

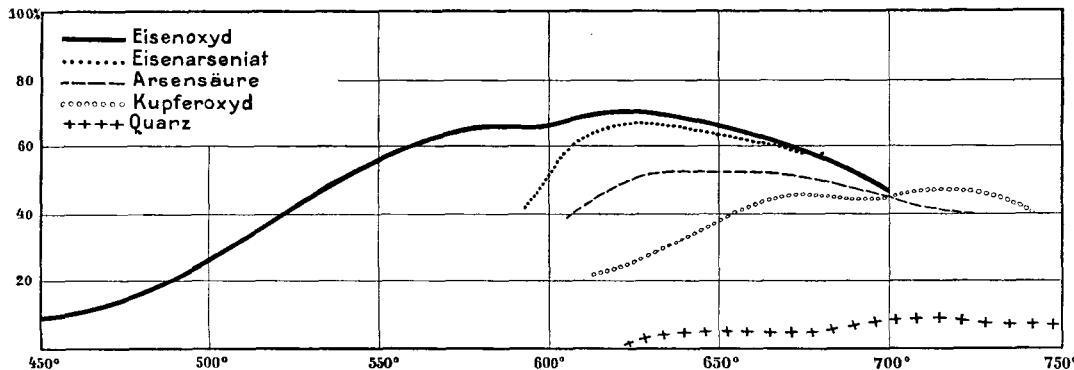
lungen von  $\text{SO}_2$  in  $\text{SO}_3$  als Ordinaten eingetragen sind.

### Zusammenfassung.

1. Die katalytische Umwandlung von trockenem Schwefeldioxyd und atmosphärischem Sauerstoff zu Schwefeltrioxyd durch reines Eisenoxyd wird unter den in dieser ganzen Versuchsreihe eingehaltenen Bedingungen bei günstiger physikalischer Beschaffenheit des Eisenoxys bei etwas oberhalb  $400^\circ$  merklich und steigt auf ihr Maximum von

katalytische Wirkung deutlich herab, und reines Kupferoxyd besitzt eine noch geringere Wirkung.

7. Jenaer Glas und glasiertes oder unglasiertes Berliner Porzellan besitzen eine sehr geringe katalytische Wirkung für die vorliegende Reaktion; sie ist erst bei  $700^\circ$  überhaupt merklich und quantitativ kaum bestimmbar ist. Dagegen hat reines Siliciumdioxyd, sowohl im Zustande von Bergkristall, wie als amorphes Quarzglas eine ganz deutliche, bei  $700^\circ$  ihr Maximum (bis 10%) er-



etwa 70% bei  $625^\circ$ , worauf sie wieder herabsinkt.

2. Es hat hierauf keinen merklichen Einfluß, ob die Gase nur durch konzentrierte Schwefelsäure oder außerdem noch durch Phosphorpentooxyd getrocknet werden.

3. Mit arseniger Säure beladene Kiesabbrände ergaben im besten Falle ungefähr dieselben Umwandlungsgrade wie das reine Eisenoxyd, und zwar solche, welche mit den von Lunge und Pollitt bei Anwendung von arsenhaltigem Eisenoxyd erhaltenen ungefähr übereinstimmen, aber wesentlich höher liegen, als Lunge und Pollitt ihrerzeit mit reinem Eisenoxyd erhielten.

4. Ebenfalls auf denselben Maximalumwandlungsgrad von etwa 70% kommt man mit auf nassem Wege erhaltenem Ferriarsenat, und zwar bei derselben Temperatur ( $625^\circ$ ). Erheblich weniger günstig wirkt auf nassem Wege hergestelltes Ferriarsenit, das aber keine einheitliche Verbindung gewesen zu sein scheint.

5. Auch eisenfreies Arsenpentooxyd besitzt starke katalytische Funktionen für die Reaktion:  $\text{SO}_2 + \text{O} = \text{SO}_3$ , die ihr Maximum bei einer ungefähr  $50^\circ$  höheren Temperatur erreicht.

6. Die Beimischung von Kupfersulfat oder Kupferoxyd zu Eisenoxyd ist bei geringen Mengen des Kupfers ohne Einfluß; größere Mengen von Kupferoxyd setzen die

reichende katalytische Wirkung auf die Umwandlung von Schwefeldioxyd zu Schwefeltrioxyd.

### Fortschritte der technischen Elektrochemie im Jahre 1903.

Von Dr. EMIL ABEL.

(Schluß von S. 982 und 1018.)

**Sauerstoffsalze.** Die Bildung schwer löslicher Niederschläge, insbesondere von Bleiweiß, bei der Elektrolyse mit löslichen Anoden wird von A. Isenburg<sup>100)</sup> auf Vorschlag Le Blancs in exakter Weise untersucht und hiermit ein auch für die Technik willkommener Beitrag zur Theorie des bekannten Luckowschen Patentes gegeben. Zwischen dem Verfasser und den Inhabern der Patentschrift D. R. P. Nr. 109971, O. und H. Strecker entsteht sich über denselben Gegenstand eine Polemik<sup>101)</sup>, auf die hier bloß verwiesen sei. Auch der Studie von Elbs und Nübling<sup>102)</sup> über die Bildung einiger Plumbosalze, von Elbs und Stöhr<sup>103)</sup> über Störungen bei der Anwendung von Bleianoden in Sodalösungen, und von G. Just<sup>104)</sup> über die Anodenpotentiale

<sup>100)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 275.

<sup>101)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 455. 539.

<sup>102)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 776.

<sup>103)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 531.

<sup>104)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 547.

bei Bildung von  $\text{PbCO}_3$  und  $\text{PbCrO}_4$  sei an dieser Stelle gedacht.

M. G. Levi<sup>105)</sup> erörtert die Bedingungen für die elektrolytische Gewinnung der Persulfate durch Elektrolyse ohne Diaphragma und mit Chromatzusatz und findet, daß die Ausbeute innerhalb nicht zu weiter Temperaturgrenzen ziemlich unabhängig von der Temperatur ist. A. Frank<sup>106)</sup> ist die elektrolytische Darstellung von Hydrosulfiten aus Bisulfiten mit recht zufriedenstellendem Nutzeffekt dadurch gelungen, daß er dafür sorgt, daß die Kathodenflüssigkeit während der Elektrolyse möglichst neutral bleibt. E. Müller<sup>107)</sup> sucht im Vereine mit J. Weber Nitrit durch elektrolytische Reduktion von Nitrat zu erhalten, kommt jedoch wohl zu theoretisch interessanten, praktisch aber unbefriedigenden Resultaten, indem der experimentelle Befund die Aussichtslosigkeit der technischen Darstellung des Nitrits auf dem bezeichneten Wege erkennen läßt. Auch W. J. Müller<sup>108)</sup> berichtet über ähnliche Ergebnisse.

F. Darmstädter erhält zu seinem Chromsäurepatent (D. R. P. 117949) ein Zusatzpatent<sup>109)</sup>, das jedoch nicht von Belang ist; die chemische Fabrik Griesheim-Elektron läßt sich ein Verfahren zur gleichzeitigen Darstellung von Chromaten und Alkali patentieren, das darin besteht, daß entweder<sup>110)</sup> Alkalosalzlösungen unter Anwendung von Chrom oder Chronlegierungen als Anode oder<sup>111)</sup> eine Mischung eines Chrom- und Alkalialisalzes mit unlöslichen Anoden, unter Benutzung eines Diaphragmas elektrolysiert wird, und ferner ein Verfahren<sup>112)</sup> zur elektrolytischen Darstellung der Permanganate von Erdalkali-, Erd- und Schwermetallen. Auch die Arbeit E. Müllers<sup>113)</sup> über die Erzeugung selensaurer Alkalien auf elektrolytischem Wege soll nicht unerwähnt bleiben.

Auf dem hochwichtigen und in voller Entwicklung stehenden Gebiete der elektrolytischen Bleiche liegt aus dem Berichtsjahre ein Patent<sup>114)</sup> der Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co. vor, in welchem zur elektrolytischen Gewinnung von Chlorsauerstoffverbindungen, insbesondere von Hypochloritlösungen, der Zu-

satz von Verbindungen der Erdalkalimale und geringer Mengen von Harzen oder Harzlösungen empfohlen wird, ferner ein zweites Patent<sup>115)</sup>, das eine Verbesserung des Apparates, die Kühlung des Elektrolyten, betrifft. Zur Kritik der erstgenannten Patentschrift vergleiche man die Bemerkung Foersters und Müllers<sup>116)</sup>, deren Theorie der Chloridelektrolyse<sup>117)</sup> auch vom technischen Standpunkte aus sehr wertvoll ist. — Das Verfahren P. Lederlins<sup>118)</sup> gipfelt in dem Vorschlage, zur Chloratdarstellung dem Elektrolyten während der Elektrolyse kontinuierlich oder periodisch kleine Mengen von Salzsäure zuzusetzen, ein auch theoretisch wohl begründeter Kunstgriff, der allerdings vom Erfinder selbst nicht richtig diskutiert wird. The National Electrolytic Company<sup>119)</sup> stellt eine Arbeitsweise zur elektrolytischen Gewinnung von Chloraten unter Schutz, die eigentlich wenig Neues bietet: Die Erhitzung der Flüssigkeit soll ausschließlich durch Stromwärme erzielt und Stromdichte und Zirkulationsgeschwindigkeit des Elektrolyten entsprechend reguliert werden. Auf eigenartige Weise suchen R. Threlfell und G. E. Wilson<sup>120)</sup> möglichst hohe Chloratausbeuten zu erhalten, indem sie neben die Hauptkathode eine in eine Diaphragmazelle eingeschlossene Hilfskathode schalten, durch welche mittelst geeigneten Widerstandes ein geringer Bruchteil des Stromes geführt wird; hierdurch wird an der Anode stets etwas Chlor frei gemacht, das auf das vorhandene Hypochlorit unter Bildung von unterchloriger Säure einwirken soll, die ihrerseits die Chloratbildung beschleunigt und erhöht. W. Oechsli<sup>121)</sup> studiert die Bedingungen, unter denen aus Chlorat durch Elektrolyse in möglichst hoher Ausbeute Perchlorat entsteht. Alle Einflüsse, welche die Hydroxylionenkonzentration vermehren, vermindern den Nutzeffekt der Perchloratbildung. A. Brochet<sup>122)</sup> und D. Tommasi<sup>123)</sup> berichten über die elektrolytische Reduktion chlorsaurer Salze, doch sind ihre Erörterungen für den Praktiker kaum von Interesse.

Das für die Chemie und Landwirtschaft gleich wichtige Problem der Nutzbarmachung von atmosphärischem Stickstoff hat im abgelaufenen Jahre die Aufmerksamkeit weiter Kreise auf sich gelenkt

<sup>105)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 427.

<sup>106)</sup> Elektrot. Rundschau 2, 13; Referat: Elektrochem. Z. 9, 248.

<sup>107)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 955.

<sup>108)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 978.

<sup>109)</sup> D. R. P. Nr. 138441.

<sup>110)</sup> D. R. P. Nr. 143320.

<sup>111)</sup> D. R. P. Nr. 146491.

<sup>112)</sup> D. R. P. Nr. 145368.

<sup>113)</sup> Berl. Berichte 36, 4262.

<sup>114)</sup> D. R. P. Nr. 141372.

<sup>115)</sup> D. R. P. Nr. 141724.

<sup>116)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 583.

<sup>117)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 171. 195.

<sup>118)</sup> D. R. P. Nr. 136678.

<sup>119)</sup> D. R. P. Nr. 144109.

<sup>120)</sup> D. R. P. Nr. 143347.

<sup>121)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 807.

<sup>122)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 160.

<sup>123)</sup> Bll. Soc. chim. (3) 29, 482.

und nachhaltiges Interesse wachgerufen. Zwei Wege sind es hauptsächlich, die zur Lösung dieser Frage beschritten werden, der eine führt durch direkte Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff zu Salpetersäure, der andere über Carbide zu Cyaniden, Cyanamiden und ähnlichen Körpern. Der erste Weg der unmittelbaren Vereinigung von Sauerstoff und Stickstoff vollzieht sich unter Einwirkung elektrischer Entladungen. W. Muthmann und H. Hofer<sup>124)</sup> einerseits und F. v. Lepel<sup>125)</sup> andererseits veröffentlichen über diesen Gegenstand ausführliche Versuchsreihen, die, unter mannigfachen Modalitäten ausgeführt, schon deshalb von Wichtigkeit sind, weil sie den Einfluß der einzelnen in Betracht kommenden Faktoren, wie des Verhältnisses zwischen Sauerstoff und Stickstoff, des Luftdruckes, der Elektrodenform, des Elektrodenmaterials, der Zirkulationsgeschwindigkeit, der Zeitdauer der Flammenwirkung, der Flammenform usw. erkennen lassen. Die technische Ausführung dieses Gedankens hat die Atmospheric Products Co. in Niagarafalls übernommen, von der sowohl von Haber<sup>126)</sup> als auch an anderer Stelle<sup>127)</sup> berichtet wird. Der von der Gesellschaft nach den Angaben der Erfinder S. Bradley und B. R. Lovejoy<sup>128)</sup> errichtete Versuchsaufbau nimmt pro Stunde  $11\frac{1}{3}$  cbm Luft auf und entläßt sie mit einem Gehalt von  $2\frac{1}{2}\%$  NO<sub>2</sub>; dies entspricht, vollständig in Salpetersäure verwandelt, einer Leistung von 1 kg Salpetersäure in 15,4 PS-Stunden. Es hat sich gezeigt, daß die besten Resultate erhalten werden, wenn man den elektrischen Lichtbogen zwischen zwei nahe aneinander gelegenen Spitzen übergehen läßt und dann plötzlich durch Trennung der beiden Pole eine Unterbrechung bewirkt. Durch eine sinireiche Konstruktion, die hier nicht beschrieben werden kann, kommen pro Minute 414 000 Lichtbögen zustande, die auf vorher gut getrocknete Luft einwirken gelassen werden. Ein endgültiges Urteil über die Ökonomie des Verfahrens kann jedoch derzeit noch nicht gegeben werden. — Der andere Weg, atmosphärischen Stickstoff nutzbar zu machen, führt, wie schon gesagt, über

Carbide, die hierbei entweder geradezu Ausgangsprodukte sind oder als intermediäre Zwischenprodukte angesehen werden können. Über diesen Gegenstand ist in dieser Zeit-

schrift von berufenster Seite<sup>129)</sup> ein erschöpfender Bericht erschienen, und so kann sich Ref. mit kurzer Angabe der hier in Betracht kommenden Reaktionsgleichungen begnügen. Frank und Caro haben gefunden, daß gepulvertes, auf Rotglut erhitztes Baryumcarbid Stickstoff zu absorbieren vermag, und zwar nicht sowohl nach der Gleichung BaC<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> = Ba(CN)<sub>2</sub>, als vielmehr, unter Abscheidung von Kohlenstoff, hauptsächlich (zu etwa 70%) nach der Formel BaC<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> = BaCN<sub>2</sub> + C. Pfleger erkannte bald darauf, daß Calciumcarbid, dessen Herstellung viel einfacher ist als die des Baryumcarbids, ganz analog reagiert, und daß hierbei lediglich Calciumcyanamid, CaCN<sub>2</sub>, gebildet wird; beide Produkte, sowohl das Baryum- als das Calciumcyanamid, können — allerdings in etwas verschiedener Verarbeitung — als Ausgangsmaterial für Cyansalze und Blutlaugensalz dienen<sup>130)</sup>. Ein sehr erheblicher und weittragender Fortschritt wurde schließlich erzielt, als es auf Vorschlag von Siemens & Halske gelang, das Calciumcyanamid durch einen einfachen Prozeß im elektrischen Widerstandsofen direkt aus den Rohmaterialien Kalk und Kohle, also unter Umgehung des Carbids herzustellen, nach der Gleichung CaO + 2C + N<sub>2</sub> = CaCN<sub>2</sub> + CO.

Beim Auslaugen des Reaktionsproduktes wird ein 66% N-haltiger salmiakähnlicher Körper erhalten, das Dicyandiamid: 2CaCN<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O = 2Ca(OH)<sub>2</sub> + (CN · NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, das beim Umschmelzen mit Soda neben Ammoniak und einem aus einem Gemisch von Cyanamiden bestehenden Sublimationsprodukt Cyannatrium bildet: (CN · NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 2C = 2NaCN + 3CO + NH<sub>3</sub> + H + N.

Da das Cyanamid nach den schematischen Gleichungen CaCN<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O = CaCO<sub>3</sub> + 2NH<sub>3</sub> und CN<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O = (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> seinen Stickstoff beim Erhitzen mit Wasser unter hohem Druck in Ammoniak umzuwandeln vermag, so lag die Vermutung nahe, daß das

<sup>124)</sup> Berl. Berichte 36, 438.  
<sup>125)</sup> Berl. Berichte 36, 1251.  
<sup>126)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 381.  
<sup>127)</sup> Elektrochem. Z. 10, 110.  
<sup>128)</sup> Mois Scient. et Industr. 41, 56; (Elektrochem. Z. 10, 37).

<sup>129)</sup> Vorläufiger Bericht der Cyanidgesellschaft m. b. H. über Arbeiten auf dem Gebiete der Cyaniddarstellung und Nutzbarmachung des Luftstickstoffs für Düngzwecke, diese Z. 16, 520; vgl. auch die Vorträge von G. Erlwein und A. Frank auf dem V. internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu Berlin; diese Z. 16, 533 u. 536, und „Acetylen in Wissenschaft und Technik“ 6, 161 u. 147; dann ausführliche Referate hiervom in den meisten anderen Zeitschriften, z. B. Z. f. Elektrochem. 9, 842; ferner: O. Sandmann, Über die Bindung atmosphärischen Stickstoffs und Mitteilungen einiger Versuche, betreffend die Einwirkung desselben auf Baryum- und Calciumcarbid, „Acetylen in Wissenschaft und Technik“ 6, 137.

<sup>130)</sup> Vgl. D. R. P. Nr. 138 867 der Cyanidgesellschaft m. b. H., Verfahren zur Cyanidaugerei von Golderzen u. dgl.

rohe Calciumcyanamid seinen Stickstoff in einer für Pflanzen assimilierbaren Form enthalte; diese Vermutung wurde durch mit diesem „Kalkstickstoff“ unternommene, eingehende landwirtschaftliche Versuche vollständig bestätigt, und so ist dem besprochenen Verfahren auch nach dieser bedeutungsvollen Richtung eine schöne und große Perspektive geöffnet.

Auf eine von der eben genannten weit abliegenden Verwendungsart des Calciumcarbids, über dessen Verbrauch in Deutschland J. H. Vogel<sup>131)</sup> einige statistische Daten bringt, weist im Anschlusse an einige theoretische Untersuchungen Fr. v. Kügelgen<sup>132)</sup> hin, nämlich auf die Verwendung des Carbids als Reduktionsmittel bei Herstellung von Legierungen; er wird jedoch von B. Neumann<sup>133)</sup> widerlegt, der den Carbidreduktionen keinen praktischen Wert zuzusprechen vermag. — Moissan<sup>134)</sup> berichtet über die Herstellung der Carbide des Cäsiums und Rubidiums, die man bisher noch nicht erhalten hatte.

**Silicide und Siliciumverbindungen.** Einzelne Siliciumeisenpatente G. Gins haben wir schon oben genannt; auch sein D. R. P. Nr. 139 306, welches auf denselben Gegenstand Bezug hat, sei hier erwähnt. Recht interessant ist ein Vortrag P. Lebeaus<sup>135)</sup> über die Bestandteile der siliciumhaltigen elektrometallurgischen Produkte, die er als wohl definierte Silicide (des Eisens, Kobalts, Mangans und Chroms) mit wechselndem, aber stets stöchiometrisch bestimmtem Siliciumgehalte anspricht, wichtig ferner ist die Nachricht Achesons<sup>136)</sup>, daß es ihm gelungen sei, durch Zusammenschmelzen von  $\text{SiO}_2$  mit einer zur Reduktion nicht genügenden Menge Kohle im elektrischen Ofen eine Verbindung zu erhalten, der er die Formel  $\text{Si}_2\text{C}_2\text{O}$  oder  $\text{Si}_7\text{C}_7\text{O}$  gibt, und die sich wegen ihrer Feuerbeständigkeit als Tiegelmaterial vorzüglich eignen soll. Später teilt Acheson mit<sup>137)</sup>, daß dieses „Siloxicon“ oberhalb  $1500^{\circ}$  von Sauerstoff wohl oxydierbar, in reduzierender oder sauerstoffreicher Atmosphäre jedoch bis zur Bildungstemperatur des Carborundums außerordentlich haltbar sei. Nähere Angaben über diesen Körper finden sich S. 591 dieser Zeitschrift.

<sup>131)</sup> Acetylen in Wissensch. u. Techn. 6, 164.

<sup>132)</sup> Chem.-Ztg. 27, 743.

<sup>133)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 699; Chem.-Ztg. 27, 1026.

<sup>134)</sup> Elektrochem. Z. 10, 45.

<sup>135)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 641.

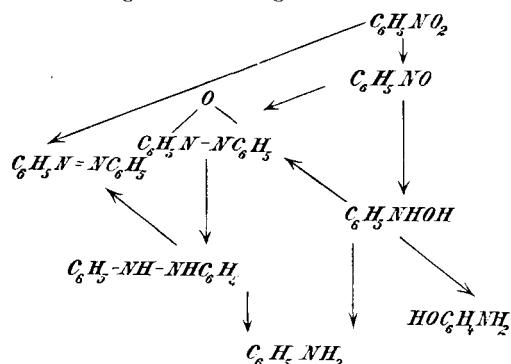
<sup>136)</sup> Chem.-Ztg. 27, 635.

<sup>137)</sup> Electr. World and Engin. 41, 1103; Electrochem. Industry 1, 373.

## D. Organische Verbindungen.

An Stelle einer ermüdenden Aufzählung und Beschreibung aller in das abgelaufene Jahr fallenden Patente auf dem weiten Gebiete der organischen Elektrochemie, die doch keinesfalls erschöpfend sein könnte, soll hier nur in großen Umrissen an der Hand der beiden ausblickreichen Vorträge von K. Elbs<sup>138)</sup> und M. Buchner<sup>139)</sup> die Bedeutung gekennzeichnet werden, welcher der Elektrolyse für organische Chemie und organische Technik zukommt. Nach Elbs, der gerade auf diesem Felde bahnbrechend gewirkt hat, kommen für die präparative Elektrochemie vorzugsweise drei Gebiete in Betracht: Die Elektrolyse organischer Säuren, die elektrochemische Oxydation und die elektrochemische Reduktion. Den beiden ersten kommt, zumindest technisch, keine erhebliche Bedeutung zu, die elektrochemische Reduktion hingegen steht auf hoher Stufe der Entwicklung und umfaßt so ziemlich alle die bedeutenden Fortschritte, welche an Laboratoriums- und Betriebserfolgen in organisch-elektrochemischer Richtung zu verzeichnen sind.

Zur Reduktion gelangt vorzugsweise die Nitrogruppe aromatischer Mononitrokörper und die Carbonylgruppe verschiedenartigster Verbindungen. Für ersten Reduktionsverlauf hat Haber schon vor Jahren ein Schema aufgestellt, das sich bei der experimentellen Durcharbeitung sehr gut bewährt hat, und das die Übersicht außerordentlich zu erleichtern vermag. Da es in knapper Form mehr besagt, als sich in umständlicher Weise in Worten ausdrücken läßt, sei es nachstehend angeführt; die senkrechten Pfeile bedeuten Reduktionsvorgänge, die schrägen anderweitige Umsetzungen.



Bis zu welchem Grade die Reduktion im gegebenen Falle fortschreitet, hängt von den jeweiligen Versuchsbedingungen, insbesondere von dem Titer der Lösung, den entsprechenden Zusätzen und dem Kathodenmaterial ab,

<sup>138)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 727.

<sup>139)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 728.

welch letzteres auch für die elektrochemische Reduktion von Carbonylgruppen zu den drei hier in Betracht kommenden Reduktionsstufen von Belang ist. Welcher Art dieser Einfluß des Kathodenmaterials ist, ist eine theoretisch und experimentell vielfach erörterte Frage, die auch im Berichtsjahre zur Diskussion gestellt wurde, ohne daß aber, wie es scheint, bisher eine vollständig befriedigende Erklärung gegeben werden konnte. Jedenfalls handelt es sich hier um ein recht kompliziertes Phänomen, bei welchem wahrscheinlich katalytische und Überspannungsercheinungen eine Rolle spielen, das aber — wenigstens in seiner Allgemeinheit — noch nicht so durchsichtig ist, wie es für Theorie und Praxis in gleicher Weise wünschenswert wäre. Man vergleiche in dieser Beziehung die schon oben zitierte Arbeit von Müller und Weber<sup>140)</sup> über die Reduktion von Nitrat zu Nitrit und insbesondere die Ausführungen W. Löbs<sup>141)</sup> über die Bedeutung des Kathodenmaterials bei der Reduktion von Nitrobenzol.

Über die Vorzüge elektrochemischer Reduktionen für die organische Technik spricht sich M. Buchner<sup>142)</sup> in längerem Vortrage aus, der, wenn er auch in mancher Hinsicht Zukunftsmusik enthält, trotzdem oder vielleicht eben deshalb sehr beachtenswert ist. Buchner propagiert namentlich die auch schon von anderer Seite erörterte Idee, den bei der Alkalichloridelektrolyse erhaltenen Wasserstoff nicht unbenutzt entweichen zu lassen, sondern ihn zur Reduktion aromatischer Nitrokörper zu verwenden; man gewinne dadurch nicht nur ein außerordentlich wertvolles Nebenprodukt — Anilin —, sondern hätte gleichzeitig in der zugesetzten organischen Verbindung einen kathodischen Depolarisator, der den Spannungsverbrauch der Elektrolyse herabsetzen würde. „Die Zusammenlegung der Alkalichloridelektrolyse mit der Reduktion aromatischer Nitrokörper sei, abgesehen von anderen technischen Vorteilen, zu vergleichen mit dem günstigen Effekte, welcher erreicht wird, wenn eine Dampfmaschinenanlage mit einer Vakuumkondensation arbeitet.“

Haben wir so in kurzen Zügen den gegenwärtigen Stand und die voraussichtliche Entwicklung der organischen technischen Elektrochemie, deren Bedeutung in einer großen Zahl teilweise sehr wertvoller Patente sichtlich zutage tritt, gekennzeichnet, so erübrigt uns noch im speziellen der Hinweis auf einzelne interessante Arbeiten

und Untersuchungen auf dem genannten Gebiete, von denen angeführt seien: E. Goecke<sup>143)</sup> über die elektrolytische Reduktion von p-Nitrotoluol in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Formaldehyd, und J. Sebor<sup>144)</sup>, über die elektrolytische Oxydation der p-Toluolsulfosäure, Elbs und Kremann<sup>145)</sup>, über die elektrochemische Reduktion einiger Stilbenabkömmlinge, Elbs und Wogrinz<sup>146)</sup>, über die elektrochemische Reduktion von m-Nitroacetophenon und m-Nitrobenzophenon, J. Möller<sup>147)</sup>, über die elektrochemische Reduktion einiger Nitrokörper der Naphtalin-, Anthracen- und Phenantrenreihe, J. Gruszkiwsc<sup>148)</sup>, über eine neue Cyanwasserstoff-Synthese auf elektrochemischem Wege, W. v. Bolton<sup>149)</sup>, über die direkte Vereinigung von Chlor und Kohlenstoff, W. Löb<sup>150)</sup>, über pyrogene Reaktionen und Synthesen mittels des elektrischen Stromes, L. Vanzetti und A. Coppadoro<sup>151)</sup>, über eine elektrolytische Synthese der Glutarsäure, C. Marie<sup>152)</sup> über die elektrolytische Reduktion ungesättigter Säuren, H. Abbott<sup>153)</sup>, über die elektrolytische Darstellung von Jodoform aus Aceton. .

#### E. Öfen. Elektroden, Apparate, Vorrichtungen usw.

A. Minet<sup>154)</sup> bringt eine zusammenfassende Übersicht über den elektrischen Ofen, seinen Ursprung, seine Entwicklung und seine Anwendungsformen, Ch. B. Jacobs<sup>155)</sup> resümiert gleichfalls die wichtigsten Vorzüge des elektrischen Ofens, während ersterer im Vereine mit A. Neuburger<sup>156)</sup> ein Verfahren zu dessen Vorwärmung und Beschickung unter Schutz stellt. O. Frölich<sup>157)</sup> berichtet über einen neuen elektrischen Widerstandsofen, F. A. J. Fitzgerald<sup>158)</sup> bringt eine theoretische, J. W. Richards<sup>159)</sup> eine mit vielen Beispielen belegte praktische Berechnung des Nutzeffektes bei Widerstands-

<sup>143)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 470.

<sup>144)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 370.

<sup>145)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 416.

<sup>146)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 428.

<sup>147)</sup> Elektrochem. Z. 10, 199.

<sup>148)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 83.

<sup>149)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 209.

<sup>150)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 903.

<sup>151)</sup> Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5) 12, 209.  
<sup>152)</sup> Compt. rend. d. Acad. des sciences 136,

1331; Z. f. Elektrochem. 9, 633.

<sup>153)</sup> Journ. of phys. Chem. 7, 84.

<sup>154)</sup> Elektrochem. Z. 10. 56. 89. 119. 141. 166.  
191. 205.

<sup>155)</sup> Referat: Elektrochem. Z. 10, 271.

<sup>156)</sup> D. R. P. Nr. 133495.

<sup>157)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 628; Acetylen in  
Wissensch. u. Techn. 6, 205.

<sup>158)</sup> Engin. and. Min. Journ. 75, 444.

<sup>159)</sup> Elektrochem. Z. 9, 255.

<sup>140)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 955.

<sup>141)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 753.

<sup>142)</sup> Loc. cit.

öfen, und R. S. Hutton<sup>160)</sup> teilt mit, daß sich der elektrische Ofen mit günstigem Erfolge auch zum Schmelzen von Quarz verwenden lasse.

Die für die elektrochemische Technik hoch wichtige Frage der Elektrodenkohlen wird von den verschiedenen beteiligten Seiten in der Beantwortung einer Rundfrage behandelt, die von der „Zeitschrift für Elektrochemie“<sup>161)</sup> gestellt worden ist. Die Firmen A. Lessing, Gebr. Siemens & Co., Le Carbone und die International Acheson Graphite Co.<sup>162)</sup> beschreiben in kurzen Umrissen ihre Verfahren. Die Vorteile der Achesonkohle, des künstlichen Graphits als Elektrodenmaterials, werden auch von F. Foerster<sup>163)</sup> eingehend gewürdigt. Die Jahresproduktion der Acheson Co., die im Jahre 1900 390 436 kg betrug, stieg 1901 auf 1134 000 kg. W. C. Heraeus hat zu seinen bekannten Platinfahnepatent<sup>164)</sup> ein Zusatzpatent<sup>165)</sup> erhalten, nach welchem an Stelle der Quecksilberstromzuleitung zweckmäßigerweise Kupferdrähte treten, welche an jedem der eingeschmolzenen Platinstifte im Inneren der Glasmöhre angelötet sind; auch das Patent R. Galls<sup>166)</sup> auf ein Verfahren zur Herstellung von Nickeloxydelektroden bleibe nicht unerwähnt, desgleichen der Vorschlag E. Raschs<sup>167)</sup>, bei Ausführungen pyrochemischer Reaktionen Nernstsche Glühkörper als Widerstand oder als Elektroden zu verwenden; die hierbei erreichbaren Temperaturen sind wahrscheinlich höher als im Kohlenlichtbogen.

An dieser Stelle sollte wohl auch der übergroßen Zahl von Vorschlägen und Neuerungen gedacht werden, die den Bleiakkumulator betreffen; doch liegt dieses Gebiet einerseits so weit ab von der eigentlichen technischen Elektrochemie und ist andererseits so umfangreich, daß dieser Gegenstand im vorliegenden Berichte übergangen werden soll, zumal hier, soweit dem Ref. bekannt, bedeutungsvolle, bleibende Fortschritte im Berichtsjahre kaum erzielt wurden. Was die sonstigen Primärelemente betrifft, so sei nur auf die Prioritätsfrage des Jungner-Edisonschen Akkumulators<sup>168)</sup>

<sup>160)</sup> Amer. Electrochem. Soc.

<sup>161)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 260.

<sup>162)</sup> Vergl. D. R. P. Nr. 133 592 der Acheson-Co., Verfahren zum Graphitieren von Kohlen-elektroden.

<sup>163)</sup> Chem. Industr. 26, 86.

<sup>164)</sup> D. R. P. Nr. 132 588. Vergl. Elektrot. Rundschau, 20, 1, 4.

<sup>165)</sup> D. R. P. Nr. 138 537.

<sup>166)</sup> D. R. P. Nr. 142 714.

<sup>167)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 162.

<sup>168)</sup> Vergl. Elektrochem. Z. 10, 7, 28; Z. f. Elektrochem. 9, 132; Elektrot. Z. 24, 619.

und auf die für den Talliumakkumulator nicht günstigen Berechnungen und Beobachtungen L. Jonas'<sup>169)</sup> verwiesen.

Neues auf dem Gebiete der Diaphragmen liegt aus dem abgelaufenen Jahre nur spärlich vor. Anschließend an eine Publikation A. Brochets und C. L. Barrilets<sup>170)</sup> teilt H. Danneel<sup>171)</sup> einige Beobachtungen mit, die er bei der Suche nach einem für die schmelzflüssige Elektrolyse geeigneten Diaphragma gemacht hat, und bringt sehr beachtenswerte Vorschläge über Metall- und Kohlediaphragmen, deren fallweise Anwendungsmöglichkeit sich auf Grund theoretischer Überlegungen sehr wohl voraussehen läßt. Auch die Versuchsergebnisse E. A. Byrnes<sup>172)</sup>, welcher unter anderem fein verteilten Magnetit als Diaphragma bei Elektrolysen in wässrigeren Lösungen und Schmelzen anwendet und empfiehlt, bilden eine gute Bestätigung der in vorerwähnter Arbeit entwickelten Anschauungen. — Noch zu einem anderen schönen Erfolge hat das Studium des Verhaltens von Diaphragmen indirekt geführt; der Zusammenhang zwischen den hierbei beobachteten Erscheinungen und der elektrischen Endosmose oder Kataphorese kann hier unerörtert bleiben, mit allem Nachdruck muß aber auf die Bedeutung hingewiesen werden, welche letztere für die Technik zu erlangen beginnt; Versuche des Grafen von Schwerin<sup>173)</sup> haben gezeigt, daß sich Torf und ähnliche Körper, deren rationelle Trocknung die industriellen Kreise schon längst beschäftigte, auf kataphoretischem Wege halbwegs ökonomisch entwässern lassen. Wenn man bedenkt, daß kaum noch die ersten Anfänge in dieser Richtung vorliegen, so darf, nach Ansicht des Ref., diesem neuen Anwendungsgebiete des elektrischen Stromes — neu auch in bezug auf seine Wirkungsweise — ein sehr günstiges Prognostikon gestellt werden.

Übrigens kann durch Kataphorese nicht nur Entfernung von Feuchtigkeit, sondern auch umgekehrt, je nach der Versuchsanordnung, Zusammenballung fein suspendierter Teilchen erzielt werden; auch dieser Vorgang ist technisch verwertbar.

Wir wollen diesen Abschnitt nicht verlassen, ohne des elektrolytischen Galvanometers von R. Heilbrunn<sup>174)</sup>, des Saitengalvanometers von A. Einthoven<sup>175)</sup> und ins-

<sup>169)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 523.

<sup>170)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 251.

<sup>171)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 256.

<sup>172)</sup> IV. Hauptvers. der Amerik. Elektrochem. Gesellschaft 1903; Z. f. Elektrochem. 10, 133.

<sup>173)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 739.

<sup>174)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 111.

<sup>175)</sup> Ann. d. Phys. (4) 12, 1059.

besondere zweier Patente G. Bodländers<sup>176)</sup> zu gedenken, die ein Verfahren betreffen zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes in Sauerstoff oder Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen, z. B. in Rauchgasen, durch Messung des Potentiales einer unangreifbaren Elektrode gegen eine sie umspülende, vom betreffenden Gasstrome durchströmte Bicarbonatlösung; nicht als ob Ref. diesem Patente eine besondere technische Bedeutung beilegen würde, sondern nur um ein Beispiel anzuführen, wie selbst hochtheoretische Erwägungen in geschickter Hand von unmittelbarem praktischem Werte werden können; denn der Boden, aus welchem diese Patente hervorgegangen, ist das Resultat zwei Jahrzehnte langer mühseliger theoretischer Arbeit; und wäre die hier patentierte Erfindung noch so unwesentlich, ein erfreuliches Symptom ist sie jedenfalls, daß die Technik nun endlich zu ernten beginnt, was die Theorie gesät hat.

#### F. Galvanoplastik und Galvanostegie.

Auch hier übergehen wir wieder die vielen, mehr oder minder belangreichen Patentschriften und referieren nur kurz über die wichtigeren der erschienenen Publikationen. C. F. Burgeß und C. Hambuechen<sup>177)</sup> legen in längerer Arbeit die Bedingungen für das Haften elektrolytischer Metallniederschläge fest, deren gute Beschaffenheit von der Reinheit der Oberfläche, den Beziehungen zwischen den einzelnen Metallen und der Zusammensetzung der Lösung abhängt, und erörtern deren physikalischen Charakter, H. G. Zimmermann<sup>178)</sup> berichtet über den Zusammenhang zwischen Rotationsgeschwindigkeit der Kathoden und kathodischer Stromdichte und findet — was speziell für die Nickelplattierung von Wert ist —, daß die zur Erzeugung glatter Überzüge eben noch zulässige Stromdichte der Rotationsgeschwindigkeit ungefähr proportional ist, H. Sackur<sup>179)</sup> empfiehlt einige zweckmäßige Einrichtungen bei Anlage galvanischer Anstalten, J. Rieder<sup>180)</sup> legt sich die Frage vor, ob das Problem der Photographie in natürlichen Farben vielleicht auf elektrolytischem Wege zu lösen wäre, und gibt einige recht beachtenswerte Fingerzeige, W. Pfauhauser<sup>181)</sup> konstruiert eine voltmetrische Wage, die dazu dienen soll, die elektrolytischen Metallabscheidungen dem Gewichte nach während der Elektrolyse

<sup>176)</sup> D. R. P. Nr. 139649 und 141148.

<sup>177)</sup> The Journ. of Phys. Chem. 7, 409; Elektrochem. Industry 1, 204.

<sup>178)</sup> Amerie. Electrician 15, 229.

<sup>179)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 759.

<sup>180)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 911.

<sup>181)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 668.

zu bestimmen, und gerät darüber in eine ziemlich unerquickliche Diskussion mit G. Langbein. C. Richter<sup>182)</sup> teilt einzelne, für Interessenten jedenfalls willkommene Anhaltspunkte mit zur Beurteilung verzinkter Eisenwaren. Das Pawecksche Verzinkungsverfahren wird von A. Jouve<sup>183)</sup>, die Methoden zur möglichst schnellen Herstellung guter Zinkbeschläge werden von O. Graban<sup>184)</sup> besprochen. Schließlich seien noch die ziemlich polemisch gehaltene Publikation Langbeins<sup>185)</sup> über die Stromausbeute in cyanidhaltigen Silberbädern und die für die Galvanostegie des Silbers nicht unwichtigen Darlegungen von E. Jordis und W. Stramer<sup>186)</sup> über die Zersetzung in cyankalischen Silberbädern erwähnt.

#### G. Elektroanalyse.

Die quantitative Fällung und Trennung von Metallen durch Elektrolyse ist der Gegenstand eines sehr eingehenden Referates seitens H. Nissensons und H. Danneels<sup>187)</sup> auf der X. Hauptversammlung der Bunsengesellschaft. Die Frage: „Was können wir in der Elektrolyse?“ wird durch die Aufzählung der in die fabrikatorische Praxis eingegangenen wichtigsten elektroanalytischen Bestimmungsmethoden für Blei, Kupfer, Antimon, Zinn, Kobalt, Nickel, Zink und Cadmium beantwortet, während die weitere Frage: „Was wissen wir über die Elektrolyse, unter welchen Umständen scheiden sich die Metalle überhaupt ab, und wann scheiden sie sich gut, d. h. in kohärenter, wägbarer Form ab?“ zu einer Zusammenstellung der für die Elektrolyse wesentlichen theoretischen Beziehungen führt, in denen naturgemäß die Nernstsche Formel eine Hauptrolle spielt. Und beherzigenswert sind auch die Worte Foersters<sup>188)</sup>, daß — mit den Augen des denkenden, nicht blind nachexperimentierenden Analytikers betrachtet — im Grunde genommen wohl wenige Gebiete der Elektrochemie so im Argen liegen, wie es mit der Elektroanalyse der Fall ist. In diesem Sinne bedeuten einige Beiträge P. Densos<sup>189)</sup> zur Kenntnis der quantitativen elektrolytischen Metallabscheidung einen erfreulichen Schritt nach vorwärts, der auch vom praktischen Standpunkte zu begrüßen ist, denn es wird gleichzeitig eine schnelle und einfache Methode zur Kupferbestimmung und

<sup>182)</sup> Elektrochem. Z. 9, 208.

<sup>183)</sup> L'Electricien 25, 12.

<sup>184)</sup> Elektrochem. Z. 24, 937.

<sup>185)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 979.

<sup>186)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 572.

<sup>187)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 760.

<sup>188)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 764.

<sup>189)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 463.

Kupfertrennung, sowie zur Kadmiumbestimmung angegeben. Die elektrolytische Fällung von Zink soll nach R. Amberg<sup>190)</sup> aus alkalischer Lösung bei hohem Alkaligehalt ohne Zusatz anderer Elektrolyte gut von stattzen gehen. Zur Bestimmung von Mangan als Superoxyd an der Anode wird von G. P. Schall<sup>191)</sup> Zusatz von Ameisensäure empfohlen, die sich — bei Befolgung gewisser Vorschriften — zur Trennung des Mangans von Eisen und Zink eignet, während J. Köster<sup>192)</sup> zur Trennung von Mangan und Eisen Zusatz von phosphoriger Säure vorschlägt. Nickel lässt sich nach W.T. Taggert<sup>193)</sup> bei einiger Vorsicht aus Phosphatlösung gut niederschlagen, A. Fischer<sup>194)</sup> berichtet über die Bestimmung von Antimon, die aus Sulfidlösung bei dreiwertigem Metalle glatt verläuft, bei fünfwertigem Antimon jedoch wegen Bildung von Polysulfiden Schwierigkeiten macht; durch Zusatz von Cyankalium lassen sich diese leicht beheben. Für die Elektroanalyse des Quecksilbers ist eine Arbeit F. Glasers<sup>195)</sup> von Interesse, für die Bestimmung von Salpetersäure in Nitraten eine Abhandlung H. Eastons<sup>196)</sup>, in der die Vortmannsche Methode — Reduktion zu Ammoniak und Bestimmung desselben durch Abdestillieren — mit sehr zufriedenstellendem Resultate nachgeprüft wird; dem Elektrolyten wird zweckmäßig Kupfervitriol zugesetzt, weil an Kupferkathoden die Reduktion von Nitrat zu Ammoniak schnell und glatt vor sich geht. — Apparate und Elektroden zur Ausführung elektroanalytischer Arbeiten werden von D. F. M. Perkin<sup>197)</sup> und E. S. Shepherd<sup>198)</sup> beschrieben.

Wir wollen diesen Bericht über die technisch-elektrochemischen Fortschritte des abgelaufenen Jahres, der, ohne Anspruch auf Vollständigkeit, nur ein ungefähres Bild von der Entwicklung und Entwicklungsfähigkeit dieses großen und bedeutsamen Zweiges der angewandten Chemie geben soll, nicht schließen, ohne einen kurzorischen Rückblick über die Bücher und Monographien zu geben, die, unser Gebiet betreffend, im vergangenen Jahre erschienen sind. Hier wären unter anderen zu nennen: W. Borchers, Elektrometallurgie, in seiner III. vermehrten und völlig umgearbeiteten Auflage fast ein neues,

willkommenes Buch<sup>199)</sup>, H. Danneel, spezielle Elektrochemie (noch unvollendet) und F. Langguth, elektromagnetische Aufbereitung, beide letzteren als Teile eines im Entstehen begriffenen großen Handbuches der Elektrochemie, dann in der Sammlung der von V. Engelhardt herausgegebenen „Monographien über angewandte Elektrochemie“: H. Nissensohn, Einrichtungen von elektrolytischen Laboratorien<sup>200)</sup>, W. Pfahnsaurer, Herstellung von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege und die Elektrogravüre, W. Borchers, Elektrometallurgie des Nickels<sup>201)</sup>, v. Uslar-Erlwein, Cyanidprozesse zur Goldgewinnung, V. Engelhardt, Hypochlorite und elektrische Bleiche, technisch-konstruktiver Teil; ferner F. B. Ahrens, Handbuch der Elektrochemie, II. Auflage, G. Langbein, Handbuch der elektrolytischen (galvanischen) Metallniederschläge, V. umgearbeitete Auflage; F. Winteler, die Aluminiumindustrie, H. Danneel, die Elektrochemie und die Metallurgie der für die Elektrochemie wichtigen Metalle auf der Industrie- und Gewerbeausstellung in Düsseldorf 1902<sup>202)</sup>, J. Zellner, die künstlichen Kohlen für elektrotechnische und elektrochemische Zwecke, ihre Herstellung und Prüfung, v. Uslar, das Gold, sein Vorkommen, seine Gewinnung und Bearbeitung, Borchers-Danneel, das neue Institut für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie an der technischen Hochschule zu Aachen, F. Grunwald, die Herstellung und Verwendung der Akkumulatoren in Theorie und Praxis, III. Auflage, L. Guillet, Précis d'Electrochimie et d'Electrométallurgie, und schließlich sei des Organs der jungen „Amerikanischen Elektrochemischen Gesellschaft“ gedacht, der „Transactions“, und der neu gegründeten amerikanischen Zeitschrift, der „Electrochemical Industry“, deren Erscheinen ein erfreuliches Zeichen ist für die aufsteigende Bahn, auf der die elektrochemische Technik fortschreitend sich entwickelt.

Wien, im Mai 1904.

## Die Verwendung von Aluminiumdraht für elektrische Leitungen.

Von FRITZ KRULL, Ciyilingenieur, Paris.  
(Eingeg. d. 6.6. 1904)

Die Verwendung von Aluminium an Stelle des bisher gebräuchlichen Kupfers für elektrische Fernleitungen, besonders bei Übertragung großer Kräfte, kommt immer mehr in Aufnahme.

- <sup>190)</sup> Berl. Berichte **36**, 2489.
- <sup>191)</sup> J. Am. Chem. Soc. **25**, 1045.
- <sup>192)</sup> Berl. Berichte **36**, 2716.
- <sup>193)</sup> J. Am. Chem. Soc. **25**, 1039.
- <sup>194)</sup> Berl. Bericht **36**, 2348.
- <sup>195)</sup> Z. f. Elektrochem. **9**, 11.
- <sup>196)</sup> J. Am. Chem. Soc. **25**, 1042.
- <sup>197)</sup> Elektrochem. Z. **10**, 202.
- <sup>198)</sup> J. phys. Chem. **7**, 568.

<sup>199)</sup> Leipzig, S. Hirzel; M. 11.—.

<sup>200)</sup> Halle a. S., W. Knapp; M. 2,40.

<sup>201)</sup> Halle a. S., W. Knapp; M. 1,50.

<sup>202)</sup> Halle a. S., W. Knapp; M. 6,00.