Klempt & Bonnet in Duisburg. Die Reinigermasse blieb bei Luftzuführung über vier Wochen wirksam, während sie sonst jeden vierten Tag gewechselt werden musste. Ein Theil der zugeführten Luft (etwa  $\frac{9}{10}$  derselben), welche von den im Rohgas enthaltenen und ohne Luftzuführung verloren gehenden Benzoldämpfen carburirt wird, wird in der That als Gas gewonnen. 40 Proc. des Sauerstoffs der eingegeführten Luft, also etwa 8 Proc. des Gesamtluftzusatzes sollen in der Reinigungsmasse gebunden werden. -g.

**Andrlík und Stanek. Ueber Nitrite in Zuckerfabrikproducten und ihre eventuelle Bedeutung beim Schäumen der Syrupe.** (Böhm. Z. f. Zuckerind. 1902, 222.)

In der Litteratur finden sich bisher nur wenig Angaben über das Vorkommen von Nitriten in Zuckerfabrikproducten. Andrlík und Stanek haben nun in Melassen, Syrupen und Füllmassen quantitativ die Menge derselben bestimmt, da sie erkannten, dass die Nitrite unter gewissen Umständen im Betriebe eine beachtenswerthe Rolle spielen können.

Den erhaltenen Resultaten zufolge waren in den Melassen aus böhmischen Zuckerfabriken Nitrite und Nitrate nur in geringer Menge vertreten, hingegen in Füllmassen und Syrupen aus Ungarn und Italien grössere Quantitäten, die dann stets auch saure Reaction besaßen. Erreichte

dabei die Acidität auf Phenolphthalein die Höhe von 6,5 ccm N-KOH auf 100 g Syrup, so wurde auch die unter dem Namen „Schäumen“ bekannte Erscheinung beobachtet.

Aus diesen Wahrnehmungen und aus dem Umstande, dass in einigen Fällen von Schäumen sich Oxyde des Stickstoffs entwickelten, schlossen Verf., dass unter gewissen Verhältnissen die Gegenwart einer grösseren Menge von Nitriten in den Syrupen das Schäumen entweder hervorrufen oder in beträchtlichem Grade fördern kann.

Als besonders bemerkenswerth erwähnen sie, dass in den von ihnen beobachteten, wenn auch nicht zahlreichen Fällen unter den aus den schäumenden Syrupen sich entwickelnden Gasen neben Kohlensäure stets auch Stickstoffoxyd durch den Geruch und durch seine Reaction gegen Jodkali-Stärkepapier deutlich festzustellen war. Die Entwicklung von Stickoxyd war dabei öfters so stark, dass ein längerer Aufenthalt in den Krystallisationsräumen lästig wurde. In einem Falle ergab eine schäumende Füllmasse, die man in Wasser gelöst und mit verdünnter Essigsäure angesäuert hatte, beim Kochen pro 100 g mehr als 170 ccm Gas, welches in 100 Volumtheilen 52,3 Theile  $\text{CO}_2$  und 32,3 Theile NO enthielt. Das Wasser, über welchem das Gas aufgefangen war, reagirte stark sauer.

Ganz ähnliche Erscheinungen konnten Andriik und Stanek künstlich in der Weise hervorrufen, dass sie eine vollkommen normale Melasse mit Nitrit versetzten und mit Milchsäure ansäuerten. Die Masse gerieth dabei stark ins Schäumen und es entwickelten sich Gase, die in 100 Volumtheilen 53 Theile  $\text{CO}_2$  und 38 Theile NO enthielten, also ähnlich wie oben zusammengesetzt waren. Aus ihren mitgetheilten Beobachtungen schliessen Verf., dass die Ansicht, als wäre die sich entwickelnde Kohlensäure die unmittelbare Ursache des Schäumens, dahin zu ergänzen ist, dass diese Erscheinung auch durch Stickstoffoxyde, die neben der Kohlensäure entstehen, bewirkt werden kann. Sie schlagen vor, das von ihnen studirte Schäumen als Nitritschäumen zu bezeichnen. Dasselbe kann nach ihrer Theorie entstehen, wenn die verarbeitete Rübe angefault oder beim Lagern „verbrüht“ war oder der Saft der Wirkung von Mikroben unterlag, ferner wenn eine grössere Menge von Nitraten in der Rübe vorhanden und diese durch bacterielle Thätigkeit zu Nitriten reducirt wurde. S.

**Herzfeld, Schrefeld und Stiepel.** Ueber die Haltbarkeit sowie einige Eigenschaften des Torfmehlmelassefutters. (Z. des Vereins d. d. Zuckerind. 1902, 207.)

In letzter Zeit sind seitens der Vorsteher landwirthschaftlicher Versuchstationen in der wohlmeinenden Absicht, die Landwirthe vor Benachtheiligung zu schützen, Angriffe gegen das Torfmelassefutter gerichtet worden, welche dahin gehen, diesen Melassemischungen eine mangelhafte Haltbarkeit zuzuschreiben. Hierbei sollte die Haltbarkeit der Torfmelassefutter in bestimmter Beziehung zum Wassergehalte der Producte stehen und umso geringer sein, je grösser der letztere ist.

Um dies festzustellen, haben Verf. zahlreiche

Versuche angestellt, deren Resultat Folgendes ergab: 1. Die Befürchtung, dass ein höherer Wassergehalt als 25 Proc. die Haltbarkeit beeinträchtigen möchte, hat sich für die Torfmelassefuttermischungen als nicht richtig erwiesen. 2. Längeres Erhitzen der Torfmelasse auf hohe Temperatur bedingt eine Zunahme des Invertzuckers, aber keine Beeinträchtigung der Haltbarkeit. 3. Invertzuckerbildung geht nur in saurer Torfmelasse vor sich. Das beste Mittel, die Inversion zu hindern, bietet die Anwendung von alkalischen Melassen zur Futterbereitung. 4. Dem Torf müssen schwach antiseptische Eigenschaften zugeschrieben werden, da mit Gährungsfermenten versetzte Torfmelasse sich langsamer zersetzt, als dies für Melasselösungen für sich bekannt ist. 5. Ebenso wie Braunkohle besitzt der Torf Nichtzucker-absorbirende Eigenschaften, wodurch der Quotient der Torfmelasse erhöht und der Geschmack ein besserer wird, als wie der nicht mit Torf behandelten Melasse. S.

**Kupzls.** Die Naphtafischgifte und ihr Einfluss auf Fische, andere Thiere und Bacterien. (Pharm. Centralh. 43, 217.)

Die im Hygienischen Institut zu Dorpat ausgeführte und insbesondere auch die zunehmende Verunreinigung der Wolga berücksichtigende Arbeit lieferte folgende Resultate. Giftige Bestandtheile für die Fische sind in allen Rohnaphtasorten, im Masut, Solaröl, Petroläther, Benzin und Ligroin enthalten. Gut gereinigtes Petroleum, Pyronaphta, Spindel-, Maschinen-, Cylinderöl enthalten keine giftigen Bestandtheile, werden aber unter Einwirkung von Luft und Licht giftig. Das Naphtafischgift besteht aus den Grenzkohlenwasserstoffen  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  bis  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , den Naphtenen  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$  bis  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , geringen Mengen flüchtiger Säuren und Phenole und aus den Naphtensäuren, welche letztere das Hauptgift darstellen. Die Quantität der giftigen Kohlenwasserstoffe in den Handelsrohölen beträgt 5,25 bis 9,75 Proc., die der Phenole, flüchtigen Säuren sowie Naphtensäuren 0,83 bis 3,2 Proc. Sehr viel Säuren entstehen durch Oxydation an der Luft im Petroleum, in der Pyronaphta und den Schmierölen. Im Masut entstehen keine Säuren mehr, in der Rohnaphta wenig. Die giftigen Kohlenwasserstoffe, Phenole, die flüchtigen Säuren und die Säuren des Solaröls sind in dem Grade in jedem Wasser löslich, dass es giftig wirkt. Die Säuren des Masuts lösen sich nur dann in Wasser und werden so eigentlich giftig, wenn im Wasser Kalk- und Magnesiacarbonate vorhanden sind. Geringe Chlorid- und Sulfatmengen verhindern diese Löslichkeit nicht, wohl aber thun dies solche Mengen derselben, wie sie im Meerwasser vorhanden sind. Die Kohlenwasserstoffe bis zu  $120^\circ\text{C}$ . Siedepunkt tödten die Fische in Lösungen von 1:3000 bis 1:5000. Die Naphtensäuren wirken noch tödlich in Lösungen von 1:50000 bis 1:333000. Die verschiedenen Fischarten sind in verschiedenem Grade empfindlich. Die Naphtensäuren sind auch tödlich für Krebse, Frösche, Katzen und sind nicht unschädlich für Hunde. Den Menschen fügten Gaben von 0,5 bis 1 g derselben keinen bemerkbaren Schaden zu. Die Naphtensäuren

besitzen ausgezeichnete antiseptische Eigenschaften und können daher als Desinfektionsmittel verwendet werden. T.

### Elektrochemie.

**Louis Liebmann. Ueber einen modificirten Moissan'schen Schmelzofen.** (Z. f. Elektroch. 8, 125.)

Es wird ein elektrischer Schmelzofen beschrieben, der sich leicht und mit geringen Anschaffungs- und Verschleisskosten aus zwei Arten von feuerfesten Steinen (von der Möncheberger Gewerkschaft in Kassel und der Normalkabelsteinindustrie in Hildesheim) zusammensetzen lässt, und der sich bei längerem Gebrauch sehr gut bewährt hat. Er ist sowohl für Versuche im Kleinen wie in grösserem Maassstabe (bis 15 kg Beschickung) bei Widerstands- oder bei Lichtbogenheizung brauchbar. Bezüglich der näheren Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Dr—

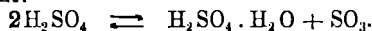
**F. Foerster. Ueber künstlichen Graphit und über Platiniridium als Anodenmaterialien.** (Z. f. Elektroch. 8, 143.)

Der von der „International Acheson-Graphite-Company in Niagara-Falls“ hergestellte Graphit ist ein sehr gutes Anodenmaterial. Sein spec. Gew. ist 2,14, das Porenvolum 23 Proc. und der Aschengehalt 0,83 Proc. Bei der Alkalichloridelektrolyse erweist er sich der besten amorphen Kohle als überlegen; insbesondere ist er völlig beständig gegen alkalische Flüssigkeiten, während Anoden aus amorphem Kohlenstoff hierbei sehr stark unter Bildung brauner Oxydationsproducte angegriffen werden. In verd. Schwefelsäure aber, wo ein hohes Anodenpotential herrscht, wird auch der Graphit stark angegriffen. — Die Schwierigkeiten, die früher der Herstellung von Platiniridiumanoden von grosser Oberfläche bei möglichst geringem Gewicht entgegenstanden, waren leichte Brüchigkeit und geringe Steifigkeit. Beide Übelstände sind neuerdings durch Heraeus in Hanau gehoben worden: die Brüchigkeit verschwindet, wenn die Legirung von einem geringen Rutheniumgehalt vollkommen befreit wird, und die nothwendige Steifigkeit wird durch Anschweissen von Platiniridiumfolie an dünne Platiniridiumdrähte, die in Glasröhren parallel und senkrecht zu deren Wandung eingeschmolzen sind, leicht erreicht, so dass man auf diese Weise Elektroden erhalten kann, die bei 1 qdm einseitiger Oberfläche nur 2 g Platiniridium (90 Proc. Pt, 10 Proc. Ir) zur Herstellung benöthigen. Dauerversuche mit solchen Elektroden (Herstellung von Kaliumchlorat bei 45°, Stromdichte 1000 Amp./qm, durchgesandt 2500 Ampèrestunden) ergaben, dass sie keinerlei Schaden nahmen; auch war die Leitfähigkeit nicht geringer als die einer Elektrode von gleicher Grösse aus dickem Platinblech. Dr—

**O. Sackur. Zur physikalischen Chemie der Schwefelsäure.** (Z. f. Elektroch. 8, 77.)

Im Anschluss an den Vortrag von R. Knietsch (Ber. 34, 4069) über die Darstellung der Schwefelsäure nach dem Contactverfahren wird zunächst gegenüber der Meinung des Vortragenden darauf

hingewiesen, dass nach dem Massenwirkungsgesetz eine Verdünnung der reagirenden Gase mit indifferenten Gasen die Bildung von SO<sub>3</sub> unvollständiger machen muss. — Der Umstand, dass zur Absorption des SO<sub>3</sub> nur eine etwa 98-proc. Schwefelsäure sich geeignet erwiesen hat, wird vielleicht erklärt, wenn man in den hochprocentigen Säuren eine Dissociation nach folgender Gleichung annimmt:



In der 98-proc. Säure wäre dann gar kein freies SO<sub>3</sub>, sondern nur H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O vorhanden, der Partialdruck von SO<sub>3</sub> also gleich Null und die Aufnahmefähigkeit für SO<sub>3</sub> am grössten. Bei Verdünnung unter 98 Proc. bildet sich mehr Monohydrat und freies Wasser, und diese müssen trotz der grossen Lösungswärme ein schlechteres Lösungsmittel sein als H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Erklärung für diese letztere Erscheinung wird in der Eigenschaft des SO<sub>3</sub> gesucht, dass es sich durch Spuren Wasser zu S<sub>2</sub>O<sub>6</sub> polymerisirt, von dem durch Oddo (Gazz. chim. 31, 2, 158) nachgewiesen ist, dass es im Gegensatz zu SO<sub>3</sub> von Wasser nur langsam aufgenommen wird. Dr—

**P. Denso. Untersuchungen über die Widerstandsfähigkeit von Platiniridiumanoden bei der Alkalichlorid-Elektrolyse.** (Z. f. Elektroch. 8, 149.)

Dünnes Platiniridiumblech von Heraeus in Hanau (Dicke 0,007 mm; Gehalt an Ir 7—15 Proc.) wurde auf seine Widerstandsfähigkeit bei der Elektrolyse von Chloralkalien und von Salzsäure bei 80° und lang dauernder Beanspruchung untersucht. In Übereinstimmung mit den Versuchen von Haber (Z. anorg. Ch. 16, 438) wurde gefunden, dass Elektroden aus solchem Material so gut wie gar nicht angegriffen werden. Meist zeigten sie zu Beginn der Elektrolyse einen geringfügigen Gewichtsverlust, der aber im weiteren Verlaufe stets gegen Null convergirte. Der Anwendung von Platiniridiumelektroden in der technischen Alkalichloridelektrolyse stehen also keine Bedenken entgegen. (Vgl. auch das vorstehende Referat.) Dr—

**W. v. Bolton. Ueber directe Vereinigung von Chlor mit Kohlenstoff.** (Z. f. Elektroch. 8, 165.)

Bisher glaubte man, dass Kohlenstoff sich nicht direct mit Chlor verbinden könne, und selbst im elektrischen Lichtbogen hatte H. Davy eine solche Vereinigung nicht nachweisen können. Im Gegensatz hierzu hat es sich gezeigt, dass eine Verbindung von Chlor mit Kohlenstoff stattfindet, wenn man den elektrischen Lichtbogen in einer ruhenden Chloratmosphäre längere Zeit einwirken lässt. Es bilden sich dabei je nach der Arbeitsweise zwei verschiedene Chlorkohlenstoffe: Hexachlorbenzol C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> oder Perchloräthan C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>. Ersteres wird als Krystallanflug erzeugt, wenn der Lichtbogen in einem cylinderförmigen Glasgefäss in einer Chloratmosphäre längere Zeit unterhalten wird, letzteres dann, wenn mit dem Gefäss noch ein zweites kugelförmiges verbunden ist, das man stark abkühlt. Hieraus folgt, dass sich zunächst aliphatische Chlorkohlenstoffe bilden, die dann erst durch weitere Einwirkung des Lichtbogens in Hexa-

chlorbenzol übergeführt werden. Auch Brom und weniger leicht Jod scheinen auf diese Weise mit Kohlenstoff in Reaction gebracht werden zu können.

Dr—

**J. Billitzer. Elektrische Herstellung von colloidalem Quecksilber und einigen neuen colloidalen Metallen.** (Berichte 35, 1929.)

Eine colloidale Quecksilberlösung erhält man bei der Elektrolyse sehr verdünnter, ca. 0,004-fach normaler, möglichst säurefreier Mercuronitratlösungen mit einem Strom von 220 Volt und 0,2 bis 0,3 Amp. Als Elektroden können Platinplatten verwendet werden. Die Lösung ist gelb bis dunkelbraun gefärbt, verhält sich wie ein echtes Colloid, ist aber, wohl wegen ihres Salzgehalts, nur wenige Tage haltbar; Zusatz von Gelatine erhöht, wie bei anderen Colloiden (vergl. d. Z. 1900, 243), die Haltbarkeit beträchtlich; dagegen wird die Lösung sehr leicht unter Metallabscheidung zersetzt, wenn die Flüssigkeit der Stromeinwirkung zu lange ausgesetzt war. Quecksilberchlorid- und Mercurinitratlösungen geben unter gleichen Bedingungen keine Colloide. Die Colloidbildung tritt um so leichter ein, je grösser die Platin-kathode ist; bei drahtförmigen Kathoden und kleinen Blechen bleibt sie oft ganz aus; ebenso versagt die Methode, wenn an Stelle von Platin eine Quecksilberkathode verwendet wird.

Nach Haber und Bredig soll die Zerstäubung des Kathodenmaterials durch die primäre Bildung von Legierungen bedingt sein. Danach müssten zur Darstellung colloidalen Quecksilberlösungen vorzugsweise Kathoden aus Metallen geeignet sein, welche leicht Amalgame bilden. Die Versuche bestätigten diese Ansicht nicht. Wohl konnte mit Zinkkathoden ein gutes Colloid erhalten werden, aber auch Kathoden aus Eisen, welches bekanntlich sehr wenig zur Amalgamirung geeignet ist, Blei und Nickel lieferten gute Resultate.

Man erhält ferner colloidale Quecksilberlösungen, wenn man in Leitfähigkeitswasser zwischen einem Zink- oder Eisendraht als Anode und einem amalgamirten Zinkstab oder elektrolytisch mit Quecksilber bedecktem Eisen und Nickel als Kathode einen Lichtbogen erzeugt. Eine in gleicher Weise präparierte Bleikathode ist zwar weniger geeignet, da sie im Lichtbogen selbst zerstäubt, kann aber immerhin benutzt werden, weil das zerstäubte Blei

größere Partikel bildet, welche von der colloidalen Lösung durch Filtriren getrennt werden können.

Daraus schliesst Verf., dass die Colloidbildung durch den physikalischen Zustand des eventuell primär abgeschiedenen Quecksilbers bedingt ist und um so leichter erfolgt, je lockerer das Metall vertheilt ist. Deshalb sind bei der Zersetzung von Mercuronitratlösungen auch grössere Platin-kathoden besser geeignet als kleine, weil das zunächst abgeschiedene Metall sich auf ihnen in feinerer, auf kleineren Kathoden dagegen in dickerer Schicht absetzt, welche der Zerstäubung ihrer geringeren Oberfläche wegen einen grösseren Widerstand entgegensetzt. Auch die Beschaffenheit dieser Oberfläche ist von Wichtigkeit, wie denn schon früher festgestellt ist, dass rauhe Kathoden leicht zerstäubt, während glatte unverändert bleiben. Daher zerstäubt auch Quecksilber selbst als Kathode nicht, wohl aber kann man eine colloidale Lösung erhalten, wenn die der Darstellung ungünstige glatte Oberfläche desselben durch ein aufgelegtes feinmaschiges Eisendrahtnetz in viele einzelne Felder getheilt wird.

Nach der Lichtbogenmethode hat Verf. weiterhin colloidales Blei, Kupfer, Nickel, Eisen und Zink erhalten; mit Platin-kathoden wurde Silbercolloid dargestellt, wobei als beste Bedingungen ein Strom von 220 Volt und 0,3—0,5 Amp. und eine ca. 0,003-fach normale Concentration der Silbernitratlösung ermittelt wurden. *Kl.*

**H. Labhardt und R. Zschoche. Ueber die elektrolytische Oxydation von p-Toluylsäure.** (Z. f. Elektroch. 8, 93.)

Während die elektrolytische Oxydation der p-Toluylsäure in conc. schwefelsaurer Lösung keine Ergebnisse lieferte, konnte in alkalischer Lösung leicht Terephtalsäure erhalten werden, wenn man als Anode eine Kupferdrahtspirale und als Kathode Platin in verdünnter Kalilauge und ein Thondiaphragma benutzte. Doch konnte keine quantitative Stromausbeute erzielt werden, weil bei hohen Stromdichten und Anodenpotentialen der Sauerstoff zu energisch wirkt und die Substanz verbrennt, unter entgegengesetzten Bedingungen dagegen ein grosser Procentsatz Sauerstoff unwirksam entweicht. Eine Verstärkung des Alkaligehaltes wirkt günstig auf die Ausbeute, ebenso höhere Concentration, während die Temperatur nur geringen Einfluss ausübt. *Dr—*

## Patentbericht.

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

**Bedrucken von pflanzlicher Faser mit den gemäss der Patente 129 845 und 129 848 hergestellten blauen Farbstoffen der Anthracenreihe.** (No. 132 402. Vom 20. August 1901 ab. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.) Nach den Patenten 129 845 und 129 848 kann man aus  $\beta$ -Amidoanthrachinon unter gewissen Bedingungen zu einer neuen Klasse von tief blau gefärbten Verbindungen gelangen, welche an und

für sich keine Verwandtschaft zur Faser besitzen, aber auf ihr unter gewissen Bedingungen fixirt werden können. Es hat sich nun gezeigt, dass diese Farbstoffe auch zum Drucken pflanzlicher Faser Verwendung finden können, unter Erzeugung von Nüancen, wie sie in gleicher Lebhaftigkeit und Echtheit mittels Farbstoffe bisher nicht hergestellt werden konnten. Das Verfahren besteht darin, dass man entweder die Farbstoffe mit einem Reductionsmittel in Gegenwart von Alkali aufdruckt und dämpft, oder aber, dass man dieselben mit einem Reductionsmittel aufdruckt und den Stoff hierauf durch alkalische Lösungen passirt, in welch