

Bei der Behandlung mit Salpetersäure bleibt alles Mangan im Niederschlag. Das Auswaschen größerer Mengen von Cerniederschlägen nimmt man zweckmäßig in Leinenspitzbeuteln vor, falls ein größerer Überschuß von Kaliumpermanganat vermieden wurde, der das Leinengewebe zerstört und ein Abreißen der Beutel verursacht.

Die Cernitratlösung wird nach Auer mit Ammonitrat versetzt und das leicht krystallisierbare Doppelsalz durch Eindampfen gewonnen.

Zum Schluß muß bemerkt werden, daß die Verwendung von Salzsäure an Stelle von Salpetersäure (wie dies Drosbach tat) nicht zu empfehlen ist, da die Chlorentwicklung sehr lästig wirkt und Cerlösungen er-

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

Überhaupt scheint das Cerpermanganat sehr unbeständig zu sein, denn man erhält öfter beim Behandeln der Niederschläge mit Salpetersäure schwach gelblich gefärbte Lösungen, sodaß diese Erscheinung nur mit einer Reduktion 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 überaus 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 geringen 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 sogenannte Staubexplosionen vorgeschwebt zu haben. Solche Staubexplosionen sind in Pulverfabriken, dann bei Mehlstaub, Schwefelstaub, Kohlenstaub bekannt. Nach Mitteilungen von Heise setzt eine Kohlenstaubexplosion als Vorbedingungen 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 Sprengschüsse, 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 annimmt, 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 Zerstörungen 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 Beispielsrechnung an. Die Verdichtung des Gases bei dem Sturze der Beschickung ist sehr bedeutend. In dem gewählten Beispiel würde der Enddruck 2,8 Atm. sein, wovon natürlich nur ein Teil zur Geltung kommen würde. Verfasser erörtert noch die Tatsache, daß sich die Wirkungen beim Stürzen so verschiedenartig äußern. Es kommt darauf an, wie der Ofen hängt und in welcher Weise das Hängegewölbe zu Bruche 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, bestehend in Verlangsamung des Ofenganges durch schwächere Windpressung, Erhöhung des Koksatzes 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 Masselgraben stehen bleibt und den Eisenstich versetzt. Man vermindert auch hier die Windpressung, erhöht die Windtemperatur und den Koksatz. In erster Linie handelt es sich darum, Eisen- und Schlackenstich vor weiterem Einfrieren zu schützen. Man erreicht dies durch Lötrohrschmelzarbeiten. Das Arbeiten mit Hammer und Bohrer ist nicht zu empfehlen. Die Hilfsmittel sind so schnell wie möglich anzuwenden; da das sich immer neubildende Eisen- und Schlackenbad keinen Abfluß hat, steigt es allmählich höher, umlagert die Windformen und übt auf dieselben einen Druck aus, der mit der Höhe des Bades steigt. Es ist nötig,

sich zu überzeugen, wie sich das Eisen- und Schlackenbad vor den Windformen verhält. Das Haupterfordernis ist stets, dem Bade, das vor den Formen steht, einen Abfluß zu verschaffen. Je nachdem die Abkühlung der Massen mehr oder weniger vorgeschritten ist, lassen sich die Vorgänge in der Formenebene nach folgenden Abstufungen unterscheiden: 1. Das Eisen- und Schlackenbad hat Abfluß nach dem Schlackenstich. 2. Es hat nur von einer Seite Abfluß nach dem Schlackenstich. Einem anderen Teil des Bades ist der Abfluß versperrt. 3. Das Eisen- und Schlackenbad hat nur von einigen Formen Abfluß nach dem Schlackenstich, die Verbindung der einzelnen Formen untereinander hört zum Teil schon auf. 4. Das Bad steht vor allen Formen und hat keinen Abfluß nach dem Schlackenstich. Immerhin besteht noch eine Verbindung des Bades vor den Formen. 5. Das Bad hat von den Windformen keinen Abfluß nach der Schlackenform, die Formen haben untereinander keine Verbindung mehr. Die Abkühlung ist in diesem Falle am weitesten vorgeschritten. Verf. bespricht an der Hand von Abbildungen die Behandlung dieser 5 Fälle. Bei schweren Rohgängen kann man sämtliche Fälle beobachten. Bei Rohgängen ist jeder größere Stillstand des Ofens zu vermeiden. Die für den Hochofenmann unangenehmsten Betriebsstörungen sind die totalen Versetzungen des Ofengestells. Diese können leicht zum Einfrieren des Ofens führen und erfordern deshalb eine recht energische und aufmerksame Behandlung. Sie sind auch nicht in einigen Stunden zu beseitigen, es vergehen manchmal Tage und Wochen, ehe der Ofen wieder seinen normalen Gang hat. Beim Eintritt einer totalen Versetzung ist das Kühlwasser von Gestell und Windformen ganz abzustellen. Nachdem die Düsenstöcke entfernt sind, versucht man, die Windformen von den Versetzungen frei zu machen. Ist dies nicht möglich, muß man die Form mit dem Lötrohr durchschmelzen. Sind sämtliche Formen miteinander verbunden, was geraume Zeit dauert, und hat das Bad Abfluß durch den Eisen- und Schlackenstich, dann ist die Gefahr vorüber. Zum Schlusse macht der Verfasser noch einige Angaben über das Lötrohrschmelzen, die Anwendung von flüssigen Brennstoffen zwecks Erzielung höherer Temperatur und die bisher angestellten Versuche, das Schmelzen mit komprimierten Gasen durchzuführen. Dz.

#### F. Wüst. Kupolofen mit Vorherd oder ohne Vorherd? (Stahl u. Eisen 23, 1077.)

Nach Grau ist der Vorherd am Kupolofen nicht ein Mischer, sondern ein Entmischer. Er hält den Vorherd für verwerflich, da das im Kupolofen geschmolzene Eisen an der Wandung des Vorherdes herunterläuft, in diesem sich nach seinem spezifischen Gewichte schichtenweise absetzt und den Vorherd füllt. Wird das in die Pfanne abgelassene Eisen nicht kräftig gerührt, so wird man finden, daß das Eisenbad ungleichmäßig warm ist und daß die Gußstücke die verschiedenste chemische Zusammensetzung haben. Verfasser hat nun, um über die Rolle, welche der Vorherd als Entmischer nach Grau spielt, Aufschluß zu erhalten, Untersuchungen im Vergleiche mit dem Kupolofen ohne

Vorherd angestellt. Es wurden Versuche an drei Kupolöfen ohne Vorherd und an zwei Kupolöfen mit Vorherd durchgeführt. Die prozentualen Schwankungen der Bestandteile des Eisens in den Öfen ohne Vorherd betrugen: Gesamtkohlenstoff 2,8—4,5 Proz., Silicium 10,9—12,6 Proz., Mangan 11,8—43,8 Proz., Phosphor 17,3—70,8 Proz., Schwefel 9,5—23,4 Proz. Bei den Öfen mit Vorherd betrugen die Schwankungen: Gesamtkohlenstoff 2,5—3,1 Proz., Silicium 2,2—3,6 Proz., Mangan 7,1—8,1 Proz., Phosphor 2,1—24,1 Proz., Schwefel 6—7,6 Proz. Der Kohlenstoff zeigt die geringste Schwankung. Dies rührt davon her, daß bei der großen Menge dieses Bestandteils im Eisen Analysenfehler prozentuell weniger in Betracht kommen; andererseits wird der Kohlenstoffgehalt des Eisens im Ofen ohne Vorherd immer von der Temperatur abhängig sein, mit welcher dasselbe in den Herd gelangt. Das Silicium zeigt beim Ofen ohne Vorherd größere Differenzen, als auf Rechnung der Abweichungen der Analysenergebnisse gesetzt werden kann. Der Phosphor zeigt ganz enorme Schwankungen, obgleich eine Oxydation des Phosphors nicht in Betracht kommt. Die Versuche zeigen, daß im Vorherd eine Mischung des Eisens stattfindet, die Annahme der Schädlichkeit des Vorherdes demnach unrichtig ist. Verfasser untersucht weiter jenen Fall, bei welchem für den Guß großer Stücke die einzelnen Abstiche in der Pfanne gesammelt werden, oder wenn das Ansammeln im Vorherde stattfindet. Es erweist sich als vorteilhafter, das Metall nicht in der Pfanne zu sammeln, sondern im Vorherd, da es in letzterem unter der schützenden Schlackendecke viel länger dünnflüssig bleibt, ferner, sobald es geschmolzen ist, der Einwirkung des Brennstoffes entzogen wird, also keinen Schwefel aus demselben aufnehmen kann. Es sollte demnach das Eisen aus dem Ofen mit Vorherd weniger Schwefel enthalten, welche Schlußfolgerung jedoch durch die durchgeführten Untersuchungen nicht bestätigt wird, da nach diesen keines der beiden Ofensysteme in Bezug auf die Schwefelaufnahme Vorzüge aufweist.

Im Kupolofen mit Vorherd hat das Eisen aber weniger Gelegenheit Kohlenstoff aus dem Koks aufzunehmen. Das Mittel aus den Proben aus den Öfen ohne Vorherd ergibt 3,53 Proz. Kohlenstoff, während der Durchschnitt bei den Proben aus den Öfen mit Vorherd 3,33 Proz. beträgt. Es ist dies ein Umstand, der als Vorzug des Ofens mit Vorherd betrachtet werden muß. Denn die Festigkeitseigenschaften des Eisens hängen mit dem Verhältnis der Kohlenstoffformen eng zusammen und bei höherem Kohlenstoffgehalt ist es schwieriger, das richtige Verhältnis zu treffen.

Zum Schlusse werden noch Festigkeitszahlen von Proben beider Ofensysteme angegeben, welche zeigen, daß sowohl der Ofen ohne Vorherd, als auch der mit Vorherd gleich guten Guß zu liefern im stande sind. Dz.

#### F. Wüst. Untersuchung über den Wärmehaushalt eines Tiegelofens. (Stahl u. Eisen 23, 1138.)

Die Untersuchung wurde an einem Ofen mit Doppelmantel und Lufteerwärmung vorgenommen.

Bei der ersten Schmelzung bestand das Schmelzgut aus 30 kg Barrenkupfer, 67 kg Altmetall (Rotguß), 3 kg Stangen-zinn. Der verwendete Koks (35 kg) hatte ziemlich poröse, schaumige Beschaffenheit; die Schmelzdauer betrug 80 Minuten. Die zweite Schmelzung wurde direkt nach der ersten vorgenommen. Der Einsatz bestand aus 100 kg Altmetall; 50 kg Koks wurden verbraucht; die Schmelzdauer betrug 1 Std. 36,5 Min. Während der Dauer der Schmelzversuche wurde Gas in einem Behälter zur Analyse abgesaugt und die Temperatur der Gase ermittelt. — Die Zusammenstellung der Versuchsergebnisse zeigt folgendes:

	I. Versuch Proz.	II. Versuch Proz.
Verlust durch die Fuchsgase	38,8	43,1
Verlust durch unvollständige Verbrennung . . .	15,5	34,5
Vom Metall aufgenommene, also nutzbar gemachte Wärme . . . . .	6,9	4,8
Vom Tiegel und Mauerwerk aufgenommen, durch Strahlung und Leitung verloren gegangen (Restbetrag) . . . . .	38,8	17,6

Der Verlust durch die Fuchsgase ist in beiden Fällen ziemlich der gleiche. Derselbe ist als eigentlicher Verlust für den Ofenbetrieb nicht in Anrechnung zu bringen. Die den Ofen verlassenden Gase müssen eine Temperatur von mindestens 1000° C. haben, da sonst das flüssige Metall im oberen Teile des Ofens abgekühlt wird. Wirklicher Verlust ist jener durch unvollständige Verbrennung. Derselbe ist beim zweiten Versuche weit größer, da der Wind in diesem Falle durch das schon hoch erhitze Mauerwerk vorgewärmt wird, wodurch neben Kohlenäure Kohlenoxyd entsteht; damit ist ein Wärmeverlust verbunden. Je höher der eintretende Wind erhitzt ist, desto mehr Kohlenoxyd wird gebildet. Die Bildung von Kohlenoxyd wird auch durch eine poröse Beschaffenheit des Brennstoffs begünstigt. Der Wirkungsgrad des Gebläsetiegelofens schwankt bei den vorliegenden Versuchen zwischen 0,048 und 0,069. Dz.

**F. Wüst und A. Schüller. Neue Beobachtungen über den Einfluß von Silicium und Kohlenstoff auf den Schwefel im Eisen.** (Stahl u. Eisen 23, 1128.)

Turner hat die Ansicht ausgesprochen, daß im Eisen beträchtliche Mengen von Schwefel und Silicium nicht nebeneinander bestehen können, sondern das Silicium den Schwefel austreibe. Wedding und Hilgenstock führen das beim Zusammenschmelzen von Siliciumeisen mit Schwefeleisen entstehende, schwefelarme Produkt auf deren mangelnde Legierungsfähigkeit zurück. Ledebur hat die Bildung und Verflüchtigung von Schwefelsiliciumverbindungen vermutet, doch konnten dieselben bisher nicht direkt nachgewiesen werden. Es würden hierbei Siliciumsulfid ( $\text{SiS}_2$ ), Siliciumsubsulfid ( $\text{SiS}$ ) und Siliciumoxydsulfid ( $\text{SiOS}$ ) in Betracht kommen. Verfasser haben eine Reihe

von Schmelzungen vorgenommen und als Ausgangsmaterialien ein möglichst reines Produkt von der Bismarckhütte (0,028 Proz. C, 0,011 Proz. S, 0,016 Proz. P, 0,03 Proz. Mn, 0,007 Proz. Si, 0,01 Proz. Cu), chemisch reines Schwefeleisen und Ferrosilicium mit einem Siliciumgehalte von 80,3 Proz. Si verwendet. Die Schmelzungen wurden im bedeckten Graphittiegel vorgenommen. Nach dem Einsatze des Ferrosiliciums entwickelte sich bei sämtlichen Schmelzungen ein weißer Rauch von Kieselsäure, welcher sich an dem Umrührstabe als weißer Beschlag absetzte und nach dem Erkalten die Tiegelwandungen oberhalb des Regulus bedeckte. Bei den Schmelzungen mit höherem Siliciumeinsatz setzte sich an dem Umrührstabe eine gelbe Substanz ab, welche die Eigenschaften des Siliciumsubsulfids zeigte. Die tabellarisch zusammengestellten Versuche zeigen, daß Silicium keine praktische Bedeutung als Entschwefelungsmittel haben kann. Tatsächlich findet aber doch eine Entschwefelung statt; bei relativ niedrigem Siliciumgehalte erfolgt die Schwefelabscheidung infolge der mangelnden Legierungsfähigkeit von Silicium mit Schwefeleisen, bei größerem Siliciumgehalte tritt die Bildung und Verflüchtigung einer Schwefelsiliciumverbindung ein, bei über 20 Proz. Silicium wird wahrscheinlich sämtlicher Schwefel in chemischer Verbindung mit Silicium verflüchtigt, sodaß ein Eisen mit so hohem Schwefelgehalt unter normalen Verhältnissen keine nennenswerten Mengen Schwefel enthalten kann.

Erhitzt man ein inniges feingepulvertes Gemisch von Ferrosilicium und Schwefeleisen über dem Gebläse, so gerät die Masse von einem Punkte aus ins Glühen unter Entwicklung weißer Nebel und eines Geruches nach  $\text{SO}_2$ . Der Tiegelinhalt entwickelt mit Wasser Schwefelwasserstoff. Versuche in einer Atmosphäre von trockenem, reinem Stickstoff ergaben, daß die Zusammensetzung des sich verflüchtigenden Körpers  $\text{SiS}$  ist. In Ergänzung der von Colson mitgeteilten Eigenschaften des Siliciumsubsulfids konstatieren die Verfasser, daß die geringste Menge Feuchtigkeit genügt, um die Substanz in Schwefelwasserstoff und Kieselsäure zu zerlegen.

Eingehender als mit dem Studium des Siliciums und Schwefels hat man sich mit dem des Kohlenstoffs und Schwefels im Eisen beschäftigt. Die heute fast allgemein verbreitete Annahme besteht darin, daß Kohlenstoff und Schwefel, wenn beide in größerer Menge im Eisen zusammenkommen, sich teilweise verflüchtigen und zwar unter Bildung von Schwefelkohlenstoff. Tatsächlich beobachtet hatte man zwar die Bildung des Schwefelkohlenstoffs noch nicht. Verfasser versuchten die bei der Schmelzung von hochkohlenstoff- mit hochschwefelhaltigem Eisen sich eventuell bildenden Abgase aufzufangen. Die Versuche wurden im Stickstoffstrome durchgeführt. In den Abgasen konnte nur Kohlendioxyd und Kohlenoxyd nachgewiesen werden, aber keine Schwefelverbindung. Aus der Untersuchung der Schmelzen ist zu ersehen, daß Kohlenstoff und Schwefel nebeneinander im Eisen nicht gut bestehen können. Ein Eisen mit gewissem Schwefelgehalte nimmt nur Kohlenstoff bis zu einem gewissen Grade auf (bei 25 Proz. Schwefel sind nur noch 0,17 Proz. Kohlenstoff im Eisen möglich); tritt nun

neuer Schwefel hinzu, so verdrängt dieser den Kohlenstoff solange, bis sämtliches Eisen sich mit Schwefel gesättigt hat, also Schwefeleisen entstanden ist, das nur noch ganz geringes Lösungsvermögen für Kohlenstoff hat. Hochgekohltes Eisen hat nur eine sehr geringe Neigung, sich mit Schwefeleisen zu legieren, und letzteres muß sich daher seinen Zutritt in das Eisen gleichsam erzwingen, indem es nach und nach den Kohlenstoff verdrängt. Diese Verdrängung wird noch verlangsamt infolge des erheblichen Unterschiedes im spezifischen Gewichte. Das Schmelzresultat ist das folgende: Unten Eisen mit einem gewissen Schwefelgehalte und dem für diesen Schwefelgehalt erreichbar höchsten Maß an Kohlenstoffgehalt; darüber eine Schicht Schwefeleisen, das eine sehr geringe Menge Schwefel (0,02 Proz.) aufgenommen hat. Aus den Versuchen ergibt sich die Schlußfolgerung, daß Kohlenstoff nicht direkt entschwefelnd wirkt und auch nicht den Schwefel unter Bildung von Schwefelkohlenstoff verflüchtigt. *Dz.*

#### F. Wüst. Manganerz als Entschwefelungsmittel im Kupolofen. (Stahl u. Eisen 23, 1134.)

Infolge des höheren Schwefelgehaltes im Koks ist der Kupolofenbetrieb in Deutschland viel ungünstiger als in Amerika. Der Schwefelgehalt im Ruhrkoks beträgt 0,7 bis 1,3 Proz., während der amerikanische Koks nur halb soviel Schwefel enthält. Zur Bekämpfung des ungünstigen Einflusses des Schwefels muß ein silicium- und namentlich manganreicher Einsatz genommen werden, wobei der ungünstige Einfluß der Fremdkörper die Herstellung tadelloser Gußstücke erschwert. Für die Verschlackung der Asche und des dem Roheisen anhaftenden Sandes ist ein Zuschlag von Kalkstein beim Kupolofenschmelzen nötig, durch welchen ein Teil des Koksschwefels unschädlich gemacht wird! Nach Versuchen von Sulzer-Grossmann steht die Aufnahme des Koksschwefels in umgekehrtem Verhältnis zur Menge des zugesetzten Kalksteins. Man kann dabei unter normalen Umständen mit einer Schwefelaufnahme von 20 bis 40 Proz. des Koksschwefels rechnen. Ein höherer Kalkzusatz als 20 bis 25 Proz. des Koks-gewichtes vermehrt die Schlackenmenge allzusehr und macht sie sehr schwerschmelzig. Ein weiterer die Schwefelaufnahme begünstigender Umstand liegt darin, daß das Roheisen, die Trichter und Eingüsse mit anhaftendem Sande verschmolzen werden. Da der anhaftende Sand Kalkstein zum Verschlacken nötig hat, kann die Kupolofenschlacke die zur Schwefelaufnahme erforderliche Basizität nur auf Kosten unverhältnismäßiger Vermehrung der Schlackenmenge erhalten. Nach einer im Vorjahre gemachten Angabe von P. Reusch ist ein Zuschlag von Manganerz ein sehr gutes Entschwefelungsmittel im Kupolofen. Verfasser hat hierüber in einer kleinen Gießerei Versuche anstellen lassen. Auf 600 kg Roheisen, 36—38 kg Koks wurden 5 kg Manganerz (91 Proz.  $MnO_2$ ) und 6 kg Kalkstein zugesetzt. Der Koks enthielt 10,1 bis 11,5 Proz. Asche, 0,9 bis 1,0 Proz. Schwefel. Das Mittel aus 33 Gußstücken war folgendes: 2,18 Proz. Si, 0,75 Proz. Mn, 0,0595 Proz. S bei Verwendung von je 5 kg Manganerz. Bei Zusatz von nur 2,5 kg Manganerz betrug das

Mittel aus 10 Gußstücken 1,75 Proz. Si, 0,65 Proz. Mn, 0,0865 Proz. S. Die Schlacken enthielten 0,25 Proz. S, 55 Proz.  $SiO_2$ , 10,7 bis 12,7 Proz.  $MnO$ . Während der mittlere Schwefelgehalt bei Verwendung von Manganerz 0,064 Proz. beträgt, ergibt sich aus der Untersuchung von 185 Gußstücken ohne diesen Zuschlag ein mittlerer Schwefelgehalt von 0,111 Proz. Will man die Verwendung von Manganerz vermeiden, so setzt man der Gattierung soviel Spiegeleisen zu, daß der Mangan-gehalt derselben ca. 1 Proz. beträgt. Bei 1,0 bis 1,5 Proz. Si in den Gußstücken steigert man den Mangangehalt der Gattierung auf 1,2 Proz. *Dz.*

#### F. Wüst. Veränderung des Gußeisens durch anhaltendes Glühen. (Stahl u. Eisen 23, 1136.)

Verfasser hat Versuche angestellt zur Beantwortung der Frage, welche Veränderungen das Gußeisen beim Glühen erleidet. Das untersuchte Material entstammte einer Ölgasretorte. Im ursprünglichen Material betrug der Gesamtkohlenstoff 3,39 Proz., davon nur 0,48 Proz. Graphit, was in Anbetracht der Wandstärke und des Siliciumgehaltes von 0,73 Proz. auffallend wenig ist. Abgesehen vom Gehalt an Graphit, hat das Gußstück die Zusammensetzung des Tempergusses. Die Vorgänge, welche sich beim Betrieb der Ölgasretorte durch Einwirkung der Feuer gases abspielten, sind genau dieselben wie beim Temperprozeß, nur sind es in diesem Falle gasförmige Oxydationsmittel (Sauerstoff, Kohlensäure, Wasserdampf, schweflige Säure), im anderen Falle feste Substanzen (Oxyde des Eisens), welche die Umwandlung herbeiführen. Die gebundene Kohle im festen Eisen wird durch Oxydationsmittel nicht beeinflusst. Bei anhaltendem Glühen bei 800 bis 850° scheidet sich der Kohlenstoff als amorphe Kohle, Temperkohle, aus und diese verflüchtigt sich dann unter dem Einflusse der oxydierenden Gase. Die Vorgänge sind, wie die Ermittlung der Temperkohle und des Graphits in den einzelnen Stücken ergab, dieselben wie beim Glühfrischen. Die allgemeine Auffassung, daß der ursprünglich als Graphit vorhandene Kohlenstoff durch oxydierende Gase nicht angegriffen wird, ist nicht im vollem Umfange haltbar, da Verf. an zwei Tempertöpfen konstatierte, daß beim mehrmaligen Glühen bei 1000—1050° auch der Graphit verschwindet. Ob die Vergasung durch das Erz oder die Verbrennungsprodukte erfolgte, läßt sich nicht entscheiden, doch ist der Einfluß der Verbrennungsprodukte wahrscheinlicher. Offenbar ist der Schwefelgehalt des Brennstoffs von Einfluß auf die Haltbarkeit des Gußmaterials in der Glühhitze. Wenn nur die ausgeschiedene Temperkohle, nicht aber der sogenannte gebundene Kohlenstoff der Vergasung unterliegt, so sollte man für feuerbeständigen Guß ein Material verwenden, bei welchem die Aus-säuerung des Kohlenstoffs erschwert wird. Fein-körniges Gußeisen mit etwa 1—1,2 Proz. Mangan mußte der Zerstörung durch oxydierende Gase den größten Widerstand entgegensetzen. *Dz.*

#### C. von Schwarz. Eisen-Portlandzement. (Stahl u. Eisen 23, 1044.)

In österreichischen Laboratorien wurden verschiedene, eingehende Untersuchungen mit nach dem

Steinschen Verfahren erzeugten Eisen-Portlandzement angestellt, um die Güte und Verwendbarkeit dieses Materials zu erproben. Die in der Wiener Versuchsanstalt für Baumaterialien mit Eisen-Portlandzement durchgeführten Festigkeitsversuche lieferten folgende Ergebnisse: Ein Teil Eisen-Portlandzement mit 3 Teilen Sand vermischte zeigte nach 7 Tagen Erhärtung 26,88 kg/qcm, nach 28 Tagen 38,25 kg/qcm Zugfestigkeit; die Druckfestigkeit betrug bei diesen Proben 270,000 bez. 375,75 kg/qcm. Nach den österreichischen Normen für Portlandzement soll dieser mit 3 Teilen Sand vermischte nach 28-tägiger Erhärtung eine Minimalzugfestigkeit von 15 kg/qcm und eine Minimaldruckfestigkeit von 150 kg/qcm haben. Alte, im Jahre 1894 aus einer Mischung von einem Teil Eisen-Portlandzement, drei Teilen Sand und drei Teilen gebrochenem Kalkstein hergestellte Betonwürfel zeigten auf ihre Widerstandsfähigkeit geprüft 31,80 bez. 22,48 kg Zugfestigkeit und 295 bez. 348 kg Druckfestigkeit. Diese Resultate beweisen den besonders hohen Grad der Nacherhärtung gegenüber gewöhnlichem Portlandzement. Der Eisen-Portlandzement gibt einen sehr harten Beton, da seine Abnutzung auf der Schleifscheibe der des Granits fast gleichkommt. Das Material eignet sich besonders gut für Pflasterplatten, Stiegenstufen und bombensichere Eindeckungen von Kriegsbauten. Die Tragkraft einer mit Eisen-Portlandzement hergestellten Betondecke war mehr als 40 Proz. höher als diejenige des mit gewöhnlichem Portlandzement hergestellten Betons. Für die Erzeugung von Eisen-Portlandzement kann neben der Schlacke von grauem Roheisen in den meisten Fällen auch die bei der Weißseiserzeugung abfallende Schlacke benutzt werden. In letzterem Falle werden bei richtiger Arbeitsweise die Fabrikationskosten nicht unerheblich herabgesetzt, da infolge des höheren Gehaltes an Metalloxyden (FeO und MnO) der Weißseiserschlacke die Sinterungstemperatur und damit der Verbrauch an Brennstoff herabgesetzt wird. Der höhere Gehalt an Metalloxyden erhöht auch das spezifische Gewicht des erzeugten Produktes. Wie Le Chatelier nachgewiesen hat, macht die Gegenwart von Metalloxyden den Portlandzement widerstandsfähiger gegen die nachteiligen Einflüsse der im Seewasser enthaltenen Sulfate, namentlich der schwefelsauren Magnesia. Der aus Weißseiserschlacke erzeugte Eisen-Portlandzement hat daher für Bauten in Seewasser einen Vorzug vor gewöhnlichem Portlandzement. Die gehegte Befürchtung, daß ein größerer Mangangehalt die Volumbeständigkeit ungünstig beeinflusst, hat sich als unbegründet erwiesen. Probekuchen aus Eisen-Portlandzement hergestellt, der von einer Weißseiserschlacke mit 5 Proz. MnO stammte, bestanden die Wasser-, Luft-, Koch- und Darrprobe ohne die geringste Beeinträchtigung und zeigten nach zwei Jahren keinerlei Einbuße bezüglich der Volumbeständigkeit.

Dz.

### Elektrochemie.

G. Bodlaender und K. Köppen. Beiträge zur Theorie technischer Prozesse. II. Gleichgewichte zwischen Schwefeltrioxyd, Schwefeldioxyd und Sauerstoff. (Z. f. Elektroch. 9, 787.)

Im weiteren Verlaufe ihrer Untersuchungen (vgl. diese Zeitschr. 1903, S. 849) haben die Verfasser das Gleichgewicht zwischen  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  bei verschiedenen Temperaturen und bei verschiedener Zusammensetzung bestimmt. Als Katalysator wurde wie früher ein zusammengerolltes Platindrabnetz benutzt, das in einem Rohr aus Quarzglas in einem elektrischen Ofen erhitzt wurde. Die Ermittlung des Gleichgewichtes geschah nach einer manometrischen Methode, indem bei der Reaktion  $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{SO}_3$  bei konstantem Volumen eine Druckverminderung eintritt, aus deren Größe die Menge des entstandenen Schwefeltrioxyds berechnet werden kann. Die Versuche konnten nur bei Temperaturen bis  $650^\circ$  ausgeführt werden, weil oberhalb davon eine Absorption des Sauerstoffs durch das Platin stattfand. In einem Gemisch von 32 Proz. O, 64 Proz.  $\text{SO}_2$  und 4 Proz. N wurde für die Gleichgewichtskonstante  $K = \frac{(\text{SO}_3)^2 (\text{O}_2)}{(\text{SO}_2)^3}$  gefunden:

$$\text{bei } 515^\circ: K = 3,61 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{bei } 553^\circ: K = 1,61 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{bei } 610^\circ: K = 1,19 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{bei } 650^\circ: K = 5,30 \cdot 10^{-4}$$

Die Größe der Konstanten ergab sich bei gleicher Temperatur als unabhängig von einer stärkeren Verdünnung durch Stickstoff und auch als unabhängig davon, ob  $\text{SO}_2$  und O im stöchiometrischen Verhältnis stehen oder nicht. Aus den gefundenen Zahlen läßt sich die Bildungswärme des gasförmigen Schwefeltrioxyds zu 25 500 Cal. berechnen. Die Ergebnisse der Verfasser stimmen mit denen von Knietach, die nach der Durchströmungsmethode erhalten worden sind, ziemlich gut überein. Es wurde ferner aus den Versuchszahlen eine Tabelle berechnet, die gestattet, für verschiedene Temperaturen und verschiedene Ausgangsmischungen von Röstgas mit überschüssiger Luft die erreichbaren Ausbeuten zu ermitteln. Es zeigt sich, daß bei gegebener Temperatur die Ausbeute größer ist bei dem stöchiometrischen Gemisch als bei dem durch Stickstoff verdünnten idealen Röstgase. Beimengung von Luft bewirkt aber eine bedeutend bessere Ausbeute. Je mehr Luft zugefügt wird, um so höher sind die Temperaturen, bei denen die Ausbeute eine bestimmte Größe erreicht. Da aber andererseits Verdünnung mit Stickstoff eine Verringerung der Bildungsgeschwindigkeit mit sich bringt, so darf praktisch die Verdünnung der Röstgase eine gewisse Grenze nicht übersteigen. Dr—

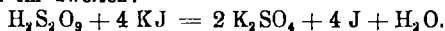
M. Mugdan. Ueber die Geschwindigkeit der Umwandlung von Uberschwefelsäure in Carosche Säure und über die Formel der letzteren. (Z. f. Elektroch. 9, 719.)

Die Umwandlung der Überschwefelsäure in Carosche Säure geht nach Baeyers und Villigers Versuchen in Schwefelsäurelösung in bequemer meßbarer Zeit vor sich. Die Carosche Säure läßt sich durch ihre Oxydationswirkung auf KJ bestimmen, während die Gesamtmenge beider Säuren durch Titration mit  $\text{FeSO}_4$  zu ermitteln ist. Die Versuche ergaben eine Bildungsgeschwindigkeit, die einer Reaktion erster Ordnung entspricht; die

Konstanten nehmen mit Verringerung der Säurekonzentration sehr stark ab. Zusatz von  $K_2SO_4$  verzögert die Reaktion. Da sich im Anodenraume bei frisch und unter guter Kühlung elektrolysierten Schwefelsäure nur eben Spuren der auf KJ wirkenden Substanz vorfinden, so ist bewiesen, daß primär nur Überschwefelsäure entsteht, die erst sekundär in Carosche Säure übergeht. Für die letztere haben Baeyer und Villiger die Formel  $H_2SO_5$  aufgestellt, während Armstrong und Lowry für die Formel  $H_2S_2O_8$  eintreten. Eine Entscheidung zwischen beiden ist durch die Reaktion mit KJ gegeben; diese ist im ersten Falle:

$$H_2SO_5 + 2 KJ = K_2SO_4 + 2 J + H_2O$$

und im zweiten:



Die Menge des ausgeschiedenen Jods verhält sich also nach der ersten Gleichung zur Aziditätsabnahme wie 1:1, nach der zweiten wie 2:1. Tatsächlich wurde das Verhältnis wie 2:1 gefunden, woraus die Formel  $H_2S_2O_8$  für die Carosche Säure folgt. Dr—

#### R. Kremann. Ueber den Einfluß der Natur des Elektrolyten und des Elektrodenmaterials auf die Ozonbildung. (Z. anorgan. Chem. 36, 403).

Die wesentlichsten Resultate der Untersuchungen des Verf. sind die folgenden:

Als günstigster Elektrolyt für die Ozonbildung hat sich Schwefelsäure erwiesen und zwar für sämtliche in Betracht gezogenen Elektrodenmaterialie; aus Kalilauge bildet sich Ozon nur bei tiefen Temperaturen und an Platinspitzen in meßbarer Menge; die maximale Ausbeute gibt eine Länge, welche 1 Mol. Kaliumhydroxyd im Liter enthält.

Verwendet man als Elektrolyt Schwefelsäure oder Phosphorsäure, so erweisen sich Bleisuperoxyd-(spitzen)elektroden, bei Verwendung von Chromsäure Platinspitzen günstiger. Alle Elektrodenmaterialien wirken auf das Ozon zerstörend, am wenigsten Bleisuperoxyd. Kl.

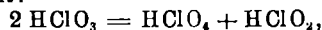
#### O. Ruff und E. Geisel. Versuche zur Darstellung von Fluorstickstoff. (Berichte 36, 2677).

Nach Angabe von Warren soll sich bei der Elektrolyse von Ammoniumfluorid Fluorstickstoff in Form gelber explosiver Öltropfen bilden. Bei der Wiederholung dieser Versuche haben Verf. die Warrensche Beobachtung nicht bestätigt gefunden. Elektrolysiert man in Glasgefäßen (mit Platinelektroden), so entwickelt sich an der Kathode Wasserstoff, an der Anode ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff, in der Lösung findet sich Flußsäure und Kieselflußsäure (weil die Glasgefäße angegriffen werden), Abscheidung öligter Produkte war nicht zu bemerken. Werden an Stelle der Glasgefäße U-förmige Bleiröhren verwendet, so entsteht im Kathodenschenkel wiederum Wasserstoff, im Anodenschenkel dagegen ein Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff in wechselnden Verhältnissen, während am Bleirohr ein dicker Schlamm von Bleifluorid entsteht. Die Entstehung dieser Produkte erklärt sich in der Weise, daß die Metallwände des Bleigeäßes als Zwischen-elektroden (zwischen den Platinelektroden) wirken. Es bildet sich dann an der Platinanode in normaler

Weise Sauerstoff, der aus dem primär gebildeten Fluor unter Mitwirkung des Lösungswassers entsteht. Die Bleiwand des Anodenschenkels wirkt zugleich als Kathode, an der sich Ammoniak und in Gasform entweichender Wasserstoff entwickelt. Die Bleiwand des zweiten Schenkels wirkt dagegen als Anode und entwickelt Fluor, welches mit dem Metall der Elektrode Bleifluorid bildet, an der im gleichen Schenkel befindlichen Platinkathode endlich entsteht wieder Ammoniak und Wasserstoff. — Auch durch Einwirkung von Chlorstickstoff auf Fluorsilber ließ sich Fluorstickstoff nicht erhalten. Kl.

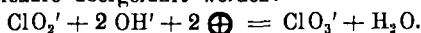
#### W. Oechsli. Ueber die elektrolytische Perchloratbildung. (Z. f. Elektroch. 9, 807)

Die Perchlorate verhalten sich zu den Chloraten in energetischer Hinsicht umgekehrt wie die Perjodate zu den Jodaten: die überchlorsauren Verbindungen sind an freier Energie ärmer als die chlorsauren, während bei den Jodverbindungen gerade das Umgekehrte der Fall ist. Perjodate scheiden schon bei Gegenwart von Bicarbonat Jod aus Jodkalium ab, indem sie in Jodate übergehen, während Perchlorate erst in stark saurer Lösung auf KJ oxydierend wirken. Überchlorsäure entsteht aus Chlorsäure (z. B. beim Eindampfen) sehr leicht:



Jodsäure dagegen zeigt diese Zersetzung nicht. Trotz dieser Verschiedenheit werden sowohl die Perjodate wie auch die Perchlorate leicht durch Elektrolyse der Jodate und Chlorate erzeugt. Die vom Strom vollführte Perjodatbildung ist ein normaler elektrolytischer Oxydationsprozeß; sie erfolgt sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung. Die Perchloratbildung dagegen nimmt eine Ausnahmestellung ein, für die bis jetzt eine befriedigende theoretische Erklärung noch nicht vorhanden war. Die bisherigen Untersuchungen von Foerster (vgl. diese Zeitschr. 1898, S. 348) und von Winteler (ebenda 1901, S. 834) hatten ergeben, daß nur in neutraler oder saurer Lösung die Oxydation des Chlorats glatt erfolgt, daß aber in alkalischer Lösung nur zu Beginn des Versuches eine schwache schnell erlöschende Oxydation vor sich geht. Glatte Platinanoden und steigende Stromdichte hatten sich als günstig für die Stromausbeute erwiesen, steigende Temperatur als ungünstig. — Die Versuche des Verfassers haben diese Erfahrungen bestätigt. Es ergab sich, daß ein gewisses hohes Anodenpotential nötig war, um eine gute Ausbeute zu erzielen, daß dies jedoch nicht die einzige Ursache war, da in schwach alkalischen Lösungen bei nur wenig wechselndem Alkaligehalt sehr verschiedene Ausbeuten an Perchlorat erhalten werden konnten, ohne daß das Anodenpotential irgend welche Erniedrigungen erlitt. Diese Erscheinung kann nur darauf zurückgeführt werden, daß an der Anode  $OH^-$ -Ionen und  $ClO_3^-$ -Ionen bei der Entladung konkurrieren. Vermehrt man die ersteren, so tritt mehr  $OH^-$ -Entladung ein und die Perchloratbildung tritt zurück. Die Perchloratbildung wäre somit keine durch  $OH^-$ -Entladung bewirkte Oxydation, sondern wesentlich auf die Entladung von  $ClO_3^-$ -Ionen zurückzuführen. Es muß sodann die Reaktion stattfinden:

$2 \text{ClO}_3' + \text{H}_2\text{O} + 2 \oplus = \text{HClO}_4 + \text{HClO}_2 + \text{O}$ . Der Sauerstoff entweicht nicht, sondern oxydiert die chlorige Säure wieder zu Chlorsäure. Die Versuche stimmen mit dieser Annahme sehr gut überein. Zunächst konnte nachgewiesen werden, daß Ozon, dessen Geruch bei der Chloratelektrolyse meist zu bemerken ist, nicht etwa die Ursache der Oxydation ist, indem sowohl freie Chlorsäure als auch Chlorate von durchgeleitetem ozonisierten Sauerstoff nicht verändert wurden. Ferner konnte gezeigt werden, daß Chlorite, wie auch Chlordioxyd (gelöst in 12-proz. Phosphorsäure zur Erhöhung der Leitfähigkeit) schon in stark verdünnten Lösungen elektrolytisch in Chlorate oder Chlorsäure übergeführt werden:



Daß die Bildung der chlorigen Säure bei der Chloratelektrolyse nicht hat beobachtet werden können, ist bei ihrer großen Oxydationsfähigkeit nicht wunderbar; ihr Auftreten als vergängliches Zwischenprodukt erklärt aber aufs beste alle Beobachtungen, die bis jetzt über die elektrolytische Perschloratbildung gemacht worden sind. Jodsäure dagegen, bei der eine analoge Zersetzung wie bei der Chlorsäure nicht stattfindet, kann natürlich an der Anode lediglich durch direkte Oxydation in Überjodsäure verwandelt werden. Dr—

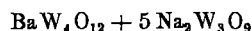
#### G. Glu. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Vanadium und seinen Legierungen. (Z. f. Elektroch. 9, 831.)

Legierungen des Vanadiums mit Eisen können elektrochemisch dargestellt werden, wenn man Anoden aus einem Gemenge von Vanadiumtrioxyd und Kohle anfertigt und in einem Stahlgefäß, das als Kathode dient, eine Schmelze aus Eisenfluorid und Calciumfluorid elektrolysiert. Das elektrolytisch erzeugte Fluor verwandelt das Vanadiumtrioxyd der Anoden unter Mitwirkung der Kohle in Vanadiumtrifluorid, das sich in der Schmelze löst und nun seinerseits durch Elektrolyse in Fluor und Vanadium zerlegt wird. Das Vanadium wird durch zugesetztes Eisen aufgenommen und das Ferrovanadium öfter abgestochen. Nur Legierungen mit nicht zu hohem Prozentgehalt an Vanadium (bis 25 Proz.) sind leichtflüssig. Als zweckmäßig hat sich eine mittlere Dichte von 2 Amp./qcm Anodenquerschnitt und 6 Amp./qcm Kathodenquerschnitt ergeben, wobei die Spannung zwischen 11 und 12 Volt bleibt. Vermutlich werden sich auf diesem Wege auch Legierungen des Vanadiums mit anderen Metallen herstellen lassen. Dr—

#### E. Engels. Ueber Wolframbronzen. (Z. anorgan. Chem. 37, 125.)

Wenn 1 Mol. Baryumwolframat  $\text{Ba}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$  mit ca. 1,7 Mol. Natriumwolframat  $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$  zusammengeschmolzen und in Platingefäßen mit 4,5 Amp. und einer Elektroden Spannung von 1,6 Volt elektrolysiert wird, so scheiden sich an der Kathode große Krystalle der Natriumbaryumwolframbronze  $2 \text{BaW}_4\text{O}_{12} + 8 \text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$  ab, welche durch wiederholtes Auskochen mit Wasser, Königswasser, Kalilauge und Ammoniak gereinigt werden können. Die Krystalle sind dunkelblau mit violetttem Oberflächenschimmer, werden unter Wasser dunkelrot und besitzen dann schönen roten

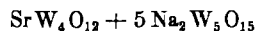
Glanz. Bronzen mit höherem Baryumgehalt konnten auch durch wesentliche Erhöhung der angewendeten Menge Baryumwolframat nicht erhalten werden. Dagegen konnte eine Bronze mit geringerem Baryumgehalt, von der Zusammensetzung



bei Steigerung der verwendeten Natriumwolfratmenge erhalten werden. Elektrolysiert man ein Gemenge von 1 Mol.  $\text{Ba}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$  und 9 Mol.  $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$  mit 4,5 Amp. bei 1,6 Volt Elektroden Spannung, so scheidet sich zunächst die erst erwähnte Bronze aus, aber nachdem auf diese Weise ca.  $\frac{3}{4}$  des Gemisches umgewandelt sind, bilden sich unter Ansteigen der Stromstärke und Sinken der Spannung gelbrote Krystalle, welche der angegebenen Formel entsprechen und sich im Gegensatz zu den blauen Verbindungen durch Salzsäure und Kalilauge sehr leicht reinigen lassen.

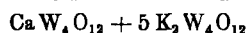
Von Kaliumbaryumwolframbronzen konnte nur die Verbindung  $5 \text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12} + \text{BaW}_4\text{O}_{12}$  erhalten werden. Sie entsteht in reichlicher Menge beim Elektrolysieren eines zusammengeschmolzenen Gemenges von 1 Mol.  $\text{Ba}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$  und 2—9 Mol.  $\text{K}_6\text{W}_7\text{O}_{24}$  mit 5 Amp. Stromstärke und 1,5 Volt Elektroden Spannung. Die Bronze wird durch 8 bis 10 maliges Auskochen mit Königswasser und darauf folgende Behandlung mit Kalilauge gereinigt. Sie bildet lange dunkelvioletten Nadeln, welche unter Wasser dunkelroten Glanz zeigen.

Beim Elektrolysieren eines zusammengeschmolzenen Gemenges von 1 Mol.  $\text{Sr}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$  und 1 bis 5 Mol.  $\text{Na}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$  mit 8 Amp. und ca. 2 Volt entsteht zunächst eine Natriumstrontiumwolframbronze, die der Formel



entspricht, sich in langen blauen Krystallen abscheidet und durch Auskochen mit Wasser, Salzsäure und Kalilauge gereinigt werden kann. Gegen Ende der Elektrolyse bildet sich in geringer Menge eine purpurrote Bronze  $\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 12 \text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$ , welche leichter aus einem zusammengeschmolzenen Gemisch von 1 Mol.  $\text{Sr}_3\text{W}_7\text{O}_{24}$  mit 9 Mol.  $\text{Na}_6\text{O}_7\text{W}_{24}$  erhalten wird. Beim Kochen mit Kalilauge geht die Farbe der Bronze in gelbrot über, beim Trocknen tritt die Purpurfarbe wieder hervor. Von Kaliumstrontiumbronzen konnte wieder nur eine Verbindung  $\text{SrW}_4\text{O}_{12} + 5 \text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$  erhalten werden. Die Bronze wird in gleicher Weise wie die entsprechende Baryumverbindung erhalten; sie bildet lange, sehr schwer zu reinigende dunkelrote Nadeln.

Von Natriumcalciumbronzen wurden die Verbindungen  $\text{CaW}_4\text{O}_{12} + 5 \text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$  und  $\text{CaW}_4\text{O}_{12} + 10 \text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$  erhalten. Erstere bildet schöne blaue Krystalle, welche mit siedendem Wasser, Salzsäure und Sodalösung gereinigt wurden, letztere ist im trockenen Zustande purpurrot, nach dem Kochen mit Kalilauge gelbrot. — Die allein erhaltene Kaliumcalciumwolframbronze



bildet feine rote Nadeln, die unter Wasser prachtvoll roten Glanz zeigen.

Zur Analyse konnten die Natriumbronzen meist mit ammoniakalischer Silberlösung zersetzt werden. Die Kaliumbronzen werden bei dieser Behandlung nicht angegriffen. Man schmilzt die letzteren mit Natriumkarbonat im Platintiegel,

laugt die Schmelze mit Wasser aus, fällt aus dem Filtrat Wolframsäure durch wiederholtes Eindampfen mit Salpetersäure und einem beim Erdalkalicarbonat verbliebenen Rest durch Lösen desselben, Fällern mit Schwefelsäure, Extraktion des Niederschlags mit Ammoniak und Fällern der ammoniakalischen Lösung mit Salpetersäure. Zur Alkalibestimmung schmilzt man mit Barythydrat. *Kl.*

#### K. Elbs und R. Nübling. Beiträge zur Kenntnis einiger Plumbisalze. (Z. f. Elektroch. 9, 776.)

Durch Elektrolyse von Salzsäure vom spez. Gew. 1,18 bei gleichzeitiger Verwendung einer Blei- und einer Kohlenanode (Bleikathode in einem Tondiaphragma mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,1) kann leicht Bleitetrachlorid (als Plumbichloridwasserstoffsäure  $H_2PbCl_6$ ) in einer Ausbeute von 70—80 Proz. der theoretischen dargestellt werden (vgl. diese Zeitschr. 1902, S. 934). Man wählt die mittlere Stromdichte an der Bleianode zu 0,6—0,8 Amp. auf 1 qdm, an der Kohlenanode zu 4 Amp. auf 1 qdm und kühlt während der Elektrolyse mit Eis. Aus der orangegelb gefärbten Lösung der Plumbichloridwasserstoffsäure lassen sich durch Zusatz von Chlorammonium, salzsaurem Pyridin oder Chinolin die zitronengelben Salze  $(NH_4)_2PbCl_6$ ,  $(C_6H_5NH)_2PbCl_6$  und  $(C_6H_7NH)_2PbCl_6$  ausfällen. Das Chinolinsalz eignet sich infolge seiner Schwerlöslichkeit zur quantitativen Bestimmung der Plumbichloridwasserstoffsäure. Die Salze sind trocken vollkommen beständig, vertragen auch mäßiges Erhitzen ohne Zersetzung, werden aber durch viel Wasser oder durch Alkalien unter Abscheidung von Bleisuperoxyd zersetzt. Alkalichloridlösungen oder verdünnte Säuren bewirken Zerfall in Bleichlorid und Chlor; Jodkalium wird sofort unter Jodabscheidung oxydiert. — Versuche, auf gleichem Wege die entsprechenden Brom- und Jodverbindungen zu erhalten, schlugen fehl. Man kann zwar gefärbte Salze von analoger Zusammensetzung erhalten, doch dürften dieselben wegen ihrer schwachen Oxydationswirkungen als Additionsprodukte, z. B.  $2 C_6H_7NHBr \cdot PbBr_2 \cdot Br_2$ , aufzufassen sein. — In konzentrierter Chromsäure lösen sich Bleianoden bei der Elektrolyse zu einer schwarzroten Lösung, die offenbar Plumbipyrochromat enthält; denn beim Stehen scheidet sie unter langsamer Sauerstoffentwicklung einen aus braunroten Krystallnadeln bestehenden Niederschlag ab, der Bleipyrochromat  $PbCr_2O_7$  ist. — Bei Verwendung von Phosphorsäure als Elektrolyt löst sich Blei ebenfalls als

Plumbisalz auf; aus der Lösung scheidet sich beim Stehen ein braungelber Schlamm ab, der beim Trocknen in ein weißes Krystallpulver übergeht: primäres Plumbiphosphat  $Pb(H_2PO_4)_4$ . Das Salz ist sehr beständig und oxydiert kräftig, aber langsam. — In Kieselfluorwasserstoffsäure als Elektrolyt löst sich Blei nur als Plumbosalz, das bei mittlerer Konzentration der Säure (17—20 Proz.) ziemlich leicht löslich ist. Arbeitet man ohne Diaphragma, so wird bei 1 Amp. auf 1 qdm das Blei einfach an der Anode gelöst und an der Kathode wieder abgeschieden. Hierauf beruht ein in Nordamerika eingeführtes Verfahren der elektrolytischen Bleiraffination. *Dr—*

#### A. Fischer. Trennung des Silbers vom Antimon durch Elektrolyse. (Berichte 36, 3345.)

Zur elektrolytischen Trennung von Antimon und Silber versetzt man die zu analysierende Lösung mit 2 ccm Salpetersäure 1,4 spez. Gew. und 5 g Weinsäure und bringt das Gemisch auf ca. 160 ccm. Man beginne die Elektrolyse mit einer Elektroden-spannung von 1,35 Volt und erhöhe, nachdem nach ca. 3 Stunden die Hauptmenge des Silbers abgeschieden ist, die Klemmenspannung auf 1,4 bis 1,45 Volt. Antimon scheidet sich unter diesen Bedingungen nicht ab, da es erst oberhalb 1,5 Volt reduziert wird. Das niedergeschlagene Silber besitzt krystallinische Beschaffenheit und schönen Glanz. Silbersuperoxyd wird nicht gebildet. Die vollständige Abscheidung des Silbers erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur bei 0,05—0,01 Amp. innerhalb 18 Stunden, bei 50—60° und 0,12—0,02 Amp. innerhalb 8 bis 9 Stunden. — Zur Bestimmung des Antimons wird die vom Silber ohne Stromunterbrechung getrennte Lösung alkalisiert, mit Natriummonosulfid versetzt und bei 60—70° mit 1—1,5 Amp. und 1,3—1,6 Volt elektrolysiert.

Will man in Cyankaliumlösung arbeiten, so muß das Antimon im 5-wertigen Zustand vorliegen, weil das 3-wertige Antimon bereits bei 2,0—2,1 Volt reduziert wird und man zur Abscheidung der letzten Reste des Silbers die Spannung auf 2,5—2,6 Volt erhöhen muß. Man versetzt die Lösung mit 0,5—1 g Weinsäure und 3—5 g reinstem Cyankalium, verdünnt auf 150 bis 160 ccm und elektrolysiert bei Temperaturen bis zu 50° und mit Spannungen bis zu 2,6 Volt. Die quantitative Abscheidung des Silbers erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 18—19, bei 40 bis 50° nur 8 Stunden. Wenn das Silber nicht blank erscheint, muß etwas erwärmt werden. *Kl.*

## Patentbericht.

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

Bearbeitung der Schafwolle oder anderer aus Keratin bestehender Fasern. (No. 146845; Zusatz zum Patente 144485<sup>1)</sup> vom 24. Januar 1901. Dr. Albert Kann in Passaic, N. J., V. St. A.)

Wird die nach dem Hauptpatent 144485 mit Formaldehyd behandelte Wolle nachher der Einwirkung von alkalischen Flüssigkeiten ausgesetzt, so kann man ihre Widerstandsfähigkeit gegen diese noch dadurch erhöhen, daß man den alkalischen Lösungen etwas Formaldehyd zusetzt.

**Patentansprüche:** 1. Eine Abänderung des Verfahrens nach dem Hauptpatent 144485, darin bestehend, daß man die dort genannten Faserstoffe zuerst mit einer Formaldehydlösung zusammen-

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1903, 1018.