

Erschwerung. Deshalb hat das A.L.R. diese Unterscheidung fallen lassen, um die „Werte“ zu schützen.

Deshalb bedeutet das B.G.B. einen Rückschritt in juristischer Entwicklung gegenüber dem A.L.R. Und deshalb müssen wir suchen, den Fehler bei nächster Gelegenheit wieder gut zu machen.

5. Bis die Frage nach der Natur der Elektrizität wissenschaftlich entschieden sein wird,

„ist der Jurist gezwungen, die Sacheigenschaft des elektrischen Stromes zu verneinen.“ —

Mit nichts ist der Jurist gezwungen, so zu urteilen! Das hat das Bayerische Oberlandesgericht in München am 15. Januar 1895 (Reger, Band 16, S. 190) bewiesen, indem es Diebstahl an Elektrizität bestrafte; — das hat das A.L.R. I, 2, § 3 und § 7 bewiesen, indem es Werte schützte und sogar Rechte als Sachen betrachtete; — das beweisen die Gerichtsentscheidungen in England und Frankreich.

In einem Rechtsstreit kommt es nicht auf die physikalische, sondern auf die rechtliche Definition an. Das A.L.R. behandelt ja sogar auch Rechte als rechtliche Sachen, die doch sicher keine physikalische Sachen sind, während der elektrische Strom en gros und en détail verkauft wird, also doch sicher mit viel größerer Leichtigkeit als rechtliche Sache betrachtet werden kann.

Der wohlgemeinte Versuch Staudingers, das Urteil des Reichsgerichts vom 20. Oktober 1896 (Reger, Band 17, S. 68) zu rechtfertigen, muß als mißlungen betrachtet werden.

6. „Alle unkörperliche Gegenstände, wie Rechte, Eigentum, Geistesprodukte, gehören nur insoweit zu den Sachen, als sie in einem materiellen Substrat verkörpert sind.“

Das natürliche Rechtsgefühl kann sich damit nicht befrieden, daß geistige Güter, wie z. B. die „Wacht am Rhein“, durch das Papier, auf welches sie geschrieben sind, einen irgendwie erhöhten Wert oder Schutz als „Sache“ erlangen. Was sind wohl die Leinwand und die paar Gramm Farben wert, auf der und mit denen die Sixtinische Madonna in Dresden verkörpert ist? — Gewiß vergrößert jedes Meteorstäubchen, welches auf die Erde fällt, ihre Masse, aber es ändert ihre Bahn nicht merklich.

Wie viel eleganter, klarer und durchsichtiger könnten unsere Rechtsanschauungen werden, wenn wir auf die holperigen Begriffe der körperlichen Sache, der Sache, und der beweglichen Sache verzichten wollten und dafür den Begriff des durch Arbeit erzeugten Wertes einführen, der ganz als

rechtliche Sache behandelt werden mag. Das A.L.R. war ja bereits dicht daran, wir brauchten es bloß weiter zu entwickeln.

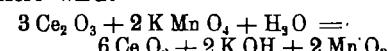
Wir sind am Ende dieser Studie. Aus den von Friderizianischem Geiste getragenen lichtvollen Höhen des Allgemeinen Landrechts sind wir hinabgestiegen in die dunkle und unvollkommene Vorstellungswelt der alten Römer. Wir haben der Rechtseinheit große intellektuelle Opfer gebracht. Aber nun gilt es, uns wieder emporzuarbeiten. Möchten wir dazu ein festes wissenschaftliches Prinzip der Forschung und Entwicklung gewinnen durch entschlossene Anlehnung an die Entwicklung der Rechtsanschauungen des lebenden Volkes!

Berlin, 4. September 1903.

### Abscheidung des Cers mittels Kaliumpermanganat.

Von Dr. C. Richard Boehm.

Vor längerer Zeit hatte Droßbach<sup>1)</sup> die Beobachtung gemacht, daß Cerohydrat nach folgender Gleichung durch Kaliumpermanganat oxydiert wird:



Wenngleich dieser große Praktiker, welcher leider kürzlich verstorben ist, auf die bequeme Abscheidung der Cererde mittels Kaliumpermanganat aufmerksam machte, blieb dieser Hinweis wohl deshalb unberücksichtigt, weil die Methode an bestimmte, bisher nicht genügend präzisierte Bedingungen geknüpft ist.

Damit das übermangansaure Kalium als Oxydationsmittel in der Chemie der seltenen Erden öfter als bisher Verwendung findet, sei im folgenden eine genaue Beschreibung der Methode gegeben.

Anfangs trennte ich Cer von den übrigen Erden dadurch, daß ich deren Nitrat- oder Doppelnitratlösungen abwechselnd mit Ätznatron und Kaliumpermanganat, in konzentr. Lösungen, versetzte und so lange kochte, bis eine Probe des Filtrats keine Cerreaktion zeigte. Derselbe Zweck wurde auch erreicht, wenn man mit Ammoniak, Carbonaten oder basischen Verbindungen der Erden arbeitete. Schied ich z. B. das Cer nach dem Auer-schen Oxydverfahren ab und wollte der Rest dieser Erde sich nicht schnell genug entfernen lassen, so bedurfte es nur eines kleinen Zusatzes von Kaliumpermanganat, um die Trennung zu vollenden.

<sup>1)</sup> G. P. Droßbach, Ber. 29, 3, p. 2453.

Während Kaliumpermanganat auf Zusatz von Schwefel- oder Salpetersäure (Ammoniak zu verdünntem Chamäleon hinzugefügt, entfärbt dasselbe nicht sogleich, ebensowenig Ammonsalze, hingegen Kali- und Natronlauge sofort) die Farbe nicht verändert, geschieht dieses jedoch bei Gegenwart reduzierender Substanzen, wie z. B. Metalle, welche zwei Oxydationsstufen besitzen, von denen die niedere durch Kaliumpermanganat höher oxydiert wird. Das Chamäleon bietet also ein Maß des Sauerstoffs, welches notwendig ist, das Metall von der niederen auf die höhere Oxydationsstufe zu erheben. Indem man die Natur des Metalles und seiner Oxyde sowie die Stärke der Chamäleonlösung kennt, kann man die Zusammensetzung, resp. den Gehalt an Metall finden. So gute Resultate man auch mit der wohl von Marguerite<sup>2)</sup> stammenden Titriermethode mittels Kaliumpermanganat in sauren Lösungen z. B. beim Eisen erzielt, so ungenau ist die Bestimmung des Cers mit Zinkoxydzusatz nach Stolba<sup>3)</sup>, wenn man dem üblichen Weg der theoretischen Berechnung folgt — 316 g KMnO<sub>4</sub> sind äquivalent 1032 g CeO<sub>2</sub> und 984 g Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Atgw. 140).

Bei meinen vielen Versuchen fand ich stets ca. 5 Proz. CeO<sub>2</sub> mehr als gewichtsanalytisch. Es ist daher unbedingtes Erfordernis, die Kaliumpermanganatlösung zuvor gegen eine bekannte Cerlösung einzustellen und so den Titer zu bestimmen, auch ist das Zinkoxyd recht stark zu glühen. Wenn man diese Bedingungen erfüllt und sich vor einem Überschuss von Zinkoxyd hütet, so erhält man gleich beim zweiten Mal dasselbe Resultat und kann beim starken Kochen der Flüssigkeit den Übergangspunkt deutlich wahrnehmen.

Ersetzt man das Zinkoxyd durch einen aliquoten Teil Ätzkali oder Ätznatron, so wird der Verbrauch an Kaliumpermanganat bedeutend geringer, sodaß der berechnete Cergehalt um ca. 18 Proz. sinkt<sup>4)</sup>. Während der Umschlag bei Anwendung von Zinkoxyd recht deutlich zu erkennen ist, kann man dieses von Quecksilberoxyd (von Winkler früher benutzt) nicht sagen. Titriert man mit einem Überschuss von Ätzkali oder Ätznatron, so hat man zwei Kennzeichen hierfür — zuerst macht sich die rötliche Permanganatfarbe bemerkbar und nach kurzer Zeit wechselt

<sup>2)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. 18, p. 244.

<sup>3)</sup> Sitzungsber. d. k. böhm. Ges. d. Wiss. v. Juli 1878; ibid. v. 4. Juli 1879; Chem. Zentralbl. 10 (3), p. 595; ibid. p. 812.

<sup>4)</sup> Eine Ceroammonnitratlösung enthielt in 10 ccm 0,1531 g CeO<sub>2</sub>, gewichtsanalytisch bestimmt. Bei ZnO wurden auf 10 ccm 15,55 ccm 1/10 KMnO<sub>4</sub>, bei KOH = 12,1 ccm 1/10 KMnO<sub>4</sub> verwendet.

sie mit der grünlichen des mangansauren Alkalis.

Die Gegenwart von Ammonsalzen hindert die Anwendung dieser Methode nicht, denn ich erhielt mit Ceroammonnitratlösung die gleichen Resultate wie mit einer Cero-nitratlösung.

Die Stolbasche Permanganatmethode ist wohl für quantitative Zwecke zu empfehlen, jedoch für eine Darstellung des Cers, resp. zur Befreiung eines Erdgemisches von Cer nicht, denn hierbei macht sich die Entfernung der in Lösung gegangenen Zinksalze unangenehm bemerkbar. Wie man aus der folgenden Beschreibung ersehen kann, ist auch ein Zusatz von Zinkoxyd vollständig entbehrlich.

Die Abscheidung des Cers gestaltet sich für die Praxis wie folgt:

Man bestimmt mit einer Permanganatlösung von bekanntem Gehalt in einem kleinen Quantum der zu trennenden Flüssigkeit den Verbrauch an übermangansaurem Kali bei Gegenwart von Ätznatron. Ein Überschuss des letzteren, d. h., wenn soviel NaOH zugesetzt wurde, daß auch gleichzeitig ein Teil der übrigen Erden ausfiel, ist hierbei ohne Einfluß auf das Resultat. Sind jedoch die ganzen Erden ausgefällt und außerdem NaOH im Überschuss vorhanden, so wird der Kaliumpermanganatverbrauch zu hoch bestimmt, da sich mangansaures Kali bildet. Für 100 ccm einer Nitratlösung der Ceriterden wurden beispielsweise 41,5 ccm einer Kaliumpermanganatlösung, die 20 g KMnO<sub>4</sub> in einem Liter enthielt, verbraucht; folglich setzte man zu je 5 Liter dieser Erdlösung 41,5 g KMnO<sub>4</sub> und die vorher empirisch bestimmte Menge NaOH hinzu.

Um ein unnützes Mitfallen der anderen Erden zu vermeiden, ist es ratsam, jedoch nicht Bedingung, wie unten näher ausgeführt wird, die nötige Menge Ätznatron vorher empirisch zu bestimmen. Es geschieht dieses durch allmähliches Zusetzen von NaOH zu einem kleinen Quantum der Erdlösung, für welches man zuvor die Kaliumpermanganatmenge bestimmt hat. Ist der Punkt erreicht, bei welchem das Filtrat cerfrei geworden, so besitzt man die erforderlichen Daten. Bei dem oben angeführten Beispiel wurden für 100 ccm der Erdlösung 7 g Ka OH verbraucht, was etwa dem 8,5 fachen der Kaliumpermanganatmenge entspricht; NaOH verbrauchte man, dem Atomgewicht entsprechend, weniger, 5,4 g. Theoretisch berechnet, sind 140 Teile KOH = 100 Teile NaOH, jedoch fand man praktisch 108,3 g NaOH = dem Sechsfachen von KMnO<sub>4</sub>.

Die schmierigen Erdhydroxyde zerfallen fast sofort nach Zusatz von KMnO<sub>4</sub> und

Kochen; der Niederschlag läßt sich dann vorzüglich dekantieren und filtrieren.

Hat man also die erforderlichen Mengen von NaOH und  $\text{KMnO}_4$  bestimmt, so löst man diese Substanzen einzeln auf ( $\text{KMnO}_4$  löst sich bereits in 16 Teilen Wasser von  $15^\circ\text{C}$ ) und gießt die Lösungen in die heiße Cerlösung. Kaliumpermanganat kann man auch in Substanz zufügen, Ätznatron muß aber unbedingt vorher gelöst sein, da sich im anderen Falle dasselbe mit einer unlöslichen Erdhydroxydschicht überzieht und nicht weiter gelöst wird. Hat das Ganze etwa eine halbe Stunde gekocht, so sieht man es demselben meistens ohne Probefiltration an, daß ein kleiner Überschuß von Kaliumpermanganat vorhanden ist. Nachdem man eine Probe abfiltriert und, falls das Filtrat von Permanganat gerötet ist, mit Alkohol den Überschuß desselben durch Kochen entfernt hat, prüft man nach dem abermaligen Filtern auf Cer, in bekannter Weise nach Hartley mit Ammoniak und Wasserstoffperoxyd.

War das Filtrat von Kaliumpermanganat gefärbt und enthielt es noch Cer, so war die Menge NaOH zu gering gewesen, sodaß ein weiterer Zusatz hiervon gemacht werden muß, je nach der approximativen Schätzung des Cergehaltes. War hingegen von vornherein das Filtrat farblos und cerhaltig, so muß entsprechend Kaliumpermanganat hinzugegeben werden.

Hat man die Mengenverhältnisse zuvor titrimetrisch bestimmt (jedoch nicht mit  $\text{ZnO}$ , da dieses bedeutend mehr  $\text{KMnO}_4$  verlangt; wurden oben 0,83  $\text{KMnO}_4$  bei NaOH verwendet, so mußten bei Anwendung von  $\text{ZnO}$  zu der gleichen Cermenge 0,9 g  $\text{KMnO}_4$  verbraucht werden, also ca. 9 Proz. mehr), so kann der Zusatz von Ätznatron oder Kaliumpermanganat zum Schluß nur unbedeutend sein.

Tritt der Fall ein, daß das Filtrat cerfrei und stark durch einen Überschuß von Kaliumpermanganat gefärbt ist, so hat dieses nichts zu sagen, da man durch den Alkoholzusatz, der auch sonst gemacht werden muß, um etwaiges Mangan zu entfernen, die vom Cer-niederschlag getrennte Flüssigkeit nach kurzem Erwärmen vom Mangan befreien kann. Nach der Abscheidung des Mangansperoxydhydrats erscheint die Lösung schön rosa, falls man mit Ceriterden oder erbiumreichen Gemischen gearbeitet hat.

Bei der Certrennung nach dem Auerschen Oxydverfahren kommt es bekanntlich darauf an, daß Ammonsalze nicht zugegen sind. Auch sonst ist die Entfernung der letzten Spur Cer nach dieser Methode erschwert, sodaß man mit

Vorteil sich zum Schluß des Permanganats bedienen kann. Gibt man nämlich zu dem Gemisch der basischen Niederschläge übermangansaures Kali hinzu, so beschleunigt man hierdurch ganz wesentlich die Operation und erhält leicht cerfreie Filtrate.

Will man das technische Cercarbonat verarbeiten, so löst man einen Teil der rohen Carbonate in roher Salpetersäure und kocht kurze Zeit, bis sich der größte Teil der Kieselsäure, die meistens in beträchtlicher Menge vorhanden ist, abgeschieden hat. Durch Dekantieren und Filtern wird dieselbe entfernt, worauf man mit demselben Carbonat neutralisiert und die berechnete Menge rohes Cercarbonat und Permanganat hinzusetzt.

Bei richtiger Wahl der Verhältnisse kann man in kürzester Zeit auf diese Weise das Cer fast quantitativ abscheiden — das Cer enthält dann 0,3—0,8 Proz.  $\text{Di}_2\text{O}_3$  und das Filtrat ca. 0,5 Proz.  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (nach einer älteren Privatmitteilung erhielt Drossbach dieselben Resultate). Die vollständige Entfernung des Cers gelingt jedoch mit Ätznatron, Ätzalkali oder Ammoniak, und ist der Gebrauch dieser Agentien überhaupt mehr zu empfehlen.

Hat man das cerfreie Filtrat durch Kochen mit Alkohol von Mangan befreit, so kann man die Nitratlösung eindampfen und nach Zusatz von Ammonnitrat zur Krystallisation der Doppelnitrate verwenden. Den Niederschlag verarbeitet man auf reines Cer, indem man denselben zuerst durch Dekantation so lange wäscht, bis das Waschwasser nur wenig Reaktion mit Ammoniak gibt und hierauf mit Wasser digeriert, welchem 10—20 Proz. Salpetersäure zugesetzt sind. Auf diese Weise werden die durch überschüssiges Ätzalkali oder Ammoniak mitgefalloenen übrigen Ceriterden oder überschüssiges Cercarbonat resp. Yttererden, wenn es sich auch um letztere handelt, extrahiert.

Ist die Operation einigermaßen richtig geleitet, so enthält die erste Extraktion des Cerniederschlages nur 2—2,5 Proz. Cer und besteht zum größten Teil aus Didym. Von dem Mitfallen nur einer Didymkomponente, wie dieses Drossbach beobachtet haben will, konnte ich mich nicht überzeugen, trotzdem ich auch mit einigen 100 kg Carbonaten arbeite.

Ein zweiter kalter Auszug mit der gleich starken Säure ist zwecklos, da hierdurch meistens nur Spuren von Erden in Lösung gehen. Man muß den so vorbearbeiteten Cerniederschlag mit starken Säuren in der Wärme behandeln und bekommt dann successive Extraktionen, die immer reineres Cer liefern; der letzte Auszug enthält nur sehr geringe Spuren Didym, denn das Oxyd hat Chamoisfarbe.

Bei der Behandlung mit Salpetersäure bleibt alles Mangan im Niederschlag. Das Auswaschen größerer Mengen von Cernieder-schlägen nimmt man zweckmäßig in Leinen-spitzbeuteln vor, falls ein größerer Überschuß von Kaliumpermanganat vermieden wurde, der das Leinengewebe zerstört und ein Ab-reißen der Beutel verursacht.

Die Cernitratlösung wird nach Auer mit Ammonnitrat versetzt und das leicht kristal-lisierbare Doppelsalz durch Eindampfen ge-wonnen.

Zum Schluß muß bemerkt werden, daß die Verwendung von Salzsäure an Stelle von Salpetersäure (wie dies D r o ß b a c h tat) nicht zu empfehlen ist, da die Chlorentwick-lung sehr lästig wirkt und Cerlösungen er-

halten werden, die den größten Teil des Cers in dreiwertiger Form, infolge der Re-duktion mittels Salzsäure, enthalten.

Überhaupt scheint das Cerpermanganat sehr unbeständig zu sein, denn man erhält öfter beim Behandeln der Niederschläge mit Salpetersäure schwach gelblich gefärbte Lösun-gen, sodaß diese Erscheinung nur mit einer Re-duktion des Cers in Einklang zu bringen ist.

In der geschilderten Weise erweist sich die Permanganatmethode nicht nur als einfach, billig und zuverlässig, sondern auch als über-aus handlich und expeditiv, sodaß man mit ihrer Hilfe im stande ist, große Erdmengen mit den einfachsten Mitteln in kürzester Zeit von Cer zu befreien, sowie Cererde mit ge- ringen Spuren Didym darzustellen.

## Referate.

### Technische Chemie.

#### B. Osann. Hochofenexplosionen beim Stürzen der Gichten. (Stahl u. Eisen 23, 773.)

Mit Beziehung auf die vor kurzem von Schilling gemachte Mitteilung über die durch das Hängen der Gichten veranlaßten Hochofenexplosionen teilt der Verfasser seine diesbezügliche Ansicht mit. Das Hängen eines Hochofens wird durch Ansätze veranlaßt, die den Niedergang der Beschickung hemmen, bisweilen sogar ganz unmöglich machen. Feine Erze und langsamer Gang, natürlich auch Stillstände, befördern die Neigung des Ofens zum Hängen. Leicht reduzierbare und reiche Erze neigen mehr zum Hängen als schwer reduzierbare und arme Erze. Ein richtiges Hängen setzt immer die Entstehung eines Hohlraumes voraus. Nach Ansicht des Verfassers scheinen Schilling bei seiner Erklärung der Ursache der Explosionen so- genannte Staubexplosionen vorgeschwobt zu haben. Solche Staubexplosionen sind in Pulverfabriken, dann bei Mehlstaub, Schwefelstaub, Kohlenstaub bekannt. Nach Mitteilungen von Heise setzt eine Kohlenstaubexplosion als Voraussetzung voraus: 1. daß der Kohlenstaub aufgewirbelt ist; 2. daß der Kohlenstaub entzündet wird; 3. daß eine Luftkompression gleichzeitig mit der Zündung eintritt. Die Bedingungen 2 und 3 werden durch Spreng-schüsse, namentlich durch ausblasende, gleichzeitig gegeben. Alle diese Bedingungen sind auch in einem Hochofen vorhanden, wenn die Gichten stürzen. Es fehlt nur ein explosionskräftiges Oxydationsmittel. Die Spaltung der Kohlensäure gemäß der Formel  $C + CO_2 = 2 CO$ , wie Schilling an-nimmt, findet zweifellos statt, aber nicht unter Explosionserscheinungen auf Grund der Sätze der Wärmelehre. Auch freier Sauerstoff, der in das Hängegewölbe kommt, genügt nicht, die gewaltigen Kohlenstaubmassen zu verbrennen. Um die Zer-störungen beim Stürzen der Gichten zu erklären, müssen auf rein physikalischem Gebiete liegende Vorgänge herangezogen werden. Nach Ansicht des Verfassers genügen die Erschütterungen beim Auf-

schlagen der stürzenden Beschickungsmassen und die Rückwirkung der dabei zusammengepreßten Gase zur Erklärung der von Schilling angeführten Hochofenkatastrophen. Mit Anwendung einfacher Gesetze der Mechanik sucht Verf. dies zu beweisen. Er gibt auch eine der von Schilling beschriebenen Serainger Katastrophe angepaßte Beispieldrechnung an. Die Verdichtung des Gases bei dem Sturze der Beschickung ist sehr bedeutend. In dem ge-wählten Beispiel würde der Enddruck 2,8 Atm. sein, wovon natürlich nur ein Teil zur Geltung kommen würde. Verfasser erörtert noch die Tat-sache, daß sich die Wirkungen beim Stürzen so verschiedenartig äußern. Es kommt darauf an, wie der Ofen hängt und in welcher Weise das Hänge-gewölbe zu Brüche geht.

Dz.

#### E. Jagsch. Das Auftreten von Rohgängen und ihre Beseitigung. (Stahl u. Eisen 23, 818.)

Verfasser unterscheidet 1. leichte Rohgänge, 2. schwere Rohgänge, 3. totale Versetzungen des Ofengestells. Bei leichten Rohgängen wird das Eisen matt, meistens dann dickflüssig, die Schlacke schwarz. Rechtzeitiges Eingreifen, be-stehend in Verlangsamung des Ofenganges durch schwächere Windpressung, Erhöhung des Kokssatzes und der Windtemperatur, beseitigt diesen Rohgang. Bei schweren Rohgängen ist das Eisen so erkaltet, daß es entweder gar nicht oder nur teilweise aus dem Ofen herausfließt, im Massel-graben stehen bleibt und den Eisenstich versetzt. Man vermindert auch hier die Windpressung, erhöht die Windtemperatur und den Kokssatz. In erster Linie handelt es sich darum, Eisen- und Schlackenstich vor weiterem Einfrieren zu schützen. Man erreicht dies durch Lötrohrsenschmelzarbeiten. Das Arbeiten mit Hammer und Bohrer ist nicht zu empfehlen. Die Hilfsmittel sind so schnell wie möglich anzuwenden; da das sich immer neu bildende Eisen- und Schlackenbad keinen Abfluß hat, steigt es allmählich höher, umlagert die Wind-formen und übt auf dieselben einen Druck aus, der mit der Höhe des Bades steigt. Es ist nötig,