

aber Rohland durch falsche Auffassung von Tatsachen und deren falsche Wiedergabe meine Einwände zu entkräften sucht, so erscheint mir eine Rechtfertigung meinerseits dennoch geboten.

Unter 2. schreibt Rohland: „Die Beobachtung von van't Hoff, daß bei der Hydratation und Erhärtung des Gipses eine Kontraktion stattfindet, bezieht sich auf den Estrichgips, stimmt also mit meinen Angaben in meinem Buche, sowie in meiner Bearbeitung des Kapitels „Mörtel“ im Abeggischen Handbuche vollständig überein.“

Diese Worte sind offenbar gegen Fußnote¹⁾ meiner „Erwiderung“ gerichtet. Jeder kann sich aber überzeugen, daß sich die von mir zitierten Versuche von van't Hoff (Sitzungsber. der pr. Akad. der Wiss. 1903, 258) tatsächlich auf den Stuckgips und nicht auf Estrichgips

beziehen, ebenso wie auch Rohland in der von mir zitierten Stelle seiner Broschüre: „Der Stuck- und Esterichgips“, S. 69 und in der des Abeggischen Handbuches doch ausdrücklich von Hemihydratstuckgips spricht.

Dieses Entstellen von Tatsachen und Verdrehen von Angaben machen eine objektive Diskussion mit Rohland über die vorliegende Frage unmöglich, seine stets völlig unzureichende Bezeichnung der benutzten Literaturquellen erschweren sie ohnehin sehr.

Auf Punkt 1. will ich gar nicht eingehen, obwohl ich Rohland auch in diesem nicht bestimmen kann. Der Leser mag entscheiden, ob ich in meiner „Erwiderung“ gegen Rohland nur meine „falschen Behauptungen wiederholt“ habe, und überhaupt wer in dieser Frage mit „falschen Behauptungen“ seine Sache zu beweisen suchte.

Darmstadt, d. 24. 1. 1908.

Referate.

I. 8. Elektrochemie.

Richard Lorenz und Hans Hauser. Zur Oxydtheorie der Knallgaskette. (Z. anorg. Chem. 51, 81—95. 18./10. Zürich.)

Um festzustellen, warum Knallgasketten verschiedene elektromotorische Kräfte geben können, untersuchten Verff. die Potentiale verschiedener Metalle und Kohlenstoff verschiedener Form als Sauerstoffelektroden gemessen gegen Wasserstoff in sauren, alkalischen und neutralen Elektrolyten. Aus den Versuchen schließen Verff., daß höchstwahrscheinlich die Ausbildung der E. M. K. an einer O-Elektrode durch die Bildung eines Oxyds, dessen Potential auf die E. M. K. der Elektrode bestimmend wirkt, bedingt ist.

M. Sack.

Wiechmann. Das „Delef“-Element. (Elektrochem. Z. 14, 69—74. Juli 1907. Charlottenburg.)

Das „Delef“-Element ist ein in bequemer Form ausgeführtes Kupferoxyd-Alkali-Zink-Element von Edison-Lalande. Sein chemischer Vorgang besteht in der Reduktion des Kupferoxyds zu Kupfer und Oxydation des Zinks unter gleichzeitiger Auflösung des Zinkhydroxyds in Natronlauge. Es wird in zwei Typen ausgeführt, die kleinere Type mit 60, die größere mit 1000 Amp-Stunden Kapazität, und kostet 5 bzw. 56 M. Der Glas- oder Eisenbehälter ist hermetisch verschlossen, so daß die Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft durch die Natronlauge ausgeschlossen ist. Die nach patentfähigem Geheimverfahren hergestellten Kupferoxydelektroden sind fest und glashart, aber feinporös und erleiden durch die Reduktion während der Stromabgabe an Form und Festigkeit keine Änderung; nach Verbrauch werden sie mit Leichtigkeit an der Luft zu Kupferoxyd regeneriert. Die Wasserstoffansammlung ist vollständig vermieden. Da das Element sehr billig (der praktische Verbrauch an Zink und Äznatron ist dem theoretischen fast gleich), einfach, konstant, von anderen Elektrizitätsquellen, weil primär, unabhängig ist und große Ampère- und Dauerleistung-

gen ermöglicht, empfiehlt ihn Verf. für verschiedene Zwecke, insbesondere für Schiffs- und Waggonbeleuchtung, Elektrolyse und Galvanoplastik.

M. Sack.

L. H. Baekeland. Über die elektrolytische Zelle von Townsend. (J. Soc. Chem. Ind. 26, 746 bis 749. 15./7. [24./5.] 1907. Neu-York.)

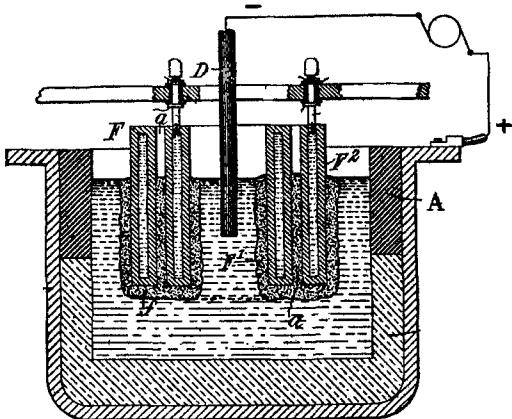
Das von Townsend im Jahre 1902 (Elektrochem. Ind. 1, 23) angegebene und vom Verf. ausgearbeitete Verfahren zur Chlornatriumelektrolyse beruht auf dem Prinzip, daß die im Kathodenraum entstehende Ätzlauge sofort unter Kerosolöl sinkt und abgeleitet wird, so daß jegliche Diffusion vermieden ist. Die Anoden bestehen aus Achesongraphit, die Kathoden aus durchlochten Eisenplatten; das unmittelbar an die Kathoden anliegende Diaphragma aus Asbesttuch, das mit einer besonderen Mischung von Eisenoxyd, kolloidalem Eisenoxyd und Asbestfasern angestrichen ist. Durch Änderung des Niveaus im Anodenraume, die durch eine einfache Vorrichtung leicht zu bewerkstelligen ist, kann man die Konzentration der entstehenden Ätzlauge beliebig regeln. Die Vorrichtung zur kontinuierlichen Laugenerneuerung wird durch den Wortlaut des amerikanischen Patentes des Verf. erläutert. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Die 8 Fuß langen, 3 Fuß hohen und 12 Zoll breiten Zellen arbeiten mit einer Stromdichte von 1 Amp./Quadratzoll, einer Badspannung von ca. 3,5 Volt und einer Stromausbeute von 96%. Sie sind billig im Bau und Betrieb. Eine Anlage an Niagarafällen, in der im Laufe von 16 Monaten täglich 5 t Äznatron und 11 t Chlorkalk hergestellt worden sind, soll um das Vierfache vergrößert werden.

M. Sack.

G. O. Seward und F. v. Kuegelen. Isoliendes Diaphragma für Zellen mit geschmolzenen Elektrolyten. (U. S. Patent Nr. 842 256 vom 29./1. 1907.)

Um ein nichtleitendes Diaphragma innerhalb eines geschmolzenen Elektrolyten zu bilden, ist früher vorgeschlagen worden, einfach eine wassergekühlte

Eisenwandung zu benutzen, indem man von der Annahme ausging, daß die kalte Salzschicht, welche sich auf der Eisenoberfläche bildet, den Strom verhindern würde, durch das Diaphragma hindurchzugehen. Dies hat sich aber als nicht durchführbar herausgestellt. Verff. benutzen deshalb zwei solcher wassergekühlter Wandungen, wobei sie zwischen denselben eine genügend dicke Masse der Elektrolyten erhalten, um als isolierendes Dia-



phragma zu wirken. Auf der nebenstehenden Abbildung stellt D die Kathode, A die Anode dar. Zwischen beiden befindet sich die nichtleitende Wandung V, die aus zwei konzentrischen Zylindern F_1 und F_2 besteht. Sie sind aus Gußeisen hergestellt, innen hohl, um das Kühlwasser zirkulieren zu lassen, und sind voneinander isoliert, so daß zwischen ihnen sich ein ringförmiger Raum a befindet. Durch das Kühlwasser werden sie so kalt gemacht, daß das geschmolzene Salz auf ihnen erstarrt und den Raum a ausfüllt. *D.*

Otto Faust. Über die chemischen Vorgänge an der Eisenelektrode im Jungner-Edison-Akkumulator. (Z. f. Elektrochem. 13, 161—165. 26./4. [25./3.] 1907. Göttingen.)

Es wurde eine Entladungs-, Ladungs- und Erholungskurve der Eisenelektrode aufgenommen und festgestellt, daß die wirksame chemische Substanz der ersten Entladungsstufe (bei 0,39 Volt, gegen 10%iges Zinkamalgam in 20%iger Kalilauge gemessen) okkludierter Wasserstoff, die der zweiten (bei 0,44 Volt) metallisches Eisen ist. Bei weiterer Entladung geht das Eisen wahrscheinlich in Fe_2O_3 oder dessen Hydrat über. Durch anodische Oxydation einer ammoniakalischen Lösung von Ferrohydroxyd ist es gelungen, das für die Versuche benötigte Ferri-Ferrohydroxyd und Ferrihydroxyd elektrolytisch darzustellen. *M. Sack.*

C. F. Burgers. Schnelle Messung des elektrolytischen Widerstandes. (Transact. Amer. Electrochem. Soc., Philadelphia, 2.—8./5. 1907.)

Der spezifische Widerstand eines Elektrolyten wechselt in bemerkbarem Grade mit den Änderungen in der Temperatur, Konzentration und Reinheit. Trotzdem wird bei der Handhabung von Lösungen für technische Arbeiten nur wenig Gebrauch vom elektrischen Widerstand gemacht. Eine Gehaltszunahme von 5—10% in den wässrigen Lösungen der Säuren und Salze verursacht annähernd 50% Abnahme im spezifischen Widerstand, während die

entsprechende Veränderung im spez. Gew. nur etwa 3% beträgt. Daher ist die Widerstandsmessung ein empfindlicheres Mittel zur Beurteilung der Stärke von Lösungen, als die Bestimmung des spez. Gew. Vorrichtungen für die Bestimmung des spez. Widerstandes sind außerhalb der wissenschaftlichen Laboratorien nur wenig bekannt, obgleich sie genauere Ergebnisse liefern, als die Senkwage, und in vielen Fällen die chemische Untersuchung überflüssig machen können. **Burgers** beschreibt nun ein Instrument für diesen Zweck, welches bei der Universität in Wisconsin schon mehrere Jahre in Gebrauch ist, und dessen Handhabung wenig mehr Zeit und Mühe erfordert, als die Ableitung einer Thermometer- oder Senkwagenskala. Der nötige Apparat besteht aus einer Glasröhre mit passenden Elektroden, einem gewöhnlichen Voltameter und einer Quelle für stetigen elektrischen Druck, die leicht und billig in Form einiger hintereinander geschalteter Trockenelemente beschafft werden kann. Die Elektrodenröhre besteht aus einem Glasrohr, dessen oberes Ende durch einen viereckigen Ebonitblock geht, auf welchem die beiden Verbindungs-schrauben angebracht sind (Fig. 1). Die eine davon stellt die Verbindung mit einer in die Röhre gesetzten, beweglichen Elektrode, die andere mit einer festen, außerhalb und nahe dem Boden befindlichen zweiten Elektrode her. Die beiden Pole sind gewöhnlich durch eine Feder (s) in Kurzschluß vereinigt. Zur Vornahme der Messung werden die beiden Röhrenpole durch ein Voltameter mit der stetigen Stromquelle verbunden (wie Fig. 2 schematisch zeigt) und die Röhre wird in den Elektrolyten ein-

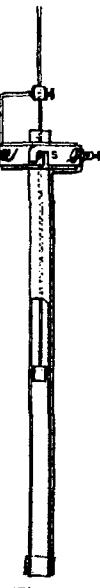


Fig. 1.

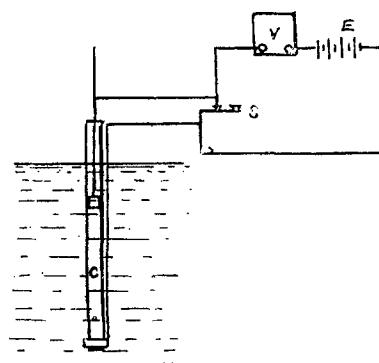


Fig. 2.

getaucht, so daß beide Pole von der Flüssigkeit bedeckt sind. Während die Elektroden gewöhnlich durch den Schlüssel s unter Kurzschluß stehen, wird die Elektrolytsäule c nun mit dem Voltameter in einen Stromkreis gebracht, wodurch die Voltameterablesung vermindert wird.

Der Widerstand der Elektrolytsäule c ist gleich $R' \times \frac{E-E'}{E'}$, wobei R' den Widerstand des Volta-

meters, E die Gesamtstromstärke bei geschlossenem Strom und E' die Stromstärke bei offenem Schlußsel (s) bedeutet. Der spez. Widerstand kann von diesem Werte abgeleitet werden, entweder durch Vergleichung mit der Größe der Elektrolytsäule, oder durch Kalibrierung des Instrumentes mittels einer Lösung von gegebenem Gehalt. Es werden dann die Bedingungen, unter denen das Instrument am genauesten arbeitet, eingehend erörtert.

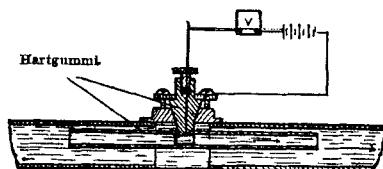


Fig. 8.

Wo es sich um den Gehalt einer durch ein Rohr fließenden Flüssigkeit handelt, kann die durch Abbildung 3 veranschaulichte Form verwendet werden. Hier befindet sich in dem die Flüssigkeit enthaltenen Metallrohr ein kleineres Rohr aus Hartgummi, das mit einem Seitenrohr versehen ist. Letzteres reicht durch die Wände des Metallrohres hindurch und enthält den nach der Elektrode führenden Draht. Auf diese Weise dient das Metallrohr als eine der Elektroden. D.

F. Foerster. Die Vorgänge im Eisen-Nickelsuperoxydammier. I. Über Nickelsuperoxydelektroden. (Z. f. Elektrochem. 13, 414—434. 12./7. [9./6.] 1907. Dresden.)

Während in den ersten Arbeiten über den Edison-Sammelier die Bildung eines sauerstoffreicher Oxyds als Ni_2O_3 an der Nickelelektrode bei der Ladung angenommen wurde, fand Zedner (Z. f. Elektrochem. 11, 809 [1905]; 12, 463 [1906]), daß sich an der Anode kein höheres Oxyd als Ni_2O_3 bildet. Bellucci und Clavari (Gaz. chim. ital. 36, I, 58 [1906]) stellten dagegen fest, daß bei chemischer Oxydation von NiO stets zunächst NiO_2 entsteht. Die Untersuchungen des Verfs. ergeben, daß die geladene Anodenmasse außer Ni_2O_3 stets mindestens 8% NiO_2 enthält, während sie im getrockneten Zustande aus $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot 1,32\text{H}_2\text{O}$ besteht, das sich mit der Zeit nicht weiter verändert. Das bei der elektrolytischen Oxydation von Ni(OH)_2 entstehende Produkt ist, wie aus dem zeitlichen Verhalten seines Potentials hervorgeht, eine feste Lösung von NiO_2 in Ni_2O_3 . Im stromlosen Zustande fällt sein Potential freiwillig unter Sauerstoffentwicklung bis zu einem schließlich konstanten Wert, der der Verbindung Ni_2O_3 entspricht. Bei der Entladung fällt das Potential zuerst rasch (Verschwinden von NiO_2), dann langsam (Reduktion von Ni_2O_3), und dann plötzlich um 1,55 Volt (Reduktion eines Oxyds, das sauerstoffärmer ist als Ni_2O_3). Bei der Ladung steigt das Potential bald über das von Ni_2O_3 , indem aus Ni(OH)_2 primär NiO_2 entsteht, ohne daß dabei sich merklich Sauerstoff entwickelt. Die Ladung von Ni(OH)_2 ist somit nicht die unmittelbare Umkehrung der Entladung von Ni_2O_3 . M. Sack.

K. Arndt. Die elektrolytische Dissoziation geschmolzener Salze. (Berl. Berichte 40, 2937 bis 2940. 22./6. [9./6.] 1907. Charlottenburg. Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

Nach der Theorie von Arrhenius ist der Dissoziationsgrad eines gelösten Elektrolyten gleich der Äquivalentleitfähigkeit dividiert durch den Grenzwert derselben bei zunehmender Verdünnung. Bei geschmolzenen Salzen versagte diese Bestimmungsweise aus Mangel an nicht leitenden Lösungsmitteln. Ein solches fand Verf. im Borsäureanhydrid, dessen Leitfähigkeit bei 900° nur 0,000 021 (also wie die des destillierten Wassers) ist. Das darin gelöste Natriummetaphosphat ergab eine Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit mit sinkender Konzentration, was aber in der Zunahme der Zähigkeit der Schmelze seinen Grund hatte. Um letzteren Faktor zu eliminieren, wurden die Zähigkeiten der Schmelzen mit Hilfe eines darin niedersinkenden Platin-körpers gemessen. Der Körper hing an einem Platindraht und übertrug seine Bewegung auf ein Rädchen, wobei der Fall durch Gegengewichte verzögert werden konnte. Das Produkt aus Fallzeit und Übergewicht ist der Zähigkeit proportional. Multipliziert man die gefundenen Äquivalentleitfähigkeiten mit den Zähigkeiten, so ergibt sich für alle Konzentrationen die gleiche Leitfähigkeit, woraus zu schließen ist, daß das geschmolzene Natriummetaphosphat vollständig dissoziiert ist. Dasselbe mag für andere Salze mit einwertigen Ionen gelten, während bei Salzen zweiwertiger Metalle die Dissoziation beim Schmelzpunkte wahrscheinlich noch nicht vollendet ist. Diese Anschauung wird durch die Arbeit von Lorenz und Rieder (Lorenz, Die Elektrolyse geschmolzener Salze, III. Teil, S. 310) bestätigt. Verf. stellt die Behauptung auf, daß geschmolzene, einwertige Salze vollständig dissoziiert sind.

M. Sack.

K. Arndt und K. Willner. Anodische Störungen bei der Schmelzflußelektrolyse. (Berl. Berichte 40, 3025—3029. 6./7. [24./6.] 1907. Charlottenburg. Elektrochem. Lab. der Techn. Hochschule.)

Während die Elektrolyse von geschmolzenem Chlorcalcium glatt geht, traten bei Chlorbarium und Chlorstrontium Störungen an der Anode auf, indem bald nach Einleitung des Stromes eine sehr hohe Spannung nötig wurde, um mit 20—40 Amp. zu elektrolysieren, die Kohlenanode sich mit einem bläulichen Lichtkranz umkleidete, und die Chlor-entwicklung aufhörte. Der Grund dieser Störung wurde in der Kieselsäure des Tiegels gefunden. Bei Verwendung eines Eisentiegels ohne Schamotte-fütterung, frischer Kohle und reinsten Salzes blieb sie aus. Sie entsteht dadurch, daß die von der Schmelze gelösten Silicate vom Strom zerlegt werden und die Anode mit einer Kieselsäurehaut umkleiden. Beim Chlорcalcium tritt diese Ausscheidung infolge stärkerer Löslichkeit der Kieselsäure in demselben nicht ein. M. Sack.

Henry Bassett jun. Ein interessanter Fall von Boden-elektrolyse mit Bildung einer flüssigen Natrium-Kaliumlegierung. (J. Soc. Chem. Ind. 26, 180 bis 182. 15./3. 1907. [12./12. 1906] Liverpool.)

Infolge beschädigter Isolation am negativen Kabel einer elektrischen Erdleitung entstand durch Wirkung vagabundierender Ströme eine Elektrolyse der im Boden enthaltenen Alkalien. Es hat sich dabei eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Kalium-Natriumlegierung in beträchtlicher Menge gebildet. Die in der Nähe elektrischer Erdleitungen vorkommenden Explosionen erklären sich durch die

Anhäufung des Wasserstoffs, der durch Einwirkung der Alkalimetalle auf Feuchtigkeit entstanden ist.

M. Sack.

Otto Steiner. Einiges über das Außiger Glockenverfahren zur Elektrolyse wässriger Lösungen der Alkalichloride. (Österr. Chem.-Ztg. 10, N. F., 131—133. 15./5. 1907. Crefeld.)

Das Glockenverfahren des „Österreichischen Vereins für chemische und metallurgische Produktion in Außig“ zeichnet sich vor allen anderen durch besondere Einfachheit aus und nimmt in Deutschland und Österreich ca. 6000 HP in Anspruch. Nach einer dem englischen Patent Nr. 16 129/1898 entnommenen Beschreibung des Verfahrens kritisiert Verf. die vielfach geltende theoretische Erklärung, daß der Elektrolyt sich innerhalb der Glocke mit derselben Geschwindigkeit nach abwärts bewegen soll, wie die von der Kathode herkommenden OH-Ionen sich nach aufwärts bewegen, und daß auf diese Weise die Vermischung der Anoden- und Kathodenlauge vermieden wird. Vielmehr geschieht das allein dadurch, daß man die die Anode umgebende Lauge an Chlorkalium bzw. Chlornatrium stets möglichst gesättigt erhält, wie Verf. früher (Z. f. Elektrochem. 10, 317 [1904]) durch Versuche gezeigt hat. Bei der technischen Ausführung ist es unbedingt nötig, daß die breite Anode (U. S. Patent 690 365) absolut horizontal ist, weil sonst die oben zufließende Lösung nach unten herabläuft, ohne sich mit der an Alkalichlorid verarmten Lauge zu vermischen, wodurch Zuwanderung von OH-Ionen, Sauerstoffentlastung, Zerstörung der Anodenkarbonat und auftritt. Beim richtigen Funktionieren ist der Stromausbeuteverlust nur ca. 6%. Verf. empfiehlt dringend die Einrichtung eines elektrochemischen Laboratoriums an der Wiener Technischen Hochschule zum Zwecke der Förderung elektrochemischer Industrie in Österreich.

M. Sack.

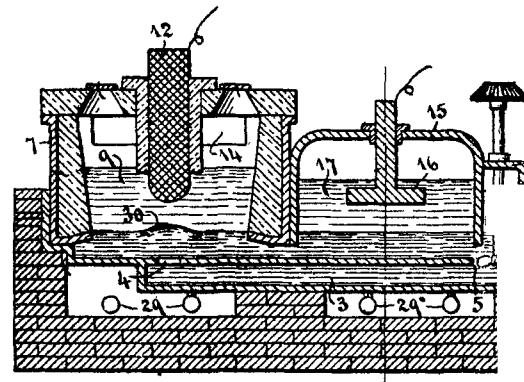
Otto Steiner. Die elektrolytische Raffination des Zinnes. (Österr. Chem.-Ztg. 10, N. F., 207 bis 210. I./8. 1907. Crefeld.)

Im Gegensatz zu anderen Metallen ist die elektrolytische Raffination des Zinnes wenig rentabel, da der Gehalt an Edelmetallen im Rohzinn sehr gering ist. Trotzdem ist nach dem Verfahren von Claus (Brit. Patent Nr. 297) und des Verfs. von der Firma The Pewter Tin Smelting Co. in Bootle eine Anlage fertiggestellt worden, die aus 90%igem Rohzinn Reinzinn von ca. 99,9% Gehalt produziert hat. Die Anoden bestehen aus Rohzinn nicht unter 90%, als Kathoden dürfen nur reine Zinnplatten oder verzinktes Blech verwendet werden. Die Elektrolyse geschieht nach dem Multiplen-System in 10%iger Schwefelnatriumlösung, die 1% Schwefel gelöst enthalten muß, bei 90°, wobei sich an der Anode Schwefel abscheidet und Schwefelzinn bildet, das sich im Elektrolyten löst. Läßt man die Spannung nicht über 0,2 Volt steigen, so setzt sich das an der Kathode gebildete Natrium mit Schwefelzinn um unter Bildung von Schwefelnatrium und Zinn, das sich an der Kathode in kompakter Form niederschlägt. Die Fremdmetalle (Pb, Sb, Cu, Fe, Bi, Ag, usw.) sammeln sich als Sulfide als Anodenschlamm oder bleiben an der Anode haften und können in üblicher Weise verarbeitet werden.

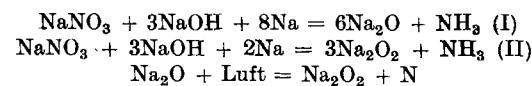
M. Sack.

C. F. Carrier. Elektrolytische Darstellung von Natriumoxyd. (United States Patent Nr. 859 431 vom 9./7. 1907.)

Die gewöhnliche Methode der Erzeugung von Natriumoxyden besteht in der Oxydation von vorher dargestelltem metallischem Natrium. C. will es in nur einer Operation aus Chlornatrium gewinnen, wobei er die untenstehend veranschaulichte Zelle benutzt. 7 stellt das Anodenabteil, 15 das Kathodenabteil dar. Beide stehen miteinander durch die auf den Boden der Zelle eingetragene Schicht Blei 30 in Verbindung. Der Elektrolyt 9 in dem Anodenabteil besteht in Chlornatrium, und die Anoden 12 bestehen aus Achesographit. Der Elektrolyt 17 in dem Kathodenabteil besteht in geschmolzenem Natriumhydroxyd mit einem oxydierenden Mittel wie Natriumnitrat. Mittels der Bremer 29 wird der Ofen auf über 350° erwärmt, worauf das Blei eingetragen wird, um einen flüssigen Verschluß zu bilden. Nachdem auch die Elektrolyte eingetragen sind und der Stromkreis geschlossen ist, hat die Zersetzung des Chlornatriums in dem Abteil 7 zur Folge, daß an der Anode Chlor freigemacht und



durch die Öffnung 14 fortgeführt wird, während gleichzeitig das an der Kathode, dem geschmolzenen Blei, freigemachte Natrium sich mit ersterem zu einer Legierung verbindet. Mit Hilfe der Flügelschraube 23 wird das Blei in rascher Bewegung durch die Öffnungen 4 und 5 gehalten, welche die oberen elektrolytischen Abteile mit einem darunter befindlichen Abteil 3 verbinden. Auf diese Weise gelangt die Blei-Natriumlegierung aus dem Abteil 7 in das Abteil 15, das die Form einer Glocke hat und nach oben vollständig abgeschlossen ist. In dem Abteil 15 wirkt die Blei-Natriumlegierung als Anode, und Natrium geht in den Elektrolyten über. Würde der Elektrolyt einfach aus NaOH bestehen, so würde an der Kathode 16, die aus Nickel oder Eisen bestehen kann, Natrium freigemacht werden. Da er aber einen oxydierenden Stoff enthält, so werden Natriumoxyde gebildet gemäß nachstehender Gleichungen:



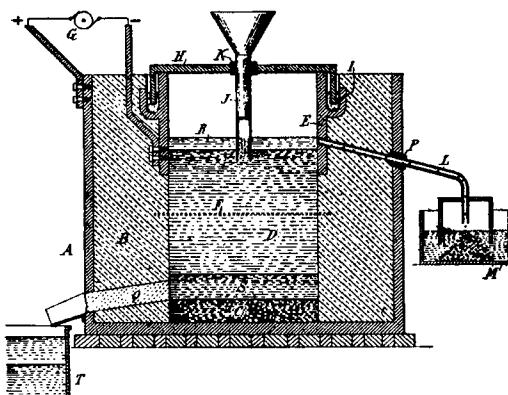
Die Reaktionen I und II treten zu gleicher Zeit ein, ihr Verhältnis zueinander hängt von den Verhältnissen der Operation ab. Das aus dem Kathodenabteil abgezogene Produkt enthält sowohl

Na_2O wie Na_2O_2 . Das Na_2O kann durch Erwärmen in einer oxydierenden Atmosphäre in Na_2O_2 umgewandelt werden. Von Zeit zu Zeit ist dem Elektrolyten in dem Kathodenabteil Natriumnitrat zuzusetzen.

D.

F. von Kuegelen und G. O. Seward. Elektrolytische Gewinnung von Natrium. (U. S. Patent Nr. 850 376 vom 16./4. 1907, angemeldet 4./5. 1905.)

Bei der elektrolytischen Gewinnung von Natrium aus geschmolzenem Chlornatrium mit einer Quode aus geschmolzenem schweren Metall ist man auf die Schwierigkeit gestoßen, daß das gebildete Chlorid nicht auf dem Boden des Elektrolyten bleibt, sondern bald nach oben zu steigen beginnt, und daß infolgedessen statt Natrium das schwere Metall auf der Kathode niedergeschlagen wird. Verff. haben deshalb ihre Zelle so eingerichtet, daß das Aufsteigen des Chlorids vermieden wird. Die Kathode ist in dem oberen Teile des Elektrolyten angebracht, so weit wie möglich von der schweren Anode entfernt, und das an letzterer gebildete Chlorid wird von Zeit zu Zeit abgezogen. Zwischen der



Kathode und der Anode ist ein Diaphragma aus durchlochtem Metall, z. B. Eisendrahtgaze, angebracht. Ferner wird der Zelle ein genügend großer Durchmesser gegeben. A bildet die Eisenkathode, die mit einem Futter B aus Schamotte oder dgl. versehen ist. Das geschmolzene Chlornatrium D steht mit der aus Gußeisen hergestellten ringförmigen Kathode E, die einen Teil der äußeren Zellwand bildet, in Kontakt. F ist das Diaphragma. Die Zelle ist oben luftdicht durch einen eisernen Deckel H verschlossen, durch den ein Beschickungsrohr J zwecks Einführung von neuem Elektrolyt reicht. Das gebildete Natrium R steigt an die Oberfläche des Elektrolyten und wird durch das Rohr L in das mit Öl gefüllte Gefäß M abgezogen; das gebildete Bleichlorid wird durch das Abstichloch Q von Zeit zu Zeit abgelassen.

D.

J. A. Wilkinson und H. W. Gilette. Die Polarisationsspannungen von Silbernitratlösungen. (Transact. Amer. Electrochem. Soc., Philadelphia, 2.—8./5. 1907.)

Verff. haben anstatt der Zersetzungsspannungen die Polarisationsspannungen bestimmt, d. h. die elektromotorische Gegenkraft, die von der Zelle entwickelt wird, wenn sie durch Ladung mit einem Strom polarisiert ist. Hierbei wurden vier veränder-

liche Größen in Rechnung gezogen: die Temperatur, das Silbernitrat, die Säure und das Wasser. Von diesen wurde jeweils eine verändert, während die übrigen drei sich gleich blieben. Die erhaltenen Ergebnisse sind kurz folgende: Die Polarisationsspannung angesäuerte Silbernitratlösungen kann in den Grenzen von 0,625 bis zu 1,05 Volt verändert werden. Sie wechselt mit den Schwankungen der Temperatur, den Mengen des Silbernitrats, der Salpetersäure und des Wassers. Der Temperaturkoeffizient beträgt innerhalb weiter Grenzen der Zusammensetzung und Temperaturen annähernd 0,8 Millivolt für einen Grad. Eine Abnahme in der Konzentration des Silbernitrats vermehrt die Polarisationsspannung, wenn die Konzentration der Säure auf gleicher Höhe bleibt. Eine Abnahme in der Konzentration der Säure vermindert die Polarisationsspannung, wenn die Stärke der Silberlösung dieselbe bleibt. Die Polarisationsspannung nimmt ab, wenn die Stärken der Silbernitratlösung und Salpetersäure in gleichem Maße abnehmen. Gegen eine Quecksilberoxydulsulfat-Quecksilberelektrode gemessen, zeigt die Potentialdifferenz zwischen Silber und dem Elektrolyten bei Zusatz von Salpetersäure eine geringe Abnahme, während sie zwischen Peroxyd und dem Elektrolyten bedeutend erhöht wird. Dieser abnorme Befund mag auf einer Änderung in der Potentialdifferenz zwischen den Lösungen beruhen.

D.

Carl Bürgel. Kritische Betrachtungen über die elektrolytische Gewinnung des Calciums. (Elektrochem. Z. 13, 209—211, 237—239, 262—266; 14, 11—14, 28—31. Januar-Mai 1907.)

In einer zusammenfassenden Darstellung der Methoden der Calciumgewinnung wird zuerst das in der Universität von Pennsylvania von Goodwin ausgearbeitete Verfahren geschildert. Als Anode dient ein aus Achesongraphit hergestellter Hohzyylinder; das aus Chlorcalcium ausgeschiedene Metall bildet an der stabförmigen Eisenkathode einen festhaftenden Zylinder. Das Verfahren ergibt bei 26,8% Nutzeffekt des Stromes ein Metall von über 90% Reinheit. Das spez. Gew. des Calciums beträgt 1,54, der spez. Widerstand bei 0° 3,43 Mikrohm per ccm, die äußerste Zugfestigkeit 612 kg/qcm. In Deutschland wird das Calcium von den Bitterfelder Werken nach einer Kombination der Verfahren von Walter Rathenau und Carl Suter, Borchers und Stockem, sowie Ruff und Plato dargestellt. Wegen der Einzelheiten muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

M. Sack.

George McP. Smith und James R. Withrow. Die elektrolytische Darstellung von Amalgamen. (J. Am. Chem. Soc. 29, 321—324. März 1907. [28./12. 1906.] Urbana, Illinois.)

In einem porösen Becher befand sich das als Kathode dienende Quecksilber, zu dem der Strom durch einen Platindraht zugeführt wurde. Der Becher tauchte 1 cm tief in den wässrigen Elektrolyten, in dem sich eine als Anode dienende Platinplatte befand. Es gelang mit dieser Anordnung leicht, verschiedene Amalgame elektrolytisch darzustellen. Als Elektrolyt wurden benutzt: Natriumsulfat und -acetat, Kaliumsulfat, -hydroxyd und -nitrat, Bariumnitrat, Strontiumnitrat, Calcium

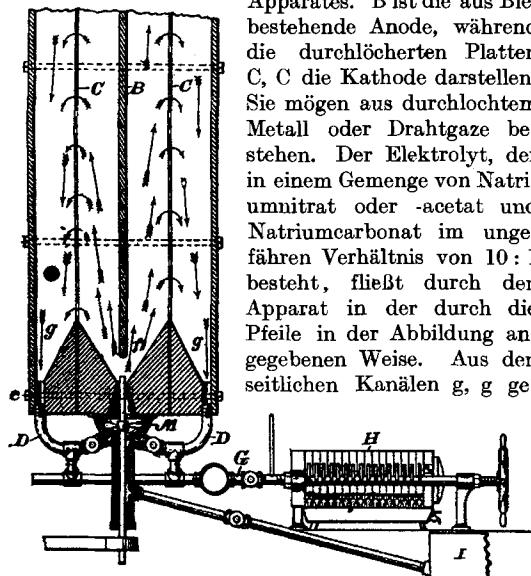
acetat, Lithiumacetat und -sulfat. Die ca. 11½% Na und K enthaltenden Amalgame sind sehr hart. Die Schwierigkeiten der Darstellung fester Amalgame sind bei Erdalkalien größer und scheinen mit fallendem Atomgewicht der Metalle zu wachsen.

M. Sack.

C. P. Townsend. Elektrolytische Erzeugung von Bleiweiß. (U. S. Patente Nr. 846 526 und 847 032, beide vom 12./3. 1907.)

Bei früheren Versuchen, Bleiweiß auf elektrolytischem Wege zu erzeugen, hat sich herausgestellt, daß das Produkt von unregelmäßiger Zusammensetzung und Qualität ist und ungenügende Deckkraft besitzt. Diese Mängel lassen sich, dem Erfinder zufolge, dadurch beseitigen, daß man einen bestimmten Kreislauf des Elektrolyten an den Elektroden herstellt, und zwar empfiehlt es sich, ihm die Richtung von der Anode an der Kathode vorbei oder durch diese hindurch zu geben. Die untenstehende Abbildung veranschaulicht eine bestimmte

Form des dafür verwendeten Apparates. B ist die aus Blei bestehende Anode, während die durchlöcherten Platten C, C die Kathode darstellen. Sie mögen aus durchlochtem Metall oder Drahtgaze bestehen. Der Elektrolyt, der in einem Gemenge von Natriumnitrat oder -acetat und Natriumcarbonat im ungefähren Verhältnis von 10 : 1 besteht, fließt durch den Apparat in der durch die Pfeile in der Abbildung angegebenen Weise. Aus den seitlichen Kanälen g, g geht



langt er in die Abzüge D, D und weiter durch das Rohr G in die Filterpresse H. Der filtrierte Elektrolyt fließt in den Bottich I und wird aus diesem mittels des Flügelgefäßes M wieder in die elektrolytische Zelle gehoben. Das unlösliche Anodenprodukt löst sich von der Anode B ab und wird zusammen mit dem Elektrolyt nach oben durch die Kathode und weiter in die Filterpresse geführt. Wie ersichtlich, ist die Oberfläche der Kathode erheblich kleiner als diejenige der Anode, was, wie der Erfinder erklärt, von großem Einfluß auf die Verhinderung von Bleischwamm infolge Reduktion des Pigments ist, nicht nur, weil dadurch die Zirkulation durch die Kathode beschleunigt und das Pigment verhindert wird, sich darauf festzusetzen, sondern weil die elektrolytische Reduktion selbst in langsamerer Weise vor sich geht, wenn die Oberfläche der Kathode verhältnismäßig klein und die Stromdichte an der Kathode verhältnismäßig hoch ist. Die geeignete Stromdichte hängt bis zu einem gewissen Grade von der Schnelligkeit der Bewegung des Elektrolyten ab. Bei einer höheren Stromdichte

läßt sich eine größere Schnelligkeit verwenden. Um den Elektrolyten aufzufinden, ist es natürlich notwendig, beständig oder von Zeit zu Zeit Kohlensäure und Wasser in der durch das Pigment absorbierten Menge zuzusetzen. Die Kohlensäure läßt sich auch zur Erzielung besserer Zirkulation verwenden. — Patent Nr. 846 526 bezieht sich auf den Apparat, Nr. 847 032 auf das Verfahren. D.

A. T. Lincoln. Über die elektrolytische Zersetzung verschiedener Messingsorten. (Transact. Amer. Electrochem. Soc., Philadelphia, 2—8./5 1907.)

Verf. hat sehr umfangreiche Untersuchungen über dieses Kapitel angestellt, wofür ihm von der „American Electrochemical Society“ der Preis von 100 Dollar für Originaluntersuchungen zuerkannt worden ist. Da die Arbeit eine enorme Summe experimenteller Arbeit darstellt, ist es nicht möglich, ihr gerecht zu werden, ohne alle die Diagramme, Photographien usw. wiederzugeben. Wir müssen uns daher nur auf eine kurze Wiedergabe der erhaltenen Gesamtresultate beschränken. So z. B. nimmt in einer Kochsalzlösung die elektrolytische Zersetzung mit der Kupfermenge in der Kupferzinklegierung ab, bis die Grenze von 50% Kupfergehalt erreicht ist, von da an bleibt sie konstant und ist eigentlich nur eine Zinkkorrosion. Die erhaltenen Werte sind graphisch dargestellt. Ähnliche Messungen sind für Natriumnitrat, Natriumsulfat, Ammoniumnitrat, Kaliumnitrat usw. angestellt worden. Für die Kochsalzlösung läuft die chemische Zersetzung nahezu parallel mit elektrolytischen. Ferner berichtet Verf. auch über das sehr charakteristische Aussehen von Proben unter dem Mikroskop nach Ablauf des Zersetzungsvorganges und gibt Abbildungen von dabei auftretenden Krystallen. Zum Ende werden zusammengesetzte Messingproben nach der Einführung von geringen Mengen Zinn in die Zink-kupferlegierung geprüft. D.

Hugo Hermann. Über das Absetzen von Tonemulsionen. (Z. anorg. Chem. 53, 413—418. 4./5. [27./2.] 1907. Wien.)

Schüttelt man eine Tonaufschämmung in einer größeren Menge Elektrolyts gut durch und überläßt sie dann der Ruhe, so scheidet sich der Ton an der Oberfläche vom Wasser und bildet eine Säule, die immer mehr in sich zusammensinkt und durch eine Trennungsfläche von der oberen Schicht geschieden ist. Die Geschwindigkeit der Tonpartikeln und die Bewegung der Grenzfläche Lösung-Tonschlamm wurde studiert. Als maximale Geschwindigkeit ergab sich 0,61—0,675 mm pro Minute. M. Sack.

A. Fraenkel. Elektrolytischer Sauerstoff. (Mitt. K. K. technol. Gewerbe-Mus. Neue Folge 16, 160—161. Wien.)

Die Explosion einer mit „elektrolytischem Sauerstoff“ gefüllten Stahlflasche im Technikum Winterthur (Schweiz) veranlaßte Verf. zur Untersuchung des betreffenden Gases. Er fand einen Wasserstoffgehalt von 25%, der durchaus dem Lieferanten zur Last gelegt werden mußte, da dieser für Sauerstoff und Wasserstoff ein und denselben Kompressor verwendete. Verf. weist darauf hin, daß technischer elektrolytischer Sauerstoff durchschnittlich 97% O₂ enthält, also ein ganz ungefährliches Gasgemisch darstellt, und führt einige Analysenzahlen zum Beweise an. Die untere Explosionsgrenze für Sauerstoff-Wasserstoffmischungen ist bekanntlich hin-

sichtlich des Wasserstoffgehaltes bei 6,4 Vol.-% gefunden worden. Auch den Vorwurf der toxischen Wirkung des elektrolytischen Sauerstoffs weist Verf. zurück. In einer künstlichen Atmosphäre, welche statt des Stickstoffs Wasserstoff, aber ebensoviel Sauerstoff wie Luft enthält, geht das Atmen nach Regnault und Reiset (Liebigs Ann. 73, 92) ganz normal von statthen. *Bucky.*

Edward L. Anderson. Reduktion metallischer Sulfide. (U. S. Patent Nr. 846 642 vom 12./3. 1907.)

Das Verfahren zielt auf die kathodische Reduktion von Metallen aus ihren Sulfiden hin unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefelwasserstoff. In der untenstehenden Abbildung ist Fig. 1 ein senkrechter Schnitt durch die dabei benutzte Zelle, während Fig. 2 eine Seitenansicht darstellt. 2, 2 sind

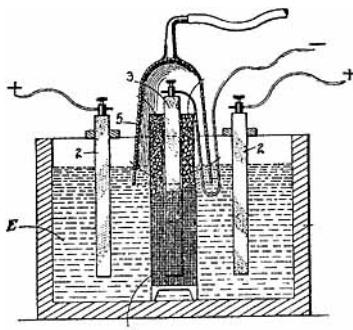


Fig. 1.

die Anoden, die aus Kohle oder Graphit bestehen mögen, während 3 die gleichartige Kathode darstellt. Letztere ist von einem Drahtkorb 4 umgeben, der in geeigneter Weise emailliert werden muß, um von dem Elektrolyten nicht angegriffen zu werden. Der Elektrolyt besteht in Kieselfluor-

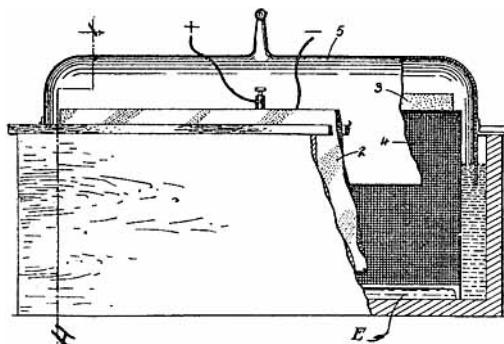


Fig. 2.

wasserstoffsäure, H_2SiF_6 . Mittels der Glocke 5 wird das Schwefelwasserstoffgas abgeleitet, um in Gasmaschinen verbrannt zu werden. Um z. B. Zink aus Zinksulfid zu gewinnen, vermahlt man das Erz auf 15 oder 20 Maschenweite und trägt es in den Korb 4 ein. Die Kathodentätigkeit besteht in der Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, das abgeleitet wird, während gleichzeitig das aus dem Sulfid reduzierte metallische Zink als $ZnSiF_6$ in Lösung geht. Aus dieser Lösung wird das Zink alsbald auf der Kathode abgesetzt. *D.*

V. Engelhardt. Zum Kapitel: Elektrische Bleiche.

(Elektrochem. Z. 13, 266—270. März 1907. Charlottenburg.)

Verf. wendet sich gegen die Broschüre von L. Wagner, Nürnberg („Die elektrische Bleicherei“, Hartlebens Verlag, Wien-Leipzig), in welcher letzterer dem Verf. vorwirft, daß dessen Monographie „Hypochlorite und elektrische Bleiche, technisch-konstruktiver Teil“, „eine pro domo verfaßte Verherrlichung des Apparates von Siemens & Halske, A.-G., Wien“, sei. Dieser Vorwurf wird scharf und sachgemäß widerlegt; andererseits kritisiert Verf. den Inhalt der Schrift von Wagner und glaubt den Nachweis erbracht zu haben, daß sie alle Merkmale einer Reklameschrift für die Firma „Dr. Paul Schoop“ in Nürnberg aufweist. *M. Sack.*

George Herbert Harrison. Kosten der elektrolytischen Chlorproduktion. (Eng. Min. Journ. 83, 137. 19./1. 1907.)

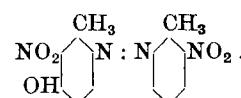
Verf. teilt die Betriebszahlen des Monats Mai 1906 über die Anlage von 16 Hargreaves-Bird-Zellen zur Erzeugung von Chlor aus Kochsalz der West Virginia Pulp and Paper Company in Piedmont mit und hält die Herstellung von Chlor nach diesem Verfahren für die Zwecke der Goldextraktion für vorteilhaft. *Ditz.*

A. G. Beits und R. H. Sherry. Versuche zur Darstellung von Chloraten und Hypochloriten mit Hinsicht auf hohe Strohauseite. (J. Am. Chem. Soc. 29, 340—345. März [5./1.] 1907. Troy, New York.)

Es wurden verschiedene Mittel versucht, um, abgesehen vom üblichen Zusatz von Alkalichromat, die Oxydation von Chlorkalium zu beschleunigen und die Ausbeute an Chlorat und Hypochlorit zu steigern. Mit Anoden aus mit Bleisuperoxyd überzogener Kohle wurde weder Chlorat, noch Hypochlorit erhalten. Bei Benutzung von Platinanoden hat keiner von verschiedenen Zusätzen zum Elektrolyten eine so gute Ausbeute an Chlorat ergeben, wie das Natriumchromat. Wenn man als Kathode Magnesium nimmt (Graphit als Anode), wird die Ausbeute an Chlorat (ohne Zusatz von Chromat) sehr erhöht, und die Methode wäre technisch verwertbar, wenn Magnesium nicht zu teuer wäre. Bei der Darstellung von Hypochlorit dagegen wird die Magnesiumkathode weniger angegriffen, läßt die Umwandlung von 35 bis zu 50% Chlorkalium zu, und steigert die Ausbeute an Hypochlorit bis zu 60%. Der Verlust an Magnesium beträgt für 100 kg Chlor nur $\frac{1}{5}$ kg und weniger. *M. Sack.*

K. Brand und H. Zöller. Die partielle Reduktion des 2,6- und des 2,4-Dinitrotoluols auf elektrochemischem Wege. (Berl. Berichte 40, 3324 bis 3334 [1907].)

In schwach alkalischer Lösung geht das 2,6-Dinitrotoluol an einer Quecksilberkathode glatt in das 2,2'-Dinitro-6,6'-azooxytoluol über. Dieses wird durch konz. Schwefelsäure schon bei Wasserbadwärme in das 2,2'-Dinitro-3-oxy-6,6'azotoluol übergeführt.



Aus dem 2,4-Dinitrotoluol wurde 2,2'-Dinitro-4,4'-azooxytoluol gewonnen. In stark salzsaurer Lösung

unter Zusatz von CuCl_2 gibt 2,6-Dinitrotoluol 2-Amido-6-nitrotoluol, während 2,4-Dinitrotoluol in das 4-Amido-2-nitrotoluol übergeht, wogegen saure chemische Reduktion ($\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$) 2-Amido-4-nitrotoluol liefert. In schwach essigsaurer Lösung entsteht aus dem 2,6-Dinitrotoluol 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol, dessen Oxydation mit Eisenchlorid 2 Nitro-6-nitrosotoluol ergibt, während 60proz. Schwefelsäure zum 2 Nitro-3-oxy-6-amidotoluol führt, und konz. Salzsäure das 2-Nitro-3-chlor-6-amidotoluol entstehen lässt. 2,4-Dinitrotoluol liefert in fast neutraler Lösung 2 Nitro-4-hydroxylaminotoluol, das mit konz. Salzsäure in 2 Nitro-3-chlor-4-amidotoluol übergeht.

Schwalbe.

Richard Lorenz. Die elektrolytische Dissoziation geschmolzener Salze. (Berl. Berichte **40**, 3308—3311 20./7. [4/7.] 1907. Zürich.)

Auf Grund von Bestimmungen über Leitvermögen und Zähigkeit an geschmolzenen Mischungen von Borsäure und Natriummetaphosphat zieht A r n d t (Berl. Berichte **40**, 2937 [1907]) den Schluß, daß alle einwertigen Salze im geschmolzenen Zustande vollständig dissoziert seien, d. h. aus der bei erwähnten Mischungen experimentell gefundenen Gleichung $\lambda\eta = \text{konst.}$ (λ -Äquivalentleitvermögen, η Zähigkeit) schließt er, daß in der allgemein gültigen Gleichung $\lambda\eta = \alpha \cdot \text{konst.}$ (α -Dissoziationsgrad) $\alpha = 1$ sein muß. Diese Gleichung wird aber auch durch jeden anderen konstanten Wert von α befriedigt, d. h. der Elektrolyt braucht nicht vollständig dissoziert zu sein. Nimmt man ferner die A r n d t sche Hypothese an, so müßte das Produkt aus den Ionenbeweglichkeiten und Zähigkeit bei allen Salzen gleich sein, was nicht der Fall ist, wie aus den Bestimmungen von L o r e n z , K a l m u s , K a u f l e r und J a b s hervorgeht. Der einzige Schluß, der aus den Beobachtungen von A r n d t und des Verf. gezogen werden kann, ist der, daß der Dissoziationsgrad der Salze sich nicht sehr bedeutend mit der Temperatur ändert, was Verf. schon früher deutlich ausgesprochen hat. *M. Sack.*

A. Grau und F. Ruß. Über das Verhalten des elektrischen Flammenbogens in einigen Gasen. (Z. f. Elektrochem. **13**, 345—348. 21./6. [Mai] 1907. Wien, Technolog. Gewerbemuseum.)

Im Anschluß an ihre „Experimentaluntersuchungen über die Luftverbrennung im elektrischen Flammenbogen“ (Sitz.-Ber. d. Wien. Akad. IIa, **115**, 1571 [1906]) untersuchten die Verff. den Zusammenhang zwischen Stromstärke und Spannung stabiler Bögen von 5 cm Länge in verschiedenen Gasen. Bei gleicher Stromstärke verhalten sich die untersuchten Gase sehr verschieden hinsichtlich der Spannungen, und zwar ordnen sie sich mit steigender Spannung in die Reihe: Stickstoff, Luft, Kohlenoxyd, Schwefelkohlenoxyd, Sauerstoff, Kohlensäure, Wasserstoff. *M. Sack.*

S. Z. de Ferranti. Elektrischer Ofen zur Fixierung von Stickstoff. (Engl. Patent Nr. 13 965. Grindleford Derby.)

Das Verfahren bezweckt die Fixierung freien Stickstoffes, der Luft oder der Abgase von Schmelzöfen. Durch Verbindung mit Sauerstoff der Luft im elektrischen Bogen zur eventuellen Gewinnung von Nitraten und Nitriten. Die Erfindung besteht darin, daß, nachdem die Gase im elektrischen Bogen auf

eine hohe Temperatur gebracht worden sind, sie durch Ausdehnung gekühlt werden. Eine Elektrode ist konzentrisch in einer äußeren kreisförmigen angeordnet, wodurch ein ringförmiger Raum gebildet wird, durch welchen der Bogen geleitet wird. Er wird durch eine Windung, die die innere Elektrode umgibt, in rotierende Bewegung gesetzt. Die Gase passieren den rotierenden Bogen durch eine divergierende Düse zum Zwecke der Kühlung. Die Elektroden sind hohl, und Wasser zirkuliert in ihnen.

St.

Philipp A. Guye. Das elektrochemische Problem der Stickstoffbindung. (Moniteur Scient. **21**, 225 bis 236 [1907].)

Nach Betonung der hervorragenden Wichtigkeit des Problems bespricht Verf. in diesem Vortrag zunächst das Kalkstickstoffverfahren von F r a n k - C a r o , vor allem die wirtschaftliche Seite desselben. Nach den Berechnungen des Verf. ist das Verfahren nur industriell möglich bei einem Carbidpreis von 140 Frs. pro Tonne. Sodann wird die elektrochemische Gewinnung der Salpetersäure unter Aufzählung der technischen Ausgestaltungen des Verfahrens und der wissenschaftlichen Bearbeitungen des Problems erörtert. Den Preis eines Kilogramms in Form von Salpetersäure fixierten Stickstoffs berechnet Verf. auf 1 Fr. 25 Cent. Schließlich führt Verf. aus, daß es von besonderem Interesse für beide Industrien ist, sich nicht als Rivalen zu betrachten. Nach Vervollkommenung der Methoden der Luftverflüssigung und Rektifikation wird der für das Kalkstickstoffverfahren verlorene Sauerstoff unter Erhöhung der Ausbeute pro Einheit der elektrischen Energie in der Hochspannungsflamme zu Salpetersäure verarbeitet werden.

Herrmann.

August Grau und Franz Ruß. Experimentaluntersuchungen über die Luftverbrennung im elektrischen Flammenbogen. (Sitzungsber. Kais. Akad. d. Wiss. Wien. Math.-naturw. Kl. **115**, Abt. IIa, 1571—1657. Dez. [8./11.] 1906. Wien.)

Die technisch wichtige Frage der Bildung von Stickoxyd aus der Luft im elektrischen Flammenbogen veranlaßte Verff., die bezüglichen Gleichgewichtsverhältnisse und Ausbeuten zu studieren. Die Spannungswerte der Elektroden aus verschiedenen Metallen wurden gemessen. Das Stickoxydgleichgewicht im Hochspannungsflammenbogen wurde ermittelt, indem die in einem vertikalen Bogen zwischen Platinelektroden gebildeten Gase abgesaugt und analysiert wurden. Der Gehalt derselben an NO betrug $x = 4,5$ Vol.-%, was für die Reaktion $\text{N} + \text{O} = \text{NO}$ eine Gleichgewichtskonstante $K = 8,5$ ergibt. Dieser Wert fällt aber bei steigendem O-Gehalt im Luftgemisch. x wächst mit wachsender Stromstärke, bleibt aber oberhalb 0,1 Amp. und 136 Watt fast konstant.

Bei den Ausbeutebestimmungen wurden die Analysen nitroser Gase durchgeführt: 1. Durch Absorption des aus NO entstandenen NO_2 in Kalilauge und Bestimmung des O im Gasrest; 2. durch Absorption in Schwefelsäure und Zerlegen der nitrosen Säure im L u n g e s chen Nitrometer und 3. durch Absorption mit Lauge. Die letzte Methode ist weniger exakt. Die höchste Ausbeute betrug in 3 cm langen Bogen 454 kg, im 5 cm-Bogen 539 kg Salpetersäure (70—80% Nutzeffekt) pro Kilowattjahr. (Birkeland erzielt 500—600 kg). *M. Sack.*

Franz Ruß. Über Luftverbrennung. (Österr. Chem.-Ztg. 10, N. F., 237—243. 1./9. [11./5.] 1907.) Die von Grau und Ruß (Sitzungsber. Wiener Akad. Kl. Ila, Dez. 1906) ausführlich mitgeteilten Untersuchungen über die Luftverbrennung im elektrischen Flammenbogen werden kurz dargestellt. Die bisherigen Fehlerquellen bei der Bestimmung des Stickoxydgleichgewichts in der Reaktion $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ wurden dadurch eliminiert, daß man den Bogen innerhalb eines engen Rohres zwischen vertikal gestellten Elektroden brennen ließ. Die Stickoxydkonzentration in einem 4,7 cm langen Flammenbogen von 0,1 Amp. Stromstärke beträgt, wie die letzten Untersuchungen gezeigt haben, 5,5% NO, entsprechend einer Temperatur von ca. 3500 T. An einem mit 150—163 Watt betriebenen, 5 cm langen Bogen ist bei einer Konzentration der Gase von 3,13% NO eine Ausbeute von 545 kg HNO₃ pro Kilowattjahr erzielt worden. Das Ausbeutemaximum dürfte nicht wesentlich über dieser Zahl liegen. Verf. glaubt, den Beweis erbracht zu haben, daß auch an feststehenden Bögen mindestens die Ausbeute erzielt werden kann, die in der Technik bisher nur durch Zerreissen der Bögen erreicht wurde. Die Einfachheit der feststehenden Bögen hat die Industrie veranlaßt, sich in allerletzter Zeit denselben zuzuwenden. *M. Sack.*

Percy F. Frankland. Die Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs für industrielle Zwecke. (J. Soc. Chem. Ind. 26, 175—179. 15./3. 1907. Birmingham.)

Der Aufsatz behandelt die Entwicklung der technischen Darstellung von Cyaniden, Nitraten (Birkeland-Eyde-Verfahren) und Cyanamiden (Kalkstickstoff). Daran anschließend Beschreibung zweier Patente der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik, betreffend 1. Vervollkommenung in und Apparate für Erzeugung von Reaktionen in Gasen mit Hilfe der elektrischen Lichtbogen und 2. Erzeugung stabiler Flammenbogen von großen Dimensionen.

M. Sack.

F. Howles. Die elektrothermische Verbrennung des atmosphärischen Stickstoffs. (J. Soc. Chem. Ind. 26, 290—298. 15./4. [8./3.] 1907. Manchester.)

Bei der Luftverbrennung kommen hauptsächlich folgende Punkte in Betracht: 1. Möglichst hohe Temperatur des Flammenbogens, wodurch sowohl die Konzentration des Stickoxyds, als auch die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht werden, 2. möglichst rasche Entfernung des Stickoxyds aus dem Bereich des Bogens, um seine Dissoziation in den kühleren Partien zu verhindern, und 3. möglichst Verkleinerung des relativen Volumens derjenigen Flammenzonen, in denen die Dissoziation stattfindet. Verf. hat sich zusammen mit McDougall im Jahre 1898—99 mit diesen Problemen beschäftigt. Er gibt eine Zusammenfassung der damals gewonnenen Resultate und beschreibt die verschiedenen technischen Verfahren der Salpeterdarstellung aus Luft. Die größte bis jetzt erzielte Ausbeute ist 650 kg Salpetersäure pro Kilowattjahr. Das Problem, eine 98%ige Säure aus den Gasen direkt darzustellen, ist noch nicht gelöst worden. Beim Vergleich der Kosten verschiedener Kraftquellen wird auf die Hochofengase aufmerksam gemacht, die in England noch viel zu wenig ausgenutzt werden. *M. Sack.*

M. Le Blanc. Die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei der Stickstoffverbrennung in der Hochspannungsflamme. Auszug aus der Dissertation von W. Nürauen. (Z. f. Elektrochem. 13, 297—305. 7./6. [30./4.] 1907.)

Durch hochgespannten Strom wurde nach der Versuchsanordnung von J. Brode („Über die Oxidation des Stickstoffes in der Hochspannungsflamme“, Karlsruher Habilitationsschrift, Halle a. S.) Stickstoff verbrannt, das entstandene Stickoxyd durch konz. Schwefelsäure oder verd. Kalilauge absorbiert und im Nitrometer bestimmt. Es ergab sich, daß die Mittelwerte des Verhältnisses

$$\frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]}$$

bei verschiedenen Stickstoff-Sauerstoffgemischen gut übereinstimmen, so daß das Massenwirkungsgesetz sich auf die Vorgänge bei konstantem Lichtbogen anwenden läßt. Die Ausbeute wird durch Kühlung von 3,7% auf 4,5% NO gesteigert, woraus zu schließen ist, daß die durch die gut stimmende Konstante sich ergebende hohe Abkühlungsgeschwindigkeit doch nicht außerordentlich groß ist. Durch Verkleinern der Flamme, wodurch das Temperaturgefälle stärker wird, wird die Ausbeute erhöht.

M. Sack.

A. G. Betts und R. H. Sherry. Versuche über die Darstellung der chlorsauren und unterchlorsauren Salze mittels hochgespannter Ströme. (Transact. Amer. Chem. Soc., Neu-York, 27. bis 29./12. 1906. Nach Science 25, 407.)

Es ist eine Reihe von Versuchen mit verschiedenen Kathoden und unter Zugabe verschiedenartiger Substanzen zu den Lösungen ausgeführt worden. Magnesium als Kathode ergab eine hohe Stromwirkung. Vergleichende Zusammenstellungen zeigten für eine Lösung von Chlorkalium, der chromsaures Natrium zugegeben war, eine Stromstärke von 69,3% und für eine Chlorkaliumlösung mit Magnesiumkathode 65%. Bei dauerndem Betrieb war die Wirksamkeit dieser Kathode in der Abscheidung von Chlorat in der ersten Stunde 90% und von der vierten bis zur achten Stunde 60%. Bei Herstellung von Hypochlorit aus einer 12,5%igen Salzlösung war die Wirkung in der ersten Stunde 96%, in der neunten 75%, und der Verlust an Magnesium ein sehr geringer. Es wurde gefunden, daß ein Drittel bis zur Hälfte des Salzes umgewandelt und ein Stromergebnis von 60—70% erzielt werden kann. Überdies ist der Kostenaufwand für den Strom sehr gering; die Hypochloritlösung ist vollständig klar und stets nach Verdünnung zum Gebrauch fertig.

D.

Gustav A. Pummer. Über elektrische Öfen älterer und neuer Systeme. (Vortrag, gehalten am 20./12. 1906 in der Fachgruppe der Berg- und Hüttcnmänner des Österr. Ingenieur- und Architektenvereins.) (Österr. Zeitschr. f. Berg. u. Hüttcnw. 55, 105—110, 125—128, 2./3., 9./3. 1907.)

Verf. bespricht an der Hand von Abbildungen die elektrischen Öfen und zwar Öfen mit 1. indirekter Widerstandserhitzung, 2. Lichtbogenerhitzung, 3. direkter Widerstandserhitzung und 4. Induktionsöfen.

Ditz.

Verfahren zur Darstellung von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen aus atmosphärischer Luft oder anderen Stickstoff und Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen mittels des elektrischen Lichtbogens. (Nr. 189 864. Kl. 12i. Vom 13./9. 1904 ab. Dr. Demetrio Helbig in Rom.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen aus atmosphärischer Luft oder anderen Stickstoff und Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen mittels des elektrischen Lichtbogens, dadurch gekennzeichnet, daß der Lichtbogen zwischen ihm einschließenden Wänden aus einem feuersfeten, in stark erhitztem Zustande die Leitfähigkeit der zugeführten Gase erhöhenden Metalloxyd, wie Calciumoxyd oder Magnesiumoxyd, unterhalten wird.

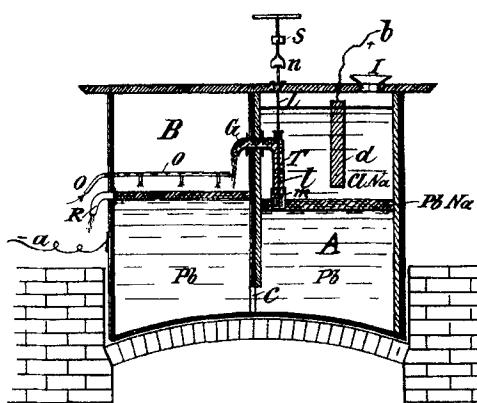
2. Ausführungsform des Verfahrens gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die den Lichtbogen verlassenden Gase zwecks Verhinderung zu hoher Erhitzung des Ofenmaterials gezwungen werden, ihre Wärme mittels in dem Ofen selbstgeordneter Kanäle an die frischen nach dem Lichtbogen strömenden Gase abzugeben. —

Das Verfahren ermöglicht es, die Verbrennung des Stickstoffs mit einem elektrischen Flammbojen von geringer Spannung bei verhältnismäßig hoher Stromstärke auszuführen, wobei der Bogen außerdem gegen Gasströmungen sehr beständig ist. Es ist zur Erhaltung des Bogens nur die sehr geringe Spannung von 300—600 Volt erforderlich. Die elektrische Flamme verbreitet sich und füllt den durch das Metalloxyd begrenzten Reaktionsraum so vollständig aus, daß das hindurchgeföhrte Gas ganz gleichmäßig erhitzt wird.

W.

Einrichtung zur Erzeugung von Ätzalkali durch Elektrolyse von geschmolzenem Alkallichlorid unter Benutzung einer Bleikathode. (Nr. 189 474. Kl. 12l. Vom 23./10. 1906 ab. Cornelio Leone Sagui in Saloniki [Türkei].)

Patentansprüche: 1. Einrichtung zur Erzeugung von Ätzalkali durch Elektrolyse von geschmolzenem



Alkallichlorid unter Benutzung einer Bleikathode und Beförderung der gewonnenen Legierung nach dem Zerlegungsbehälter mit Hilfe der auf ihr lastenden Flüssigkeitssäule von geschmolzenem Alkallichlorid, gekennzeichnet durch die Anordnung eines mit dem unteren Ende in die entstehende Legierung hineinragenden und mit dem anderen Ende unter Vermittlung eines Krümmers (G) mit dem Zer-

legungsbehälter (B) in Verbindung stehenden Rohres (T).

2. Einrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohr (T) mit einem Ventil versehen ist, welches durch eine Spindel (I) in beliebiger Weise eingestellt und ev. ganz geschlossen werden kann. —

Die Erfindung besteht in einer vorteilhaften Einrichtung zur Ausführung des an sich bekannten Verfahrens. Das fertige Ätznatron wird durch den Hahn (R) abgezapft und ist sofort versandfähig; das Chlornatrium wird durch einen Trichter J in den Behälter A eingegossen.

W.

Verfahren, versilberte, vernickelte oder vergoldete

Waren durch Behandlung als Anoden im elektrolytischen Bade zu entsilbern, entnickeln oder entgolden. (Nr. 189 876. Kl. 40c. Vom 25./9. 1906 ab. E. Harbeck in Partilled [Schweden].)

Patentanspruch: Verfahren, versilberte, vernickelte oder vergoldete Waren durch Behandlung als Anoden im elektrolytischen Bade zu entsilbern, entnickeln oder entgolden, dadurch gekennzeichnet, daß als Elektrolyt Schwefelsäure mit einem spez. Gew. von über 1,53 (50° Bé.), gegebenenfalls unter Zusatz von Salzsäure oder eines Chlorids, angewendet wird. —

Das Verfahren beruht darauf, daß Eisen, Blei, Zinn und Kupfer, Messing, Neusilber, Bronze, Britannia usw. durch Schwefelsäure von 50° Bé. und darüber praktisch nicht angegriffen werden. Dagegen wird Silber, Nickel und Gold, letzteres bei einem Zusatz von Salzsäure oder eines Chlorids und Schwefelsäure unter Einwirkung des elektrischen Stromes gelöst und pulverartig auf hierbei als Kathoden dienenden Eisen-, Kupferblechen oder dgl. ausgeschieden. Die Spannung des Stromes ist vorteilhaft 2—6 Volt, die Temperatur des Bades von 75—100°.

W.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrazokörpern. (Nr. 189 312. Kl. 12q. Vom 2./9. 1902 ab. Friedrich Darmstädter in Darmstadt.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Hydrazobenzol oder dessen Homologen, sowie anderen Hydrazoverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß die entsprechenden Azoxyverbindungen in wässriger Suspension bei Gegenwart von Alkalien oder Alkalialzaten und unter Anwendung eines Diaphragmas, sowie unter starker Bewegung der Kathodenlauge und Anwendung einer erheblich größeren Strommenge, als die Theorie erfordert, der elektrolytischen Reduktion unterworfen werden. —

Die besonderen Bedingungen des vorliegenden Verfahrens ermöglichen die Durchführung der Reduktion in alkalisch-wässriger Suspension bis zum Hydrazobenzol, während man bisher nur bis zum Azoxybenzol reduzieren können und alsdann in saurer Suspension oder Lösung hatte weiterarbeiten müssen. Das Verfahren ist gegenüber den bisher üblichen wesentlich einfacher und liefert keine Nebenprodukte.

Karsten.

Verfahren zur Hintereinanderschaltung von Hochspannungsflammen in einem Hochspannungstromkreis zwecks Herbeiführung endothermischer Gasreaktionen. (Nr. 193 366. Kl. 12h. Vom 7./7 1906 ab. Salpetersäure-

Industrie-Gesellschaft G. m. b. H.
in Gelsenkirchen [Westf.].)

Patentanspruch: Verfahren zur Hintereinanderschaltung von Hochspannungsflammen in einem Hochspannungsstromkreis, zwecks Herbeiführung endothermischer Gasreaktionen, dadurch gekennzeichnet, daß jede Flammenstrecke mit Ausnahme einer Strecke durch hohe Ohm'sche Widerstände oder Selbstinduktionsspulen überbrückt wird. —

In der Patentschrift ist eine Reihe geeigneter Anordnungen schematisch dargestellt. Das Verfahren hat die Wirkung, daß beliebig viele Hochspannungsflammen in einem Hochspannungsstromkreis unter gleichzeitiger Erhöhung des Leistungsfaktors im Stromkreis hintereinander geschaltet werden können. Es ist dabei die Anwendung der bisher zur Vermeidung von Kurzschlüssen erforderlichen Vorschaltwiderstände oder Drosselspulen unnötig, von denen die ersten den Nachteil haben, den größten Teil der aufgewendeten Energie zu vernichten, während letztere die volle Ausnutzung der maschinellen Anlage verhindern. *Kn.*

Verfahren zur Behandlung von Gasen oder Dämpfen

mit elektrischen Entladungen. (Nr. 188 750.
(Kl. 12h. Vom 1./6. 1904 ab. Graf Amaury
de Montlaur in Paris. Priorität vom 3./6.

1903 auf Grund der Anmeldung in Frankreich.)

Patentanspruch: Verfahren zur Behandlung von Gasen oder Dämpfen mit elektrischen leuchtenden oder dunklen Entladungen, z. B. zwecks Erzeugung von Ozon, Stickoxyden und Ammoniak, dadurch gekennzeichnet, daß das zu behandelnde Gas oder der Dampf vor oder bei dem Eintritt in die Entladungsstrecke von einem Büschel von Röntgenstrahlen getroffen wird. —

Die bisherigen Verfahren zur Behandlung von Gasen mit elektrischen Entladungen ergaben eine schlechte Ausbeute, weil nur eine geringe Menge des Gases oder Dampfes in Reaktion trat. Durch die Bestrahlung gemäß vorliegendem Verfahren wird es ermöglicht, daß eine größere Gasstrecke von der Elektrizität durchflossen wird, wodurch die Ausbeute verbessert wird. In der Patentschrift sind einige Anordnungen der Vorrichtungen zur Ausführung des Verfahrens beschrieben.

Karsten.

Elektrischer Ofen zur Behandlung von Gasen mittels elektrischer Lichtbögen, welche zwischen einer zentralen Elektrode und einer diese umgebenden ring- oder schraubenförmigen Gegen-elektrode übergehen und unter dem Einfluß eines magnetischen Kraftfeldes eine Drehungsbewegung ausführen. (Nr. 183 041. Kl. 12h. Vom 14./11. 1905 ab. Dr. Albert Johan Petersson in Alby [Schweden].)

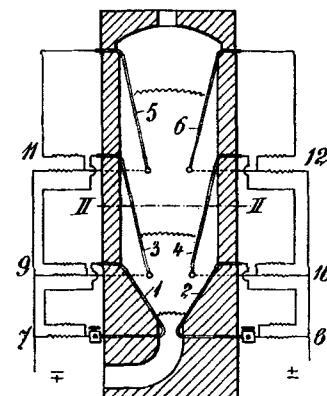
Die Einrichtung, bei welcher die Fortbewegung des Lichtbogens transversal zu den Strömungsrichtung des Gases mit jeder gewünschten Geschwindigkeit ermöglicht wird, beugt dem Übelstande anderer Apparate vor, daß eine schon einmal mit dem Lichtbogen behandelte Gasmenge aufs neue von ihm getroffen wird. Außerdem ist die Reaktionskammer leicht zugänglich und die Erregungsvorrichtung bei einer gewissen Feldstärke von geringerer Größe. *Sch.*

Verfahren und Apparat zur Ausführung chemischer Reaktionen in Gasen und Gasgemischen mittels

elektrischer Lichtbögen zwischen Elektroden mit verhältnismäßig großem Abstand. (Nr. 185 897. Kl. 12h. Vom 21./12. 1904 ab. Firma Albert Johan Petersson in Alby [Schweden] und Aktieselskabet det Norske Kvaelstofkompani in Christiania.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Ausführung chemischer Reaktionen in Gasen und Gasgemischen mittels elektrischer Lichtbögen zwischen Elektroden mit verhältnismäßig großem Abstand, dadurch gekennzeichnet, daß der Entladungsweg zwischen diesen Elektroden in an sich bekannter Weise durch elektrische Lichtbögen geschlossen wird, die zwischen anderen, mit dem Stromkreise der früheren in keiner unmittelbar elektrischen Verbindung stehenden Elektroden erzeugt und in an sich ebenfalls bekannter Weise durch magnetische oder elektrodynamische Einflüsse verschoben werden.

2. Apparat zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Elektrodenpaare, die eine geringe Minimalentfernung aufweisen, in einen Stromkreis bzw. in Stromkreise für verhältnismäßig geringen Energieaufwand eingeschaltet sind, während das Elektrodenpaar bzw. die Elektrodenpaare mit



großer Minimalentfernung in einen Stromkreis bzw. in Stromkreise für verhältnismäßig großen Energieaufwand eingeschaltet sind. —

Bei den bekannten Apparaten muß man im allgemeinen für das Einleiten der Lichtbögen die Elektroden in geringer Entfernung voneinander an der Stelle anordnen, wo die Lichtbögen überspringen sollen. Das Einleiten der Lichtbögen bei einer solchen Anordnung wirkt aber praktisch wie ein Kurzschluß, ein Nachteil, den man durch Einschaltung einer großen Selbstinduktion allerdings mit sehr ungünstiger Beeinflussung des Leistungsfaktors beseitigen kann. Der Apparat ermöglicht nun, sowohl einen günstigeren Wert in bezug auf den Leistungsfaktor der Arbeitsstromkreise zu erhalten, als auch eine Mehrzahl von Lichtbögen gleichzeitig im Ofen zur Wirkung zu bringen und dadurch einen wesentlich erhöhten Effekt zu erreichen. *Sch.*

Einrichtung zur Behandlung von Gasen oder Dämpfen mit elektrischen Flammenbögen unter Verwendung von hörnerartigen oder ähnlich gestalteten Elektrodenpaaren, zwischen denen der Abstand mit der Höhe zunimmt. (Nr. 187 585.)

Kl. 12h. Vom 28./6. 1903 ab. Société anonyme d'Etudes electrochimiques in Genf.)

Patentanspruch: Einrichtung zur Behandlung von Gasen oder Dämpfen mit elektrischen Flammenbögen unter Verwendung von hörnerartigen oder ähnlich gestalteten Elektrodenpaaren, zwischen denen der Abstand mit der Höhe zunimmt, dadurch gekennzeichnet, daß eine größere Anzahl von Elektrodenpaaren hintereinander geschaltet und dabei jedes Elektrodenpaar in einem senkrecht stehenden Schornstein untergebracht ist. —

Die Erfindung gestattet, in jeder Weise ökonomisch zu arbeiten und einen großen Nutzeffekt bei größter Beständigkeit zu liefern. Die Hintereinanderschaltung der Hörnerelektroden hat den Zweck, einen Spannungsausgleich in dem ganzen Hörnerelektrodensystem, d. h. eine selbsttätige Regelung der einzelnen Bögen zu schaffen. Zu dem gleichen Zweck ist auch die Anordnung einer Mehrzahl von Hörnerelektrodenpaaren erforderlich. Wenn die Lichtbögen eine sehr geringe Intensität besitzen, sind sie so empfindlich, daß sie durch sehr geringe Ursachen zerreißen und auslöschen. Durch die Anordnung einer größeren Anzahl von Hörnerelektroden und durch Hintereinanderschaltung wird das Auslöschen der Bögen verhindert. Wiegand.

Verfahren zur Behandlung von sauerstoffhaltigen Gasgemischen mit dem elektrischen Flammenbogen bei Verwendung von Kohlenelektroden. (Nr. 184 958. Kl. 12h. Vom 10./5. 1904 ab. Salpetersäureindustriegesellschaft, G. m. b. H. in Gelsenkirchen i. W.)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Behandlung von sauerstoffhaltigen Gasgemischen mit dem elektrischen Flammenbogen bei Verwendung von Kohlenelektroden, dadurch gekennzeichnet, daß man die schädliche Einwirkung der glühenden Elektroden spitzen und des Gasgemisches aufeinander durch Umgebung der Elektrodenspitzen mit einer indifferenten, sauerstofffreien oder sauerstoffarmen Gas hülle, die nicht oxydierend wirkt, beseitigt.

2. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Verwendung gelangenden Kohlenelektroden derart mit einer feuerfesten Röhre umgeben sind, daß zwischen Röhre und Kohlenstift ein Raum zur Zuführung des sauerstofffreien oder -armen Gasgemisches verbleibt, das unmittelbar an der Spitze jener Elektroden zum Austritt gelangt. —

Das Verfahren hat den Zweck, jeden reduzierenden Einfluß des Elektrodenmaterials auszuschließen, der ohnehin bei dem Flammenbogen, bei dem die Strombrücke durch erhitzes Gas gebildet wird, geringer ist als bei dem Lichtbogen, bei dem die Strombrücke von verdampfendem Elektrodenmaterial gebildet wird. Hierdurch wird die Verwendung von Kohlenelektroden ermöglicht, die man bisher bei oxydierenden Reaktionen für un durchführbar hielt, weshalb man, da Platin und Platiniridium zu teuer sind, Leiter zweiter Klasse verwendete, die aber nur mangelhafte Resultate ergaben. Das Verfahren kann beispielsweise zur Herstellung von Stickoxyden aus Luft, von Ammoniak aus Stickstoff, Wasserstoff und Wasserdampf, von Ammoniumformiat aus Kohlenoxyd, Wasserdampf, Stickstoff und Wasserstoff angewendet werden.

Bei ersterem Verfahren dient als Schutzgas Stickstoff, bei dem zweiten Stickstoff allein oder im Gemisch mit Wasserstoff, bei dem dritten Kohlenoxyd, Stickstoff und Wasserstoff einzeln oder im Gemisch.

Karsten.

Verfahren zur Behandlung von Gasen in einem Magnetfeld mit elektrischen Entladungen unter Verwendung von Wechselstrom. (Nr. 188 231. Kl. 12h. Vom 19./7. 1904 ab. Aktieselskabet det Norske Kvaelstof kom pagni in Kristiania. Priorität vom 14./9. 1903 auf Grund der Anmeldung in Norwegen.)

Patentanspruch: Verfahren zur Behandlung von Gasen in einem Magnetfeld mit elektrischen Entladungen unter Verwendung von Wechselstrom, dadurch gekennzeichnet, daß man ein mit den Phasen des Wechselstromes synchron pulsierendes Magnetfeld benutzt, zum Zwecke, der Neigung der Flamme zum Erlöschen beim Passieren des Nullpunktes der Stromkurve durch eine gleichzeitige Verminderung des Widerstandes um diesen Zeitpunkt entgegenzuwirken. —

Das Verfahren ermöglicht die Erzielung des gleichen Ergebnisses, das man erhält, wenn die Elektroden spitzen gegenseitig synchron mit den Stromphasen variierende Entfernung haben, so daß die Entfernung bei den Nullpunkten der Stromkurve am kleinsten ist (engl. Patent 20 049/1903), eine Anordnung, die sich praktisch nicht immer durchführen läßt.

Karsten.

Vorrichtung zur Darstellung von Salpetersäure oder Stickstoffoxyd aus atmosphärischer Luft mittels des elektrischen Lichtbogens. (Nr. 186 454. Kl. 12i. Vom 19./8. 1906 ab. Salpetersäureindustriegesellschaft, G. m. b. H. in Gelsenkirchen.)

Patentansprüche: 1. Vorrichtung zur Darstellung von Salpetersäure oder Stickstoffoxyd aus atmosphärischer Luft mittels des elektrischen Lichtbogens, gekennzeichnet durch einen unmittelbar über den Elektroden angeordneten beweglichen Rost aus gegeneinander isolierten, rechtwinklig zur Elektrodenachse eingestellten Platten aus geeignetem Material.

2. Eine Ausführungsform der Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Rost um eine Achse drehbar angeordnet ist, derart, daß stets andere Stellen der Platten von den eintretenden Entladungen getroffen werden, und die vorher getroffenen Plattenstellen sich wieder abkühlen können. —

Durch den Ersatz der bekannten Kühlröhren durch Platten gemäß vorliegender Erfindung wird nicht nur die ganze Apparatur vereinfacht, sondern man kann auch in bequemer Weise die Wirksamkeit des Apparates durch entsprechende Abmessung der Platten vergrößern. Eine Aureolenbildung, wie dies bei der Röhrenanordnung möglich ist, ist ausgeschlossen. Eine ständige Kühlmittelzufuhr bei Benutzung der Platten ist überflüssig, wenn die Achse beweglich angeordnet wird. Sch.

Apparat zur Ausführung des Verfahrens der Darstellung von Salpetersäure oder dgl. aus Luft bzw. anderen Gasgemischen. (Nr. 187 367. Kl. 12i. Vom 11./6. 1905 ab. Salpetersäureindustriegesellschaft, G. m. b. H. in Gelsenkirchen i. W.)

Patentanspruch: Apparat zur Ausführung des Verfahrens der Darstellung von Salpetersäure oder dgl. aus Luft bzw. anderen Gasgemischen, bei welchem ein Luft- oder Gasgemisch durch den elektrischen Lichtbogen auf eine sehr hohe Temperatur erhitzt und unmittelbar danach so stark als möglich abgekühlt wird, wobei als Beförderungsmittel für die Reaktionsgase von der Stelle ihrer Höchsterhitzung zur Stelle ihrer Abschreckung bzw. als Abschreckungsmittel selbst ein starker, durch den Apparat geblasener Luft- bzw. Gasstrom dient, dadurch gekennzeichnet, daß in Richtung dieses Luftstromes vor dem Lichtbogen eine diesen gegen jeden Zug schützende gekrümmte Platte oder dgl. angeordnet ist. —

Die gegen jeden Zug deckende gekrümmte Platte bewirkt eine nach den Seiten des elektrischen Flammenbogens zu gerichtete Saugwirkung, wodurch ein Abreißen des Lichtbogens verhindert wird, wie es infolge eines starken, die schnelle Abkühlung der Reaktionsgase bewirkenden Luftstromes der durch den Lichtbogen hindurchblies, sonst leicht vorkam. *Wiegand.*

Apparat zur chemischen Behandlung von Flüssigkeiten mit Gasen, bei welchem die Gase in Gegenwart der zu behandelnden Flüssigkeit elektrischen Glimmentladungen ausgesetzt werden. (Nr. 185 931. Kl. 12h. Vom 24./6. 1904 ab. Alexandre de Hemptinne in Gand [Belg.].)

Patentansprüche: 1. Apparat zur chemischen Behandlung von Flüssigkeiten mit Gasen, bei welchem die Gase in Gegenwart der zu behandelnden Flüssigkeit elektrischen Glimmentladungen ausgesetzt werden, gekennzeichnet durch die Verwendung scheibenförmiger Elektroden und von Scheiben aus dielektrischem Material, sowie durch Einrichtungen, durch welche die zu behandelnde Flüssigkeit auf der ganzen Fläche der Elektroden oder der dielektrischen Scheiben gleichmäßig und in dünner Schicht herabzurütteln veranlaßt wird.

2. Ausführungsform des Apparates nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zu berieselnden Scheiben, an denen zweckmäßig Schöpfvorrichtungen angebracht sein können, drehbar angeordnet sind und in die zu behandelnde Flüssigkeit tauchen.

3. Ausführungsform des Apparates nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß über den zu berieselnden Scheiben oberhalb einer Schmalseite schwingbare Flüssigkeitsbehälter mit gelochtem Boden angeordnet sind, und daß oben zwischen je zwei Scheiben eine schmale verteilende Leiste aus isolierendem Material, welche nur mit den verstärkten und erhöhten Enden die benachbarten Scheiben berührt, sonst aber durch zwei schmale Spalten von den Scheiben getrennt bleibt, angebracht ist. —

Der Apparat kann u. a. überall da mit Vorteil verwendet werden, wo der Wasserstoff im Entstehungszustande auf flüssige Körper einwirken soll. *Sch.-Verfahren zur Darstellung von Flußcarbiden.* (Nr. 186 879. Kl. 12i. Vom 10./10. 1905 ab.

Emile Lanhofer und Compagnie Continentale d' Electricité A. pliquée in Poissy [Frankr.]. Priorität vom 14./10. 1904 [Frankreich].)

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Flußcarbiden in Tiegelöfen unter Verwendung der Lichtbogenerhitzung, vorwiegend zur Bildung des Produktes und der Widerstandserhitzung zum Dünnglüssigschmelzen desselben, gekennzeichnet durch die Kombination zweier Öfen, bei welcher jeder Ofen abwechselnd mit Lichtbogenerhitzung und mit Widerstandserhitzung betrieben wird, in der Weise, daß, während der eine Ofen mittels Lichtbogen eine neue Carbidecharge bildet, die vorhergebildete Charge des anderen Ofens mittels Widerstandserhitzung flüssigeschmolzen wird.

2. Ausführungsform des Verfahrens gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Anwendung zweier, in Serie geschalteter Öfen, wobei derselbe Strom beide Öfen nacheinander durchfließt und der bei jedem Abstich vorzunehmende Wechsel der Erhitzungsart ohne Unterbrechung des Stromes und lediglich durch entsprechende Einstellung der Elektroden beider Öfen vollzogen werden kann.

3. Ausführungsform des Verfahrens gemäß den Ansprüchen 1 und 2, gekennzeichnet durch die Anwendung eines Hilfstromes zur Verstärkung der Widerstandserhitzungswirkung des Hauptstromes.

Das Verfahren bezweckt, die zur Darstellung von Carbiden verwendete Stromenergie in Flußöfen möglichst vollständig auszunutzen. Es liefert etwa 5,5 kg Carbid pro 24 Kilowatt-Stunden und zeichnet sich durch besondere Einfachheit aus, indem es genügt, den Lichtbogenofen auf konstanter Stromstärke zu halten, um ohne weiteres auch den Widerstandsofen in richtigem Gange zu erhalten, und indem die Umschaltung starker Ströme, die Unterbrechung derselben und die schwer zu unterhaltenden Apparate für diese Umschaltung vermieden werden. *Sch.*

I. 9. Photochemie.

James A. Evans. Ein transportables Photometer.

(J. Am. Chem. Soc. 29, 1009 [1907].)

Der Vertrag über die Straßenbeleuchtung von Cleveland war auf der Basis einer bestimmten Kerzenstärke der Laternen abgeschlossen, so daß eine zeitweise Kontrolle sich notwendig machte. Verf. hat dafür ein fahrbares Photometer konstruiert. Auf einem leichten Wagen ist ein Zelt aus Ölzeug, welches innen geschwärzt ist, montiert. Dasselbe ragt ca. 4 Fuß frei über die Hinterachse hinaus. Man fährt rückwärts an die Laternen heran, so daß sie in dem Zelt steht, und schließt die Rückwand mit einem Vorhang. Man hat auf diese Weise einen vollständig geschlossenen Dunkelraum. Das 8 Fuß lange Photometer selbst hängt an Stahlstäben an der Decke und ist hin und her und nach oben und unten verschiebbar. Als Meßlampe diente eine achtkerige Glühbirne, die durch eine Batterie von 12 Elementen, die sich unter dem Kutschersitz befinden, gespeist und mittels Rheostat und Voltmeter konstant gehalten wurde. Die Bestimmungen können sehr schnell ausgeführt werden: An- und Abfuhr eingerechnet genügen sieben Minuten. *Kaselitz.*

A. Becker und A. Werner. Das photographische Reziprozitätsgesetz für Bromsilbergelatine bei Erregung mit Licht verschiedener Wellenlänge. (Z. wiss. Photogr. 5, 382 [1907].)

Nach den Beobachtungen von Michaelis und Abney wird von der auf eine Bromsilberschicht fallenden Lichtenergie um so weniger für den photochemischen Prozeß verwertet, je langsamer die Energie zuströmt; so daß das gleiche Produkt aus Lichtintensität i und Belichtungsduer t um so geringere photographische Schwärzung erzeugt, je kleiner die Intensität und je größer dementsprechend die Expositionzeit ist. Nach Schawartzschild tritt gleiche Schwärzung einer belichteten und entwickelten AgBr-Platte nur dann ein, wenn das Produkt $i \cdot t^\delta$ denselben Wert hat, wo δ eine für jede Plattensorte charakteristische Konstante ist. Um festzustellen, ob der Exponent δ von der Wellenlänge des zur Exposition benutzten Lichtes abhängig sei, wurden verschiedene gewöhnliche, grüngelb- und rot-empfindliche Plattensorten des Handels in wechselnder Entfernung von einer Lichtquelle gemessene Zeiten belichtet, entwickelt und die Schwärzung bestimmt. Es ergab sich, daß bei einer und derselben Plattensorte der Exponent δ von der Art des angewandten Lichtes nur in sehr geringem Maße abhängig ist. — Dieses Resultat ist interessant, weil man vielfach gewisse Unrichtigkeiten der Dreifarbenphotographie auf die bei verschiedenem Licht verschiedenen Werte des Exponenten δ zurückführt. *König.*

R. Abegg und P. v. Schroeder. Beiträge zur Kenntnis der Gelatinegerbung. (Z. Chem. u. Ind. der Kolloide 1907, II, 85.)

Die Arbeit der Verff. ist noch nicht abgeschlossen und beschränkt sich auf die Feststellung des durch verschiedene Mittel erzielten Gerbungsgrades, gemessen am Schmelzpunkt. Bei Formalin wird ein bestimmter Gerbungszustand in Zeiten erreicht, die der Konzentration des Formalins nahezu umgekehrt proportional sind. Bei Kalialaun und Chromalaun konnten Verff. weder eine Erhöhung der Festigkeit, noch des Schmelzpunktes der Gelatine konstatieren. (Bekanntlich sind basischer Alaun und Chromalaun außerordentlich viel wirksamer. Ref.) Indifferente Salze erniedrigen den Schmelzpunkt sowohl der ungegerbten wie der gerbten Gelatine. Die innere Reibung (Viscosität) einer Gelatinelösung wird durch Formalin vermindert. *E. König.*

Raphael E. Liesegang. Über die Bedeutung der hydrolytischen Spaltung der Gelatine für die Schichtenbildung des Silberchromats. (Z. Chem. u. Ind. der Kolloide 1907, II, 70.)

Als Verf. seine bekannten Untersuchungen über chemische Reaktionen in Gallerten wieder aufnahm, erhielt er unregelmäßige Resultate, indem die bei den früheren Versuchen gut ausgebildeten Ringsysteme nicht erhalten werden konnten. Es stellte sich heraus, daß frische Gelatinelösungen ganz anders wirkten als solche, die einige Tage gestanden hatten oder kurz erwärmt worden waren. Da Zusatz von Gelatose eine frische Gelatinelösung ebenfalls brauchbar für die Versuche machte, unterlag es keinem Zweifel, daß diese Substanz an dem Zustandekommen der Ringsysteme beteiligt war. Besonders beachtenswert erscheint die Löslichkeit des Silberchromats in Gelatosen. Wegen der zahlreichen Einzelheiten muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden, die durch ausgezeichnete Photogramme erläutert ist. *E. König.*

Lüppo-Cramer. Das latente photographische Bild als Kolloidverbindung. (Z. Chem. u. Ind. der Kolloide 1907, II, 103 u. 135.)

Verf. sucht der Lösung der noch immer schwebenden Frage nach der Natur des latenten Bildes dadurch näher zu kommen, daß er die betr. Reaktionen in das Gebiet der Kolloidchemie verlegt. Im Gegensatz zu Carey Lea faßt Verf. die Photohaloide nicht als lackartige Verbindungen von Silberhaloid mit Silbersubhaloid auf, sondern als Normalhaloid, das durch kolloidales Silber angefärbt ist. Bekanntlich ist es schon früher gelungen, organische Fasern und anorganische Substrate, wie Al_2O_3 , Fe_2O_3 usw., mit anorganischen Kolloiden anzufärben. Verf. mischte Bromsilberhydrosol mit kolloidalem Silber; ein Farbenumschlag trat dabei nicht ein. Setzt man zu dem Gemisch einen großen Überschuß von HNO_3 , so löst sich das Ag, während AgBr zurückbleibt. Flockt man aber das Kolloidgemisch aus, z. B. durch etwas H_2SO_4 , so erhält man einen intensiv rotvioletten Körper, aus dem HNO_3 Ag herauslöst, während Photobromid zurückbleibt. Carey Lea und Günther nehmen an, daß AgCl durch Ag zu Ag_2Cl reduziert wurde. Carey Lea hält ferner Ag_2Cl für löslich in HNO_3 , die lackartige Verbindung von $AgCl + Ag_2Cl$ dagegen für unlöslich. Diese Annahme erscheint entbehrlich, denn gerade so gut, wie das Ag_2Cl kann auch das Ag sein Verhalten gegen HNO_3 völlig ändern, sobald es auf $AgCl$ „aufgefärbt“ ist. Verf. weist schließlich noch experimentell nach, daß bei der Einwirkung von 1Br auf 2Ag (kolloidal) nur normales AgBr gebildet wird; der größte Teil des überschüssigen Ag ist dem AgBr einfach beigegeben, und nur ein sehr kleiner Teil des Ag färbt das AgBr an, wobei das sog. Photobromid entsteht.

Das Photobromid ist in kolloidalem Zustande gegen Salpetersäure nicht widerstandsfähig, wohl aber, sobald es ausgeflockt ist. Das aus Bromsilber durch Belichtung erhaltenen Phototohaloid zeigt genau dasselbe Verhalten, wie das ohne Mitwirkung des Lichtes aus $AgBr + Ag$ erhaltene Produkt. Eine wertvolle Stütze für seine Auffassung der Photohaloide als Adsorptionsverbindungen von Halogeniden mit Ag findet Verf. in der Tatsache, daß AgB rund $AgCl$ auch von kolloidalem Gold stark angefärbt werden, und daß das Gold in diesen Verbindungen seine Löslichkeit in Königswasser verliert. *E. König.*

E. Stenger. Die Autochromplatte. (Z. wiss. Photogr. 5, 372. [1907].)

Verf. stellte genaue und sehr ausführliche Untersuchungen über die Eigenschaften der Autochromplatten an. Die Sensibilisierung erstreckt sich bis zur Wellenlänge $690\text{ }\mu\mu$. Seltsamerweise neigt Verf. zu der Ansicht, daß Collodiumplatten vorliegen, während inzwischen Lumière selbst publiziert hat, daß er nie etwas anderes als Gelatine-emulsionsplatten in den Handel brachte. Die bei den Autochromaufnahmen zur Verwendung kommende Gelbscheibe absorbiert das Violett und schwächt das Blau. Die durch den Gelbfilter korrigierte Empfindlichkeitskurve der Autochromplatte kommt der Empfindlichkeitskurve des Auges nahe. Daß es nicht gelang, das Spektrum absolut richtig in all seinen Farben wiederzugeben, wird niemand wundern. *E. König.*