

bade eingedampft, so scheidet sich in Gestalt einer dunkelbraunen glänzenden Haut Vanadinsäure ab, die von Wasser nicht mehr zu einer kolloiden Lösung aufgenommen wird.

Arthur Müller<sup>181)</sup> schlägt zur Bereitung von kolloider Wolframsäure folgenden Weg ein. Man löst Wolframoxytetrachlorid in wasserfreiem Äther, fügt das gleiche Volumen absoluten Alkohol hinzu, gießt durch ein trockenes Filter und verdünnt das Filtrat noch mit Alkohol. Ist die Lösung hinreichend verdünnt, so erhält man auf Zusatz von Wasser Lösungen, die das typische Verhalten von Hydrosolen der Wolframsäure zeigen. Ist dagegen die alkoholische Lösung nicht genügend verdünnt, so entsteht auch bei tropfenweise erfolgreichem Zusatz von Wasser oder umgekehrt ein flockiger, bläulichweißer Niederschlag von hydratischer Wolframsäure, der beim Auswaschen mit Wasser durch das Filter geht und hierbei ebenfalls eine typische kolloide Lösung liefert. Über dasselbe Kolloid hat auch noch A. Lottermoser<sup>182)</sup> gearbeitet. Nach seinem Berichte erhält man bei Zusatz von Salzsäure zu einer Lösung von Natriumwolframat in genau äquivalenter Menge eine vollständig klare Flüssigkeit, bei Überschuß an Salzsäure aber einen weißen, gallertartigen Niederschlag von Wolframsäuregel, der sich um so langsamer bildet und um so voluminöser ist, je stärker verdünnte Lösungen angewendet werden. Beim Dekantieren mit Wasser setzt er sich zunächst ab und verteilt sich dann in größeren Mengen Wasser immer mehr unter Bildung eines gelben trüben Sols, das das Kolloid nur sehr langsam in dichten Blättchen von seidenartigem Glanze absetzt. Ähnliche Strukturänderungen beobachtet man auch bei dem aus Ferrichloridlösung mit Ammoniak gefällten Eisenoxydgel bei langer Aufbewahrung unter Wasser. [A. 6.]

## Über eine Apparatur, durch die man Stickstoff aus Gasgemischen relativ rasch durch Funken quantitativ entfernen kann.

Von F. HENRICH und W. EICHHORN.

(Eingeg. 22./I. 1912.)

Die gasanalytischen Methoden W. Hempels sind für die gewöhnlichen Gasanalysen schon längst Gemeingut der Chemiker geworden. Vom Erfinder zu großer Handlichkeit und Allgemeinheit ausgebildet<sup>1)</sup>, vereinigen sie Schnelligkeit in der Ausführung mit hinreichender Genauigkeit für die meisten Zwecke. Nur wenige Gase, darunter Sauerstoff, konnte man bisher nicht in Absorptionspipetten entfernen. Seitdem indessen C. Paal<sup>2)</sup>

in den kolloidalen Palladiumlösungen ein vorzügliches Mittel fand, Wasserstoff zu absorbieren, und durch Zusatz von pikrinsaurem Natrium zu dieser Lösung für rasche Entfernung des absorbierten Wasserstoffs sorgte, kann man Wasserstoff auch in den Hempelschen Pipetten zur Absorption bringen.

Bei meinen Arbeiten über die Gase von Thermalquellen und Gesteinen<sup>3)</sup> habe ich mich bemüht, die quantitative Absorption des Stickstoffs in Gasgemischen so zu gestalten, daß sie rascher verläuft als nach den bisherigen Methoden. Das gelang am besten in Pipetten Hempelscher Art.

Stickstoff entfernt man aus Gasgemischen entweder durch Erhitzen mit Metallen wie Ca, Mg, Li u. a. oder durch sogenanntes „Funken“. Im ersteren Falle wird aus dem Gas festes Metallnitrid, im zweiten Falle wird es mit Sauerstoff gemischt und durch dies Gemisch über Natronlauge die Funken eines Induktionsapparates schlagen gelassen. Stickstoff und Sauerstoff verbinden sich dabei zu nitrosen Gasen, die von der Natronlauge absorbiert werden. Diese Methode ist die genaueste für die quantitative Bestimmung des Stickstoffs. Die bisherige Form ihrer Ausführung (vgl. M. W. Travérs „Experimentelle Untersuchungen von Gasen“, S. 105) ist indessen äußerst zeitraubend. Bei seinen Untersuchungen über die Gase der Wiesbadener Thermalquellen hat der eine von uns bei relativ kleinen Gasmengen oft einen ganzen Tag funken müssen, bis die Absorption beendet war. Der Hauptgrund, warum die Absorption so langsam vor sich ging, lag darin, daß die nitrosen Dämpfe bei der Travérschen Versuchsanordnung nicht rasch absorbiert werden. Zudem wurde das Glasrohr bald so heiß, daß man das Funken öfters für einige Zeit unterbrechen mußte. Beide Mängel haben wir durch folgende Kunstgriffe beseitigt. Um eine raschere Absorption der nitrosen Gase zu bewerkstelligen ließen wir im Rohr, in dem gefunkt wurde, Natronlauge von oben nach unten fließen, so daß sie teilweise mantelförmig die Funkenstrecke umgab. Die nötige Kühlung erreichten wir dadurch, daß wir mittels eines Wasserstrahlgebläses einen kontinuierlichen Luftstrom auf die Stelle des Gefäßes leiteten, wo die Funken übersprangen. Dieser Teil des Gefäßes bleibt während des Funkens zwar warm, ja fast heiß, aber die Kühlung ist so, daß man nicht nötig hat, das Funken zu unterbrechen. Auch ist uns trotz vieler Versuche nie das Gefäß an diesen Stellen gesprungen.

Im einzelnen ist die Versuchsanordnung die folgende. Das Hauptgefäß A hat die Form einer Birne und faßt ca. 200 ccm. Oben ist eine Capillarrohre C von Form und Größe wie bei den Hempelschen Pipetten angesetzt, nur besitzt sie am Ende noch ein T-Stück C' zum Einfüllen und Herauslassen der Gase. Das Ende ist mit einem Tropftrichter verbunden, der 5%ige Natronlauge enthält. Am unteren Ende der Birne ist ein Glasrohr von 2—2,5 ccm lichter Weite mit Rohransatz angeschmolzen, das mit dem Niveaugefäß B in Verbindung steht. Von unten ist das Hauptgefäß mit einem Gummistopfen verschlossen. Durch die

<sup>181)</sup> van Bemmelen - Festschrift 416 (1910); Z. f. Kolloide 8, 93 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1043.

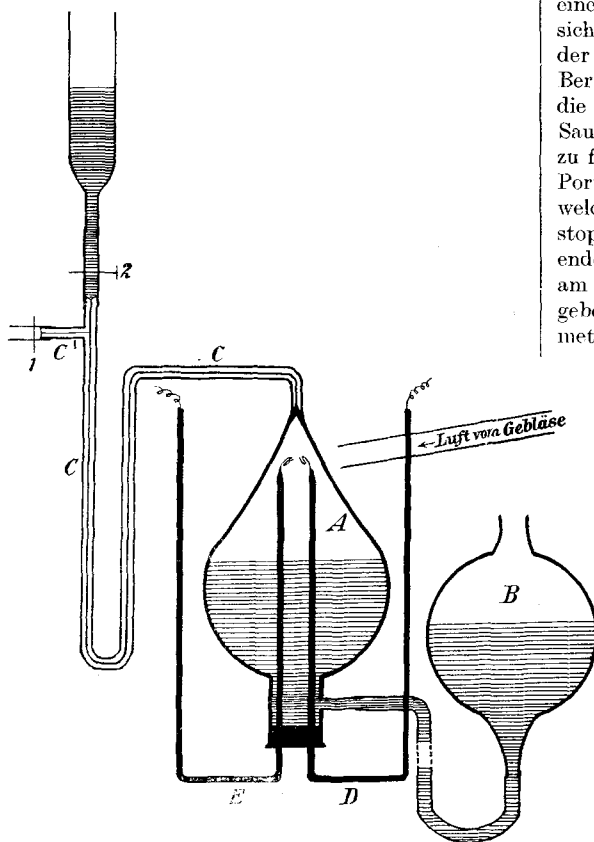
<sup>182)</sup> van Bemmelen - Festschrift 152 (1910) Chem. Zentralbl. 1911, I, 1111.

<sup>1)</sup> Gasanalytische Methoden. Braunschweig, Vieweg 1900.

<sup>2)</sup> C. Paal und W. Hartmann: Ber. 43, 243 (1910). S. auch Brunck: Chem. Zeit. 1910, 1312 u. 1331.

<sup>3)</sup> Z. f. Elektrochemie 15, 749 (1909); Ber. 41, 4296 (1908).

2 Durchbohrungen desselben gehen die Elektroden D und E. Sie bestehen aus Glasröhren von ca. 3,5 mm lichter Weite, in die oben 3 fach gefaltete Platindrähte von 0,35 mm Dicke mit eingeschmolzen sind. An der Einschmelzstelle springt das Glas leicht, falls es an dieser Stelle nicht gut verblasen ist. Nach vielen Versuchen noch heute ohne Sprung ist eine Einschmelzung, bei der die Drähte in einer kurzen Röhre aus Einschmelzglas sitzen, die dann ihrerseits mit den Röhren D und E verschmolzen sind. Letztere sind U-förmig gebogen und mit Quecksilber gefüllt, in das die Drähte der Sekundärspule des Induktionsapparates eintauchen. Die Funkenstrecke beträgt  $\frac{1}{2}$ —1 cm. Der elastische Gummistopfen ermöglicht es, zu Beginn des Ver-



suchs die Elektroden einander zu nähern, um das Überspringen der Funken einzuleiten. Dann läßt man die Elektroden allmählich wieder auseinandergehen, bis die normale Entfernung erreicht ist. Das Funken muß unterbrochen werden, sobald die Flüssigkeit bis an die Einschmelzstelle gestiegen ist.

Vor Beginn des Versuchs füllt man den ganzen Apparat durch Heben des Niveaugefäßes mit 5%iger Natronlauge, bis dieselbe aus dem oberen T-Rohr C' austritt, welches man alsdann mittels des Quetschhahnes 1 schließt. Man füllt auch das Rohr des mittels Schlauch angesetzten Tropftrichters, schließt seinen Hahn 2 und füllt ihn dann von oben ebenfalls mit der Lauge an. Nun senkt man das Niveaugefäß B und läßt durch das T-Rohr bei geschlossenem Hahn 2 das Gas mit Sauerstoff gemischt in den Apparat eintreten. Öffnet man nun den Hahn 2, nachdem das Niveau in B einige

Zentimeter unter das in A gestellt wurde, so drängt die Natronlauge den Gasrest aus der Capillare in das Gefäß A. Dabei bildet diese, an den Wänden herablaufend, einen Hohlkegel in der Spitze von A. Mittels eines Wassergebläses bläst man nun einen kontinuierlichen Luftstrom auf die Stelle des Gefäßes A, an der sich die Elektroden befinden. Wird der Induktionsapparat in Gang gesetzt, so springen sogleich oder nach vorherigem Nähern die Funken über, die man mittels Widerstands so einstellt, daß sie intensiv gelb gefärbt sind. Bei sehr häufiger Unterbrechung entsteht ein fast kontinuierlicher Lichtbogen. Sogleich tritt die Absorption der gebildeten nitrosen Gase ein, und das Niveau in A steigt ziemlich rasch. Alle paar Minuten wird für einen Augenblick der Hahn 2 geöffnet, wodurch sich die Hohlkuppe von Natronlauge erneuert, mit der die aufsteigenden nitrosen Dämpfe zuerst in Berührung kommen. Ist das Niveau in A bis an die Elektroden gestiegen, so muß man erneut Sauerstoff zugeben. Hat man größere Gas mengen zu funken, so läßt man das Gas am geeignetsten in Portionen von 80—100 ccm durch ein U-Rohr, welches durch eine dritte Durchbohrung des Gummistopfens geht und in etwa  $\frac{2}{3}$  Höhe des Gefäßes endet, eintreten. Das äußere Ende dieses U-Rohrs, am zweckmäßigsten nochmals rechtwinklig umge- gebogen, verbindet man mit einem kleinen Gasometer, welcher das zu funkende Gasgemisch enthält.

Um zu sehen, ob mit dieser Apparatur hinreichend genaue Resultate erhalten werden, haben wir in ihr den Edelgasgehalt der Luft quantitativ bestimmt und dabei eine größere Menge Luft verwendet, um den Ablesefehler zu verringern. 270 ccm Luft wurden mit 330 ccm elektrolytisch entwickeltem Sauerstoff gemischt und bei einem Volumen von rund 100 ccm in obigem Apparat unter kontinuierlichem Nachgeben von Mischgas gefunkt. Die Absorption geht rasch vor sich. Bei einem mittelgroßen Induktionsapparat werden in 1 Stunde gut 50 ccm Mischgas absorbiert. Mit der Anreicherung des Edelgases geht später die Absorption etwas langsamer vor sich. Das Funken wurde so lange fortgesetzt bis nach wiederholter Messung eine Abnahme des Gasvolumens nicht mehr zu konstatieren war. Wie erhielten so aus den 270 ccm Luft 2,6 ccm Edelgas, während sich 2,4 ccm berechnen.

Wir geben hier noch die Werte für den Edelgasgehalt von Gasen, die wir durch Erhitzen von Taunusgesteinen mit Kaliumbisulfat erhielten, und die nach obiger Methode erhalten wurden.

1. Aus 75 g violetter (devonischer) Taunuschiefer wurden 52 ccm Gas erhalten, das aus Stickstoff und Edelgas bestand. Nach dreieinhalbstündigem Funken blieb das Volumen dauernd konstant, und es waren 1,5 ccm Edelgas geblieben.

2. 75 g grüner Schiefer lieferten 24 ccm eines Gemisches von Stickstoff und Edelgas. Nach zweistündigem Funken war der Stickstoff absorbiert, und der Rückstand bestand aus 1,6 ccm Edelgas.

3. 75 g Taunusquarzit gaben 15 ccm Gas, die 1,6 ccm Edelgas enthielten. Gefunkt wurde 1 Stunde lang.

4. 90 g Basalt aus Naurod im Taunus lieferten 16,4 cem Gasgemisch, das 1,7 cem Edelgas enthielt. Zeit des Funkens 1 Stunde.

Die Absorption geht in dieser Apparatur dop-

pelt bis dreimal so rasch vor sich wie im Traversen Apparat. Mit wirksameren Induktorien dürfte sich die Zeit der Absorption noch mehr herabsetzen lassen. [A. 13.]

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Jahresberichte der Industrie und des Handels.

Vorläufige Zensusberichte<sup>1)</sup>. Farben- und Firnisindustrie. Mit der Herstellung dieser Waren befaßten sich im Jahre 1909 (1904) 791 (639; + 24%) Fabriken. Das darin investierte Kapital betrug — die folgenden Werte sind sämtlich in 1000 Doll. angegeben — 103 995 (75 486; + 38%) Doll. Die Erzeugnisse hatten einen Gesamtwert von 124 889 (90 840; + 37%) Doll. Die Ausgaben betrugen für Materialien 79 016 (59 827; + 32%) Doll.; Gehälter an 7200 (4408; + 63%) Beamte 10 378 (5677; + 83%) Doll.; Löhne an 14 240 (11 633; + 22%) Arbeiter 8271 (6264; + 32%) Doll.; Verschiedenes 13 538 (9651; + 40%) Doll.; zusammen 111 203 (81 419; + 36,5%) Doll. Der Produktionswert hat die Kosten für Materialien um 45 873 (31 013; + 48%) Doll. und die Gesamtausgaben um 13 686 (9421; + 45%) Doll. überstiegen. Nicht mit eingerechnet in diese Statistik ist die Herstellung von Kaolin- und gemahlene Erdpigmenten, sowie Schwärzen (Knochenkohlen- und Lampenruß) von Fabriken, die sich hauptsächlich mit deren Gewinnung befassen, sowie von Blei- und Zinkoxyden der Schmelzereien. Die hauptsächlichsten Erzeugnisse waren — die folgenden Mengen sind in 1000 Pfd. bzw. Gall. angegeben —: Pigmente: Bleiweiß, trocken 85 234 (62 396; + 37%); Bleioxyde 68 345 (49 734; + 37%); Lampenruß und andere Schwärzen 1810 (757; + 139%); Eisenoxyde und andere Erdfarben 111 675 (48 346; + 131%); andere trockene Farben 157 470 (98 194; + 60%); Baryte 49 496 (22 300; + 122%); nasse Teigfarben 28 436 (25 352; + 12%) Pfd. Farben in Öl: Bleiweiß 246 568 (216 496; + 14%); in Teigform 162 356 (131 940; + 23%) Pfd.; zum Gebrauch fertig gemischt, 33 273 (22 379; + 49%) Gall. Firnisse: aus Harzöl 18 477, aus Dammar, mit Terpentin und Benzin 3481, zusammen 21 958 (17 163; + 28%), mit anderem Lösungsmittel 1182 (1554; + 24%); aus Pyroxylin 1880 (148; + 1168%) Gall. Füllstoffe flüssige 1160 (1051; + 10%) Gall.; Pasten 14 050, trockene 157 966, Kitt 63 502, zusammen 235 519 (68 761; + 243%) Pfd. Wasserfarben und Tünc he: trocken oder in Teigform 47 465 (27 932; + 70%) Pfd.; für den Gebrauch fertig gemischt 522 123; + 323%) Gall. — Außerdem wurden in anderen Betrieben als Nebenerzeugnisse hergestellt: Pigmente 144 472 (66 353) Pfd.; Pasten in Öl 2682 (2102); fertig zum Gebrauch gemischte Farben 1007 (373) Gall.; Firnisse 344 (465) Gall.; Füllpasten und Kitt 4380 Pfd. (668). — D. [K. 220.]

Nach einem vorläufigen Zensusbericht beschäftigten sich i. J. 1909 (1904) 3642 (2777; + 31%)

<sup>1)</sup> Vgl. Heft 9, S. 401—403. Wir machen besonders darauf aufmerksam, daß die angegebenen Mengen und Werte, wie schon in den einzelnen Abschnitten eingangs erwähnt, durchgängig mit 1000 zu multiplizieren sind. — Red.

Etablissements mit der Herstellung von Patentmedizinen und pharmazeutischen Präparaten, einschließlich Bitterstoffen, tonischer Mittel, Pillen, Salben, Zahnpasten und -pulver, Haarstärkungs- und -färbmittel, Extrakte, Tinkturen, medizinischen Pflaster usw., sowie Parfümerien und kosmetische Präparate, jedoch mit Ausschluß der in chemischen Werken hergestellten pharmazeutischen Präparate. Das investierte Kapital betrug — die Werte sind sämtlich in 1000 Doll. angegeben — 99 942 (75 607; + 32%) Doll. Der Wert der Erzeugnisse belief sich auf 141 942 (117 436; + 21%) Doll. Die Ausgaben stellten sich wie folgt: Kosten der Materialien (einschließlich Heizstoffe, Betriebskraft u. dgl.) 50 376 (39 494; + 28%) Doll. Gehälter an 15 404 (9483; + 62%) Beamte, Bureauangestellten usw. 17 007 (9975; + 70%) Doll.; Löhne an 22 895 (20 472; + 12%) Arbeiter 9897 (7913; + 25%) Doll.; verschiedene Ausgaben 37 027 (33 567; + 10%) Doll.; zusammen 114 307 (90 949; + 26%) Doll. Der Produktionswert überstieg die Kosten der Materialien um 91 566 (77 942; + 17%) Doll. und die Gesamtausgaben um 27 635 (26 487; 4,7%) Doll.; was 27,6 (35)% des investierten Kapitals ausmacht.

D. [K. 230.]

Petroleumraffinerien. Die Zahl der „Etablissements“, worunter alle von einer Gesellschaft am gleichen Ort betriebenen Anlagen verstanden sind, betrug 147 (98; + 50%); das investierte Kapital — die folgenden Werte sind in 1000 Doll. angegeben — 181 916 (136 281; + 33%) Doll. Die Ausgaben betrugen für: verbrauchte Materialien 199 273 (139 387; + 43%); Gehälter 3929 (2724; + 44%); Arbeitslöhne 9830 (9989; — 2% infolge Ausschaltung der großen Kisten-, Küfer- und Blechkannenwerkstätten); Verschiedenes 9445 (5298; + 78%). Der Gesamtproduktionswert belief sich auf 236 998 (175 005; + 35%), mithin die Werterhöhung auf 37 725 (35 618; + 6%). Die Zahl der Beamten und Bureauarbeiter betrug 2669 (1974; + 35%), der Lohnarbeiter 13 929 (16 770; — 17%, siehe oben). Der Kraftverbrauch stellte sich auf 90 268 P. S. (46 019; + 96%). Von rohem Petroleum wurden verbraucht, in 1000 Faß von 42 Gall. = 159 angegeben, 120 775 (66 983; + 80%), woraus nachstehende hauptsächlichste Produkte dargestellt wurden in 1000 Faß von 50 Gall. = 189¼ l: Leuchtöl 36 468 (27 135; + 42%); Heizöl 34 035 (7209; + 372%); Schmieröl 10 746 (6298; + 71%); Fette (Schmierfette u. dgl.) 138 (202; — 32%); Naphtha und Gasolin 11 903 (5811; + 105%); Paraffinwachs 947 (794; + 19%). D. [K. 201.]

Glasindustrie. I. J. 1909 (1904) gab es 363 (399; — 9%) Glashütten, in denen die es 363 (399; — 9%) Glashütten, in denen — die folgenden Werte sind in 1000 Doll. angegeben — 129 288 (89 389; + 45%) Doll. investiert waren. Der Wert der Produkte betrug 92 095 (79 608; + 16%) Doll. Die Ausgaben stellten sich folgendermaßen: