

Referate.

Technische Chemie.

P. Drawe. Kesselspeisewasser-Reinigung mittels übermangansauren Kaliums. (Mitt. aus der Prax. d. Dampfkessel- u. Dampfmasch.-Betr. 25, 652.)

Das Verf. ist bestimmt für weiche, stehenden oder träge ließenden Gewässern entnommene Kesselspeisewässer, bei denen die Härte manchmal sogar nur ca. 2° beträgt, die aber infolge eines hohen Gehaltes an organischer Substanz im Kessel unangenehme Eigenschaften (Korrosionen, Ausbeulungen u. s. w. hervorruend) annehmen können.

Die im Wasser schwimmenden gröberen Schlammteile können durch Kieselfiltration entfernt werden, nur hat man Sorge zu tragen den Kies von Zeit zu Zeit auszuwaschen, um die den Schlamm bildenden Algen zu entfernen.

Die im Wasser gelösten organischen Stoffe dagegen seien mittels Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur zu zerstören, dessen Zusatzmenge nach der bekannten Kubel-Tiemannschen Methode zu ermitteln wäre. Die Reinigung eines Kubikmeters Wasser, welches pro Liter 4 mgr Sauerstoff zur Oxydation bedarf, würde bei einem Preise von 90 Pfennigen für ein Kilo Kaliumpermanganat 2,367 Pfennige kosten. Verf. empfiehlt das Verfahren auch zur Enteisung von Betriebswässern für Bleichereien und Färbereien. -g.

Wasserenteisung nach Dr. Helm-Danzig. (Journ. Gasbel. u. Wasserversorg. 45, 941.)

Bei dem Verfahren kommt man ohne Vorhebung des Wassers aus wie nach dem Verfahren von H. v. Linde und Dr. Hess. Es unterscheidet sich von dem eben genannten bekannten Verfahren dadurch, daß das Wasser mit Brauneisenstein (Raseneisenerz) in innige Berührung kommt, während bei Linde-Hess das Wasser über Holzspäne rieselt, welche mit Zinnoxyd imprägniert sind. -g.

Eggers. Flußeisen und Schweißeisen im Dampfkesselbetriebe. (Mitt. aus d. Prax. d. Dampfkessel- u. Dampfmasch.-Betr. 25, 611.)

Verfasser versucht in längerer Abhandlung nachzuweisen, daß die in jetziger Zeit so häufig und sehr schnell auftretenden Korrosionen in den aus Flußeisen hergestellten Kesseln wesentlich darauf zurückzuführen sind, daß das Material kleine mit Gasen (Wasserstoff, Kohlenwasserstoff, Stickstoff) angefüllte Hohlräume enthalten kann. Es würden dann gerade auch die nahe der Oberfläche befindlichen Hohlräume nach ihrer Blocklegung (— durch säuerndes Speisewasser oder bei höheren Temperaturen und Drucken durch das Wasser allein —) den weiteren Angriffspunkt für die Zerstörung bilden können. -g.

Zerstörung von Dampfkesseln aus Flußeisen. (Mitt. aus d. Prax. d. Dampfkessel- u. Dampfmasch.-Betr. 25, 632.)

Es wird als eine allgemeine Erfahrungstatsache hingestellt, daß die Flußeisenbleche bei weitem leichter

und rascher rosten als Schweißeisenbleche, und zwar unter sonst gleichen Umständen 10 mal und noch mehrmal so rasch. Bezuglich Entstehens von Rissen bei Flußeisenblechen wird darauf hingewiesen, daß einmal nachgewiesen werden konnte, daß, obwohl die physikalischen Eigenschaften des Flußeisens normal waren, der Phosphorgehalt zu groß war und sogar über 0,1 Proz. betrug. Risse an Flußeisenblechen sind aber z. Z. verhältnismäßig selten. Schweißeisen erleidet ebenso oft, wenn nicht öfter Risse. Bei Flußeisen zeigen sich die Risse in den allermeisten Fällen bereits bei der Herstellung der Kessel und bei der Druckprobe. Daraus entstandene Explosionsfälle sind überhaupt noch nicht bekannt geworden. -g.

H. Claassen. Die Einwirkung größerer Zuckermengen in den Dampfkesseln. (Mitt. aus d. Prax. d. Dampfkessel- u. Dampfmasch.-Betr. 25, 615.)

Verf. beschreibt eingehend eine Dampfkesselbetriebsstörung infolge raschen durch einen unglücklichen Zwischenfall herbeigeführten Eindringens größerer Mengen von Zuckerslösung in mehrere Dampfkessel, welche sich zunächst durch sehr starkes Schäumen und rasche Dunkelfärbung des Kesselwassers zeigte. Die Besichtigung der sofort außer Betrieb gesetzten Kessel ergab starke Ausbeulungen in Flammenrohren, doch waren die Bleche, da sonst nur mit reinem Brüdenwasser gespeist worden war, fast ganz frei von Steinansatz. Auf den Flammenrohren, besonders wo diese vom Feuer berührt wurden, befand sich eine etwa 2—3 mm hohe Schicht von Zuckerkohle (— aber auch auf den ausgebeulten Stellen nicht höher —!), welche sich leicht von dem unten blanken und glatten Eisen abschaben ließ. Demnach genügt eine sehr geringe derartige Kohleschicht — und darüber liegen bis jetzt wohl keine genaueren Angaben vor — um die Wärmeübertragung an das Wasser so stark zu verringern, daß die Bleche darunter glühend werden und sich stark ausbeulen konnten.

Verf. macht sodann Mitteilungen darüber, wie die entstandenen starken Ausbeulungen beseitigt wurden, und ist der Ansicht, daß man bei Ausbeulungen der Flammenrohre, wenn sie nicht scharfe Knickung anzeigen, zunächst stets versuchen soll sie heranzudrücken. -g.

R. Pauli. Über bisher unaufgeklärte gebliebene Dampfzylinderexplosionen. (Mitt. aus d. Prax. d. Dampfkessel- u. Dampfmasch.-Betr. 25, 573.)

Verf. meint dieselben auf Entstehung von Gasen durch Überhitzung von Schmieröl an einzelnen Stellen des Dampfzylinders zurückzuführen zu sollen. Es sei deswegen bei Anwendung aller Schmieröle auch darauf zu achten, daß die Vergasungstemperatur möglichst hoch liege, und auch Bestimmung der Vergasungstemperatur neben den andern bei Schmieröl üblichen Bestimmungen wünschenswert. -g.

P. Rohland. Über die Hydratation des Calciumsulfates. (Baumaterialienkunde 7, 201.)

Verf. hat gefunden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit, mit welcher die Wasserbindung des zum größten Teil entwässerten Calciumsulfates bei Zimmertemperatur erfolgt, durch positive und negative Katalysatoren beeinflußt wird. Einer der stärker beeinflussenden Katalysatoren ist Chlornatrium. Durch eine gewisse Erhöhung der Konzentration des Katalysators konnte zunächst eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet und eine Maximalgeschwindigkeit erreicht werden. Bei noch höherer Konzentration blieb letztere aber nicht erhalten, sondern es trat dann sogar eine Verzögerung ein, welche übrigens auch proportional der Konzentration des Katalysators in angrenzender Weise zunahm.

Eine derartige Umkehrung eines positiven Katalysators nach der entgegengesetzten Richtung bei steigender Konzentration hat Verf. auch bei der Hydratation des Portlandcements beobachtet.

Die Hydratationsgeschwindigkeit eines im wesentlichen aus Calciumsulfat (Halbhydrat) bestehenden Kesselsteins wird nun infolge der vorhandenen Beimengungen an Magnesium-, Eisen-, Aluminium-, Natriumsalzen immerhin eine von derjenigen des gebrannten Gipses etwas verschiedene sein müssen oder können, da die genannten Verunreinigungen sowohl als positive, wie auch als negative Katalysatoren den Betrag derselben beeinflussen können.

-g.

J. Schorstein. Wie kann die Dauerhaftigkeit eines Bauholzes ermittelt werden? (Baumaterialienkunde 7, 226.)

Das Verfahren gründet sich auf die Tatsache, daß frisches Holz 6 bis 31 Proz. seines Gewichtes an optisch aktivem Xylan (Holzgummi) enthält, welches aber durch die notorischen Holzpilze bald zerstört wird, und daß die optisch aktive Substanz des Xylans durch Natronlauge in Lösung gebracht werden kann.

Um zu ermitteln, wie weit ein Holz noch gesund ist, fertigt man aus demselben zwei etwa 1 cm hohe Scheiben (Sektoren) von anatomisch äquivalenter Beschaffenheit, infiziert das eine davon mit einer Kultur notorischer Holzpilze, raspelt nach Verpilzung desselben beide Holzstücke für sich, behandelt die Späne des verpilzten wie auch des nicht infizierten Stücks mit 10-proz. Natronlauge, filtriert die beiden Lösungen für sich ab und bringt die Extrakte nach Entfärbung derselben in den Polarisationsapparat. Stark verpilzte Hölzer besitzen keine optische Aktivität mehr, während normale eine ihrem Xylangehalte entsprechende Linksdrehung zeigen.

Verfasser hat sich auch davon überzeugt, daß die Behauptung, der Hausschwamm zerstöre das Xylan seines Substrates nicht, nicht richtig sein kann. Diese Behauptung dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die Phloroglucinsalzsäurereaktion (in der Kälte) mit der jetzt bekannten Tollensschen Pentosanreaktion (in der Wärme) verwechselt worden ist.

-g.

Fiebelkorn. Die Entstehung des Kaolins. (Baumaterialienkunde 1902, 238.)

Nach H. Rösler (Beiträge zur Kenntnis der Kaolinlagerstätten, Neues Jahrb. Min., Beilagband 15, S. 231 ff.) haben die kaolinisierenden Agentien von Spalten aus gewirkt, welche wohl aus der Tiefe emporkamen. Ihre Wirkung ist eine rein chemische, aber eine sehr intensive gewesen, da selbst der sonst so schwer zersetzbare Muskovit angegriffen wurde. Bezüglich der Agentien selbst darf man vermuten, daß es sich um Dämpfe und heiße Lösungen handelte, und daß Fluor bez. Fluorsilicium Borsäure und vielleicht auch schweflige Säure in diesen die wichtigste Rolle gespielt haben. Die Kaolinbildung muß in eine Zeit starker vulkanischer Tätigkeit gefallen sein, und zwar in die Zeit bald nach der Eruption der Granite bez. der Quarzporphyre selbst.

Verf. hält diese von den bisher allgemeiner angenommenen stark abweichenden Ansichten Röslers für sehr einleuchtend und möchte sie vorläufig als die maßgebendsten anerkannt wissen. Dagegen ist Verf. nicht einverstanden mit dem, was Rösler von „feuerfesten Tonen“ Verwitterungslettern“ und „eigentlichen Tonen“ sagt; auch hält er die neu eingeführte Unterscheidung von Kaolin, Kaolinit, Kaolinerde, Kaolinsandstein und Kaolitton nicht für zweckmäßig. -g.

Anton Stauff. Über Sauggas und Saugmotoren. (Journ. Gasbel. u. Wasserversorg. 45, 813, 837, 861.)

Aus der ausführlichen Abhandlung, in welcher u. a. auch eine Anzahl interessanter Versuche Befreitung finden, sei nur folgendes herausgegriffen. In dem Sauggasmotor besitzen wir eine sehr aussichtsreiche Kraftquelle. Welches die obere Grenze für die Verwendung von Sauggas zu Motorenbetrieb ist, muß sich erst noch entscheiden. Versuche mit 400-pferdigen Motoren sind im Gange. Allem Anschein nach wird der Sauggasmotor besonders für die kleineren und mittleren Betriebe in Betracht kommen.

Sind auch im Vergleich mit dem Leuchtgasmotor dessen Anschaffungskosten um den Betrag des Generators und Scrubbers größer, so stehen doch dieser Mehrausgabe so erheblich kleinere Betriebskosten gegenüber, daß meistens die Entscheidung nicht schwer wird. In der Konkurrenz mit der stationären Dampfmaschine wird der Sauggasmotor überall da erfolgreich sein, wo er nicht mit Belastung anlaufen muß, oder wo keine Umsteuerung notwendig ist, und das bedeutet die Mehrzahl der in Frage kommenden Betriebe. Das Problem der rauchfreien Verbrennung der Kohle zur Kraftserzeugung wird durch ihn in so vollkommener Weise gelöst, daß dadurch allein schon der Vortrag vor der Dampfmaschine, zumal in Städten, gerechtfertigt wäre. Der Gang der Motoren ist, wie die Diagramme beweisen, außerordentlich ruhig, sodaß auch Bedenken in dieser Hinsicht grundlos sind. Gerade die auffallend langsame Verbrennung des Gases im Motor, theoretisch betrachtet für die Ausnutzung der Energie ungünstig, ist für die Ruhe und Gleichförmigkeit des Ganges von großem Vorteil. -g.

W. Feld. Die Auswaschung des Cyans aus dem Gase. (Journ. Gasbeleucht. u. Wasserversorg. 45, 933.)

Verf. zeigt in längerer Abhandlung, zugleich unter Berücksichtigung der früheren Arbeiten von de Vigne (D.R.P. 27 297), von Knublauch (D.R.P. 41 930) sowie von Leybold (Inaug.-Dissert. Straßburg 1893), daß folgende Gesichtspunkte für die Gewinnung von Cyan aus Leuchtgas die maßgebenden sind.

1. Für die Erzielung einer hohen Cyanausbeute muß das Ammoniak zuerst aus dem Gase möglichst vollständig entfernt sein. Die Cyanabsorption darf erst hinter der Ammoniakwäsche stattfinden.

2. Zur Erzielung eines hohen Gehaltes von Rohcyan ist die nasse Wäsche der Absorption im Reiniger vorzuziehen.

3. Zur Erzielung von ausschließlich löslichen Eisencyanverbindungen muß oxydfreies Eisenoxydul-salz zur Verwendung kommen, welches mit mindestens dem dreifachen Äquivalent an Alkali gemischt werden muß. Die Mischung darf nur im Wasser stattfinden, damit das gefallte Eisenoxydul nicht oxydiert wird und so die Bildung von Berliner Blau bewirkt.

4. Zur Erzielung von ausschließlich unlöslichen Eisencyanverbindungen wird nur ein Äquivalent Alkali auf ein Äquivalent einer Eisenoxydulverbindung angewendet. Auch diese müssen getrennt in den Wäscher laufen. Eisenoxydbildung muß möglichst vermieden werden, da durch Eisenoxyd die Absorption des Cyans verlangsamt und das erhaltene Produkt durch freien Schwefel verunreinigt wird.

5. Um die Schnelligkeit der Cyauwasserstoffabsorption im nassen Wäscher zu beschleunigen, sollen die Absorptionsmittel nicht auf einmal, sondern allmählich in den Wäscher eingetragen werden.

Verf. macht u. a. auch darauf aufmerksam, daß die Rhodanbildung im nassen Wäscher bei richtiger Funktionierung nur eine sehr geringe sein kann, weil eben das zur Rhodanbildung wichtigste Agens (freier Schwefel, bez. freien Schwefel aus Schwefelammon u. s. w. abscheidendes Eisenoxydsalz) fehlt.

-9.

**A. O. Nauf. Die Cyanverluste in der Scrubbe-
rung und das nasse Cyanverfahren.** (Journ. Gasbeleucht. u. Wasserversorg. 45, 933.)

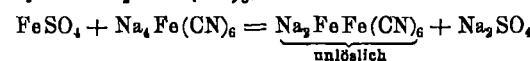
Verf. berichtet zunächst über im Gaswerk II Karlsruhe ausgeführte Bestimmungen des Cyangehaltes des Gases beim alten Trockenreinigungsverfahren in den verschiedenen Teilen des Fabrikationssystems (nach dem Pelouze, nach dem letzten Scrubber und nach der Reinigung). Bei der ursprünglich vorhandenen Einrichtung ergab sich zunächst die im Gegensatz zu den an anderen Orten gemachten Beobachtungen stehende auffällige Erscheinung, daß in der Scrubberung ein sehr beträchtlicher Teil und zwar über 30 Proz. des in dieselbe hinein gelangten Cyans weggewaschen wurde. Als aber in jeder Abteilung der Scrubberanlage der letzte mit reinem Wasser berieselte Zschokkewäscher von 8,1 m Höhe und 2,25 m Durchmesser allein in Betrieb genommen wurde, konnte der Cyanverlust — beim ursprünglichen

Arbeiten durch die langen mit starkem Ammoniakwasser benetzten Leitungsflächen bedingt — auf ein Minimum beschränkt werden. Auf Grund dieser Erfahrung stellt Verf. den Satz auf: Je wirksamer ein Ammoniakwäscher und je kürzer der Weg, den das Gas in demselben durchlaufen muß, umso geringer werden sich die Cyanverluste belaufen.

Die Kenntnis des Cyanverlustes ist auch sehr wichtig für die Entscheidung darüber, welches spezielle Verfahren zu wählen sein würde beim eventuellen Übergange vom alten trocknen zum nassen Cyanreinigungsverfahren. Ist der Cyanverlust in der Scrubberung unbedeutend, so kann man sich für die eine oder andere Methode entscheiden. Ist derselbe dagegen sehr erheblich und eine Änderung der Scrubberanlage aus lokalen oder finanziellen Gründen nicht gut möglich, so wird allein das Buebsche Verfahren am Platze sein.

Im weiteren bespricht Verf. unter Beifügung von Kostenberechnungen die nassen Verfahren der Cyanreinigung nach Knublauch (D.R.P. 41 930), sowie nach Bueb (D.R.P. 112459) ausführlich, das Verfahren von W. Foulis in Glasgow (Engl. Pat. vom Jahre 1892) im Prinzip.

Verf. hält es beim Knublauchschen Verfahren aus technischen wie ökonomischen Gründen für besser auf Ferrocyanatnatriumlösung zu arbeiten und nicht auf das unlösliche Ferronatriumferrocyanür $\text{Na}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6$, welches nach



entstehen würde.

Bei der Rentabilitätsberechnung des Buebschen Verfahrens, welches anstatt Alkalcarbonat (nach Knublauch) das im Gase enthaltene Ammoniak benutzt:

1. $2\text{FeSO}_4 + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{S} = 2\text{FeS} + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
2. $\text{FeS} + 6\text{HCN} + 6\text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{H}_2\text{S} + 2\text{NH}_3$
3. $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{FeS} = (\text{NH}_4)_2\text{FeFe}(\text{CN})_6 + \text{H}_2\text{S} + 2\text{NH}_3$
unlös. Doppelsalz

spielt natürlich eine wesentliche Rolle, in welcher Weise das in verschiedenen Formen gleichzeitig vorhandene Ammoniak bewertet werden kann. Verf. macht auch darauf aufmerksam, daß die nach Knublauch resultierende Ferrocyanatnatriumlösung chemisch zunächst nicht weiter verarbeitet zu werden braucht, während der Cyanschlamm nach Bueb zunächst noch mit Kalk oder einem kau-
stischen Alkali aufzuschließen ist.

-9.

H. Drehschmidt. Mitteilungen über Gasglühlicht und Starklichtbrenner. (Vortrag z. 42. Jahresversammlung des deutschen Vereins v. Gas- u. Wassersachmännern 1902 zu Düsseldorf. Journ. Gasbeleucht. u. Wasserversorg. 45, 873.)

Verf. bespricht nach kurzen Mitteilungen über das Hydroprefgaslicht von Rothgießer, das Kugellicht von Salzenberg, sowie über die Lukaslampe in ausführlicher Weise Versuche mit Preßgas bei Anwendung des Apparates für Milleniumlicht von Knapp und Steilberg sowie die Belichtung des Alexanderplatzes wie der Alexanderstraße in Berlin

mit diesem Licht. Die bis jetzt erreichte höchste Lichtstärke betrug 1800 HK und der stündliche Gasverbrauch pro 1 HK 0,8 Liter bei den großen und 0,9—1,01 Liter bei den kleinen Brennern. Als Glühkörper werden Doppelstrümpfe verwendet, d. h. es sind zwei einfache ineinander gesteckt und zu einem einzigen Körper vereinigt.

Es wird ferner des Buhlmannschen Verfahrens zum Abbrennen und Härteln der Glühstrümpfe Erwähnung getan, welches gar keine besondere manuelle Geschicklichkeit erfordert, nach welchem ein Glühkörper genau wie der andere (von gleicher Form und gleicher Weite) ausfällt und auch Formen von Glühköpfen hergestellt werden können, welche nach der bisher gebräuchlichen Arbeitsweise nicht zu erlangen sind.

Elektrochemie.

Th. W. Richards und W. N. Stull. Gültigkeitsbereich und Unveränderlichkeit von Faradays Gesetz. (Z. physikal. Chem. 42, 621.)

Durch Versuche Richards' und seiner Mitarbeiter ist erwiesen worden, daß das Faradaysche Gesetz für Silber und Kupfer und somit wohl auch für alle anderen Elemente bei gewöhnlicher Temperatur streng gültig ist. In der vorliegenden Arbeit haben Verf. Untersuchungen darüber angestellt, ob diese strenge Gültigkeit auch noch für hohe Temperaturen bestehen bleibt.

Zu diesem Zweck wurde in zwei hintereinander geschalteten Zersetzungszellen einmal eine wässerige Silbernitratlösung bei 20°, das andere Mal eine Lösung von Silbernitrat in geschmolzenem Kaliumnatriumnitrat bei 250° mit demselben Strom bei 0,2 Amp. elektrolysiert. Nach ausreichernder Reaktionsdauer wurde der Strom unterbrochen, die Anoden entfernt, die Elektrolyte dekantiert, die Kathodentiegel 15—18 Stunden mit Wasser extrahiert, dann successive mit Wasser und Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen. Ließen sich in den dekantierten Elektrolyten Silberteilchen erkennen, so wurden dieselben besonders bestimmt. Mit Rücksicht darauf, daß alle aus Lösungen abgeschiedenen Krystalle etwas Mutterlauge enthalten, wurde das aus der Schmelze erhaltene Silber wieder gelöst, mit Schwefelwasserstoff gefällt und im Filtrat die Alkalimenge bestimmt, während von dem aus der wässerigen Lösung abgeschiedenen Metall 0,016 Proz. als Durchschnittswert vieler früherer Bestimmungen abgezogen wurde.

Die so erhaltenen Resultate ergaben für das aus der Schmelze abgeschiedene Silber ein geringes Plus, welches im Mittel 0,01 Proz. betrug. — Eine Reihe noch genauer durchgeführter Versuche, bei welchen der Strom erheblich länger (ca. 2 Stunden) zirkulierte, die ganze Operation, vor Staub geschützt, im Dunkelzimmer ausgeführt, und der Mutterlaugegehalt der abgeschiedenen Krystalle auch bei den aus wässriger Lösung erhaltenen Bechlägen genau bestimmt wurde, ergab wieder ein geringes Plus des aus der Schmelze abgeschiedenen Metalls, welches indessen diesmal nur 0,005 Proz. betrug, eine Menge, welche den möglichen experimentellen Fehler kaum überschreitet.

Es geht daraus hervor, daß auch bei Temperaturen von 250° in einer Alkalinitratschmelze

derselbe Strom dieselbe Menge Silber ausscheidet, wie aus wässriger Lösung, sodaß damit die strenge Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes auch unter diesen Bedingungen erwiesen ist. *Kl.*

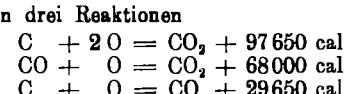
E. Müller. Ein Nachtrag zur „Störung der kathodischen Depolarisation durch Kaliumchromat“. (Z. f. Elektroch. 8, 909.)

Um die reduzierende Wirkung bei der Elektrolyse von Halogeniden an der Kathode zu verhindern, hat sich bekanntlich ein Zusatz von Kaliumchromat bewährt, wodurch an der Kathode ein schützendes Diaphragma aus Chromoxyd erzeugt wird (s. diese Zeitschr. 1901, 276). Wenn man nun eine Lösung von Kaliumjodat, der man Kaliumchromat zugesetzt hat, bei allmählich steigender Spannung elektrolysiert, so steigt der Strom erst an, fällt aber nach Erreichung einer bestimmten Spannung plötzlich wieder ab. Dies kommt daher, daß das Chromat erst bei einer bestimmten Spannung reduziert wird; unterhalb derselben kann sich also das Diaphragma nicht bilden, und die Kathode wirkt reduzierend auf das Jodat. Besondere Versuche zeigten, daß vor Bildung des Diaphragmas die Reduktion des Jodats 100 Proz. beträgt; sowie aber durch Steigerung der Stromdichte das Diaphragma sich bildet, tritt lebhafte Wasserstoffentbindung und Erhöhung des Kathodenpotentials ein. Dieser Zustand bleibt auch noch längere Zeit bestehen, wenn man den Strom unterbricht und nun wieder auf den alten niedrigen Wert der Stromdichte zurückgeht. Anders sind die Verhältnisse bei höherer Temperatur: elektrolysiert man eine mit Chromat versetzte Jodatlösung bei 75°, so ist zunächst die Stromausbeute an Perjodat positiv, sobald sich aber eine bestimmte Konzentration der letzteren gebildet hat, sinkt sie und wird schließlich negativ. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß das Chromoxyddiaphragma bei 75° von Kaliumperjodat zu Chromsäure oxydiert wird, und nun wird sowohl Perjodat, wie auch Jodat reduziert. — Daß sich Chromatlösungen elektrolytisch an festen Elektroden nicht zu Chromoxyd reduzieren lassen, beruht gleichfalls auf der Bildung des Chromoxyddiaphragmas; wohl aber gelingt diese Reduktion an einer Quecksilberkathode, da sich an ihrer leicht beweglichen Oberfläche kein festhafender Überzug bilden kann (vgl. das D.R.P. 109 824 von Street; diese Zeitschr. 1900, 275).

Dr—

G. Bedländer. Beitrag zur Theorie einiger technischer Reduktions- und Oxydationsprozesse. (Z. f. Elektroch. 8, 833.)

Von den drei Reaktionen



sollte bei technischen Reduktionsprozessen vom ökonomischen Standpunkte aus die erste die günstigste sein, und man sollte annehmen, daß gerade sie die am schwersten erfolgenden Reduktionen ermöglichen müßte. Nun tritt aber gerade Reaktion 3 um so mehr in den Vordergrund, je schwerer reduzierbar die Verbindungen sind. Dieser scheinbare Widerspruch wird beseitigt, wenn man die freie Bildungsenergie des Kohlenoxyds (ähnlich wie

Nernst für die Kohlensäure verfuhr; s. dessen Theoretische Chemie, 3. Aufl., S. 639) aus den Elementen bei verschiedenen Temperaturen berechnet, wobei sich zeigt, daß im Gegensatz zu anderen exothermen Reaktionen die Bildungsenergie des Kohlenoxyds bei steigender Temperatur zunimmt, das CO also bei Erhöhung der Temperatur beständiger wird. Daneben ist die Bildungsenergie noch von der Zusammensetzung der entstehenden Gasgemische abhängig. Die Rechnungen zeigen, warum gerade die am schwersten zersetzbaren Oxyde (wie des Zinks, Phosphors, Kaliums, Natriums etc.) nach Reaktion 3, die am meisten Wärmezufuhr benötigt, erfolgt. An der Hand dieser Betrachtungen und Rechnungen werden vom Verfasser einige technisch wichtige Prozesse (Bildung des Generatorgases und Wassergases, Reduktion der Eisen- und Zinkerze, Deaconprozeß etc.) näher besprochen. Die nach den Formeln sich ergebenden Temperaturen und Reaktionsgleichgewichte zeigen meist mit den direkten Beobachtungen der Technik befriedigende Übereinstimmung. *Dr.*

M. Le Blanc und S. Brode. Die Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron und Ätzkali.

II. Mitteilung. Die Elektrolyse von geschmolzenem Ätzkali. (Z. f. Elektroch. 8, 817.)

Geschmolzenes Ätzkali verhält sich bei der Elektrolyse, wie zu erwarten war, ganz ähnlich dem Ätznatron (s. diese Zeitschr. 1902, 1223), doch ist das Kali ein besserer Sauerstoffüberträger als das Natron, und geschmolzenes Kali erhält an der Luft immer mehr die Fähigkeit, schon bei geringer E.K. erhebliche Ströme passieren zu lassen, während dies bei Ätznatron nicht der Fall ist. Deshalb ist auch die Entwicklung von Wasserstoff bei der Elektrolyse niemals quantitativ, weil sich offenbar depolarisierend wirkendes Superoxyd bildet. Auch die Menge des Anodensauerstoffes ist gegenüber der Natronschmelze aus gleichem Grunde geringer. Daß bei den in der organischen Chemie so häufig vorkommenden Alkalischmelzen diese oxydierende Wirkung des Kalis im Gegensatz zum Natron meist nicht hervortritt, dürfte auf den erheblichen Wassergehalt solcher Schmelzen zurückzuführen sein; die Wirkung des Luftsauerstoffes tritt in diesen Fällen den anderen Reaktionen gegenüber in den Hintergrund. — Die Bemühungen, in gleicher Weise wie beim Ätznatron, aus geschmolzenem Kali metallisches Kalium durch Elektrolyse zu gewinnen, schlugen fehl wegen der außerordentlich schnellen Oxydierbarkeit des Metalls. Nur wenn man, z. B. durch Bedecken mit geschmolzenem Paraffin, die Luft ausschließt, gelingt es größere Kaliumkugelchen zu erhalten. Nach diesen Erfahrungen halten es die Verfasser für ausgeschlossen, daß Kalium aus geschmolzenem Kali nach dem Castnerschen Verfahren (oder dem von Rathenau und Suter) industriell hergestellt werden kann. *Dr.*

F. W. Skirrow. Über Oxydation durch elektrolytisch abgeschiedenes Fluor. (Z. anorgan. Chem. 83, 25.)

Das Entladungspotential des Fluors ist wesentlich höher als das des Chlors; in der Reihe der Entladungsspannungen $O'' = 1,08$; $Cl' = 1,4$; $OH' =$

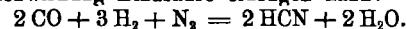
1,67 liegt es noch über dem Potential der OH^- -Ionen. Es ist daher a priori wahrscheinlich, daß Fluor Wasser weit energischer unter Sauerstoffentwicklung zersetzen muß als Chlor (was übrigens schon Moissan nachgewiesen hat. D. Ref.). Deshalb werden bei der elektrolytischen Abscheidung von Fluorionen gleichzeitig vorhandene oxydable Körper weitgehende Oxydation erfahren, was Verf. an einer Reihe von Beispielen bestätigt hat.

So wurde eine Chromisulfatlösung einmal bei Gegenwart von freier Schwefelsäure, das andere Mal bei Anwesenheit von Flußsäure zwischen Platinalektroden elektrolysiert und in letzterem Falle eine wesentlich größere Ausbeute an Chromsäure erhalten. Weitere Versuche wurden mit Manganisulfatlösung angestellt. Bei der Elektrolyse der letzteren scheidet sich bei Gegenwart von Schwefelsäure Braunstein ab, während bei Gegenwart von Flußsäure eine braune Lösung entstand, die wahrscheinlich Manganfluorid MnF_4 enthielt. Erst nachdem das gesamte Manganoxydulsalz aufgebraucht war, bildete sich in beiden Lösungen Permanganat. In der schwefelsauren Lösung trat aber die Permanganatbildung wesentlich später ein als in der flußsäuren, ein Zeichen, daß, wie auch quantitativ festgestellt wurde, das Manganisulfat in der letzteren viel rascher oxydiert wird als bei Gegenwart von Schwefelsäure. Auch findet die Permanganatbildung in der Flußsäurelösung reichlicher statt.

Benzol und Naphthalin werden in Flußsäurelösung ebenfalls oxydiert. Die Produkte sind bisher nicht untersucht. *Kl.*

J. Gruszkiewicz. Über eine neue Cyanwasserstoffsynthese auf elektrochemischem Wege. (Z. f. Elektroch. 9, 83.)

Berthelot hat gefunden, daß Acetylen und Stickstoff sich unter dem Einfluß elektrischer Entladungen zu Cyanwasserstoff vereinigen. Indessen kann die gleichzeitige Zersetzung des Acetylens in Kohle und Wasserstoff unter dem Einfluß des elektrischen Funkens nur dann vermieden werden, wenn man das Gasgemisch mit sehr viel (90 Proz.) Wasserstoff verdünnt. Zur Darstellung von Blausäure dürfte sich dies Verfahren nicht rationell gestalten lassen. Verf. hat nun beobachtet, daß man auch aus einem Gemisch von Kohlenoxyd, Stickstoff und Wasserstoff, das ja technisch in großem Maßstabe als Wassergas, Dowsongas, Generatorgas etc. hergestellt wird, durch elektrische Funkenwirkung Blausäure erzeugen kann:



Wendet man jedoch die Gase in der dieser Gleichung entsprechenden Menge an, so gelingt es nicht Blausäure zu erhalten; diese bildet sich erst dann, wenn man die Menge des Kohlenoxyds vergrößert. Die Blausäurebildung erreichte ihr Maximum, wenn der Prozentgehalt an Kohlenoxyd im Gasgemenge zwischen 49,8 und 52,4 Proz. lag. Ein Gemisch von 54,6 Proz. CO, 24,9 Proz. N und 20,5 Proz. H enthielt nach dem Passieren der Funkenstrecke 0,4 Proz. Blausäure. Auf demselben Wege gelingt es auch Kohlensäure zu reduzieren und in Gegenwart von Stickstoff Cyanwasserstoff zu erhalten. Kohlausscheidung tritt bei diesen Reaktionen nicht ein. *Dr.*

W. Muthmann und H. Hofer. Über die Verbrennung des Stickstoffs zu Stickoxyd in der elektrischen Flamme. (Berichte 36, 438).

Verf. haben die Einwirkung der Entladungsfunkens hochgespannter elektrischer Ströme auf Luft quantitativ untersucht. Als Stromquelle diente eine Wechselstromdynamomaschine von 1,5 Kilowatt und 100 Wechseln in der Stunde, deren Strom durch einen Transformator auf hohe Spannung umgeformt wurde. Durch einen Regulierwiderstand wurde der Primärstrom auf eine Maximalintensität von 25 Amp. (bei 20 Volt Spannung) eingestellt, der Sekundärstrom hatte eine Spannung von 2000—4000 Volt und 0,05—0,15 Amp. Als Elektroden dienten zwei Platin spitzen, welche in Kupferstäbe eingeschraubt waren. Bei der Annäherung derselben begann die Entladung bei 1 cm Entfernung, aber nicht unter Funkenbildung, sondern in Form einer Flamme, wobei gleichzeitig die Intensität des Primärstromes von 5 Amp. auf 20—25 Amp. stieg unter entsprechender Verminderung der Spannung. Die Flamme hat bei der angegebenen Entfernung eine Höhe von etwa 1 cm; die Höhe derselben steigt bei der Entfernung der Elektroden von einander und erreicht 8 cm, wenn zwischen denselben 4 cm Abstand sind. Bei der Einwirkung dieser Flamme auf Luft bildet sich lediglich Stickstoffdioxyd (Stickoxyd); Ozonbildung trat nicht ein.

Zur quantitativen Untersuchung wurde das entstandene Stickstoffdioxyd, sowie der Sauerstoffgehalt des restierenden Gases bestimmt. Es ergab sich, daß der letztere ziemlich konstant war und sich bei Veränderung des Elektrodenabstands und der Geschwindigkeit des der Flamme zugeführten Luftstroms wenig änderte. Die Menge des in der Zeiteinheit gebildeten Stickstoffdioxys war bis zu einem gewissen Grade der Geschwindigkeit des Luftstroms proportional. Die Zumischung von Halogenen zu der eingeführten Luft änderte an dem Verhältnis des in Reaktion tretenden Sauerstoffs nichts, erwies sich aber insofern schädlich, als er eine starke Verstäubung der Elektroden veranlaßte.

Die Entladungsflamme läßt deutlich drei Schichten unterscheiden. Der obere Teil derselben zeigte (bei einer Gesamt-Flammenhöhe von 9 cm) am Le Châtelierschen Pyrometer eine Temperatur von 900—1000°, 2 cm über dem Niveau der Elektroden wurde eine Temperatur von 1400 bis 1450° beobachtet; in den tieferen Teilen der Flamme schmolz die Lötstelle des Pyrometers ab. Auch bestes Berliner Porzellan schmilzt in diesen Flammenteilen zusammen. Die Temperatur derselben liegt also jedenfalls über 1800°, was auch durch Dissoziationsversuche mit Kohlendioxyd einigermaßen bestätigt werden konnte.

Eine Reihe von Versuchen, welche unternommen wurden, um das Gleichgewicht festzustellen, ergab, daß dasselbe unabhängig ist vom Druck und sich bei steigender Temperatur in dem Sinne verschiebt, daß die Konzentration von Stickoxyd zunimmt. Kleine Flammen besitzen eine höhere Temperatur als größere, infolgedessen ist auch die Stickoxydausbeute bei kleineren Flammen günstiger. Aus der Gleichgewichtsformel

$$K = \frac{C_{N_2} \cdot C_{O_2}}{C_{(NO)}^2}$$

geht hervor, daß die Konzentration NO am größten ist bei gleichen Konzentrationen von Sauerstoff und Stickstoff. Deshalb erhält man günstigere Ausbeuten an Stickoxyd, wenn man an Stelle von Luft ein Gemisch gleicher Teile von Sauerstoff und Stickstoff verwendet.

Die Reaktion sehen Verf. als eine rein thermische an und sind daher der Meinung, daß durch Anwendung des Gegenstromprinzips eine rationellere Ausnutzung der angewendeten elektrischen Kraft erzielt werden könnte, da jetzt ein außerordentlich großer Anteil der verbrauchten Energie lediglich zur Erwärmung der nicht in Reaktion tretenden Luft verbraucht wird.

Günstige Resultate ergab die Anwendung komprimierter Luft. Da die letztere wesentlich schlechter leitet als Luft unter Normaldruck, so mußte die Stromstärke verringert und der Elektrodenabstand auf 1 cm gehalten werden, um ein Abreißen der Flamme zu verhüten. Die Analyse des restierenden Gases ergab eine annähernd gleiche Zusammensetzung wie bei den Versuchen unter gewöhnlichem Druck, aber die Geschwindigkeit des Luftstroms konnte beträchtlich gesteigert werden und die Ausbeute an Salpetersäure stieg auf das Dreifache.

Kl.

K. Arndt. Die Gewinnung metallischen Calciums. (Z. f. Elektroch. 8, 861.)

Ähnlich wie Borchers und Stockem (s. diese Zeitschr. 1902, 1222) hat auch der Verf. metallisches Calcium durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorcalcium dargestellt. Er erhielt es direkt in wohlgeschmolzenen größeren Stücken mit einem Gehalt von 99 Proz. Ca und 0,1 Proz. Si. Dr—

A. Coehn und M. Gläser. Über das anodische Verhalten von Kobalt- und Nickel-Lösungen. (Z. anorgan. Chem. 33, 9.)

Macht man eine Kobalt- bez. Nickelsulfatlösung durch Zusatz von Natriumacetat schwach alkalisch und elektrolysiert mit Platin-Elektroden, so scheidet Kobalsulfat bei 1,21 Volt, Nickelsulfat bei 1,30 Volt an der Anode schwarzes Oxyd ab. Elektrolysiert man eine einfache wäßrige Lösung der Neutral-salze, welche infolge hydrolytischer Spaltung etwas sauer reagiert, so scheidet das Kobalt bei 1,52 Volt Oxyd ab, dagegen gibt Nickelsulfat, bei dem erst bei einer Spannung von 1,78 Volt ein dauernder Stromdurchgang einsetzt, keine anodische Oxydabscheidung. In stärker schwefelsaurer Lösung gibt schließlich auch Kobalt keine Oxydabscheidung mehr; die Oxydabscheidung kann aber auch in diesem Fall beim Kobalt (nicht beim Nickel) hervorgerufen werden, wenn die schwefelsaure Lösung mit Flüssigk. versetzt wird, wobei der Sauerstoff energischer wirkt, weil er sekundär aus dem zunächst abgeschiedenen Fluor entsteht. Das so abgeschiedene Oxyd geht bei Unterbrechung des Stroms wieder in Lösung. Das abgeschiedene Oxyd ist in allen Fällen wasserhaltiges Co_2O_3 ; der Wassergehalt schwankt zwischen dem für die Formeln $Co_2O_3 + 3 H_2O$ und $Co_2O_3 + 2 H_2O$ berechneten.

Man kann in dieser Weise das Kobalt quantitativ aus seiner Sulfatlösung (Chlorid- und Nitratlösung sind weniger geeignet) anodisch ausfällen, wenn man entweder dafür sorgt, daß die Spannung unter derjenigen bleibt, welche für die kathodische Abscheidung des Kobalts erforderlich ist, oder, da die kathodische Abscheidung des Kobalts erst nach derjenigen des Wasserstoffs erfolgt, die Abscheidung des letzteren durch Zugabe eines Depolarisators verhindert, der im Kaliumbichromat gefunden wurde. Man verfährt in der Weise, daß man 50 ccm der Kobaltlösung (mit ca. 0,1 g Metall) nach Zusatz von 0,1—0,2 g $K_2Cr_2O_7$ und 3—4 g K_2SO_4 auf 500 ccm auffüllt und mit 2,3—2,4 Volt und 0,1—0,15 Amp. 10 Stunden elektrolysiert. Die Elektrolyse wird in einem Becherglas ausgeführt, als Anode benutzt man große feinmaschige Platinendrahtnetze. Es empfiehlt sich von diesen 2 abwechselnd zu verwenden und, nachdem die eine sich geschwärzt hat, die zweite einzuhängen, den Oxydbelag der ersten mit Schwefelsäure herunterzulösen, sie nach Schwärzung der zweiten Anode wieder einzuhängen und damit fortzufahren, bis keine Schwärzung mehr eintritt. — Nickel wird unter gleichen Verhältnissen nicht abgeschieden und zwar weder, wenn es für sich noch in Gemeinschaft mit Kobalt elektrolysiert wird. Nur scheidet sich zuweilen mit dem Kobalt eine unwägbare, aber deutlich nachweisbare Menge Nickel ab, welche aber die Resultate nicht beeinflußt und auch durch nochmaliges Lösen und Abscheiden entfernt werden kann.

Die elektrolytische Trennung von Kobalt und Nickel ist also quantitativ durchführbar; für die praktische analytische Anwendung dürfte die Methode indes kaum in Frage kommen. *Kl.*

F. Glaser. Zur Elektroanalyse des Quecksilbers, ein Beitrag zur Löslichkeit des Platins in Cyankalium. (Z. f. Elektroch. 9, 11.)

Bei der elektrolytischen Abscheidung des Quecksilbers aus Cyankaliumlösung hatte Bindschedler zu niedrige Zahlen bekommen, wenn er die Stromstärke nicht sehr niedrig hielt, und hatte dies der Verflüchtigung des Quecksilbers zugeschrieben (s. diese Zeitschr. 1902, 787). Eingehendere Versuche haben nun ergeben, daß diese Erklärung unzutreffend ist, daß der Fehlbetrag bei der Analyse vielmehr auf die Angreifbarkeit der Platin-kathode durch Cyankaliumlösung zurückzuführen ist. Es wurde festgestellt, daß Platin, besonders in der Wärme, bei Gegenwart von Cyankalium Wasser zersetzt, sich also wie ein unedles Metall verhält. Gegenwart von Kalium- oder Natriumamalgam wirken auf die Lösung des Platins ganz erheblich beschleunigend. Die Auflösung findet auch bei völligem Ausschluß des Luftsauerstoffes unter Wasserstoffentwicklung statt, während Gold und Silber unter diesen Umständen auch bei Gegenwart von Kaliumamalgam nicht angegriffen werden. Die Ursache der Löslichkeit des Platins ist offenbar in der außerordentlich geringen Dissoziation der komplexen Platincyanverbindungen zu suchen, durch welche ein Wegfangen der Platinionen stattfindet und die Bildung neuer Platinionen begünstigt wird. *Dr.*

K. Elbs und Th. Wohlfahrt. Über die elektrochemische Reduktion der o- und der p-Nitrobenzolsulfosäure in alkalischer Lösung. (Z. f. Elektroch. 8, 789.)

p-Nitrobenzolsulfosäures Kalium läßt sich an einer Nickeldrahtnetzkathode (Anode: Bleistreifen in einer mit Kaliumcarbonatlösung gefüllten Tonzelle) bei einer Kathodenstromdichte von 6—8 Amp. auf 100 qcm glatt in azobenzol-p-disulfosäures Kalium und, bei längerer Einwirkung des Stromes, in p-hydrazobenzoldisulfosäures Kalium überführen. Ganz anders verhält sich die o-Nitrobenzolsulfosäure: diese wird nur in ganz untergeordnetem Maße zur Azoverbindung reduziert, vorwiegend in komplizierte Produkte und o-Sulfanilsäure verwandelt. Vgl. diese Zeitschr. 1901, 38. *Dr.*

E. Klappert. Elektrochemische Reduktion des m-Nitrophenols in alkalischer und in saurer Lösung. (Z. f. Elektroch. 8, 791.)

Elektrolytische Reduktion des Kaliumsalzes von m-Nitrophenol an einer Nickeldrahtnetzkathode liefert in mittelmäßiger Ausbeute m-Azophenol. In alkoholisch schwefelsaurer Lösung wird aus m-Nitrophenol an einer Bleikathode m-Amidophenolsulfosäure erhalten. *Dr.*

K. Elbs und K. Brand. Über die elektrochemische Reduktion von Ketonen. (Z. f. Elektroch. 8, 783.)

Die elektrochemische Reduktion von Ketonen (vgl. diese Zeitschr. 1901, 834) führt zu verschiedenen Ergebnissen, je nachdem man in alkalischer oder in saurer Lösung arbeitet. Bei Verwendung von Bleikathoden erhält man in alkalischer Lösung dieselben Produkte, wie sie die chemische Reduktion mit Na-Amalgam oder mit Zinkstaub und Alkali liefert; die Methode eignet sich häufig vorzüglich zur Darstellung der Hydrole, z. B. des Benzhydrols und des Phenyl-p-tolylcarbinols. Die fetten und fettaromatischen Ketone geben neben den Carbinolen auch Pinakone (vgl. D.R.P. 118719 von E. Merck, Darstellung von Isopropylalkohol und Pinakon aus Aceton). Die elektrochemische Reduktion von Ketonen in schwefel- oder phosphorsaurer Lösung an Bleikathoden führt zu Pinakonen; falls diese aber gegen Säuren unbeständig sind, bekommt man an ihrer Stelle Pinakoline. Für die Darstellung der aromatischen Pinakone eignet sich deshalb die von Elbs und Schmitz (J. pr. Chem. 51, 591) angegebene Methode mit Eisessig und Zinkstaub besser. Andererseits wirkt die elektrochemische Reduktion kräftiger als Zink und Eisessig; es werden die fetten Ketone mit gleicher Leichtigkeit reduziert wie die aromatischen. Nur entstehen aus fetten und fettaromatischen Ketonen neben einander sekundäre Alkohole und Pinakone, aus rein aromatischen dagegen nur Pinakone. *Dr.*

F. Escherich und M. Moest. Über die elektrolytische Darstellung von tetraalkylierten Diamidobenzhydrolen. (Z. f. Elektroch. 8, 849.)

Die technisch wichtigen Tetraalkyldiamidobenzhydrole lassen sich bei Verwendung einer Bleikathode leicht durch elektrolytische Reduktion der Tetraalkyldiamidobenzophenone darstellen; neben dem Hydrol bildet sich dabei nur in geringer

Menge etwas von dem entsprechenden Pinakon. Letzteres wird dagegen in überwiegender Menge erhalten, wenn man eine Kupferkathode verwendet. Aus Tetraalkyldiamidodiphenylmethanen lassen sich ebenfalls die Hydrole leicht erhalten, wenn man sie der elektrolytischen Oxydation an der Anode unterwirft. Elektrolysiert man daher

in saurer Lösung zwischen Bleielektroden ein Gemenge des Methans und des Benzophenons, so erhält man nach Durchgang der theoretischen Strommenge in sehr guter Ausbeute das Hydrol: es wird also hierbei sowohl die reduzierende wie die oxydierende Wirkung des Stromes vollkommen ausgenutzt. *Dr.—*

Patentbericht.

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

Färben mit Titansalzen und Beizenfarbstoffen und Hilfssalzen. (No. 139 059.

Vom 29. Januar 1901 ab. Dr. Carl Dreher in Freiburg i. B.)

Es wurde gefunden, daß in verdünnten Lösungen, z. B. 1-proz. Lösungen, wie sie zum Färben benutzt werden, die meisten der bekanntesten Beizenfarbstoffe, wie diejenigen der Farbhölzer: Blauholz, Gelbholz und Rotholz, ferner alizarinrotsulfosaures Natron mit Titansalzen an und für sich gefärbte Niederschläge, also eine Lackbildung überhaupt nicht ergeben, ohne daß länger gekocht wird. Werden den Lösungsgemischen aber Lösungen von Acetaten oder Formiaten der Erdalkalien, z. B. Calcium-, Baryum-, Strontium- oder Magnesiumacetat oder Formiat zugesetzt oder Lösungen von Acetaten oder Formiaten von Aluminium oder Chrom oder basische Sulfate oder Chloride der letzteren Metalle, wie man sie durch Abstumpfen der Lösungen der neutralen Salze mit Alkali oder Alkalicarbonat erhält, so entstehen in der Kälte sofort auch in verdünnter Lösung die Farblacke. Die die Lackbildung fördernden genannten Salze können leicht dazu benutzt werden, das Färben mit Titansalzen und Beizenfarbstoffen und besonders das Färben von Leder hiermit zu erleichtern; man erhält bei Anwendung der genannten Hilfssalze bedeutend sattere Färbungen.

Patentanspruch: Verfahren zum Färben mit Titansalzen und Beizenfarbstoffen, gekennzeichnet durch die Mitanwendung von Acetaten oder Formiaten der Erdalkalien: des Calciums, Baryums, Strontiums und Magnesiums, sowie Acetaten, Formiaten und basischen Salzen des Aluminiums und Chroms, z. B. basischen Sulfaten und Chloriden.

Befestigung von Eiweißstoffen, wie Casein, auf der Pflanzenfaser, besonders für Zwecke der Färberei. (No. 139 565. Vom 28. November 1901 ab. Dr. W. Weber in Hamburg.)

Gegenüber der Fixierung von Casein aus alkalischen Lösungen ist man nach vorliegendem Verfahren imstande, viel größere Mengen Casein in feinster und gleichmäßiger Verteilung auf der Faser niederzuschlagen; das fixierte Casein ballt sich außerdem nicht beim Waschen und Wringen zu kleinen Klümpchen zusammen. Die Ausfärbungen der nach dem Verfahren behandelten Faser sowohl mit sauren als auch mit basischen

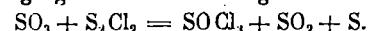
Farbstoffen zeigen gegen die Kontrollproben ohne Casein tiefe und satte Töne.

Patentanspruch: Verfahren zur Befestigung von Eiweißstoffen, besonders Casein, auf der Pflanzenfaser, darin bestehend, daß man diese, z. B. Baumwolle, Jute oder Leinen, mit einer Auflösung von Casein in einer Säure wie Salzsäure, Phosphorsäure oder Milchsäure tränkt und mit der Lösung eines Salzes, wie Natriumsulfat, Ferrisacetat, Natriumbichromat oder Natriumwolframat, behandelt, welche in der Caseinlösung eine wasserunlösliche Fällung hervorzurufen vermag.

Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Darstellung von Thionylchlorid. (No. 139 455.

Vom 21. Juni 1902 ab. Chemische Fabrik Griesheim-Electron in Griesheim.) Es wurde gefunden, daß man bequem und billig zum Thionylchlorid gelangen kann, wenn man Schwefeltrioxyd auf Einfachchlorwasserstoff S_2Cl_2 bei einer Temperatur von etwa 75 bis 80° einwirken läßt. Der Vorgang verläuft nach folgender Gleichung:



Sorgt man nun dafür, daß der bei der Reaktion gebildete Schwefel sofort wieder durch einen passend gewählten Chlorstrom zu Einfachchlorwasserstoff chloriert wird, so erreicht man nahezu die theoretische Ausbeute an Thionylchlorid.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Thionylchlorid, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Einfachchlorwasserstoff Schwefeltrioxyd einwirkt und den bei dieser Reaktion gebildeten Schwefel sofort wieder durch gleichzeitiges Einleiten von Chlor in Einfachchlorwasserstoff überführt.

Darstellung von Benzylchlorid und seinen Homologen aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen und Sulfurylchlorid. (No. 139 552. Vom 16. Juni 1901 ab. Dr. Alfred Wohl in Charlottenburg.)

Das vorliegende Verfahren gestattet die Darstellung von Benzylchlorid ohne erhebliche Bildung von Nebenprodukten und mit vorzüglicher Ausbeute.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Benzylchlorid und seinen Homologen aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen und Sulfurylchlorid, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kohlenwasserstoffe im Überschuß anwendet und mit dem Sulfurylchlorid unter Rückfluß auf Temperaturen unter 130° erhitzt.