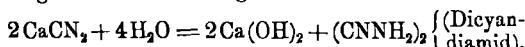


geht durch Behandeln der Calciumcyanamidmasse in Lösung und scheidet sich in der Kälte fast vollständig in krystallinischer Form wieder aus. Es wurde als Dicyandiamid erkannt und entsteht wahrscheinlich nach der folgenden Umsetzung:



Diesen Dicyandiamid, dessen düngende Eigenschaften noch studiert werden, erwies sich im Laufe der weiteren Untersuchung auch als günstiges Ausgangsmaterial für direkte Herstellung eines 100-proz. handelsfähigen Cyannatriums unter Anwendung eines einfachen Umschmelzverfahrens. Hierbei wird ein beträchtlicher Teil des im Dicyandiamid enthaltenen Stickstoffs ohne weiteres in Cyanid übergeführt, während außerdem noch flüchtiges, direkt absorbiertes Ammoniak und leicht umschmelzbares Melamin (Tricyantriamid) entstehen.

Durch diese technisch günstig verlaufende Reaktion war in Verbindung mit dem direkt aus Kalk-Kohle und Stickstoff mittels des elektrischen Stromes hergestellten Calciumcyanamid ein neues Verfahren zur Herstellung

von Cyankalium gegeben, das in Bezug auf technische Einfachheit und Wirtschaftlichkeit berufen erscheint, sich allen bestehenden synthetischen Verfahren an die Seite stellen zu können.

Zu erwähnen wäre schließlich noch, daß ein von der Cyanidgesellschaft hergestelltes 30-proz. Cyanprodukt, ein Cyankaliumsurrogat, in welchem das KCy im Vergleiche zum Handelscyankalium sehr wenig kostet, sich nach den eingehenden Untersuchungen von namhaften Fachmännern auf dem Gebiete der Goldextraktion in seiner Goldlaugefähigkeit als äquivalent mit reinem KCy erwiesen hat und daher, in Ländern mit Goldbergbau fabriziert, eine ausgedehnte Verwendung gestattet.

Das auf so einfache und billige Art gewonnene, sehr reaktionsfähige Cyanamid scheint geeignet und berufen, auf dem Gebiet der organischen Chemie als Ausgangsmaterial für viele stickstoffhaltige Verbindungen, namentlich aus der Gruppe der Harnstoffderivate zu dienen, und auch die seit lange verfolgte Frage der technischen Verwertung des Luftstickstoffs dürfte einer befriedigenden Lösung hiernach nahe gebracht sein.

Referate.

Elektrochemie.

F. Haber. Über Hochschulunterricht und elektrochemische Technik in den Vereinigten Staaten. (Z. f. Elektroch. 9, 291, 347 u. 379.)

Der sehr lesenswerte Aufsatz gibt einen Bericht über die von dem Verf. im Auftrage der Deutschen Bunsengesellschaft unternommene Studienreise in den Vereinigten Staaten. In der Einleitung wird zunächst dargelegt, wie die Entwicklung der anorganischen und elektrochemischen Technik in Amerika mit dem allerdings oberflächlichen, aber praktischen amerikanischen Hochschulunterricht zusammenhängt, und wie der Mangel an wissenschaftlicher Vertiefung und die verhältnismäßig geringere Dichte der geistigen Kultur, wie man sie stets in Kolonialländern beobachten kann, bewirkt hat, daß Amerika in der chemischen Industrie von Deutschland abhängig ist und für absehbare Zeit auch abhängig bleiben wird. Sodann werden die einzelnen elektrochemischen Industrien der Vereinigten Staaten genauer besprochen, so die Goldsilberscheidung nach dem Möbiusprozesse in Denver, dann die bedeutenden Anlagen an den Niagarafällen mit ihrer Herstellung von Carbid, Aluminium, Ferrochrom, Mangankupfer u. s. w., mit der Kochsalzelektrolyse, sowohl in feurig-flüssigem Zustande nach dem interessanten Verfahren der Acker-Prozeß Co., als auch in wässriger Lösung nach dem Castner-Kellner-Prozeß und den Diaphragmenverfahren, ferner mit den von Acheson geschaffenen Betrieben, den Carborundum- und Graphitwerken, und endlich mit dem neuer-

dings so viel besprochenen Unternehmen der Atmospheric Products Co., das den Stickstoff und den Sauerstoff der Luft mit Hilfe der elektrischen Energie zu Salpetersäure vereinigen will. Eine nähere Besprechung erfährt dann die auf einer ungewöhnlich hohen Stufe der Ausbildung befindliche Kupferraffinerie, die in zwei verschiedenen Systemen ausgeführt wird; dem Multiplesystem (Anoden und Kathoden des Bades in sich parallel geschaltet) und dem Seriensystem (mit zwischen Endanode und Endkathode als Mittelleiter eingeschalteten Kupferplatten). Hieran schließen sich die elektrometallurgischen Prozesse der Blei- und Nickelraffination. Zum Schluß findet noch die elektrothermische Schwefelkohlenstoffgewinnung nach Taylor in Penn Yan (New York) nebst der Schwefelgewinnung in Texas Erwähnung. — Wegen der interessanten Einzelheiten muß auf das mit vielen Tabellen und Abbildungen ausgestattete Original verwiesen werden. Dr—

E. Wohlwill. Das Zerfallen der Anode. (Z. f. Elektroch. 9, 311.)

Es ist längst bekannt, daß Anoden aus unreinem Kupfer im Laufe der Elektrolyse zerfressen werden und den sogenannten Anoden Schlamm fallen lassen, der nicht nur die verunreinigenden Metalle von geringerer Lösungstension, sondern auch in nicht geringer Menge metallisches Kupfer enthält. Aber auch Anoden aus ganz reinem Elektrolytkupfer liefern einen solchen Anodenabfall, der in diesem Falle aus reinem Kupferstaub besteht. Die Entstehung derselben kann nicht auf

einen Lösungsvorgang oder auf eine Lockerung des festen Zusammenhangs der Teilchen zurückgeführt werden, denn die Erscheinung zeigt sich schon im ersten Augenblick des Stromschlusses. Der Kupferstaub ist vielmehr als Niederschlag zu betrachten, der aus der an der Anode entstehenden Kupferlösung durch Entionisierung frisch gebildeter Kupferionen entsteht, und zwar muß man annehmen, daß bei der Elektrolyse sich Cuproionen bilden, die unmittelbar nach ihrer Bildung in Cupriionen und unelektrisches Kupfer umgesetzt werden. Dieselbe Erscheinung beobachtet man auch bei Goldanoden in heißer salzaurer Lösung, und sie ist vom Verf. auf die analoge Ursache zurückgeführt worden (s. diese Zeitschr. 1898, S. 438). Es stimmt ferner mit dieser Erklärung die bekannte Tatsache überein, daß Kupfersulfatlösung in der Wärme Kupfer aufzulösen vermag unter Bildung von Cuprosulfat, das beim Abkühlen wieder zersetzt wird, indem sein verteiltes Kupfer ausfällt. Endlich beweist auch der Umstand die Entstehung von Cuproionen, daß bei der Elektrolyse stark chloridhaltiger Lösungen an der Kupferanode kein Kupferstaub, sondern Kupferchlorür abgeschieden wird. Verf. hat nun die Mengen Kupferschlamm, die bei gegebenen Stromverhältnissen entstehen, und ihr Verhältnis zum normalen Anodenverlust, wie er im Kupfervoltameter am niedergezögtenen Kupfer gemessen wird, quantitativ zu ermitteln gesucht. Um einigermaßen vergleichbare Zahlen zu erhalten, muß man Anoden von gleicher Größe und gleicher Beschaffenheit der Oberfläche wählen sowie möglichst kurze Versuchsdauer ($\frac{1}{4}$ Stunde) anwenden, weil sonst Nebenreaktionen so überwiegend werden, daß keine Gesetzmäßigkeiten mehr hervortreten. Die Versuche, bei denen als Elektrolyt verdünnte Schwefelsäure genommen wurde, haben ergeben, daß mit wachsender Stromdichte die Staubmenge abnimmt; die Menge beträgt je nach den Stromverhältnissen 1 bis 16 Proz. des gleichzeitig normal gelösten Kupfers. Die Oberfläche der Anode hat einen großen Einfluß; so wird z. B. durch kurzes Abreiben mit Schmirgel die Menge des Anodenstaubs vermehrt, vollkommenes Polieren dagegen vermindert sie wieder auf die Hälfte und mehr. Vermehrung der Wasserstoffionen im Elektrolyten ergibt nur bei sehr geringen Konzentrationen der Säure eine erhebliche Steigerung der Staubmenge; über 3 Proz. Schwefelsäure findet eine weitere Zunahme nur in verlangsamtem Maße statt. Aus den Versuchen läßt sich auch unter der Voraussetzung, daß von dem abgeschiedenen Staub während der kurzen Versuchsdauer nur ein verschwindend kleiner Teil wieder in Lösung geht, das Verhältnis berechnen, in dem Cupri- und Cuproionen bei gegebener Stromdichte und Beschaffenheit der Lösung an der Anode entstanden sein müssen. Bei Verwendung von 20-proz. Schwefelsäure und einer Stromdichte von 0,719 Amp/qdm findet man so, daß auf 100 Cupriionen 39 Cuproionen an der Anode gebildet werden. — Die staubförmige Kupferscheidung bleibt natürlich ganz aus, wenn der Elektrolyt gestattet, daß beständige Ionen entstehen: so bleibt in Salzsäure und Chloridlösungen die reine Kupferanode völlig frei von Abfall, wenn die vorhandenen Chloride in der Nähe der Anode ausreichen das gebildete Kupfer-

chlorür in Lösung zu halten, und ebenso löst sich die Anode ohne Rückstand in Cyankaliumlösung unter Bildung des Doppelcyanurs. Dr—

R. Lorenz und W. Clark. Über die Darstellung von Kalium aus geschmolzenem Ätzkali.
(Z. f. Elektroch. 9, 269.)

Die elektrolytische Abscheidung des Kaliums aus geschmolzenem Ätzkali bietet, wie schon Le Blanc und Brode beobachtet haben (s. diese Zeitschr. 1903, S. 210), gegenüber der des Natriums Schwierigkeiten, weil das Kalium infolge seiner höheren Dampfspannung Metallnebel im Elektrolyten bildet, die zur Anode wandern, wo sie in KOH zurückverwandelt werden. Verhindert man diese Verteilung der Metallnebel in der Schmelze durch Einkapselung der Kathode, ähnlich wie dies Lorenz und seine Schüler bei ihren Untersuchungen über die Elektrolyse geschmolzener Salze getan haben (s. diese Zeitschr. 1900, S. 545), so gelingt es leicht, Kalium in beliebigen Mengen darzustellen. Zum Einkapseln der aus Eisendraht bestehenden Kathode haben sich Tiegel aus Magnesit sehr gut bewährt. Man stülpt einen solchen Tiegel, durch dessen durchbohrten Boden der Kathodendraht hindurchgesteckt ist, über die entwässerte, eben über den Schmelzpunkt des Ätzkalis erhitzte Schmelze; als Anode dient ein Eisenblech. Stromstärke 13,4 Amp., Spannung 15 V. Die Stromausbeute betrug bisher 58 Proz. Für Chloride eignet sich die Magnesitkapsel nicht sehr, da sie durch Chlor schnell zerstört wird. Dr—

K. Elbs und F. W. Rixon. Über die kathodische Abscheidung von Blei. (Z. f. Elektroch. 9, 267.)

Blei wird durch Elektrolyse entweder in glänzender blättriger Form oder schwammig, in matten Nadelchen, abgeschieden. Es zeigte sich, daß die Ausscheidung in der mikrokristallinen schwammigen Form stets dann erfolgt, wenn der Elektrolyt Plumbisalz enthält. Vermeidet man die Bildung des letzteren, indem man z. B. als Anode Platin in verdünnter Salzsäure, als Kathode Blei in salzaurer Bleichloridlösung wählt, so fällt der Niederschlag blättrig und glänzend aus. Eine Lösung von Bleiacetat in verdünnter Essigsäure zwischen Bleilektroden liefert ebenfalls blättriges Blei; sie enthält auch kein Plumbisalz. Setzt man aber Natriumacetat zu, so bildet sich Plumbisalz und der Niederschlag wird schwammig. Der Bleischwamm der negativen Akkumulatorplatten verdankt ebenfalls seine Entstehung der Anwesenheit von Plumbisulfat, das sich stets in der Akkumulatorenäsüre, besonders reichlich im Ruhezustand, nachweisen läßt. — Plumbisalze in verdünnter wässriger Lösung lassen sich mit Jodkaliumstärkekleister leicht qualitativ und kolorimetrisch quantitativ ermitteln. Dr—

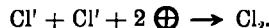
A. Isenburg. Über die Bildung schwerlöslicher Niederschläge, speziell des Bleiweißes, bei der Elektrolyse mit löslichen Anoden, sowie über die Ursachen unipolarer Leitung. (Z. f. Elektroch. 9, 275.)

Die Erklärung, wie sie Le Blanc und Bindeschler (s. diese Zeitschr. 1902, S. 785) für die

Entstehung des Bleichromats nach dem Verfahren von Luckow (D.R.P. 91 707) gegeben haben, findet nach den Versuchen des Verf. auch auf die analoge Herstellung des Bleiweißes Anwendung. Das Bleiweiß erhält man nach Luckow durch Elektrolyse einer Mischung von Natriumchlorat mit Natriumcarbonat (in insgesamt 1½ proz. Lösung) zwischen Bleielektroden unter Zuleiten von CO_2 bei schwach alkalischer Reaktion und einer Stromdichte von 0,5 Amp./qdm. Es wurde gefunden, daß der Gehalt an Natriumcarbonat gegenüber dem Chlorat gering sein muß (1 : 9), und daß die Konzentration der Kohlensäure im Elektrolyten innerhalb gewisser Grenzen zu halten ist, wenn gute Ausbeute und reines Bleiweiß erzielt werden sollen. Steigerung der Natriumcarbonatmenge vermehrt die Spannung und führt zur Abscheidung von festhaftendem Bleicarbonat und Superoxyd. Die Zusammensetzung des Bleiweißes hängt von der Konzentration der CO_2 ab; in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz entstehen je nach der Menge der CO_2 das normale Carbonat oder basische Salze. — Im Anschluß an diese Versuche wurde die mit Aluminiumanode versehene Drosselzelle, die zur Gleichrichtung von Wechselstrom verwandt wird, untersucht. Es wurden hohe Polarisationsspannungen beobachtet und eine noch um etwa 20 V. höhere Badspannung. Die hohen Spannungen deuten auf eine Kondensatorwirkung hin, indem die beiden Leiter, Aluminium und Elektrolyt, durch das äußerst dünne Dielektrikum, das Häutchen auf der Anodenoberfläche, getrennt sind. Dr—

F. Foerster und E. Müller. Beiträge zur Theorie der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen. (Z. f. Elektroch. 9, 171 u. 195.)

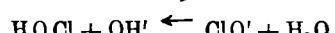
In dieser zusammenfassenden Arbeit werden an der Hand früherer und neuer Versuche die theoretischen Vorstellungen entwickelt, die man sich über die anodischen Vorgänge bei der Alkalichloridelektrolyse machen kann. Die Elektrolyse von Chlorionen enthaltenden wäßrigen Lösungen liefert an der Anode freies Chlor:



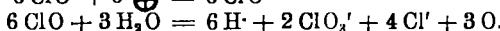
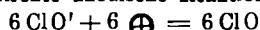
Daneben entsteht unterchlorige Säure und Hypochlorit, und zwar entweder primär:



oder dadurch, daß sich das zunächst erzeugte freie Chlor mit den an der Anode befindlichen Hydroxylionen ins Gleichgewicht setzt:



Außerdem entsteht aber auch noch Hypochlorit im Elektrolyten durch Wechselwirkung von anodisch gebildetem Chlor mit dem vorhandenen Alkali. Die Chloratbildung ist nicht als ausschließlich sekundäre Reaktion zu betrachten; vielmehr vermag sie auch stattzufinden durch die direkte anodische Reaktion:



Diese anodische Chloratbildung ist stets mit Sauerstoffentwicklung verbunden (die in stark

alkalischen Lösungen außerdem noch infolge der Entladung von OH' -Ionen auftritt). Hingegen erfolgt die sekundäre Chloratbildung:

$\text{ClO}' + 2\text{HClO} = \text{ClO}_3' + 2\text{H}' + 2\text{Cl}'$

ohne Sauerstoffentwicklung und tritt dann besonders in den Vordergrund, wenn in dem Elektrolyten freie unterchlorige Säure neben Hypochlorit bestehen kann, wenn also die Lösung schwach angesäuert ist. — Bei ungehindelter Vermischung von Kathoden- und Anodenlauge entsteht in neutraler Chloridlösung Hypochlorit bis zu einer bestimmten Konzentration, die um so größer ist, je höher die Stromdichte und die Chloridkonzentration und je niedriger die Temperatur ist; auch wirkt Platinierung der Anode günstig. Ist das Maximum der Hypochloritkonzentration erreicht, so liefert der Strom weiterhin nur noch Chlorat, und es entweicht Sauerstoff an der Anode. Säuert man die neutrale, einige Zeit lang elektrolysierte Lösung an, so kann man bei Verwendung einer platinierter Anode elektrolytische Chloratbildung mit nahezu theoretischer Stromausbeute erzielen. — Wegen der vielen interessanten Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Vgl. übrigens auch diese Zeitschr. 1902, S. 180 und 1224. Dr—

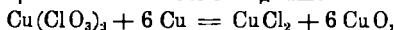
F. Foerster und K. Gyr. Zur Kenntnis der Elektrolyse von Jodkaliumplösungen. (Z. f. Elektroch. 9, 215.)

Die Elektrolyse einer neutralen normalen KJ-Lösung erfordert ein Anodenpotential von mindestens 0,52 V.; durch Zusatz von Alkali wird dieser Wert aber vermindert. An der Anode entsteht freies Jod, und daneben bilden sich freie unterchlorige Säure und Hypojodit, die in kleinen Mengen neben einander im Gleichgewicht bestehen bleiben, während die Hauptmenge des entstandenen Hypojodits sich sofort in Jodat verwandelt. Das Hypojodit erreicht in alkalischer Lösung bald eine konstante Konzentration, und von da ab liefert der Strom nur noch Jodat. Sauerstoffentwicklung findet nur in stark verdünnten Lösungen statt, Perjodat entsteht bei der Elektrolyse von Jodidlösungen, wenn überhaupt, nur in Spuren. Als zweckmäßig für die praktische Darstellung des Jodats haben sich folgende Bedingungen ergeben: hohe Konzentration, Zugabe von Alkali, bis die Lauge halbnormal ist, geringer Kaliumchromatzusatz. Die Anode ist ein Platinblech, das zwischen zwei Platindrahtgitterkathoden sich befindet. Die anodische Stromdichte ist etwa 0,01 Amp./qcm. Man elektrolysiert unter Umrühren, bis an der Anode Sauerstoffentwicklung beginnt. Das ausgeschiedene Jodat wird abfiltriert und die Lauge zum Lösen neuer Mengen KJ benutzt. Dr—

A. Brochet. Über eine sogenannte elektrolytische Reduktion des Kaliumpchlorats. (Z. f. Elektroch. 9, 160.)

Kaliumpchlorat ist kathodisch nicht zum Chlorid reduzierbar. Der Umstand, daß man bei der Elektrolyse von Chloraten trotzdem das Auftreten von Chloriden beobachten kann, muß auf eine Wirkung des Anodenmetalles auf das Chlorat zurückgeführt werden. Bei Verwendung von Kupferanoden liefert das Ion ClO_3' mit dem Kupfer Kupferchlorat, und letzteres setzt sich teilweise

mit Kupfer nach der Gleichung um:



und diese Reaktion ist die alleinige Quelle der Chloridbildung. Da Bleichlorat nicht mit Blei in dieser Weise reagiert, so findet an Bleianoden auch keine Chloridbildung statt. Dr—

R. Ruer. Über die elektrolytische Auflösung von Platin mittels Wechselströmen. (Z. f. Elektroch. 9, 235.)

Platinelektroden werden unter der Einwirkung eines symmetrischen Wechselstroms in Elektrolyten, die mit Platin leicht Komplexe bilden (Ammoniak, Chlornatrium, Cyankalium), angegriffen und aufgelöst, in anderen Elektrolyten, wie z. B. in mäßig verdünnter Schwefelsäure, nur dann, wenn ein Oxydationsmittel zugegen ist, oder wenn die Elektroden gleichzeitig zur Anode eines Gleichstromes gemacht werden. Die Wirkung des Wechselstromes ist vermutlich die, daß durch den anodischen Stromstoß eine äußerst dünne Schicht eines un-

löslichen, den Strom leitenden Platinsuperoxydes gebildet wird, das durch den kathodischen Stromstoß wieder reduziert wird. Ist nun ein Oxydationsmittel oder anodischer Gleichstrom vorhanden, so wird dadurch die völlige Reduktion des Superoxyds verhindert, und es entsteht ein niedrigeres Oxyd, das sich im Elektrolyten auflöst. Ganz ähnlich wie Platin verhält sich Blei: „elektrolysiert man Schwefelsäure zwischen Bleielektroden, die zugleich Gleichstromanode sind, mittels Wechselstroms, so wird Bleisulfat erzeugt, das als feiner Regen von den Elektroden herabrieselt.“ Dr—

J. Sebor. Über die elektrolytische Oxydation der p-Toluolsulfosäure. (Z. f. Elektroch. 9, 370.) p-Toluolsulfosäure läßt sich an superoxydhaltiger Bleianode in verdünnter Schwefelsäure bei möglichst hoher Stromdichte zu p-Sulfobenzoësäure oxydieren, doch sind die Ausbeuten mangelhaft (bis 34 Proz. d. T.), da zum großen Teil völlige Verbrennung stattfindet. Dr—

Patentbericht.

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

Rektifikationssäule für Spiritus u. dgl. (No. 140824. Vom 16. April 1902 ab. J. Bernheimer in Frankfurt a. M.)

Gegenstand vorliegender Erfindung ist eine Vorrichtung (Fig. 3) zur schnelleren Rektifikation von Alkohol und mit einfacheren Mitteln, als es bisher der Fall war, wobei außerdem nur geringer Wasser- und Dampfverbrauch antritt. Erreicht werden die erwähnten Vorteile dadurch, daß die aus dem Lutter sich bildenden Dämpfe (der sogenannte Geist) nicht in die unmittelbar über der Lutterblase befindliche Kolonne — also von unten her — gelangen, sondern von oben her in diese Kolonne geführt werden, die mit Zwischenböden ausgerüstet ist, welche eine ausgiebige Trennung von Lutterflüssigkeit und Dämpfen bewirken. Diese Böden stehen derart miteinander in Verbindung, daß die Dämpfe nur durch diese Verbindungen hindurch sich weiter bewegen, die mitgeführte Flüssigkeit über jedem einzelnen Boden aber abgefangen und abgeleitet wird, ohne daß die Dämpfe auf diesem Wege mit anstreifen können. Die Anordnung und Ausbildung der Böden, ihre Verbindung untereinander, sowie ihr Flüssigkeitsauslaß stellen den gemeinsamen Erfindungsgegenstand dar.

Patentansprüche: 1. Rektifikationssäule für Spiritus und ähnliche Flüssigkeiten, z. B. Benzol und Äther, gekennzeichnet durch eine Anzahl mittels je eines gewölbten oder konischen gelochten Bodens (*g*) und einer vollen Scheibe (*f*) begrenzter und miteinander verbundener Räume derart, daß der Boden (*g*) ein Prellbecken (*e*) trägt, die Scheibe (*f*) aber von einem in ein Prellbecken mündenden Rohr (*i*) durchbrochen und mit einem Flüssigkeitsverschluß (*h*) verbunden ist. 2. Eine Ausführungsform der im Anspruch 1 genannten Säule, dadurch gekennzeichnet, daß der höchste Lockkreis am Boden (*g*) in einem solchen Abstand von dem Boden

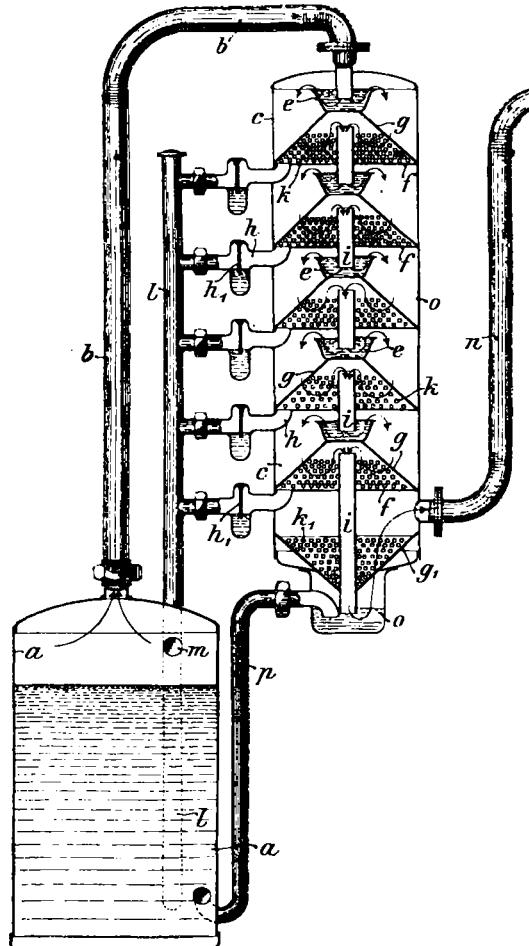


Fig. 3.

(*f*) liegt, daß er sich tiefer befindet als die Mündung der in den Boden (*f*) ragenden, die einzelnen Kammern verbindenden Stutzen (*i*), um zu verhindern,