

3. Der Apparat bedarf keinerlei Wartung, sondern er funktioniert vollkommen automatisch und hebt genau jedes erforderliche und für die vorliegenden Zwecke erwünschte Quantum.
  4. Der Preßluftverbrauch ist ein minimaler und die Leistung des Apparates ist eine sehr hohe.
  5. Der Emulseur dient gleichzeitig als Verteiler der zu hebenden Flüssigkeiten auf eine bestimmte Fläche von 3—4 m Durchmesser.
  6. Der Apparat läßt sich bei seiner äußerst einfachen Konstruktion in jedem Material ausführen und ist derselbe dadurch für die verschiedensten Zwecke der chemischen Industrie geeignet.
  7. Reparaturen sind bei dem Emulseur, abgesehen von dem üblichen Verschleiß, minimal.
  8. Bei Anwendung des Emulseurs für den Bleikammerprozeß wird die Apparatur zur Berieselung der Türme eine wesentlich einfachere und wohlfelgere.

## Referate.

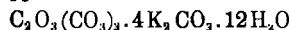
## Anorganische Chemie.

C. Eugler. Ueber Aktivierung des Sauerstoffs.

### Autoxydation der Cerosalze und die Indirekte Autoxydation. (Berichte 36, 2642.)

Die autoxydierende Wirkung eines Körpers tritt als Folgeerscheinung seines ungesättigten Charakters auf, d. h. seiner Fähigkeit, ganz oder teilweise zu dissoziieren. Dabei hat man zu unterscheiden: direkte Autoxydationsvorgänge, wobei ein ungesättigter Körper A direkt molekularen Sauerstoff an sich fixiert unter Bildung eines Peroxyds  $\text{Au}(\text{O}_2)_m$  und indirekte Autoxydationen, bei denen der ungesättigte Körper A in der Weise wirkt, daß bei seiner Absättigung Spaltstücke von neuen ungesättigten Systemen gebildet werden, welche als direkte Autoxydatoren wirken, d. h. molekularen Sauerstoff addieren unter Bildung eines Peroxyds dieses Spaltungsprodukts. Der Körper A wirkt in diesem Fall als Pseudoautoxydator (vgl. diese Zeitschr. 1902, 86).

Zu diesen indirekten Autoxydationen gehört auch die Umwandlung von Cerosalzlösungen in Kaliumcarbonat durch Sauerstoff. Beim Schütteln der Cero-Kaliumsalzlösung entsteht bekanntlich eine rote Lösung, welche ein Peroxyd enthält, das von Job als Doppelsalz der Form



in Substanz isoliert worden ist. Job und ebenso E. Baur fassen diesen Vorgang als direkte Autoxydation auf, indem sie meinen, daß hierbei direkt Sauerstoff an das Cerosalz angelagert wird. Nach Verf. liegt dagegen auch hier ein Fall von indirekter Autoxydation vor, bei dem als erstes Anlagerungsprodukt des Sauerstoffs Hydroperoxyd entsteht, welches seinerseits das Cerosalz zu Cerperoxyd oxydirt.

Ist das der Fall, so sollten nach Analogie anderer ungesättigter Metallverbindungen zwei Atome Cer in Form eines Cerokomplexes nur ein Moleköl Sauerstoff aufnehmen und hierbei ein Atom desselben aktivieren.

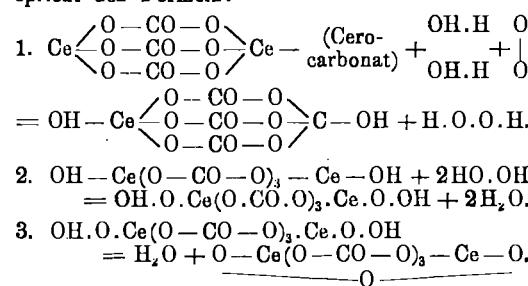
Zur Ermittlung dieser Verhältnisse hat Verf. quantitative Versuche angestellt, bei denen die Menge des von einer abgewogenen Quantität Cer-salz (in Kaliumcarbonatlösung) aufgenommenen Sauerstoffs teils direkt, teils bei Gegenwart von arseniger Säure als Akzeptor festgestellt wurde. Zur

Bestimmung des aktivierte Sauerstoffs im Verhältnis zum insgesamt aufgenommenen wurde ferner die rote Peroxydlösung vorsichtig bis zum Verschwinden der Rotfärbung mit abgemessenen Mengen von arseniger Säure versetzt.

Die Versuche ergaben folgendes:

1. Auf 2 Ceratome wird nur 1 Mol. Sauerstoff absorbiert.
  2. Der von der Cerosalz'ösung absorbierte Sauerstoff wird analog den bisher beobachteten Fällen indirekter Autoxydation zur Hälfte aktiviert.
  3. Das entstehende Ceroperoxyd ist kein primäres Produkt, sondern ein sekundäres; es entsteht durch Einwirkung des primär gebildeten Hydroperoxyds.

Der ganze Vorgang verläuft demnach jedenfalls in der Weise, daß das Cerosalz als ungesättigter Körper sich mit Hydroxylionen absättigt, wobei Wasserstoffionen frei werden, welche sich sofort mit Sauerstoff zu Hydroperoxyd zusammenlagern; letzteres wirkt auf die durch den Antritt der Hydroxylionen entstandene Ceriverbindung unter Bildung von Cerperoxydhydrat, das unter Wasserabspaltung in Cerperoxyd übergeht. Der ganze Vorgang entspricht den Formeln:



KL

**W. Straub. Beobachtungen und Versuche über  
Reaktionen zwischen gelbem Phosphor und  
Kupfer in wässriger Lösung. (Z. anorgan.  
Chem. 35, 460.)**

Ein in wäßrige Kupfersulfatlösung eingetauchtes Stück gelben Phosphors wird nach einigen Minuten schwarz. Wird es jetzt aus der Lösung herausgenommen, so zeigt es sich undurchsichtig und unempfindlich gegen den Luftsauerstoff, denn es raucht nicht mehr und riecht nicht mehr nach Ozon. Beim längeren Verweilen in der Kupfer-

lösung färbt es sich allmählich dunkelrot und schließlich ist es mit einem Überzug von reinem hellroten Kupfer bedeckt. Bei genügender Menge von Kupferlösung geht die Bildung dieses Überzuges so lange vor sich, als noch Phosphor vorhanden ist. Umgekehrt kann durch ausreichende Phosphormengen einer Kupferlösung das Metall vollständig entzogen werden. — Ist die Umwandlung des Phosphors nicht vollständig, so findet sich zwischen dem unveränderten Phosphor und dem reinen Metall stets der ersterwähnte schwarze Überzug. Derselbe besteht aus Kupfer und Phosphor; seine Zusammensetzung konnte aber nicht mit Sicherheit festgestellt werden. — Die durch Phosphor vom Kupfer befreite Lösung enthält Schwefelsäure und Phosphorsäure; das Mengenverhältnis derselben ist indes nur dann ein konstantes, wenn der Prozeß unter Luft- (Sauerstoff-) Abschluß verläuft (oder unvollendet ist); unter diesen Verhältnissen scheidet 1 Mol. Phosphor rund 2 Mol. Kupfer aus der Kupfersulfatlösung aus.

Vollzieht sich der Prozeß unter Luftabschluß, so kann der zur Oxydation des Phosphors verbrauchte Sauerstoff nur dem Lösungswasser entstammen. Wahrscheinlich ist auch bei Luftzutritt das Wasser die Hauptquelle für den oxydierenden Sauerstoff.

Das als Überzug niedergeschlagene Kupfer ist bei Gegenwart noch unveränderten Phosphors trotz der Anwesenheit der Schwefelsäure beständig (während Kupfer sonst durch Schwefelsäure bei Gegenwart von Luftsauerstoff gelöst wird). Es geht daraus hervor, daß der Phosphor auch nach vollständiger Entkupferung oxydiert wird, jedenfalls auf Kosten von Luftsauerstoff.

Die Entkupferung von Vitriollösungen durch Phosphor ist eine sehr empfindliche Reaktion. Die sie bezeichnende Schwarzfärbung in der Umgebung des Phosphorstückes, die später in einen schwarzen Überzug auf dem Phosphor übergeht, ist noch bei einer Verdünnung von 1 ( $\text{Cu SO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ ) auf 100000 Wasser deutlich zu erkennen.

Wird in ein mit Wasser gefülltes Gefäß ein Stück gelber Phosphor und ein Stück Kupfer eingehängt, so tritt nach einiger Zeit, deren Länge von der Entfernung der beiden Stücke abhängt, in der Umgebung des Phosphorstückes eine schwarze Färbung auf, welche sich allmählich verdichtet und dunkelrot wird. Schließlich überzieht sich das Phosphorstück mit einem Rahmen kristallinischen Kupfers. Der zunächst auftretende schwarze Körper enthält wieder Kupfer und Phosphor. Die Lösung enthält, nachdem der Vorgang einige Zeit verlaufen ist, Phosphorsäure. Der Prozeß tritt auch auf, wenn der Phosphor und das Kupferstück durch eine poröse Membran getrennt sind. Das schwarze Phosphür existiert nur bei Gegenwart von überschüssigem Phosphor; kann aber andererseits nur bei Anwesenheit von Luftsauerstoff entstehen. Vermutlich entsteht es in der Weise, daß zunächst aus Phosphor, Sauerstoff und Wasser Phosphorsäure gebildet wird, letztere unter Mitwirkung von Luftsauerstoff Kupfer zu Phosphat löst und das Kupferphosphat durch eine neue Menge Phosphor zu Kupferphosphür reduziert wird. Dafür spricht folgender Versuch: In einem geeigneten Gefäß schwimmt von der Luft abgeschlossen eine Schicht

einer Lösung von Phosphor in Olivenöl auf destilliertem Wasser. Das Wasser kommuniziert mit der Luft, der Sauerstoff der letzteren kann nur auf dem Wege durch das Wasser zum Phosphor gelangen. Taucht man nun ein Stück Kupfer in das Wasser, so wird allmählich die ganze wäßrige Schicht durch entstandenes Kupferphosphür schwarz und undurchsichtig. Gießt man nun die wäßrige Schicht ab, so wird sie sehr rasch farblos. Wird die entfärbte Lösung wieder in dem Gefäß mit dem Phosphoröl in Berührung gebracht, jetzt ohne Kupferblech einzuführen, so bildet sich wieder schwarzes Kupferphosphür. Dieser Prozeß kann häufig wiederholt werden, die Schwarzfärbung bleibt aber aus, sobald der gesamte im Olivenöl gelöste Phosphor verbraucht ist, tritt jedoch bei Verwendung einer frischen Lösung wieder auf. Man kann auf diese Weise also mit ein- und derselben Kupfermenge beliebige Mengen Phosphor durch Vermittlung des Phosphörs, das hierbei als Sauerstoffüberträger dient, in Phosphorsäure verwandeln. Das Kupferphosphür selbst ist, wie erwähnt, nur bei Gegenwart überschüssigen Phosphors beständig, wird der letztere entfernt, so löst es sich unter Sauerstoffaufnahme zu einer sauerstoffhaltigen Kupferphosphorverbindung; diese wird beim Zusammentreffen mit Phosphor wieder zu Phosphür reduziert, wobei der Phosphor zu Phosphorsäure oxydiert wird. Der Prozeß geht in gleicher Weise fort, bis der gesamte Phosphor zur Säure oxydiert ist.

Kl.

#### F. Giesel. Ueber Polonium und die Induzieronde

##### Eigenschaft des Radiums. (Berichte 36, 2368.)

Bei Wiederholung der Marckwaldschen Versuche (vgl. diese Zeitschr. 1902, 783) hat Verf. auf dem in eine Poloniumlösung eingetauchten Wismutstäbchen zwar ebenfalls eine Kondensation von  $\alpha$ -Strahlen beobachtet, aber keinen Niederschlag von Polonium-Metall erhalten. Verf. hält es für wahrscheinlich, daß das Ausbleiben der Fällung für seine Ansicht spricht, daß Polonium kein Element, sondern durch Radium induziertes Wismut sei. Um diese Ansicht zu stützen, hat er ein Wismutfragment in eine Lösung von Radiumbromid gelegt und beobachtet, daß dasselbe nach 1—2 tägigem Verweilen in der Lösung ganz wie bei den Marckwaldschen Versuchen intensive  $\alpha$ -Strahlung, aber keine  $\beta$ -Strahlung zeigte. Ebenso wird Platin- und Palladiumdraht beim Einsenken in eine Radiumlösung  $\alpha$ -radioaktiv, d. h. auch diese Metalle verhalten sich der Radiumlösung gegenüber genau so wie gegen eine Poloniumlösung. Die auf dem Wismutstück kondensierte Aktivität ist wesentlich stärker, wie diejenige, welche Platin und Palladium erlangen. Bei allen 3 Metallen läßt aber die erworbene  $\alpha$ -Strahlung keine Abnahme der erlangten Intensität erkennen, was insofern von besonderer Wichtigkeit ist, als bei den bisherigen Versuchen die durch Induktion entstandene Aktivität stets mit der Zeit verschwand.

Das bei den oben skizzierten Versuchen gelöste Wismut und Palladium wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die Niederschläge sendeten stark  $\beta$ -Strahlen aus.

Die Curiesche Beobachtung, daß Radium

Wärme entwickelt, hat Verf. bestätigt. Beim Eindringen in eine mit 0,7 g Radiumbromid gefüllte Flasche stieg ein eingesenktes Thermometer um 5° über die Temperatur der Umgebung; über einer durch Glimmer verschlossenen Kapsel, welche Radiumbromid enthielt, zeigte sich noch eine Temperaturzunahme von 2°. Kl.

### Analytische Chemie.

**F. W. Küster und M. Grütters.** Ueber die Festlegung des Neutralisationspunktes durch Leitfähigkeitsmessung. (Z. anorgan. Chem. 35, 454.)

Die Bestimmung des Neutralisationspunkts in der Alkali- und Acidimetrie ist insofern von vornherein mit einem Fehler behaftet, als die Farbumschläge erst auftreten, nachdem eine gewisse von der Empfindlichkeit des Indikators abhängige Konzentration an Wasserstoff- bez. Hydroxylionen erreicht ist. Wird also mit einem auf Hydroxylionen (Phenolphthalein) und einem auf Wasserstoffionen (Methylorange) reagierenden Indikator eingestellt, so liegt der wahre Neutralisationspunkt zwischen den beiden von den Indikatoren angezeigten Punkten. Dieser wahre Neutralisationspunkt kann durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelt werden. Versetzt man ein gemessenes Volumen einer  $\text{CO}_2$ -freien Natronlauge mit Phenolphthalein und titriert mit Salzsäure bis zum Umschlag, setzt dann Methylorange zu, titriert weiter bis zum zweiten Umschlag und bestimmt gleichzeitig fortgesetzt die Leitfähigkeit der Lösung, so findet man auch in diesem Fall, daß dieselbe nach Eintreten des Phenolphthalein-Umschlags zunächst sinkt, dann ein scharf erkennbares Minimum erreicht, um darauf, noch bevor der Umschlag mit Methylorange eintritt, wieder anzusteigen. Beim Arbeiten mit Natronlauge fällt dieses Minimum ziemlich genau in die Mitte zwischen die durch Phenolphthalein und Methylorange angezeigten Punkte. Arbeitet man jedoch mit Barytwasser, wobei die störende Einwirkung der Luft-Kohlensäure vermieden wird, so fällt das Minimum der Leitfähigkeit mit dem Phenolphthalein-Umschlag nahezu zusammen. Phenolphthalein gibt daher mit wirklich kohlensäurefreien Laugen schärfere Resultate als Methylorange.

Die Empfindlichkeit des Methylorange ist von dem Flüssigkeitsvolumen abhängig und demselben annähernd proportional, die Auwesenheit von Salzen setzt die Empfindlichkeit in dem Maße herab, in dem die Ionenspaltung der Maßflüssigkeiten durch sie zurückgedrängt wird. Kl.

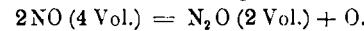
**A. Thiel.** Die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Zink. (Z. anorg. Chem. 36, 84.)

Verf. hat beobachtet, daß die Schwefelsäurebestimmungen mittels Chlorbaryum bei Gegenwart von Zinkionen unrichtige Resultate geben, wahrscheinlich infolge von Komplexbildung. Diese Fehlerquelle kann beseitigt werden durch Verminderung der Konzentration der Zinkionen. Man verfährt in der Weise, daß zu der Zink-Schwefelsäurelösung Ammoniak bis zur Ausfällung des Zinks zugegeben, dann, ohne den Niederschlag

abzufiltrieren, die Schwefelsäure mit Chlorbaryum heiß gefällt und nun Salzsäure zugegeben wird, bis die mit etwas Methylorange versetzte Lösung eben rot gefärbt ist. Der in dieser Weise zinkfrei erhaltene, vollständig quantitativ abgeschiedene Baryumsulfatniederschlag wird dann abfiltriert und wie üblich bestimmt. Kl.

**C. Oppenheimer.** Ueber die Reduktion von Stickoxyd durch alkalisches Pyrogallol. (Berichte 36, 1744.)

Wird Stickoxydgas über Quecksilber abgesperrt und dann mit in Filtrierpapier aufgesaugter Pyrogallollösung in Berührung gebracht, so wird ein Teil des Gases absorbiert, während die Pyrogallollösung sich tief dunkelbraun färbt. Der nicht absorbierte Teil des Gases ist vollständig geruchlos und besteht, wie die Analyse erwies, zu 96 Proz. aus Stickoxydul, welches, soweit das Stickoxyd nicht vom Pyrogallol absorbiert wird, aus letzterem im Sinne der Gleichung entsteht:



(Der entstandene Sauerstoff wird vom Pyrogallol aufgenommen.) Die übrigen 4 Proz. des Gases bestehen aus Stickstoff, das durch weitergehende Reduktion des Stickoxyds entstanden sein muß.

Statt der nach obiger Gleichung zu erwartenden 50 Volumprozent verschwinden 60—63; der Mehrbetrag ist, wie bereits erwähnt, auf direkte Absorption des Stickoxyds durch das Pyrogallol zurückzuführen. In welcher Weise diese Absorption vor sich geht, ist mit Sicherheit bisher nicht zu entscheiden; vielleicht bilden sich nitritähnliche Körper. Dafür würde sprechen, daß die zur Absorption benutzte Pyrogallollösung mit Jodzinkstärke und m-Phenyldiamin Nitritreaktion zeigte. Kl.

**F. A. Gooch und H. E. Medway.** Die Anwendung einer rotierenden Kathode bei der elektrolytischen Bestimmung von Metallen. (Z. anorgan. Chem. 35, 414.)

Wendet man bei der Elektrolyse von Metallen größere Stromintensitäten und Stromdichten an, so werden die Niederschläge infolge der Wasserstoffentwicklung nicht kompakt und festhaftend. Um diesen Übelstand zu beseitigen, wenden Verf. eine rotierende Kathode an und erreichen dadurch, daß auch bei hohen Stromstärken in kurzer Zeit hinreichend festhaftende, homogene Niederschläge gebildet werden. Als Kathode benutzen sie einen Platintiegel, welcher in der Art mit einem kleinen Elektromotor verbunden ist, daß in seine obere Öffnung ein festsitzender Gummistopfen eingesetzt wird, durch dessen Durchbohrung die Welle des Elektromotors ragt. Der Elektrolyt befindet sich in einem Becherglase, als Anode dient ein in das letztere eingehängtes Platinblech. Der als Kathode dienende Platintiegel wird bis zu beliebiger Tiefe in den Elektrolyten eingehängt, der Metallniederschlag bildet sich natürlich auf der Außenseite. Die Stromzuführung geschieht einerseits durch die Welle des Elektromotors; dieselbe ist zu diesem Zweck mit dem Tiegel durch einen über den Gummistopfen gelegten Platinstreifen verbunden. Der Tiegel macht 600—800 Umdrehungen in der

Minute. Als Stromquelle diente eine Batterie von vier Akkumulatoren. Die Elektrolyse wird kurz vor Vollendung der Ausfällung unterbrochen, Tiegel, Anode und Gefäßwände abgespritzt und der Strom darauf wieder eingeschaltet.

0,25 g Kupfer konnten nach dieser Methode bei 4 Amp. Stromstärke und einer Stromdichte von 13,3 Amp. pro 100 qcm aus schwefelsaurer Sulfatlösung in 15 Minuten gefällt werden; in salpetersaurer Lösung erforderte die Elektrolyse etwas längere Zeit.

0,19 g Silber schieden sich aus Kaliumsilbercyanidlösung bei 2,5—3 Amp. Stromstärke in 10 Minuten, 0,17 g Nickel aus ammoniakalischer, mit Ammonsulfat versetzter Lösung bei 4 Amp. Stromstärke in 25 Minuten ab. *Kl.*

**M. Dittrich. Ueber eine neue Methode zur Trennung von Mangan und Eisen.** (Ber. 36, 2330.)

Zur Trennung von Mangan und Eisen versetzt man die schwach saure Lösung derselben unter Erwärmen mit überschüssigem Natriumsulfit oder einer konzentrierten Lösung von wäßriger schwefliger Säure und gibt zu der Mischung eine mit etwas Natriumsulfat versetzte konzentrierte Lösung von Cyankalium. Es scheidet sich zunächst ein dunklerer Niederschlag ab, der sich bald hell färbt. Man gibt dann eine Lösung von einigen Gramm Natriumhydroxyd hinzu, wobei das Mangan in Manganhydroxyd übergeht, während das Eisen als Ferrocyanalkali in Lösung bleibt. Da das Manganhydroxyd schlecht filtriert, so verwandelt man es durch Zusatz von Hydroperoxyd in Mangansuperoxyd, filtriert dasselbe, wäscht es gut aus, löst es wieder und fällt schließlich durch Ammoniak und Hydroperoxyd. Das Filtrat von der ersten Fällung wird konzentriert, wobei zuweilen noch geringe Mengen von Mangansuperoxyd ausfallen, von letzteren abfiltriert und die Lösung mit Ammoniumpersulfat und so viel Schwefelsäure versetzt, daß schwachsaure Reaktion eintritt. Beim Erwärmen des Gemisches wird die Flüssigkeit (welche Blausäure entwickelt) erst dunkler, dann hellgelblich. Man gibt dann konzentrierte Salzsäure hinzu, erhitzt bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs und fällt das Eisen mit Ammoniak. *Kl.*

**R. Willstätter. Notiz über ein Verfahren zur Trennung von Gold und Platin.** (Ber. 36, 1830.) Goldchlorid und Platinchlorid lassen sich dadurch trennen, daß man die wäßrigen (auch stark salzsäuren) Lösungen derselben mit Äther extrahiert. Dabei wird Goldchlorid nach mehrmaligem Ausschütteln quantitativ vom Äther aufgenommen, während das Platin-Salz in der wäßrigen Lösung bleibt. Aus der ätherischen Lösung wird das Gold mit Hydroperoxyd und Natronlauge, das Platin aus der wäßrigen Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt. *Kl.*

**Holde. Eine kleine Abänderung an der Versuchsvorrichtung bei Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten von Ölen.** (Mitt. Kgl. Techn. Versuchsanstalten Berlin 20, 254.)

Die Einfüllung der Öle in die Dilatometer sowie das Entleeren der letzteren von Flüssigkeit geschah

bei dem bisherigen vom Verf. beschriebenen Verfahren zur Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten der Öle (cf. Mitt. Kgl. Techn. Versuchsanst. Berlin 1898, S. 45) mittels Glaskapillaren, durch welche Luft angesaugt oder durchgeblasen wurde. Verf. verwendet jetzt an Stelle der letzteren mit bestem Erfolg Messingkapillaren von 1 mm lichter Weite. —g.

**Holde. Qualitativer Nachweis von Mineralöl in Harzöl.** (Mitt. Kgl. Techn. Versuchsanst. Berlin 20, 252.)

Das vor einiger Zeit von Holde beschriebene Verfahren zum qualitativen Nachweis von Mineralöl in Harzöl, welches auf der verschiedenen Löslichkeit von Harzölen und Mineralölen in 96-proz. Alkohol und auf dem verschiedenen Brechungsvermögen dieser Öle beruht (cf. Mitt. Kgl. Techn. Versuchsanstalten 19, 39), war von anderer Seite als nicht zuverlässig bezeichnet worden. Bei Nachprüfung fand Verf. aber seine früheren Beobachtungen voll bestätigt. Es stellte sich nachträglich auch heraus, daß der oben erwähnte Mißserfolg darauf zurückzuführen war, daß 96-volumenprozentiger anstatt 96-gewichtsprozentiger Alkohol zur Anwendung gelangt war. —g.

**Holde. Zur quantitativen Bestimmung des weichen Asphaltpechs in dunklen Zylinderölen.** (Mitt. Kgl. Techn. Versuchsanst. Berlin 20, 253.)

Verf. empfiehlt folgendes Verfahren. Etwa 5 g des Öls werden bei + 15° C. im 25-fachen Volumen Äther gelöst und in dieser Lösung mit dem 12½-fachen Volumen 96-gewichtsprozentigem Alkohol unter langsamem Eintropfen und ständigem Schütteln versetzt. Nach fünfstündigem Stehen bei 15° C. filtriert man, wäscht mit Alkohol-Äther (1:2) aus, bis nicht mehr ölige Stoffe, sondern höchstens Spuren pechartiger Bestandteile in das Filtrat übergehen. Das ausgewaschene Asphaltpech löst man in Benzol, dampft die Lösung ein, trocknet bei 105° C. ¼ Stunde und wiegt das Asphaltpech nach dem Erkalten. —g.

**Holde. Ueber Untersuchung von Paraffinkerzen.**

(Mitt. Kgl. Techn. Versuchsanst. Berlin 20, 241.) Die Versuche erstreckten sich auf Schmelz- und Erstarrungspunkt, äußere Erscheinung, Durchmesser, Länge, Gewicht, Biegeprobe, Weichparaffingehalt, Gehalt an etwaigem Neutralfett sowie mechanische Verunreinigungen und Brennfähigkeit. Aus der umfangreichen und viele Vergleichstabellen darbietenden Abhandlung sei nur das Folgende herausgegeben.

Die Untersuchung der Lichtstärke und des Materialverbrauchs von Paraffinkerzen ließ selbst an wesentlich verschiedenen zusammengesetzten Kerzen keine nennenswerten Unterschiede erkennen. Es dürfte somit die Untersuchung dieser Eigenschaften als vergleichende Materialprüfung für Paraffinkerzen kaum Wert haben, und es steht damit auch im Einklang, daß derartige Prüfungen seit vielen Jahren weder in der Fachliteratur erwähnt, noch an den zuständigen Prüfungsstellen beantragt worden sind. Dagegen sind, abgesehen von der Ermittlung der äußeren Erscheinung, des

Gewichts und der Dichtbeschaffenheit, die auf die Kennzeichnung des Weichparaffingehaltes hinauslaufenden Prüfungen von Bedeutung, und es sind diese eben die Bestimmung des Erstarrungspunktes, die Biegeprobe und Bestimmung der Art und Menge des Weichparaffins. Die letztgenannten Prüfungen haben auch für gußfertige Rohparaffine einen genügenden Vergleichswert.

Sämtliche untersuchte Proben erwiesen sich übrigens frei von Neutralfett und mechanischen Verunreinigungen. Ein deutsches Rohparaffin zeigte wesentlich höheren Schmelz- und Erstarrungspunkt, sowie wesentlich geringere Mengen und höher schmelzendes Weichparaffin als das amerikanische und schottische Rohparaffin. —g.

### Technische Chemie.

**A. Schmidt und K. Bunte.** Ueber die Vorgänge bei der Enteisung des Wassers. (Journ. Gasbel. u. Wasserversorg. **46**, 481, 503.)

Aus der umfangreichen Abhandlung sei hervorgehoben, daß bei der Ausscheidung des Eisens aus dem Wasser vier Phasen unterschieden werden können, auf deren Verlauf mancherlei Bedingungen fördernd oder hemmend einwirken.

1. Die erste Bedingung für die Eisenausscheidung ist die Gegenwart von Sauerstoff im Wasser, durch welches die Oxydation der Eisensalze herbeigeführt werden kann.

2. Die im Wasser gelösten Eisensalze werden der Oxydation um so leichter zugänglich, je mehr sie Gelegenheit haben, sich hydrolytisch zu spalten. Auf diese hydrolytische Spaltung wirkt vor allem der Säuregehalt, in den meisten Fällen Kohlensäure, beträchtlich ein.

3. Das Eisenoxydulsalz wird oxydiert zu Eisenoxydhydrat, das aber zunächst in einer löslichen Colloidform, als „Hydrosol“ entsteht und daher in Lösung bleibt, bis endlich

4. die Umwandlung der löslichen „Hydrosolform“ in die unlösliche „Hydrogelform“ durch mancherlei Umstände herbeigeführt und damit die Ausscheidung des Eisens als Eisenhydrogelschlamm bewirkt wird.

U. a. finden auch speziellere Behandlung die Beschleunigung der Hydrogelbildung durch Quarzsand, Füllung des Hydrosols durch Elektrolyte, Einwirkung des Calciumbicarbonates auf die Eisenausscheidung, Beschleunigung der Hydrogelbildung durch Elektrolyte, der Einfluß der Lösungsgenossen (Kalk, Magnesiasalz u. s. w.) auf die Oxydation des Eisens, der Einfluß der Temperatur auf den Kohlensäuregehalt. Zum Schluß behandelt Verf. den derzeitigen Stand der Frage bezügl. der Beteiligung von *Crenothrix Kühniana* an der Eisenausscheidung aus Wassern. —g.

**Oelabscheider (System Macdonald).** (Mitt. aus der Praxis d. Dampfkessel- u. Dampfmaschinen-Betriebes **26**, 221.)

Der unten in den zylindrischen Apparat eintretende Abdampf wird durch eine in den stehenden Zylinder eingebaute Spirale in rotierende Bewegung versetzt. Die ausgeschleuderten Ölteilchen werden, damit sie mit dem nachströmenden Dampf nicht mehr in Berührung kommen, — und das ist sehr wesent-

lich — durch einen gleichfalls in den stehenden Zylinder eingebauten, zweckentsprechend gelochten Siebmantel aufgefangen, rinnen an diesem herunter und sammeln sich im unteren Teil des Apparates an. Der Dampf verläßt oben entölt den Apparat. Das im Unterteil des Apparates sich ansammelnde Öl und Ölwasser wird durch einen an die Rohrleitung angeschlossenen Rotationshahn abgeleitet, kann aber auch in eine Pumpe abgeführt oder in einen Behälter abgelassen werden, der mit dem Vakuum in Verbindung steht. —g.

**F. Frank.** Ueber die Schwefelverbindungen im Leuchtgas und ihre Entfernung durch das Verfahren von Pippig und Trachmann. (Journ. Gasbel. u. Wasserversorg. **46**, 488.)

Verf. bespricht eingehend das Verfahren von Pippig und Trachmann, welche zur Absorption der Schwefelverbindungen des Leuchtgases und insbesondere des unter diesen in allergrößter Menge vorhandenen Schwefelkohlenstoffs eine Anilinlösung in Vorschlag gebracht haben. Er betont, daß die Wirkung nicht allein auf einer bloßen Auflösung der schwefelhaltigen Substanzen in der Anilinlösung beruht, sondern hinsichtlich des Schwefelkohlenstoffs im wesentlichen auf die bekannte Umsetzung

$$CS_2 + 2C_6H_5NH_2 \rightleftharpoons CS(NHC_6H_5)_2 + H_2S$$
 zurückzuführen ist, weshalb aber auch noch in geeigneter Weise auf Bindung des dabei entstehenden Schwefelwasserstoffs Rücksicht genommen werden muß.

Unter verschiedenen Anilinlösungen erwies sich als günstigste eine in bestimmten Verhältnissen zusammengesetzte Mischung aus Anthracenöl, Schwerbenzol und hochsiedenden Teerbasen mit 5 Proz. Anilin und 0,2 Proz. Schwefel. Der geringe Schwefelgehalt ist notwendig, indem, worauf Hugershoff (Berl. Ber. **32**, 2245) zuerst hingewiesen hat, freier Schwefel bei der Sulfocarbanilidbildung als Kontaktsubstanz wirkt.

Aus den Untersuchungen und Darlegungen des Verfassers geht folgendes hervor:

Annähernd  $\frac{6}{7}$  des im Gase enthaltenen Schwefels ist in Form von Schwefelkohlenstoff vorhanden und daher durch das Anilinverfahren zu entfernen. Der Zusatz von Schwefel zum Reinigungsöl als katalytische Substanz ist von großer Bedeutung. Das Waschöl muß eine bestimmte oben angegebene Zusammensetzung haben und braucht nur eine kleine Menge Anilin zu enthalten. Eine Vereinigung des Pippig-Trachmannschen Verfahrens mit dem Buebschen Naphtalinreiniger ist rationell durchführbar, da die geeignete Ölmschung für Naphtalin eine hohe, für Sulfocarbanilid eine minimale Lösekapazität hat, wodurch eine rationelle Ausnutzung des Waschöls bedingt wird. —g.

**P. Wolff.** Ein neuer Invert-Gasglühlichtbreuner. (Journ. Gasbel. u. Wasserversorg. **46**, 511.)

Rubig, hell und dauernd nach unten brennende Gasglühlichtbrenner können hergestellt werden, wenn die aufsteigenden heißen Verbrennungsgase von den Luftzuführungsöffnungen, welche die frische Luft dem Bunsenbrenner zuführen, möglichst fern gehalten werden, weil sonst nach einiger Zeit in-

folge der zu großen Erwärmung nicht mehr die genügende Luftmenge zur Erzielung einer vollkommen entleuchteten und rußfrei brennenden Heizflamme angesaugt werden kann. Ferner muß die Einwirkung der Flamme auf die Bronnermündung und das Mischrohr reduziert werden, weil sonst eine Zerstörung des Mundstücks und eine zu große Erwärmung des Mischrohrs entsteht, welche ungünstig auf die Bildung des Gasluft-

gemisches einwirken würde, auch muß frische Luft zur Kühlung des Brennerrohres möglichst ungehindert an das Mischrohr herantreten können. Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte hat Hellmann einen Invertgasbrenner konstruiert, welcher, abgesehen vom dekorativen Erfolge, eine erheblich größere Beleuchtung bei einer bedeutenden Gasersparnis sogar dem gewöhnlichen Gasglühlichtbrenner gegenüber gibt. -g.

## Patentbericht.

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

**Darstellung von dreifach gewässertem reaktionsfähigem Magnesiumcarbonat.** (No. 144 742. Vom 7. März 1901 ab. Salzbergwerk Neu-Staßfurt in Neu-Staßfurt b. Staßfurt.)

Zweck der Erfindung ist, dreifach gewässertes Magnesiumcarbonat in hinreichend beständiger und fein krystallinischer Form zu gewinnen, wie es sich zur Erzeugung von Kaliummagnesiumcarbonat, dem Zwischenprodukt bei der Pottaschedarstellung nach dem Magnesiaverfahren, am besten eignet. Versuche hatten ergeben, daß man aus in Wasser verteilt Magnesiahydrat mittels verdünnter Kohlensäure dreifach gewässertes Magnesiumcarbonat darstellen kann. Weitere Versuche haben jedoch ergeben, daß es vorteilhaft ist, verdünnte Chlorkaliumlösung zur Anwendung zu bringen. Am besten gelingt die Darstellung, wenn man 3 bis 5 Teile Magnesiahydrat in 100 Teilen einer verdünnten Chlorkaliumlösung bei einer Temperatur von etwa 40° C. mit Kohlensäure behandelt. Zahlreiche Versuche haben gezeigt, daß durch die Gegenwart von Chlorkalium anfangs die Bildung des dreifach gewässerten krystallinischen Magnesiumcarbonats verzögert, nachher aber umso mehr beschleunigt wird. Die Chlorkaliumlösung muß aber in einer bestimmten Konzentrationsgrenze gehalten werden, weil sonst bei zu hohem Chlorkaliumgehalte die Bildung des dreifach gewässerten krystallinischen Magnesiumcarbonats derartig plötzlich erfolgt, daß das Reaktionsprodukt breiartig erstarrt, wodurch eine weitere Einwirkung der Kohlensäure verhindert wird.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von dreifach gewässertem reaktionsfähigem Magnesiumcarbonat in fein krystallinischer Form, wie solches bei der Pottaschedarstellung nach dem Magnesiaverfahren benötigt wird, dadurch gekennzeichnet, daß man Magnesiahydrat in einer verdünnten Chlorkaliumlösung (zweckmäßig bis etwa 10 Proz. KCl) mit verdünnter Kohlensäure behandelt.

**Reinigung von Bauxit und anderen unreinen Aluminiumoxyden.** (No. 143 901. Vom 29. Januar 1902 ab. Charles Martin Hall in Niagara Falls, V. St. A.)

Nach bekannten Verfahren geschieht die Reinigung tonerdehaltiger Materialien dadurch, daß man das tonerdehaltige Material in Gegenwart reduzierender Substanzen und in Gegenwart eines sich mit den Verunreinigungen legierenden, gegebenenfalls wäh-

rend des Verfahrens selbst gebildeten Schwermetalls einem intensiven Schmelzprozeß im elektrischen Ofen unterwirft. Die Reduktion geschieht bei diesem Verfahren entweder durch Zusatz von Aluminium oder Aluminiumlegierungen oder durch Zufügung von Kohle, die gegebenenfalls aus dem Elektrodenmaterial herrühren kann. Nach dem vorliegenden Verfahren wird eine bessere Überwachung des Schmelzvorganges und eine bedeutende Erniedrigung des zur Hervorbringung der Schmelzung erforderlichen Aufwandes an elektrischer Energie, sowie eine bessere Ausnutzung der geschmolzenen Masse mitgeteilten Wärmemenge dadurch erzielt, daß man das Material, bevor es der Schmelzung unterworfen wird, einer vorgängigen Behandlung durch den elektrischen Strom unterzieht, wodurch es eine derartige Umwandlung erfährt, daß bei der späteren Schmelzung nicht allein das Auftreten großer Gasmengen möglichst ausgeschlossen, sondern den entwickelten Gasen auch ein leichtes Entweichen aus der Charge gestattet wird.

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Reinigung von Bauxit und anderen unreinen Aluminiumoxyden mittels eines von einer Reduktion begleiteten Schmelzprozesses im elektrischen Ofen, dadurch gekennzeichnet, daß das mit dem Reduktionsmittel gemischte unreine Aluminiumoxyd, bevor es der Schmelzung zwecks Abscheidung der Verunreinigungen unterworfen wird, zunächst in einer besonderen Operation durch den elektrischen Strom unter teilweiser oder vollständiger Reduktion der Verunreinigungen ohne wesentliche Schmelzung gleichmäßig erhitzt wird, worauf die Masse abkühlen gelassen und alsdann der die Abscheidung der ganz oder teilweise reduzierten Verunreinigungen bewirkenden Schmelzoperation unterworfen wird. 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die durch die Abhitze des Schmelzraumes der vorgängigen Reduktion zu unterwerfende Masse innerhalb eines den Schmelzraum umgebenden ringförmigen Raumes enthalten ist.

**Darstellung von Oxalaten der Alkalien aus den entsprechenden Formaten.** (No. 144 150. Vom 18. Juni 1902 ab. Elektrochemische Werke, G. m. b. H. in Bitterfeld.)

Wie schon in der Patentschrift 111 078<sup>1)</sup> angegeben ist, gelingt es nicht, größere Mengen reines Formiat ohne jede Beimischung in Oxalat umzusetzen. Es treten hierbei stets Explosionen auf, die eine

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1900, 448.