

## Referate.

### Technische Chemie.

**H. Claassen. Die Wärmeübertragung bei der Verdampfung von Wasser und von wässerigen Lösungen.** (Z. d. Vereins d. deut. Zuckerind. 1902, 375.)

Verf. hat theoretische und experimentelle Untersuchungen darüber angestellt, von welchen Einflüssen die Ausnutzung der Kocheinrichtungen abhängt, in denen Lösungen mittels gesättigten Dampfes verkocht werden. Die Schlussfolgerungen, die Verf. dabei aus seinen Versuchen zieht, sind etwa folgende. Der Wärmeübertragungscoefficient, d. h. die pro Quadratmeter Heizfläche und Grad Temperaturgefälle in einer Stunde übertragene Wärmemenge, steigt, wenn das Temperaturgefälle zunimmt. Die Erhöhung des Coefficienten auf 1<sup>o</sup> Gefälle scheint innerhalb der Versuchsgrenzen nicht sehr verschieden zu sein. Jedenfalls wird aber bei wesentlich grösserem Temperaturgefälle die Zunahme auf 1<sup>o</sup> merklich geringer werden, da dann die schädliche Wirkung der vermehrten Dampferzeugung an der Heizfläche immer mehr hervortritt. Der Wärmeübertragungscoefficient steigt dabei, wenn die Temperaturen des Heißdampfes und der siedenden Flüssigkeit erhöht werden. Für den Heißdampf scheinen ganz besonders die Temperaturen über und unter 100<sup>o</sup> C. sehr verschieden zu wirken. Der Wärmeübertragungscoefficient sinkt ferner, wenn die Höhe der Flüssigkeitssäule über der Heizfläche zunimmt. Die hauptsächlichste Ursache für diese Abnahme des Coefficienten ist die Verringerung des wirklichen Temperaturgefälles in Folge der Erhöhung des Siedepunktes an der Heizfläche. Beim Eindampfen von Lösungen ist die Art des gelösten Stoffes sowie die Concentration der Lösung von grossem Einfluss. Salzlösungen zeigen unter gleichen Verhältnissen gleiche oder sogar etwas höhere Coefficienten als Wasser. Bei zuckerhaltigen Lösungen nimmt der Coefficient aber mit der steigenden Concentration stark ab. Ähnlich dürften sich wohl alle Lösungen von organischen Stoffen verhalten. Zudem ist die Beschaffenheit der Oberflächen der Heizflächen (nicht nur der Steinansatz und der Rost, sondern auch die Beschaffenheit der metallischen Oberfläche) von sehr merklichem Einfluss auf den Wärmeübertragungscoefficienten, und zwar in stark steigendem Maasse mit der Überhitzung. S.

**Martens. Dauerversuche mit nahtlosen Stahlflaschen zur Aufbewahrung von Kohlensäure.** (Mitth. Kgl. Techn. Versuchsanstalten zu Berlin 1901, 217.)

Zu den Versuchen dienten neun von der Phönix-Actiengesellschaft für Bergbau und Hüttenbetrieb in Laar bei Ruhrort gelieferte einer einzigen Schmelzung entstammende Flaschen. An Flasche 1 wurden die Eigenschaften im Anlieferungszustande sowie an geglähten und abgeschreckten Zerreißproben und Biegeproben festgestellt. Die Flasche 2 wurde bis zur Streckgrenze (Eintritt bleibender Umfangsänderungen) durch innern Druck belastet,

dann zerlegt und in gleicher Weise wie Flasche 1 weiter geprüft. Die Dauerversuche wurden mit den Flaschen 4 bis 9 ausgeführt. Dabei wurden die Pressungen zwischen Null und einer oberen Grenze oft wiederholt, und zwar bis zum Bruch oder bis zu 2000 Anspannungen zwischen den beiden Grenzwerten (oberer zwischen Streck- und Bruchgrenze liegend). Um feststellen zu können, welche Änderungen etwa in Folge der Anspannungen der Flaschen beim Dauerversuch im Material vorgehen, wurden später die beim Dauerversuch gebrochenen Flaschen in gleicher Weise wie Flasche 3 zerlegt und geprüft. Bezüglich der speciellen Beschreibung der Versuche und der gewonnenen Resultate muss auf die sehr ausführliche Abhandlung verwiesen werden, und es seien aus derselben nur noch folgende Sätze, welche ein allgemeineres Interesse in Anspruch nehmen, hervorgehoben. Durch das Ausglühen des beanspruchten Materials vor dem Festigkeitsversuch wird es nahezu in den Anfangszustand zurückgeführt. Die Formänderungsfähigkeit nach der Querrichtung ist auch beim geglähten Material kleiner als in der Längsrichtung. Durch vorausgegangene Streckung (Aufweitung der Flasche) erleidet die Formänderungsfähigkeit des Materials erhebliche Einbusse. Unter Drucken, die den Prüfungsdruck wesentlich überstiegen, konnte eine immerhin beträchtliche Anzahl von Anspannungen angewendet werden, ohne den Bruch der Flasche herbeizuführen. Die Frage, ob das öftere Ausglühen nach einer bestimmten Betriebsdauer der Flaschen zu empfehlen ist oder überhaupt als zulässig erachtet werden kann, ist durch die vorliegenden Versuchsergebnisse noch nicht mit Sicherheit zu beantworten, immerhin ist es aber beachtenswerth, dass die zu diesen Versuchen dienenden Flaschen doch eine recht erhebliche Zahl von so hohen Beanspruchungen ertrugen, dass dabei sogar merkliche bleibende Formänderungen entstanden. g.

**H. Bancke. Beitrag zur Mikrographie des Kupfers.** (Mitt. aus d. Prüfungs-Anst. f. Baumaterialien Koning & Bienfact in Amsterdam, Baumaterialienkunde 7, 117.)

Verf. zeigt, dass das in etwa 10 Minuten herstellbare mikrographische Bild bei normalem Material auch ohne photographische Fixirung erkennen lässt, ob Herdkupfer oder elektrolytisches Kupfer vorliegt, und beschreibt zugleich einige Fälle, in denen bei zu Lokomotivfeuerbüchsen verwendetem Kupfer die Ursache für starken Verschleiss, bez. nach kurzer Zeit auftretenden starken Bruch aus dem mikroskopischen Gefüge erkannt werden konnte, während die chemische Analyse normales Kupfer ergab. Im letzteren Falle musste unrichtige mechanische Bearbeitung als Ursache des Bruches angesehen werden, während im ersteren Falle z. Th. auf Überpolung des Raffinadkupfers im Polbade, z. Th. auf Fehler beim Walzprocess zu schliessen war. In einem andern Fall, wo sich bei ganz gesundem Kupfermaterial schon kurz nach Inbetriebsetzung bedeutende Corrosionen der Feuerbüchse an der

Feuerseite zeigten, konnte Verf. den Nachweis erbringen, dass nicht Structurmängel, sondern ungenaue maschinelle Bearbeitung zu den erwähnten Misslichkeiten führte, indem sich das unter Dampfdruck stehende stark salzhaltige Kesselwasser einen Ausweg dem Stehbolzengewinde entlang, welches nicht genügend in das Gewinde der Kesselwand passte, gesucht und zugleich das Kupfer stark angegriffen hatte. Bezüglich der Details sei auf die ausführliche, eine grössere Anzahl zur Sache gehöriger photographischer Aufnahmen enthaltende Originalabhandlung verwiesen. -g.

**Göhrum. Vergasung und Verkokung der Steinkohle.** (Journ. Gasbel. u. Wasserversorg. 45, 543.)

Nach Verf. ist es möglich, bei richtiger Construction des Koksofens und bei entsprechendem Betrieb selbst mit billiger Kohle ein Gas zu erzeugen, welches bezüglich seiner Leucht- und Heizkraft dem Retortengas nicht erheblich nachsteht. Durch getrenntes Auffangen von Leuchtgas (Verkaufsgas) und Heizgas für die Ofen kann bei vollständig entgastem Koks ein mit dem Retortengas gleichwerthiges Verkaufsgas erzielt werden. Der Koksofenbetrieb stellt sich billiger als der Generatorofenbetrieb in Folge seiner geringeren Anlage- und hauptsächlich Instandhaltungskosten, in Folge der geringeren Löhne im Ofenbetrieb, da dem Koksofen in grösseren Zwischenräumen grössere Massen zugeführt werden, sowie in Folge der Verwendbarkeit billigeren Ausgangsmaterials. -g.

**Hilgenstock. Ueber Destillationskokerei.** (Journ. Gasbel. u. Wasserversorg. 45, 617.)

Verf. zeigt unter besonderer Berücksichtigung der diesbezüglichen Verhältnisse im Ruhrkohlengebiet zunächst u. A., dass die Retorten der Gasfabriken und ihre Beheizung im Vergleich zur Ofenfüllung der Destillationskokereien ungünstig sind und dass bei der Destillationskokerei heutzutage ein Betriebsgas, d. h. Durchschnittsgas erzielt wird, welches dem Leuchtgas in der Zusammensetzung gleich ist. Die Verschlechterung des Gases im Laufe der Garung wird nicht so sehr von der grösseren glühenden Koksschicht, sondern vielmehr von den schlechten Restgasen aus dem Koks bedingt.

Es liefert aber die Entgasung der Kohlen auch in kleinsten Mengen verschiedenwerthiges Gas. In der Koksofenfüllung können jedoch die guten Gase bis zuletzt innerhalb der Entgasungszone unbeschadet abziehen und wird daher der Gasraum bis zum Ende der Garung nicht über 600° C. heiss. In der Retortenfüllung kommen aber auch bis zum Austritt die guten Gase — sie entwickelt ohnehin ihr Theil schlechte — mit der heissen Retortenwand auf deren ganzem inneren Umfange in Berührung; sie erleiden dabei eine partielle Zersetzung, und das Gesamtgas erhält eine Beschaffenheit, wie sie aus minder guten, d. h. weniger gasreichen Kohlen erzielt wird. Es müsse auch darum als richtig anerkannt werden, die Retorten durch angepasste Kammern zu ersetzen. -g.

**C. Killing. Mikroskopische Glühkörper-Untersuchungen.** (Journ. Gasbel. und Wasserversorg. 45, 461.)

Verf. hat den Versuch gemacht, den mikroskopischen Befund bei den verschiedenen Fasern und Fäden, einschliesslich der verschiedenen Veränderungen, welche dieselben bei der Fabrikation der Gasglühkörper sowie später bei dem Brennen der letzteren auf dem Gasglühlichtbrenner erleiden, in Wort und Bild wiederzugeben. Ausser der wissenschaftlichen Erklärung gewisser Erscheinungen sind durch die erhaltenen Resultate, die sich in Kürze nicht wiedergeben lassen, zugleich Grundlagen geliefert worden zu einer einfachen Untersuchung auf Verfälschung von Glühkörpern, welche z. Z. ein Handelsartikel geworden ist und nicht nur als Rohmaterial für die Thoriumnitratdarstellung, sondern auch als vorzügliches Putzmittel für Edelmetalle sehr geschätzt wird. -g.

**J. Scharrer. Mikroskopische Glühkörperuntersuchungen.** (Journ. Gasbel. u. Wasserversorg. 45, 567.)

Im Anschluss an die Mittheilungen Killing's (*cf. oben*) zeigt Verf., dass der Baumwollfaden aus ca. 270 einzelnen Fasern besteht, während der Ramiefaden, welcher neben jenem in der Gasglühlichtindustrie zu dauernder Herrschaft gekommen ist, mikroskopisch nur 90 Einzelfasern zeigt. Dafür ist der durchschnittliche Querschnitt bei der Ramiefaser viel grösser als bei der Baumwolle und bleibt dies auch so, wenn die imprägnirten Netze verascht worden sind. Die dickere Ramiefaser schmilzt und sintert nun in der Bunsenflamme weniger leicht als die dünnere Baumwollaschefaser, und so erkläre sich auch Killing das bekannte bessere Sitzen der Ramieglühkörper. In dem Maasse aber, als der aus Baumwolle hergestellte Glühkörper in seinen Einzelfasern beim Abrennen mehr sintert, fällt auch seine Leuchtkraft mehr als bei Ramie. Doch hat der Ramiekörper nicht die Festigkeit, welche Baumwollkörper haben, und zeigt sich dieser Nachtheil besonders, wenn der veraschte Ramiekörper collodionirt und dann transportirt wird. -g.

**P. Friedländer und H. Seidel. Zur Leimung des Papiers.** (Mitt. d. K. K. Technol. Gew. Mus. Wien 1901, 202.)

Nach einigen Bemerkungen über den derzeitigen Stand unserer Kenntnisse der bei der Leimung des Papiers stathabenden chemischen Vorgänge theilen Verf. mit, dass sie es nicht für unwahrscheinlich halten, dass zwischen normaler schwer schmelzbarer harzsaurer Thonerde (falls eine solche überhaupt beständig ist) und freier Harzsäure (Harz) eine ganze Anzahl von Zwischensalzen darstellbar ist, deren Eigenschaften sich umso mehr denen der freien Harzsäure in Bezug auf Schmelzbarkeit und Wasserabstossungsvermögen nähern werden, je weniger Thonerde und je mehr Harzsäure sie enthalten. Es wird experimentell darüber weiter zu arbeiten, aber auch zu prüfen sein, wie das übrigens schon von C. Wurster begonnen wurde, ob und in welcher Weise die im Holzländer erzeugten Niederschläge eine weitere Veränderung beim Trocknen u. s. w. erfahren. -g.

**P. Schestakoff. Ueber den Gehalt an freien Fettsäuren natürlicher Fette und Oele.**

(Chem. Revue 9, 180, 203.)

Die meisten natürlichen Fette enthalten freie Fettsäuren, die Geschmack und Geruch schädigen und die Farbe dunkler machen. Rohe Fette vermehren beim Lagern ihren Fettsäuregehalt schneller als ausgeschmolzene, und zwar wirken dabei Licht, Luft und Feuchtigkeit, vielleicht auch Mikroorganismen mit. Beim Aufbewahren hat man also Licht, Luft und Feuchtigkeit möglichst auszuschliessen, beim Ausschmelzen zu hohe Temperaturen und Auskochen im offenen Gefässe zu vermeiden, letzteres der Leimbildung wegen. Pflanzenfette sind in der Regel neutraler als thierische Fette, gleichen Reinheitsgrad vorausgesetzt. Zahlenmässige Angaben werden über Kokosöl (2 bis 5 Proc. freie Säure), Olivenöl (0,3 bis 0,5 Proc. freie Säure) und den Gehalt der russischen Öle pflanzlicher Abstammung an freier Säure gemacht.

Bo.

**G. Kanzler. Kohlensäure Verseifung.** (Seifenfabrikant 22, 698.)

Man verfährt praktisch so, dass man zunächst den Leimniederschlag des vorangegangenen Sudes mit der ganzen zur Neutralisation der Fettsäuren nöthigen Menge calcinirter Soda unter Dampfeinlass verkokt. Es tritt Scheidung von Kern und Unterlage ein. Ist der Kern fertig gesotten, so lässt man die flüssigen oder geschmolzenen Fettsäuren in dünnem Strahle zufließen, wobei man sich vor zu starkem Steigen in Folge der Kohlensäureentwicklung zu hüten hat. Schliesslich dampft man bis zu gleichmässigem Sieden im Leime ab und prüft, ob alle Soda verbraucht ist. Ist dies der Fall, so giebt man so viel Natronlauge zu, als dem Fettgehalt der Fettsäure entspricht, und verfährt in bekannter Weise weiter. Auch Eschweger- und Schmierseifen lassen sich mit Hilfe kohlensaurer Alkalien tadellos herstellen.

Bo.

**Herzfeld. Versuche, betr. die Nährstoffverluste beim Abpressen von ausgelaugten Schnitzeln.**

(Z. d. Ver. d. deut. Zuckerind. 1902, 701.)

Die Versuche, welche Verf. angestellt hat, lassen sich in folgende grosse Gruppen ordnen: I. Versuche mit Schnitzeln bei kalter und mittelwarmer Diffusionsarbeit und absoluter Auslaugung. II. Versuche mit Schnitzeln von sehr heisser Arbeit bei vollkommener Auslaugung auf der Batterie. III. Versuche mit unvollkommen ausgelaugten Schnitzeln.

Die Resultate dieser Versuche lassen sich dabei etwa folgendermaassen wiedergeben: 1. Die Verluste an Nährstoffen beim Abpressen der ausgelaugten Schnitzel hängen in erster Linie von der Art der Diffusionsarbeit ab. Bei kalter Arbeit, insbesondere beim kalten Absüssen der Batterie, sind diese Verluste wesentlich geringer, als wie bei heisser Arbeit. 2. Arbeitet man auf der Batterie nicht zu heiss, so halten sich auch bei starkem Abpressen der Schnitzel (auf ungefähr 18 Proc. Trockensubstanz) die Verluste im Presswasser in unbedenklichen Grenzen. Jedoch muss bemerkt werden, dass zu den Versuchen keine in der Technik gebräuchliche Schnitzelpresse benutzt werden konnte,

sondern dass das in dichtes Segeltuch eingehüllte Material in einer hydraulischen Presse abgepresst wurde. Verluste, welche in der Praxis dadurch entstehen können, dass gröbere Pulpetheile mit in das Presswasser gelangen, sind deshalb bei vorliegenden Versuchen nicht berücksichtigt. 3. Die Versuche bestätigen die bereits in der Praxis vielfach gemachte Beobachtung, dass die Pressbarkeit der Schnitzel eine um so bessere ist, mit je höherer Temperatur sie in die Presse gelangen. Doch tritt ein Unterschied zwischen der Pressbarkeit kälterer und wärmerer Schnitzel nicht mehr hervor, wenn der angewandte Druck sehr stark wird. 4. Bei unvollkommen ausgelaugten Schnitzeln ist der Verlust im Presswasser bedeutend grösser, als bei gut ausgelaugten und zwar nimmt er selbstverständlich in dem Maasse zu, als die Auslaugung schlechter gewesen ist. 5. Bei frischen Schnitzeln nimmt deren Pressbarkeit auffallend zu, wenn sie für kurze Zeit mit heissem Saft eingemaischt werden. Wird die Einmaischdauer längere Zeit ausgedehnt, so nimmt jedoch die anfänglich bei höherer Temperatur eingetretene leichtere Pressbarkeit wiederum ab.

Aus den Versuchen geht somit für die Praxis hervor, dass man zur Ersparrung von Kosten bei der Trocknung erstreben soll, die Schnitzel so stark wie möglich abzupressen, ohne befürchten zu müssen, im Presswasser zu grosse Verluste zu haben.

S.

**J. Wolfmann. Verschiedenes über Entzuckerungs- und Brennereschlempen.** (Die deut. Zuckerind. 1902, 1326.)

Die andauernd schlechte Lage des Zucker- und Spiritusmarktes erfordert immer mehr eine bessere Verwerthung der Abfallproducte dieser Industrien, um so mehr, als auch die Lage des Pottaschemarktes eine recht prekäre geworden ist. Wie sehr an diese Ausnutzung gedacht wird, ist neuerlich durch die Gründung der „Ammonia“ Seitens der Zuckerraffinerie Hildesheim und der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt zwecks Gewinnung von Cyan- und Ammonsalzen aus Schlempe zum Ausdruck gekommen.

Verf. befasst sich mit dem calorischen Verhalten der Schlempen in technischer Hinsicht. Die in Dreikörperapparaten von 7—14° Bx. bis auf 42° Bx. concentrirte Schlempe wird in Calciniröfen ohne Zufuhr äusserer Wärme verbrannt. Die entstehende Verbrennung geschieht mit ziemlichem pyrometrischen Effect und derselbe wird auch zur Heizung von Dampfkesseln rationell ausgenutzt. Wolfmann's Untersuchungen haben nun ergeben, dass a) der calorimetrische Heizwerth der Schlempen bedeutend höher liege, als der nach der Dulong'schen Formel ermittelte; b) dass in gleich concentrirten Schlempen wesentliche Unterschiede der Zusammensetzung bestehen können, welche auch in ihren Heizwerthen und der Viscosität zum prägnanten Ausdruck gelangen. Brennereschlempen rendiren höher und sind viscoser; c) dass es sich auf alle Fälle empfiehlt, die Schlempen bis auf 80° Bx. einzudampfen; d) bei zunehmender Concentration nimmt der Heizwerth (ausser Verhältniss der Concentration) der Schlempen zu etc.

S.

**Wendeler. Ueber die Herstellung und das Klarbleiben von Invertzucker-Syrupen.** (Die deut. Zuckerindust. 1902, 1390.)

Ein allgemeiner Übelstand der Invertzuckersyrupe war es, dass sie nach längerer oder kürzerer Zeit Glykose ausfallen liessen, wodurch die Bequemlichkeit ihrer Handhabung stark beeinträchtigt wurde. Nachdem Herzfeld darauf hingewiesen hatte, dass die Fruchtgruppe des Handels etwa aus gleichen Theilen Invertzucker und Saccharose bestehen, kam er auch wissenschaftlich zu dem Schluss, dass das Ausrückens von Glykose verhindert wird, wenn man das Verhältniss von Rohr- und Invertzucker in den Speiseyrupen so wählt, dass annähernd gleiche Mengen von beiden Zuckerarten vorhanden sind. Derartige Syrupe bleiben auch bei sehr langem Aufbewahren vollständig klar.

Verf. suchte nun auch auf andere Weise solche klar bleibenden Syrupe zu erzielen, und zwar glaubte er dies durch Erhitzen invertirter Zuckerlösungen auf hohe Temperaturen erreichen zu können. Es war dabei anzunehmen, dass der Invertzucker noch weitere Umwandlungsproducte lieferte, welche möglicherweise das Ausrückens der concentrirten Lösungen hintanhaltend könnten. Verf. verzichtete dabei von vornherein darauf, Näheres über die Natur der entstehenden Entwässerungsproducte ausfindig zu machen. Die Farbe der so erhaltenen Syrupe war hellgelb, der Geschmack schwach, nicht unangenehm säuerlich. Die Proben hielten sich dabei bis jetzt 16 Monate vollkommen klar. Es mussten sich demnach durch das Erhitzen so viel Entwässerungsproducte gebildet haben, dass alle vorhandene Glykose dauernd in Lösung gehalten werden konnte. Man kann so wohl annehmen, dass dies eine dauernde Eigenschaft geworden ist. Freilich sind es keine reinen Invertzuckersyrupe, die auf diese Weise erhalten werden, vielmehr Gemenge von Invertzucker mit mehr oder weniger Zersetzungs- bez. Entwässerungsproducten desselben. Die vom Verf. gestellte Aufgabe, concentrirte Zuckerlösungen zu erhalten, die dauernd klar bleiben, war somit gelöst. Inwieweit sich diese Methode jedoch für die Darstellung im Grossen eignet, müssten weitere Versuche zeigen.

S.

### Elektrochemie.

**P. Farup. Ueber ein neues Silbervoltmeter.** (Z. f. Elektroch. 8, 569.)

Die gebräuchlichen Silbervoltmeter leiden an dem Übelstand, dass sich das Silber in wenig festhaltender krystallinischer Form abscheidet; Lösungen von Complexsalzen des Silbers, die cohärente Niederschläge geben, sind nicht zu brauchen gewesen, da aus ihnen keine quantitative Abscheidung zu erzielen war. Es wurde nun gefunden, dass die Fällung des Silbers aus Silbercyanalkalium nur dann nicht vollständig ist, wenn die Luft Zutritt hat, weil sich bei Gegenwart von Sauerstoff Silber in Cyanalkaliumlösung langsam auflöst. Auf Grund dieser Erfahrung hat Verf. ein Voltmeter mit Silbercyanalkalium construirt, bei dem Luftzutritt möglichst ausgeschlossen ist und etwaige geringe Mengen hinzudiffundirenden Sauerstoffs durch um die Elektroden angeordnete spiralförmige Silberbleche weggefangen werden. Ein solches Volta-

meter arbeitet sehr genau und giebt auch bei sehr schwachem Strom noch richtige Zahlen, während in diesem Falle die bisherigen Voltmeter versagten.

Dr—

**W. Borchers und L. Stockem. Verfahren zur Gewinnung metallischen Calciums.** (Z. f. Elektroch. 8, 757.)

Entgegen den bisherigen Angaben gelingt es leicht, metallisches Calcium aus geschmolzenem Chlorcalcium durch Elektrolyse darzustellen. Das Verfahren besteht darin, dass man bei deutlicher Rothglut geschmolzenes Chlorcalcium (ev. unter Zusatz von Fluorcalcium) bei grosser Anode aus Kohle und kleiner Kathode aus Eisen in einem passenden elektrischen Schmelzofen elektrolysiert. Das Calcium scheidet sich dann um die Kathode als schwammartige Masse aus, die man von Zeit zu Zeit mittels einer erhitzten breitbackigen Zange in der Schmelze zusammenpresst und dann heraushebt. Solches Rohmetall enthält noch etwa 10 Proc.  $\text{CaCl}_2$ , kann aber leicht unter Luftabschluss zur Ausscheidung dieser Verunreinigung zusammengesmolzen werden. Hierbei wurde die Entstehung pleochroitischer rother Krystalle eines Calciumchlorürs  $\text{CaCl}$  beobachtet.

Dr—

**W. Borchers und L. Stockem. Die elektrolytische Abscheidung reinen Strontiums.** (Z. f. Elektroch. 8, 759.)

Ebenso wie die Darstellung des reinen Calciums (siehe vorsteh. Ref.) gelingt auch die Abscheidung des Strontiums. Nur wird das Strontium in geschmolzenem Zustande erhalten, und da die gebildeten Strontiumkugeln in der Schmelze leicht aufsteigen und zur Anode gelangen, wo sie in Chlorid zurückverwandelt werden, so muss der Ofen etwas anders construirt sein. Indem man die Abscheidung am gekühlten Boden des Ofens in einer muldenförmigen Vertiefung vor sich gehen liess, legte sich das abgeschiedene Metall in dieser fest und erstarrte. Das Strontium ist wie das Calcium ein weisses Metall und so weich wie Blei.

Dr—

**Frank C. Perkins. Gewinnung von Aluminium für elektrische Leiter.** (Z. f. Elektroch. 8, 571.)

Aluminium dürfte in Zukunft für elektrische Leitungen an Stelle des Kupfers ausgiebigere Verwendung finden als bisher. Zwar ist die Leitfähigkeit des reinen Aluminiums 63 gegen Kupfer 97 und sinkt bei einprocentigem Zusatz von Fremdmetall auf 58, bei zweiprocentigem auf 54; aber in Folge des stärker zu wählenden Querschnitts erzielt man gegenüber dem Kupfer eine grössere Bruch- und Zugfestigkeit. Setzt man dem Aluminium 1 oder 2 Proc. fremdes Metall zu, so wird die Zugfestigkeit im Verhältniss 39 zu 45 bez. 55 erhöht; man wird also für weitere Kraftübertragungen ein Aluminium von etwa 1 Proc. Gehalt an Fremdmetall dem reinen Metall vorziehen. Gegen Einflüsse der Witterung sowie gegen  $\text{SO}_2$  (aus den Feuergasen der Locomotiven) ist das Aluminium sehr beständig. Auch die Selbstinduction, die Induction durch einen benachbarten Stromkreis, die Temperaturerhöhung in Folge der Joule'schen

Wärme und die Capacität bieten beim Aluminium mindestens ebenso günstige Verhältnisse dar als beim Kupfer. Die Benutzung des ersteren an Stelle des letzteren dürfte im Wesentlichen auf eine Preisfrage hinauskommen. Dr—

**F. Haber. Ueber Aluminiumdarstellung.** (Z. f. Elektroch. 8, 607.)

Zu den früheren Angaben von Haber und Geipert (s. diese Zeitschr. 1902, S. 181) ist nachzutragen, dass der Schmelzofen so gebaut sein muss (dickwandiger Kohleblock mit Asbestumhüllung), dass möglichst wenig Wärme verloren geht, weil sonst viel mehr Spannung aufzuwenden ist. Das flüssige Metall wird aus dem Bade nicht durch Abstechen entfernt; dies ist auch beim Arbeiten im Grossen nicht üblich, es wird da aus dem Bade ausgeschöpft. Das geschmolzene Metall benetzt während der Elektrolyse die Kathode nicht, es berührt sie nur an einer Anzahl kleiner Flächenelemente (Strombrücken). Vermuthlich ist die Ursache davon die Entstehung einer dünnen halbfesten Haut von Schmelze und Bildung von Spuren Aluminiumcarbid in der Berührungsschicht. Die Anoden werden ausserhalb des Bades dicht über der Berührungsstelle mit diesem mürbe, so dass man technisch mit einem häufigen Auswechseln der Anoden zu rechnen hat und deshalb auch möglichst kurze Anoden verwenden wird. Es empfiehlt sich, die Anodenstromdichte nicht zu hoch zu nehmen, bei grösseren Bädern etwa 5 Amp/qcm. Hohe Anodenstromdichte erhöht die Badtemperatur, und der Widerstand des Bades wird dadurch verringert, aber zugleich wird der Energieverbrauch grösser und die Ausbeute geringer, weil bei hoher Temperatur das Aluminium nebelförmig in der Schmelze vertheilt und so an der Anode wieder oxydirt wird. Das Aluminium zeigt also ein ähnliches Verhalten, wie dies Lorenz an Blei und Zink bei der Elektrolyse der geschmolzenen Chloride dieser Metalle beobachtet hat (s. diese Zeitschr. 1901, S. 1116). Der Siliciumgehalt des erzeugten Aluminiums ist leicht auf ein geringes Maass herabzudrücken, denn man kann leicht kieselsäurearme Thonerde technisch herstellen. Der geringe Siliciumgehalt des technischen Aluminiums ist wohl hauptsächlich den Anoden zuzuschreiben, die schwierig kieselsäurefrei herzustellen sind. Dr—

**A. Coehn. Ueber elektrolytische Darstellung neuer Legirungen.** (Z. f. Elektroch. 8, 591.)

Während die Bildung des Ammoniumamalgams selbst noch in heisser Lösung zu beobachten ist, gelingt es nicht bei Verwendung von flüssigem Wood'schen Metall eine  $NH_4$ -Legirung zu erzeugen. Es handelt sich also nicht um die Eigenschaft des flüssigen Zustandes der Kathode, sondern um eine spezifische chemische Eigenthümlichkeit des Quecksilbers. Ebenso wenig bildet sich mit Wood'schem Metall bei der Elektrolyse von Chlornatrium eine Natriumlegirung. Will man feste Legirungen von Leichtmetallen mit Schwermetallen elektrolytisch erzeugen, so muss man beide Metalle zugleich aus der Lösung ausfällen. So gelingt es, aus Lösungen von Magnesium- und Nickelsalzen Magnesiumnickellegirungen abzuscheiden, die bis zu 10 Proc. Magnesium enthalten

können. Der Mg-Gehalt wächst mit dem Vorwalten des Mg-Salzes in der Lösung und mit der Erniedrigung der Temperatur. Im Gegensatz zu dem leicht abblätternden reinen Nickelniederschlag bilden diese Legirungen zusammenhängende, festhaftende Ueberzüge. Aluminiumlegirungen auf diesem Wege darzustellen gelang nicht. Dr—

**F. Glaser. Ueber elektrolytische Gewinnung von Chlor und Alkali nach dem Solvay-Kellnerschen Quecksilberprocess.** (Z. f. Elektroch. 8, 552.)

Das Solvay-Kellner'sche Verfahren zur Gewinnung von Chlor und Alkali durch Elektrolyse (D.R.P. 104 900) beruht bekanntlich darauf, dass das als Kathode dienende Quecksilber in dünner Schicht ständig unter der Anode vorbeigeführt wird und nach Aufnahme des Alkalimetalls in einem besonderen Amalgamzersetzungsgesetz das Alkali abgibt, um von da aus wieder neu in den Process einzutreten. Da über die hierbei obwaltenden Spannungsverhältnisse, Ausbeuten u. s. w. bisher nur wenige allgemein gehaltene Angaben an die Öffentlichkeit gedrungen sind, hat Verf. mittels eines nach den Beschreibungen des Patentes gebauten Laboratoriumsapparates das Verfahren einer Prüfung unterzogen. Verwandt wurde eine KCl-Lösung von 26—30 Vol.-Proc. Die Zersetzungsspannung einer conc. KCl-Lösung ist bei den gegebenen Verhältnissen (Platiniridiumanode und Quecksilberkathode) etwa 3,1 Volt; sie steigt bei zunehmender Sättigung der Lösung mit Chlor um 0,4 Volt. In der Technik arbeitet man mit Stromdichten von 0,08—0,5 Amp/qcm; die Badspannung beträgt dann 5 Volt und mehr. Die Stromverluste werden vorwiegend durch die depolarisirende Wirkung des Chlors hervorgerufen, während sich das Amalgam nur in ganz geringem Maasse mit dem Wasser des Elektrolyten unter Wasserstoffentwicklung zersetzt. Letzteres tritt nur dann in stärkerem Grade ein, wenn der Elektrolyt durch Salze des Aluminiums, Eisens oder Chroms verunreinigt ist. Die Ausbeute an Amalgam ist bei geringen Stromdichten schlecht, bei grossen Stromdichten dagegen können leicht 90 Proc. erhalten werden; auch höhere Temperatur wirkt günstig, weil dann die Löslichkeit des Chlors in der KCl-Lösung verringert wird. Sorgt man für gute Trennung der chlorhaltigen Lösung von der Kathode, was man entweder durch Zwischenschalten eines Diaphragmas oder einer beständig über die Kathode fliessenden höchst concentrirten KCl-Lösung erreichen kann, so wird auch bei niederen Stromdichten die Ausbeute gut (bis 98 Proc.). Ein sehr wirksames Diaphragma aus gallertartiger Kieselsäure kann man sich für diese Versuche herstellen, indem man Wasserglaslösung mit Salzsäure mischt und die zähflüssige Mischung auf das Quecksilber ausgiesst und gerinnen lässt. Dr—

**M. Le Blanc und J. Brode. Die Elektrolyse von geschmolzenem Aetznatron und Aetzkalk. I. Mittheilung. Die Elektrolyse von geschmolzenem Aetznatron.** (Z. f. Elektroch. 8, 697 und 717.)

Trotzdem die Natriumgewinnung aus Ätznatron durch Elektrolyse nach den Patenten von Castner

(D.R.P. 58 121) und der Aluminium-Industrie-Actiengesellschaft Neuhausen (Rathenau und Suter, D.R.P. 96 672) schon seit längerer Zeit technisch ausgeübt wird, sind die Vorgänge bei diesem Process noch nicht genügend klargestellt. Die Versuche der Verf. ergaben hierüber Folgendes. Geschmolzenes Ätznatron (Temp. 330—340°), das noch etwas Wasser enthält, zeigt zwei Zersetzungspunkte; einen bei 1,3 und einen bei 2,2 Volt. Bei ersterem tritt Wasserstoff und Sauerstoff, bei letzterem Natrium und Sauerstoff an den Elektroden auf. Giebt man aber gleich anfangs zu der Schmelze Natriummetall, das den Wassergehalt unter Wasserstoffentwicklung beseitigt, so kann man nur noch den zweiten Zersetzungspunkt beobachten: es tritt dann nur Abscheidung von Natrium ein, ohne dass eine Spur Wasserstoff gebildet wird. Hieraus folgt, dass in reinen Ätznatronschmelzen ausschliesslich die Ionen  $\text{Na}^+$  und  $\text{OH}'$  vorhanden sind. Die  $\text{OH}'$ -Ionen liefern an der Anode Sauerstoff und Wasser, das sich in der Schmelze vertheilt und nun mit dem an der Kathode ausgeschiedenen Natrium unter Wasserstoffentwicklung reagirt. Da nun auf 2Na ein  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht, das wieder ein Na verbraucht, so kann man nach dem Castner'schen Verfahren eine Stromausbeute von höchstens 50 Proc. erhalten; die technische Ausbeute übersteigt wohl nicht 40 Proc. Dass an der Anode neben dem Sauerstoff Wasser auftritt, lässt sich nachweisen, wenn man wasserfreie, mit überschüssigem Natrium versetzte Schmelzen bei hoher Stromdichte elektrolysiert: es wird dann das scheinbar paradoxe Ergebnis erzielt, dass an der Anode neben dem freien Sauerstoff auch freier Wasserstoff auftritt (letzterer gebildet aus dem vorhandenen überschüssigen Natrium und dem entstandenen Wasser). In der That beobachtet man in der Praxis, wenn die Temperatur der Schmelze zu hoch gestiegen ist, und diese deshalb viel Natrium aufgelöst hat, die Entwicklung von Knallgas, wodurch zahlreiche Explosionen hervorgerufen werden; gleichzeitig sinkt natürlich die Ausbeute an Natrium. Andererseits wird bei starkem Strom bisweilen ein gänzlich Aufhören der Gasentwicklung beobachtet, weil das gelöste Natrium die Anode depolarisirt, und an der Anode entsteht Natriumsuperoxyd, das zur Kathode geht und diese depolarisirt. Die Möglichkeit, die Ausbeute bei dem Process der elektrolytischen Natriumgewinnung zu erhöhen, ist wohl denkbar: man müsste vor Allem Anodenraum und Kathodenraum durch ein passendes Diaphragma trennen (als solches könnte vielleicht durch Kühlung auf niedriger Temperatur gehaltenes Ätznatron dienen) und das im Anodenraum entstehende Wasser durch einen trocknen kohlenstofffreien Luftstrom zu entfernen suchen.

Dr—

**F. Foerster und E. Müller.** Ueber das Verhalten der unterchlorigen Säure und ihrer Salze bei der Elektrolyse. (Z. f. Elektroch. 8, 633 und 665.)

Bei der Elektrolyse äquimolekularer Mengen von Alkalihydrat, Alkalihypochlorit und Alkalichlorid erfolgt der Durchgang einer bestimmten Stromstärke in der Hydratlösung beim niedrigsten, in der Chloridlösung beim höchsten Anodenpotential.

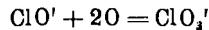
Bei mittlerem Potential werden in Hypochloritlösungen an der Anode Cl-Ionen entladen und diese können mit Hypochlorit freie unterchlorige Säure geben:



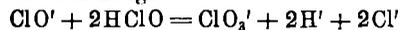
Die Bildung der Chlorate erfolgt vermuthlich der Hauptsache nach im Augenblicke der anodischen Entladung der  $\text{ClO}'$ -Ionen unter Mitwirkung des Wassers:



Daneben ist eine directe anodische Oxydation der Hypochloritionen nach der Gleichung:



möglich, doch tritt diese primäre Chloratbildung sicher erheblich gegen die andere zurück. Die secundäre Chloratbildung durch Selbstoxydation von unterchloriger Säure durch Hypochlorition nach der Gleichung:



erfolgt dagegen nur, wenn der Elektrolyt angesäuert ist.

Dr—

**E. Jordis und E. H. Kanter.** Ueber Kieselsäure, Alkali- und Erdalkalisilicate. (Z. f. Elektroch. 8, 678.)

Wird reines Natriumsilicat in verdünnter Lösung mit Salzsäure versetzt und der Dialyse unterworfen, so wandert in etwa 10 Tagen alles Chlor durch die Membran, während erhebliche Mengen Natrium bei der Kieselsäure verbleiben. Eine solche Lösung galt bisher für eine Lösung von colloidalen Kieselsäure. Dies ist aber ein Irrthum, denn nach weiterem mehrwöchigem Dialysiren verschwindet zwar das Natrium, aber die Kieselsäure scheidet sich fast völlig in amorpher Form aus. Kieselsäure ist ein amphoterer Elektrolyt: sie vermag sowohl Alkalien wie auch Salzsäure zu binden, wie sich durch Leitfähigkeitsversuche zeigen lässt. Sowohl geringe Mengen von Alkalien wie von Säuren bewirken, dass sich reichliche Mengen Kieselsäure in Wasser lösen; reine Kieselsäure ist dagegen schwer löslich (höchstens 1 Mol. in 100 l Wasser) und besteht nicht in colloidalen Form. Unterwirft man Natriumsilicat ohne Salzsäurezusatz der Dialyse, so wandert auch die Kieselsäure völlig durch die Membran, woraus man schliessen kann, dass das Salz nicht in Natrium und Kieselsäure hydrolysiert ist, sondern nach der Formel:

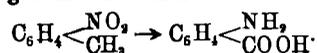


und dass letzteres Salz ein Krystalloid ist. — Reine Erdalkalisilicate erhält man durch Behandeln reiner Kieselsäure mit concentrirten Lösungen der Erdalkalien als krystallinische Pulver; z. B.:  $\text{BaSiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

Dr—

**W. Löb.** Ueber die pyrogene Bildung von Anthranilsäure aus o-Nitrotoluol. (Z. f. Elektroch. 8, 775.)

Setzt man die mit Wasserdampf verdünnten Dämpfe von o-Nitrotoluol der Hitze elektrisch glühender Drähte aus (vgl. diese Zeitschr. 1901, S. 1260), so bilden sich neben reichlichen Mengen Harz und wenig o-Kresol und Salicylsäure ziemlich erhebliche Mengen Anthranilsäure:



Die Reaction ist also ähnlich derjenigen, wie sie bei Einwirkung von Kalilauge auf o-Nitrotoluol stattfindet (vgl. Preuss und Binz, diese Zeitschr. 1900, 385).

Dr—

**W. Löb. Notiz über die pyrogene Darstellung von Diphenyl mittels des elektrischen Stromes.** (Z. f. Elektroch. 8, 777.)

Die Darstellung des Diphenyls lässt sich durch pyrogene Zersetzung von Benzoldämpfen mittels elektrisch glühender Drähte oder Kohlenfäden (*siehe vorsteh. Ref.*) in kleinerem Maasstabe sehr bequem ausführen. Bei einer nicht zu hohen Temperatur findet hierbei keine Abscheidung von Kohle statt; bei hoher Temperatur bedeckt sich der Glühkörper mit festhaftender Kohle, wodurch der Querschnitt vergrößert und damit die Temperatur des Glühkörpers verringert wird, so dass also eine selbstthätige Regulierung auf die richtige Reactionstemperatur stattfindet.

Dr—

**A. Panchaud de Bottens. Versuche über die elektrolytische Oxydation des Naphtalins.** (Z. f. Elektroch. 8, 673.)

Versuche, das Naphtalin oder Derivate desselben

in verschiedenen Lösungsmitteln (Aceton, Eisessig, Schwefelsäure) elektrolytisch zu oxydiren, gaben wenig glatte Resultate. In der Kälte wurde aus Naphtalin in Spuren Naphtochinon, in der Kälte oder Wärme aus Naphtalin- $\alpha$ -sulfosäure oder Amidonaphtolsulfosäure - 1, 2, 4 etwas Phtalsäure erhalten.

Dr—

**L. Medicus. Bestimmung von Metallspuren in Nahrungs- und Genussmitteln durch Elektrolyse.** (Z. f. Elektroch. 8, 690).

Die organischen Substanzen werden zunächst nach der Kjeldal'schen Methode durch Erhitzen mit Schwefelsäure zerstört (wobei der Zusatz von Hg meist unterbleibt). Die erhaltene schwefelsaure Lösung kann nach dem Verdünnen entweder direct für die elektrolytische Metallfällung verwendet werden (Kupfer), oder man raucht die Schwefelsäure ab und verarbeitet den Rückstand je nach dem vorhandenen Metall (bei Zink mit Cyankaliumlösung, bei Blei mit Ammonacetatlösung etc.); Zinn und Quecksilber fällt man zuvor als Sulfide. Die Methode, für die zahlreiche Belege gegeben werden, hat sich in vielen Fällen gut bewährt.

Dr—

## Patentbericht.

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

**Sterile Herstellung von Bier unter Umrührung des Bieres während der Gährung.** (No. 135 539. Vom 7. November 1900 ab. Leopold Nathan in Zürich und Hans Bolze in Mannheim.)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur sterilen Herstellung von Bier unter Umrührung des Bieres während der Gährung, dadurch gekennzeichnet, dass die gährende Würze, bis etwa  $\frac{3}{4}$  des gewünschten Alkoholgehalts entstanden sind, abwechselnd in Ruhe bleibt oder schwach gerührt wird, und stark umgerührt wird, zu dem Zwecke, die Hefezellen zu kräftigem Sprossen zu veranlassen und dann die Tochterzellen von den Mutterzellen rasch zu trennen. 2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 in der Weise, dass, nachdem der im ersten Anspruch erwähnte Alkoholgehalt in der gährenden Würze erreicht ist, das Rührwerk einige Zeit still gestanden und die Hefe sich in klumpiger Form abgesetzt hat, das Rührwerk wieder in der Weise in Bewegung gesetzt wird, dass die Hefeklumpchen in die Höhe gehoben, aber nicht zerschlagen werden, wodurch sie als Klärmittel wirken. 3. Eine besondere Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Würze ihren Luftbedarf während der Abkühlung und vor Einführung der Hefe unter Umrührung ohne künstliche Zufuhr von Luft absorbiert, hierauf eine künstliche Luftzuführung eintritt und die Luftzufuhr nach Beendigung der stürmischen Gährung vollständig eingestellt wird. 4. Eine besondere Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, darin bestehend, dass nach Beendigung der Hauptgäh-

rung zur Entfernung des Jungbouquets Kohlensäure durch das Bier hindurchgeführt wird.

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

**Herstellung von Chlorzinklaugen.** (No. 136 521. Vom 4. Juli 1901 ab. Wesenfeld, Dicke & Co. in Langerfeld b. Barmen-Rittershausen.)

Die Herstellung einer technisch-eisenfreien Chlorzinklauge, wie sie z. B. zum Imprägniren von Holzschwellen gebraucht wird, aus Zinkerzen mittels Eisenchlorürlauge ist bisher nicht erreicht worden. Der Grund hierfür liegt darin, dass das Eisenchlorür selbst durch einen Überschuss an Zinkoxyd, Zinkcarbonat oder Zinksulfid nur zum Theil in Zinkchlorür überzuführen ist. Dieser Übelstand wird nach vorliegendem Verfahren dadurch beseitigt, dass man in das heisse Gemisch der Eisenchlorürlauge und der zinkhaltigen Rohstoffe Luft einbläst.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von Chlorzinklaugen durch Behandeln technischer Eisenchlorürlaugen mit dem Oxyd, Carbonat oder Sulfid des Zinks, wie es sich in grösserer oder geringerer Reinheit, auch gemischt mit den Oxyden, Carbonaten oder Sulfiden anderer Metalle, natürlich oder technisch vorfindet, dadurch gekennzeichnet, dass diese Behandlung unter Lufteinblasen geschieht.

**Herstellung reiner Thonerde aus Bauxit.** (No. 135 553. Vom 15. August 1900 ab. Charles Martin Hall in Niagara Falls, V. St. A.)

Der Erfinder hat gefunden, dass, wenn der ge-