

Referate.

Anorganische Chemie.

C1. Winkler. Ueber die vermeintliche Umwandlung des Phosphors in Arsen. (Berichte 33, 1698.)

Fittica hat bekanntlich vor Kurzem mitgetheilt, dass es ihm gelungen sei, amorphen Phosphor durch Erhitzen mit Ammoniumnitrat auf etwa 200° in Arsen zu verwandeln und hat deshalb das Arsen als Stickstoffsauerstoffverbindung des Phosphors von der Formel $P N_2 O$ dargestellt. Verf. weist nach, dass der von Fittica geführte Arsennachweis auf einen a priori vorhandenen Arsengehalt des Phosphors beruht (dass käuflicher Phosphor fast stets arsenhaltig ist, ist lange bekannt). Zu diesem Zweck wurden je 2 g Phosphor einmal nach dem Fittica'schen Verfahren, bei 3 anderen Versuchen durch Salpetersäure, Chlor und alkalische Wasserstoffsperoxydlösung oxydiert, Phosphor- und Arsensäure zunächst gemeinschaftlich gefällt, und dann durch Schwefelwasserstoff getrennt. Dabei wurde nach Fittica's Methode ein Gehalt von 1,91 Proc., nach den übrigen 1,925 Proc., 1,920 Proc. und 1,920 Proc. gefunden. Die Fittica'sche Methode ergab also nicht nur nicht mehr, sondern sogar etwas weniger Arsen als die übrigen. Die Differeuz erklärt sich durch die bei dem ersten Verfahren auftretende lebhafte Gasentwicklung. *Kl.*

C. Matignon. Ueber einige Eigenschaften des Aluminiums und die Bereitung von Phosphorwasserstoffgas. (Compt. rend. 130, 1391.)

Dünne, gehämmerte Aluminiumblättchen verbrennen an der Luft, wie Degousse (Compt. rend. 130, 1314) berichtet hat; ein Aluminiumstab ist nur zu lebhafter Verbrennung anregbar, wenn man ihn der hohen Temperatur des Knallgasgebläses aussetzt. Aluminiumpulver, auf einer durch einen starken Bunsenbrenner erhitzten Unterlage verteilt, entflammt leicht und die an einer Stelle eingeleitete Verbrennung pflanzt sich in Sauerstoff und auch in Luft von selbst weiter durch die ganze Masse fort; mit prächtigem Glanz ohne Flamme — entsprechend der Schwerflüchtigkeit des Aluminiums — verbrennt das Pulver, wenn es vorher mit fettigen Substanzen oberflächlich verunreinigt wird. Aus Luft oder Sauerstoff-Stickstoffgemischen nimmt brennendes Aluminium Stickstoff unter Bildung des Nitrids $Al_2 N_3$ auf. Die Zersetzung von Wasserdampf durch Aluminium war bisher noch nicht gelückt. Bringt man aber an einer Stelle entzündetes Aluminiumpulver in einen mit Wasserdampf gefüllten Ballon, so geht die Verbrennung unter glänzender Lichterscheinung schneller noch als in reinem Sauerstoff weiter, während der frei werdende Wasserstoff des Wassers aus der Mündung des Ballons herausbrennt. Auf dieselbe Weise ist es möglich, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd zu Kohle zu reduciren unter Bildung kleiner Mengen von Aluminiumcarbid; die Oxyde des Stickstoffs unterhalten ebenfalls die Verbrennung des Aluminiums; es entstehen erhebliche Mengen

des Nitrids; Ameisensäure wird zu Wasserstoff und Kohle reducirt, Essigsäure aber wird nicht zersetzt. Schwefeldioxyd bewirkt Bildung von Schwefelaluminium, Schwefelkohlenstoff wird in Kohle und Schwefel zerlegt. In den Dämpfen der Halogene und der Halogenwasserstoffsäuren brennt einmal entzündetes Aluminium unter Bildung der bekannten Halogenide fort; auch die Chlorverbindungen von Phosphor, Arsen, Antimon und Schwefel unterhalten die Verbrennung des Aluminiums. Dann hat Verf. die Verbindungen des Aluminiums mit Phosphor, Arsen, Antimon, Schwefel und Selen nach der Methode von Fouzes-Diacon dargestellt, indem er sich des Kunstgriffes von Goldschmidt zur Reduction der Oxyde durch Aluminium bediente. Phosphoraluminium gewann er durch direkte Vereinigung von rothem, trockenen Phosphor mit Aluminiumpulver in Gestalt von kleinen, fettigglänzenden, völlig einheitlichen Krystallen. Diese Verbindung diente zur Darstellung von Phosphorwasserstoffgas. Phosphoraluminium wird, mit Wasser überschichtet, in einem mit Wasserstoff gefüllten Kolben gebracht, der durch Korkverschluss einen Tropftrichter mit Schwefelsäure und ein Abführungsrohr für das Gas trägt; durch Zutropfen der Säure entwickelt sich reichlich und regelmässig analysenreines Phosphorwasserstoffgas. Wegen der explosionsartigen Heftigkeit, mit der sich sowohl Phosphor, wie auch Schwefel, Selen, Arsen und Antimon mit Aluminium vereinigen, thut man im Interesse einer günstigen Ausbeute gut, nur geringe Mengen auf einmal zur Reaction zu bringen. Die Methode zur Gewinnung von Phosphorwasserstoff hat den Vortheil, dass man in sehr kurzer Zeit — von reinem Phosphor ausgehend — Phosphoraluminium und daraus erhebliche Mengen des reinen Gases erhalten kann, entsprechend dem geringen Äquivalentgewicht des Aluminiums. Phosphoraluminium detonirt durch kräftigen Schlag. Die beschriebenen Versuche zeigen insgesamt die grosse Reactionsfähigkeit des Aluminiums, welche mit den thermischen Daten völlig im Einklang steht. *Kth.*

M. Gröger. Ueber Kupfercarbonat. (Z. f. anorgan. Chem. 34, 127.)

Wenn Kupfersulfatlösungen mit Soda gefällt werden, so hat der Niederschlag nur bei Anwendung äquivalenter Mengen die constante Zusammensetzung $Cu O : CO_2 = 2 : 1$. Bei überschüssiger Soda sind die Niederschläge ärmer an Kohlensäure, bei überschüssigem Vitriol enthalten sie basisches Kupfersulfat. Die Fällungen sind colloidal und halten Natriumcarbonat absorbiert. — Bleiben die Niederschläge mit der Mutterlauge stehen, so werden sie krystallinisch und gehen in das malachitgrüne Carbonat $6 Cu O \cdot 3 CO_2 \cdot 4 H_2 O$ über, bei sehr grossem Überschuss von Natriumcarbonat entstehen blaue Krystalle von Natriumkupfercarbonat $Na_2 CO_3 \cdot Cu CO_3 \cdot 3 H_2 O$.

Aus Bicarbonatlösung fällt Kupfersulfat ein colloidales Carbonat vom Molecularverhältniss $Cu O : CO_2 = 8 : 5$, welches beim Stehen unter

der Mutterlauge in die bereits erwähnten Krystalle $6 \text{ Cu O} \cdot 3 \text{ CO}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ übergeht. *Kl.*

G. A. Hulett. Die Destillation von Amalgamen und die Reinigung des Quecksilbers. (Z. f. physikal. Chem. 33, 611.)

Aus den bisherigen Angaben geht nicht sicher hervor, ob Quecksilber durch einfache Destillation von metallischen Verunreinigungen befreit werden kann. Zur Entscheidung dieser Frage hat Verf. mit Zink und Cadmium versetztes Quecksilber im Vacuum destillirt und zur Untersuchung des Destillats auf seine Reinheit die elektromotorische Kraft einer Kette gemessen, welche einerseits das zu untersuchende Quecksilber, andererseits einen amalgamirten Zinkstab als Elektroden und eine gesättigte Lösung von Quecksilberoxyd in mit Kohlensäure bei 25° gesättigtem Wasser als Elektrolyten enthält. Bei ganz reinem Quecksilber ist die elektromotorische Kraft dieser Kette $= 1,445$ Volt; schon ganz geringe Verunreinigungen setzen dieselbe auf einige Zeit wesentlich herab. Beispielsweise gab ein Zusatz von Zinkamalgam, der so bemessen war, dass 1 Th. Zink auf 10^8 Th. Quecksilber kamen, eine Erniedrigung der elektromotorischen Kraft um 6 Millivolt, welche etwa 20 Minuten constant blieb, um dann wieder allmählich, aber nicht bis zur alten Höhe anzusteigen.

Die Destillation wurde in zwei in der üblichen Weise zusammengefügten Destillirkolben ausgeführt. Wird mit der Quecksilberluftpumpe ein vollständiges Vacuum hergestellt, so destillirt das Metall ruhig und schnell; dagegen tritt Stossen und Spritzen ein, sobald das Vacuum geringer ist; doch lässt sich auch mit Hülfe der Wasserluftpumpe ein gleichmässiges Destilliren erzielen, wenn durch eine Capillare ein mässiger Luft- oder Stickstoffstrom durch den Apparat gesaugt wird.

Wird auf diese Weise reines oxydfreies Zink- oder Cadmiumamalgam destillirt, so lässt sich im Destillat Zink und Cadmium auch nicht in Spuren nachweisen. Versetzte man dagegen Quecksilber mit metallischem Zink, so bildete sich beim Lösen desselben eine Haut von Zinkoxyd, welche mit den ersten Theilen des Destillats überging. Die später destillirenden Theile waren frei von Zinkoxyd. Das Oxyd lässt sich vom Metall durch Filtration leicht trennen; das Filtrat erwies sich als reines Quecksilber, woraus hervorgeht, dass wohl Zinkoxyd, nicht aber metallisches Zink mit den Quecksilberdämpfen destillirt.

Zur Reinigung des Quecksilbers auf nassem Wege schlägt Verf. vor, das Metall im Scheide-trichter mit einer verdünnten salpetersauren Lösung von Quecksilbernitrat zu schütteln. Zinkamalgam wurde auf diese Weise nach 20 Minuten langem Schütteln ganz frei von Zink erhalten. *Kl.*

E. Demarçay. Ueber die in der rohen Samarerde enthaltenen unbekannten Erden. (Compt. rend. 130, 1469.)

Verf. hatte bereits früher (Compt. rend. 122, 728, 1896) mitgetheilt, dass in der rohen Samarerde ein neues Element enthalten sei, welches sich durch verschiedene Spectrallinien kennzeichnet und dessen Atomgewicht zwischen dem des Samariums und

des Gadoliniums liegt; er hatte es mit Σ bezeichnet. Durch geeignete Behandlung des Rohproduktes, welches die fraglichen Linien nur sehr schwach erkennen liess, nach der Compt. rend. 130, 1019 beschriebenen Methode gelang es, den unbekannten Körper soweit zu isoliren, dass ein deutliches neues Spectrum gesehen wurde; es zeigte besonders 3 charakteristische Linien im Blau und diese sind dieselben, welche Lecoq de Boisbraudran (Compt. rend. 115, 575) beobachtet und einem neuen Element Z_s zugesprochen hatte. Die beiden Körper Σ und Z_s scheinen demnach ein und dasselbe Element zu sein oder wenigstens zu enthalten. Verf. schlägt als Symbol vor $\Sigma-Z_s$. Der Körper konnte ziemlich rein und frei von Samarium und Gadolinium dargestellt werden; sein Spectralcharakter ist ein von den beiden genannten Elementen völlig abweichender. Das Atomgewicht, ermittelt durch Synthese des Sulfats, wurde gefunden zu 151; die Zahl soll aber nur einen Näherungswert geben, da der Körper für eine exacte Amtsgewichtsbestimmung nicht rein genug war. Verf. ist beschäftigt, die Frage zu entscheiden, ob $\Sigma-Z_s$ ein Element oder ob es noch zusammengesetzter Natur ist.

Kth.

Technische Chemie.

O. Lang. Deutschlands Kalisalzlager. (Chem. Ind. 23, 153, 169, 193.)

Die genetischen Verhältnisse werden an Hand der bekannten, noch immer nicht wiederholten Usiglio'schen Verdampfversuche erörtert; für die Abscheidung kommt lediglich die oberflächliche Verdunstung, die durch austrocknende Winde, Inseln, Halbinseln, Wasserzuflüsse beeinflusst sein muss, in Betracht. Die verdichteten Sooltheilchen müssen untertauchen und den noch nicht so concentrirten aus der Tiefe Platz machen; vor Beginn der Ausscheidung muss die Beckenfüllung auf etwa den fünften Theil ihres ursprünglichen Volumens eingeschrumpft sein: es werden also je nach dem Relief des Untergrundes mehrere getrennte Lager zu erwarten sein und es wird wohl kein den ganzen Beckenboden einnehmendes Salz-lager entstehen. Die zur Montanspeculation sehr anregende Lehrmeinung, dass ein einheitliches Stein- und Kalisalzlager, wie im Stassfurter Becken, über den ganzen Boden des ehemaligen, von Weser, Thüringer Wald und polnischer Grenze umschlossenen Meeres sich erstreckt, ist zu verwerfen.

Auf dem Anhydritsockel schied sich das Steinsalz aus, welches in Folge des Calciumsulfatgehaltes der neuen Zuströmungen mit dünnen Schnüren (Jahresringen) von Anhydrit durchsetzt ist (332 m Mächtigkeit); es folgt die Verbindung des neu hinzukommenden Calciumsulfates mit den Sulfaten von Kalium und Magnesium zu Jahresringen von Polyhalit $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (62 m Mächtigkeit), wobei die oberste Calciumsulfat enthaltende Schicht den Schluss des letzten Meerwassereinbruches bezeichnet. Die Kieserit-region von 56 m Mächtigkeit und 65 Proc. Steinsalzgehalt führt Jahresringe von Kieserit (Bittersalz mit 1 Mol. Wasser), die 42 m messende Carnallitregion 25 Proc. Steinsalz, 16 Proc. Kieserit und 55 Proc. Carnallit $\text{KCl} \cdot 2 \text{MgCl}_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$.

Die Gegenwart von Anhydrit beweist hier, dass noch immer Zuflüsse durch atmosphärische Niederschläge und die von ihnen gespeisten Wasserläufe erfolgten; diese veranlassten die secundäre Salzbildung, eine Neulagerung im Bereich des einstigen Randmeerbeckens. Sie war von Zufälligkeiten (Flächenerstreckung der Salze, Entwicklung des Zuflussnetzes) so abhängig, dass die verschiedenartigen Salze regellos gemischt oder in Schichten und Knollen ausgesondert auftreten; eine Einebnung der Beckenfläche war die Folge. Am schwersten löslich war der Anhydrit der höheren Randablagerungen, er bildet als zuletzt fortgeführtes Salz den Anhydritthut der jüngeren Salzlager.

Die in Betrieb befindlichen Kaliwerke, ebenso wie die Mehrzahl der in Betrieb kommenden, gehören der Zechsteinperiode an, während die Lager des Allerthalgebietes vermutlich zur Trias zählen. In der Stassfurter Muldearbeiten die 6 ältesten Bergwerke (Leopoldshall, Stassfurt, Neustassfurt, Ludwig II, deutsche Solvaywerke bei Bernburg, Schmidtmannshausen und Westereggeln), welchen sich im Preussischen Wilhelmshall und Burbach, im Braunschweigischen Thiederhall und Hedwigsburg anschliessen. In Hannover arbeitet bis jetzt nur die Hercynia, während eine Reihe von Werken (Schlüssel, Carlshausen etc.) dem Betriebsbeginn nahe sind. In Sondershausen arbeitet Glückauf, und auch in diesem kleinstaatlichen Gebiete sind eine Reihe Schächte im Bau begriffen.

Als Düngesalze werden vorzüglich Kainit (mit einem Mindestgehalt von 12,4 Proc. Kali) Sylvinit und Hartsalz verkauft; für Fabrikverarbeitung bildet Carnallit das Hauptmaterial (rein 26,88 Proc. KCl, Verkaufsbasis 16 oder 14 $\frac{1}{3}$ Proc.) Die Chlorkaliumdarstellung aus ihm beruht auf seiner Löslichkeit in Magnesiumchloridlösungen, aus denen das KCl allein auskristallisiert; das Chlorkalium wird meist mit 80—90 Proc. Reingehalt geliefert. Kainit, Schönit und dgl. werden durch Lösen und Eindampfen auf Kaliummagnesiumsulfat verarbeitet. Die anderen Kali-verbindungen (Ätzkali, Carbonat, Chlorat, Cyanid) werden hauptsächlich aus dem Chlorid, neuerdings grossenteils elektrolytisch, gewonnen. Als Nebenprodukte werden Steinsalz, Boracit und Kieserit bergbaulich, Steinsalz, Kieserit, Magnesiumchlorid, auch Glaubersalz, Brom, Salzsäure und Magnesia bei der Carnallitverarbeitung in beschränktem Maasse erhalten; der Fehler liegt im mangelnden Absatz der Magnesiumverbindungen, die in den Endlösungen weglassen und die Flussläufe verunreinigen müssen.

Von 2293 t Carnallit i. J. 1861 ist die Production auf 2 794 395 t Gesamtsalze (Carnallit, Kainit, Sylvinit, Steinsalz, Kieserit, Boracit) 1899 gestiegen. Der Hauptabsatz für landwirtschaftliche Zwecke ist aber seit den 80er Jahren nicht so gestiegen, wie es zu erwarten wäre; der intensive Landwirtschaftsbetrieb, der wirklich Kali-düngung gebraucht, ist nur im westlichen Europa heimisch; der Verbrauch bleibt seit einigen Jahren auf 850—1300 Tausend t in Carnallit, 9—1200 in Kainit stehen. Das bestehende Syndicat fürchtet eine Überproduction und erniedrigt andererseits die Preise, die einer Ausbreitung des Absatzes entgegenstehen, nicht. Eine Sprengung

des Syndicats würde zuerst den weniger guten und weniger alten Werken gefährlich werden; die in ihnen angelegten Capitalien würden verloren gehen, während das Gemeinwohl durch die niedrigeren Preise und die grössere Production günstigere Verhältnisse erlangen könnte. Im Interesse des Aufschwunges der Kaliindustrie ist der Preisfall zu wünschen; um ihn aber ohne wirtschaftliche Katastrophe herbeizuführen, müsste das Syndicat, statt sich dem verlustreichen Conkurrenzkampfe auszusetzen, durch Steigerung des Absatzes und Nachgeben in den Preisen vorbeugen. -nc-

W. Newton. Die Salpeterindustrie in Chile.

(Journ. Soc. Chem. Ind. 19, 408.)

Statt die Bildung der chilenischen Salpeterlager auf Zersetzung von Seegewächsen oder Guano zurückzuführen, vertritt der Verf. die Ansicht, dass dieselben durch die Tätigkeit mikroskopischer Organismen in dem porösen Schwemmboden der Tamarugal-Ebene erzeugt und, da keine Vegetation den Salpeter verbraucht, an den Rand der Küstengebirge vom Wasser fortgeführt worden seien. Die Lager sind unter der obersten Staubschicht mit einer 1—20 Fuss tiefen Gesteinslage von Salz, Sulfat und Kiesel bedeckt. Man durchbohrt dieselbe und sprengt dann mit Schiesspulver Gruben von mehreren Ellen Durchmesser aus.

Das 45—50 Proc. Nitrate haltende Caliche wird in Karren zur Verarbeitungsanlage geschafft; dort wird es zerkleinert, in die Siedegefässer (32 Fuss lang, 6 breit und 9 tief) geschafft und in ihnen über einem doppelten Boden mit Wasser ausgelaugt, so dass dieses mehrere Bottiche durchfließt und in den durch Dampf schon zum Sieden gebrachten Bottichen mit Mutterlauge gemischt wird. Nach Absetzen fliesst die heiße Lauge in die Krystallisirpfannen von z. B. 25 Fuss Länge, 18 Fuss Breite und 3 Fuss Tiefe; die heiße Lauge enthält 80 Pfund Nitrate im Kubikfuss, die Mutterlauge 40. Das krystallisierte Salz enthält noch 10 Proc. Wasser und wird auf Trockendarren auf einen Gehalt von 95—96 Proc. Nitrat gebracht.

-nc-

B. F. Fachenthal (berichtet von Schott). Ueber einen eigenartigen Anflug auf Roheisen, aus Kieselsäure bestehend. (Stahl und Eisen 20, 553.)

B. F. Fachenthal jr. brachte auf dem Washington Meeting, Februar 1900 des American Institute of Mining Engineers genauere Angaben über die schon 1886 gemachten Beobachtungen. Der Anflug entstand dort, wo die Masseln heiss auseinandergebrochen waren, überzog die gesammte Bruchfläche und fand sich dieser Überzug meist in dünnen Blättchen und Kugelchen vor. Die von Shimer ausgeführte Analyse der vom Sande gereinigten Substanz ergab: SiO_2 94,87, Fe_2O_3 0,98, Mn_2O_3 0,25, Titansäure 0,95, Glühverlust 2,87. Bei der mikroskopischen Untersuchung fanden sich als zufällige Bestandtheile Würfel von Titancarbid und hexagonale Krystalle, welche Shimer als Graphit ansieht. Der Hochofen, bei dessen Product dieser Anflug auftrat, ging auf Bessemer-Roheisen. Die angeführten Analysen des letzteren lassen einen niedrigen Siliciumgehalt

bei allen Sorten des erzeugten Eisens erkennen und ist es daher schwierig zu erforschen, weshalb gerade Eisen mit so niedrigem Siliciumgehalt das Silicium aussaigen lässt. Verfasser gibt dann noch die Analysen der zur Hochofenbeschickung verwendeten Erze, wie auch die Gattirung an, und sollen die gemachten ausführlichen Angaben einen vollständigen Überblick über den Gang des Hochofens zur Zeit des Auftretens der genannten Erscheinung geben. Der Grund des Entstehens dieses Kieselsäureüberzugs, sowie weitere Veröffentlichungen darüber sind dem Verfasser nicht bekannt.

Dz.

Ledebur. Ueber Bildung von Kieselsäure auf Roheisen. (Stahl und Eisen 20, 582.)

Bezugnehmend auf die Angaben von Fachen-thal (siehe vorstehendes Referat) ist nach dem Verf. der von diesem beobachtete Vorgang weder so neu noch so selten als F. angiebt. Nach einem früheren Berichte des Verf. hatte sich in einer aus einem Holzkohlen-Hochofen stammenden Massel grauen Roheisens eine Druse gebildet, ausgefüllt mit schön ausgebildeten Tannenbaumkristallen, welche mit einer festhaftenden weissen Masse überzogen waren. Der aus reiner Kieselsäure bestehende Überzug liess sich durch heiße verdünnte Kalilauge entfernen und enthielten die Krystalle 3,28 C, 2,00 Si, 0,05 S, Spur P, 0,09 Mn. Ursprünglich schrieb Verf. die Erscheinung einer Ausscheidung von freiem Silicium zu, welches dann durch Zutritt von Luft verbrannt sei. Eine spätere Untersuchung über das Verhalten und die Entstehungsweise des Schwefelsiliciums führte ihn zu dem Schlusse, dass sowohl dieser Kieselsäureanflug als auch der weisse Rauch, den manches in hoher Temperatur erzeugte Roheisen beim Abstechen aussösst, durch entweichendes und verbrennendes Schwefelsilicium gebildet wird. Der Anflug tritt unter denselben Krystallbildungen auf, welche das dargestellte Schwefelsilicium und die daraus entstehende Kieselsäure aufweisen. Ein vom Verfasser beobachteter Anflug enthielt 75,95 Proc. SiO₂, 1,12 Proc. Titansäure, 1,80 Proc. K₂O nebst einer Anzahl Körper, welche als mechanische Beimengungen zu betrachten waren. Die Art und Weise des Auftretens des Anflugs deutet zweifellos darauf hin, dass eine aus dem Roheisen ausgetretene, dampfförmige Verbindung unter Berührung der aus dem feuchten Sande entwickelten Wasserdämpfe in Kieselsäure und ein entweichendes Gas sich umwandelt. Auch ein in einer Giesspfanne beobachteter asbestartiger Absatz bestand aus Kieselsäure.

Dz.

W. Rix. Bleiüberzige und bleifreie Glasuren und ihre Verwendbarkeit in der Keramik. (Journ. Soc. Chem. Ind. 19, 124.)

Gegenüber Thorpe's Ausführungen (diese Zeitschr. 1900, 693) weist Verf. darauf hin, dass ein Ersatz des Bleis bisher ohne grössere Kosten, grössere Verluste und geringeren Glanz noch nicht möglich war und dass genügend leicht schmelzende Sätze mit Borsäure nicht zusammenstellbar sind. Die Brenntemperatur von einer ganzen Anzahl von Potteriewaaren liegt zwischen 900 und 1050°; die Borsäure kann das Blei in seiner basischen

Verbindungs-fähigkeit gegenüber der Kieselsäure nicht ersetzen, und die Forderungen von Thorpe sind vorläufig mit den Interessen der Industrie nicht zu vereinigen.

-nc-

H. C. Aspinwall. Rauchloses Pulver. (Journ. Soc. Chem. Ind. 19, 315.)

Die verschiedenen Sorten von rauchlosem Pulver lassen sich in 3 Gruppen eintheilen: 1. Pulver aus Nitrocellulose mit oder ohne Zusatz sauerstoffhaltiger Salze und nicht reagirender organischer Körper (U. S. Navy, U. S. Army, Munro, Troisdorf, Köln-Rottweil, Wetteren, Rifalecte, Französisches B. U.; E. C. Schultze, Du Pont Sporting, Ambesit), 2. Pulver aus Nitrocellulose-Nitroglycerin-gemisch mit oder ohne obige Zusätze (Cordit, U. S. Army 1898, Laflin and Rand Smokeless, Maxim, Ballistik), 3. Pulver mit Pikrinsäure, Pikraten oder Nitroderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe versetzt (Gold, Dust, Velox, Peyton, Military, Small Arms). Die allgemeinen Bedingungen, welche ein Pulver zu erfüllen hat (chemische Stabilität, leichte Transportirbarkeit, geringer Angriff des Geschützes, ballistischer Werth) werden skizzirt.

-nc-

G. v. Knorre und K. Arndt. Ueber Beimengungen des Acetylens. (Verhandl. d. V. zur Beförderung des Gewerbeleisses 1900, 149.)

Die Verfasser geben zunächst eine sehr vollständige Übersicht über die Arbeiten, die bisher über die Verunreinigungen des technischen Acetylens ausgeführt und veröffentlicht worden sind. Ferner enthält die vorliegende Abhandlung die Mittheilung von Versuchen, welche die Verfasser zur Bestimmung der Grösse und der muthmaasslichen Herkunft des im Acetylen enthaltenen Wasserstoffgehalts unternommen haben. Die Bestimmung des Wasserstoffs geschah nach gasanalytischen Methoden mit der „Hempelapparatur“. Die Verbrennung mit überschüssigem Sauerstoff und die Berechnung des Wasserstoffgehaltes aus dem Sauerstoffverbrauch war bei den geringen Mengen nicht scharf genug. Es mussten Absorptionsmethoden angewendet werden. Als bestes Absorptionsmittel empfahl sich, wie Versuche ergaben, rauchende Schwefelsäure. Sie absorbirt das Acetylen glatt. Der Gasrest giebt, durch eine glühende Drehschmitt'sche Platin-capillare geleitet, keine Contraction, sofern kein Wasserstoff vorhanden ist; wird solcher zugefügt, so liess er sich durch die letztgenannte Operation genau bestimmen. Zur Darstellung des Acetylens wurden 11 verschiedene Sorten Carbid verwandt, z. Th. besonders hergestellt. Um die Abhängigkeit des Wasserstoffgehalts im Acetylen von der Zusammensetzung des zur Carbidfabrikation verwendeten Kohle-Kalkgemisches zu studiren, war Carbid 1 mit überschüssiger Kohle hergestellt, 2—5 mit normaler Mischung, 6—11 mit Kalk-überschuss. Es entwickelten 1, 2, 3 und 10 keinen Wasserstoff,

Verhältniss von
Kalk : Kohle

Carbid 4	ergab	0,08 Proc.-Vol. H ₂	—
-	5	0,3	—
-	6	0,1	100 : 60
-	7	0,2	100 : 50
-	8	0,2	100 : 40

Verhältniss von Kalk: Kohle		
Carbid 9 ergab 0,2	100 : 30	
- 11 - 1,6	Kalküberschuss unbekannt	

Daraus geht hervor, dass der Wasserstoffgehalt des Acetylens im Allgemeinen sehr gering ist. Es scheint, dass Kalküberschuss die Wasserstoffbildung, die (wie auch verschiedentlich in der Litteratur angenommen) auf einem Gehalt des Carbids an metallischem Calcium beruht, fast nur bei mangelnder Kohle auftritt. Methan wurde da, wo sich die Controlbestimmung ausführen liess, nicht gefunden. Da die durch rauchende Schwefelsäure absorbirbaren Gemengtheile PH_3 , Schwefelverbindungen, NH_3 nur wenige Volumprocente ausmachen, die übrigen Beimengungen wie O_2 , N_2 , CH_4 , H_2 nicht absorbirt werden, glauben die Verf., die rauchende Schwefelsäure könnte vielleicht dazu dienen, den Acetylengehalt eines Rohgases sehr annähernd zu bestimmen. *Kp.*

0. Heller. Die dunkle Farbe von Fetten, Ölen und Glycerin. (Seifenfabrikant 20, 386.)

Dieselbe wird auf einen Gehalt an Eisenverbindungen zurückgeführt. Glycerin z. B. löst Eisensalze unter Gelb- bis Braunfärbung auf, verhindert aber dann die Fällung des Eisens. Fette und Öle sind oft durch Eisenseifen gelb gefärbt. Man be seitigt die Färbungen durch Einmischen eines Gemenges aus Magnesia und Magnesiumcarbonat unter langsamem Erwärmen. Nach dem Absetzen muss filtrirt werden. Von anderen Seiten wird zu gleichem Zwecke Chlorcalciumpulver oder Silicate von Magnesia und Thonerde empfohlen. *Bo.*

0. Nagel und 0. Heller. Das Ruymbeke'sche Glycerinverfahren. (Seifenfabrikant 20, 457.)

Das bekannte Verfahren gilt für Seifenunterlaugen mit nicht über 1 Proc. Ätznatron und besteht in Neutralisation mit Schwefelsäure, Scheidung, Durchgang durch Filterpressen, Concentration des Filtrats im Vacuum bis 28° Bé., Destillation mit gespanntem Wasserdampf und Absaugen unter Gewinnung von Glycerin, sowie Absaugen des ausgeschiedenen Salzes unter Rückgewinnung von verwendbarem Kochsalz. Nahezu die ganze Menge des in Amerika erzeugten (Laugen-?) Glycerins soll nach diesem Verfahren gewonnen werden. Heller erhebt allerdings verschiedene Bedenken gegen das Verfahren, insbesondere, dass bei 28° Bé. die Salzausscheidung nicht ausreicht, ferner einfaches Destillatglycerin nicht rein genug ist und endlich eine einzelne deutsche Seifenfabrik für diesen Betrieb nie genügend Unterlaugen erzeugen würde. *Bo.*

J. B. Höhn. Die Herstellung von Kautschuk-Surrogaten aus Ölen. (Chem. Revue 7, 113.)

Kautschukersatzmittel aus Ölen werden Faktis genannt (Verf. schreibt Factice). Hauptsächlich wird die Arbeit mit Rüböl vorgenommen, während Leinöl weniger geeignet ist. Brauchbar ist auch Ricinusöl, vermischt mit Thran und Baumwollsamenöl. Man unterscheidet weisse und braune Faktis. Die weissen werden am besten durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Kohlsaatöl hergestellt; man arbeitet am besten mit nicht über 30 kg Öl und mischt 17 Gew.-Proc. Chlorschwefel

ein. Nach etwa einer Viertelstunde ist die Arbeit beendet; man zerkleinert die Masse, welche starr ist, und lässt sie durch Walzenmaschinen gehen, worauf man sie so lange lüftet, bis sie geruchlos geworden ist. Braune Faktis erhält man durch Erhitzen des Öls mit Schwefelblumen; die besten Sorten schwimmen in Wasser und heissen Para français. Das hierzu benutzte Rüböl darf nicht mit Schwefelsäure gereinigt sein und wird erst geblasen, d. h. mit Luft von 130—140° oxydiert, worauf man bei 160° etwa 1 Std. lang mit 20 Proc. Schwefel verröhrt. Längeres Nacherhitzen und die schon erwähnten Operationen liefern das fertige Product. Der Schwefelgehalt aller Faktis soll so niedrig wie möglich sein. Für die braunen Faktis ist der Zusatz von Mineralöl und Paraffin (5 : 1) nötig, um ihre Dichte nicht über 1 steigen zu lassen. Die Faktis werden nicht für sich allein, sondern als Zusatz zum Kautschuk verarbeitet, dessen Eigenschaften sie nicht ungünstig beeinflussen. *Bo.*

Elektrochemie.

N. Tesla. Neue elektrische Versuche. (Nature, 62, 116.)

Durch die Entladung eines elektrischen Oscillators, der 12 Mill. Volt und 100 000 Wechsel in der Secunde lieferte, will Tesla die Verbrennung des atmosphärischen Stickstoffs mit dem Sauerstoff der Luft erzielt haben, so dass er nach Untersuchung des Einflusses von Druck, Temperatur und Wasser gehalt schliesslich den Stickstoff in einer 65 Fuss im Durchmesser zeigenden, riesigen, rollenden Flamme verbrennen konnte! Durch die intensiven elektrischen Oscillationen soll eine so heftige Bewegung der elektrisierten Luftmoleküle erzeugt werden, dass die beiden Gase sich leicht vereinigen. Leider fehlt sowohl die Angabe dieses enormen Transformators oder Inductionsapparates, als auch die Analyse der entstandenen Stickoxyde. *-nc-*

J. Rhodin. Einige elektrolytische Processe zur Zersetzung von Alkalichlorid. (Journ. Soc. Chem. Ind. 19, 417.)

Der Verf. bemüht sich, eine kurze Übersicht über die praktische Alkalielektrolyse zu geben und sucht die Verfahren mit Diaphragmen und die mit Quecksilber arbeitenden zu skizzieren. Während er aber richtig in dem Hargreaves-Bird-Processe einen Fortschritt der Diaphragmenverfahren sieht, welcher in dem Entfernen des gebildeten Alkalis aus dem engen Zwischenraum zwischen Kathode und Diaphragma besteht, vermag er aus anderen Angaben das Wesentliche schwer herauszufinden; so schreibt er Nernst auch die von Arrhenius stammende Theorie der Spaltung eines gelösten Salzes in Ionen und die Änderung der Thomson'schen Formel zur Berechnung der Spannung aus der Wärmetönung der Reaction (statt Gibbs und Helmholtz) zu; bei Castner wird die Hauptsache, nämlich die Verwendung des Quecksilbers als Kathode bei der Kochsalzersetzung und als Anode bei der Natronbildung in demselben, nur durch eine Scheidewand getrennten Bade nicht betont und bei Kellner die Benutzung eines Theilstromes zur Amalgamzersetzung nicht er-

wähnt. Das Rhodin'sche Verfahren selbst bietet nur un wesentliche Apparaturneuerungen des Castner-Kellner-Prozesses.

-nc-

F. Foerster und H. Sonneborn. Zur Kenntniss der anodischen Sauerstoffentwickelung bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen. (Z. f. Elektroch. 6, 597.)

Bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen an glatten Platinanoden tritt vom Beginn der Einwirkung des Stromes an Sauerstoff gasförmig auf, und zwar um so reichlicher, je höher die Concentration

der ClO_4 -Ionen im Elektrolyten ist. Zur Entscheidung der Frage, ob der Sauerstoff unmittelbar elektrolytisch erzeugt wird, oder ob sein Auftreten ein secundäres, durch Chlorsauerstoffverbindungen bedingtes ist, wurden neutrale Alkalichloridlösungen in der Weise elektrolysiert, dass man das freiwerdende Alkali von der Anode möglichst fern hielt und dafür sorgte, dass die Concentration im Anodenraum möglichst constant blieb und die bei

eintretender OH^- -Entladung auftretende Salzsäure sich auf ein möglichst grosses Volum vertheilen konnte. Ein Apparat, der diesen Bedingungen genügt, wird beschrieben. Die Versuche ergaben, dass eine Entladung von Sauerstoff bei der Elektrolyse stärkerer neutraler Alkalichloridlösungen nur in sehr geringem Umfange erfolgt, und dass auch nur sehr geringe primäre Chloratbildung stattfindet. Auch bei Salzsäurelösungen waren ähnliche Ergebnisse zu erzielen. Das bei der Elektrolyse neutraler, nicht zu verdünnter Alkalichloridlösungen unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen sich bildende Chlorat und der auftretende Sauerstoff müssen sonach so gut wie ausschliesslich unter Vermittelung des zunächst erzeugten Hypochlorits entstehen.

Dr-

Erich Müller. Zur Frage nach dem Entladungspotential des Chlors. (Z. f. Elektroch. 6, 574, 582.)

Es kann bezweifelt werden, ob das Entladungspotential des Chlors, das bisher zu 1,31 Volt angenommen worden ist, als richtig gelten darf. Denn da das Entladungspotential eines Ions durch einen Depolarisator erniedrigt wird, so kann bei einem Elektrolyten, der zugleich selbst Depolarisator ist, das wirkliche Entladungspotential seiner Ionen nicht bestimmt werden. Dieser Fall wäre bei den Halogeniden möglich, da diese der Oxydation fähig sind, also anodische Depolarisatoren sein könnten. Die Versuche des Verfassers, diese Frage zur Entscheidung zu bringen, haben indessen noch nicht zu einem unzweideutigen Ergebniss geführt. Dr.-

O. Dony - Hénault. Ueber die Synthese von organischen Substanzen auf elektrischem Wege. (Z. f. Elektroch. 6, 533.)

Die verhältnissmässig geringen praktischen Erfolge der elektrolytischen Synthesen organischer Produkte dürfen darauf zurückzuführen sein, dass man den Stromverhältnissen während der Elektrolyse zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt hat. Schon vor längerer Zeit hat Nernst darauf hingewiesen, dass hierbei der maassgebende Factor die Spannung

ist, mit der man elektrolysiert. Das Entladungspotential eines Ions bei reinen Elektrolytlösungen ist abhängig von der Lösungstension des Entladungsproduktes und von der Concentration der Ionen in der Lösung; sind organische Substanzen zugegen, die mit den entladenen Ionen eine glatte Reaction eingehen, so wirken dieselben als Depolarisatoren. Die Verminderung der Zersetzungsspannung beim Hinzufügen einer organischen Substanz zur Elektrolytlösung zeigt also an, dass eine glatte Reaction stattfindet, und die Grenzen des Gebietes, auf welchem die günstige Spannung für die Bildung des gesuchten Reactionsproduktes liegt, sind somit durch Messung der ursprünglichen Zersetzungsspannung und derjenigen nach Hinzufügung des organischen Körpers direct gegeben. Auf diese Überlegungen wurde in vorliegender Untersuchung über die elektrolytische Oxydation des Alkohols in erster Linie Rücksicht genommen. Die Spannungen wurden an der Elektrode, an der die Reaction vor sich ging, durch Einschaltung einer dritten Normalelektrode von constantem Potential (Wasserstoffelektrode) gemessen. Es wurden gemessen: die Zersetzungsspannung der

OH^- -Ionen in verdünnter Schwefelsäure und die Zersetzungsspannung der OH^- -Ionen derselben Säure bei Gegenwart von 20 oder 25 Proc. Äthylalkohol.

Es zeigte sich, dass die Entladung der OH^- -Ionen bei einem niedrigeren Potential stattfindet, wenn der anodische Raum Äthylalkohol enthält, und dass man das anodische Potential zwischen 1,3 und 1,66 Volt wählen muss, um eine glatte Oxydation des Alkohols zu Aldehyd zu erzielen. Acetaldehyd, in den Anodenraum gebracht, erleichterte die Entladung der OH^- -Ionen unter diesen Bedingungen nicht, woraus geschlossen werden muss, dass die Oxydation des Alkohols zum Aldehyd eines viel niedrigeren Druckes des abgeschiedenen Sauerstoffes bedarf, als die Oxydation des Aldehyds zu Essigsäure. In der That konnte nun auf Grund dieser Messungen die elektrolytische Oxydation des Alkohols zum Aldehyd glatt und ohne Nebenprodukte dem Faraday'schen Gesetze entsprechend bewerkstelligt werden. Die Bestimmung des gebildeten Aldehyds geschah bei diesen Versuchen nach einem von Rocques angegebenen volumetrischen Verfahren: Bindung des Aldehyds an angesäuerte verdünnte alkoholische Bisulfatlösung und Zurücktitriren der überschüssigen schwefligen Säure mittels Jod. Nebenprodukte, wie Äthylschwefelsäure, Essigsäure etc., die von früheren Beobachtern bei der elektrolytischen Oxydation des Alkohols beobachtet worden waren, konnten nicht in Spuren nachgewiesen werden; wohl aber traten diese bei Verwendung von höherem anodischen Potential sofort auf. Es wird betont, dass vorliegendes Verfahren der Aldehyddarstellung auch für die Praxis nicht ohne Vortheil wäre; nur wären, um bedeutende Stromstärken ohne Erhöhung des anodischen Potentials verwenden zu können, auch sehr grosse Anoden nötig. — Die analogen Versuche wurden auch über die Oxydation des Methylalkohols angestellt, in der Hoffnung, so auf bequeme Weise zum Formaldehyd zu gelangen.

Jedoch ergab sich, dass Formaldehyd hierbei nicht entsteht, sondern statt dessen Methylal, wie bereits von Renard gefunden worden war.

Zum Schluss wird darauf aufmerksam gemacht, dass der gewöhnlich gemachte Unterschied zwischen chemischen und elektrochemischen Oxydationsmitteln in Wirklichkeit nicht besteht. Durch Potentialmessungen in Oxydationsketten (und Reductionsketten) kann man nach Ostwald eine Spannungsreihe der Oxydationsmittel (und Reductionsmittel) aufstellen, die ein Maass auch für den rein chemischen Wirkungsgrad dieser Reagentien giebt. Es muss also z. B. möglich sein, auf rein chemischem Wege Alkohol lediglich zu Aldehyd zu oxydiren, wenn man ein Oxydationsmittel wählt, dessen Sauerstoffpotential niedriger ist als das des Luftsauerstoffs (1,08 Volt). Diese Bedingung erfüllt Bichromat nicht, dagegen liess sich in der That bei mehrtägigem Schütteln einer schwach alkalischen Lösung von verdünntem Alkohol mit Kupferoxyd oder Bleisuperoxyd die Bildung von Aldehyd nachweisen, während Essigsäure nicht in Spuren gefunden werden konnte. Hierdurch wird die Analogie zwischen chemischen und elektrochemischen Oxydationsmitteln bestätigt.

Dr.-

K. Elbs und O. Brunner. Untersuchungen über die elektrolytische Oxydation fetter Alkohole.

(Z. f. Elektroch. 6, 604.)

Es wurden Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isoamyl- und Isopropylalkohol bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure der anodischen Oxydation unterworfen. Die Versuche wurden unter anderen Bedingungen als diejenigen von Dony-Hénault (siehe vorstehendes Referat) unternommen und daher zum Theil abweichende Ergebnisse erzielt. Als Anoden dienten Platin, Bleisuperoxyd; die Anodenflüssigkeit befand sich in einer Thonzelle; als Kathode diente ein Nickeldrahtnetz in 10-proc. Schwefelsäure. Sämmtliche Oxydationsprodukte werden quantitativ bestimmt. Ergebnisse:

1. Methylalkohol, 160 g im Liter bei Gegenwart von 49—98 g Schwefelsäure, liefert an einer Platinanode bei einer Stromdichte D_{100} von 3,75 und einer Temperatur von 30° über 80 Proc. Stromausbeute an Formaldehyd neben wenig Ameisensäure, Kohlensäure und Kohlenoxyd. Formaldehyd ist auf diesem Wege leicht darstellbar. Platinierung der Anode vermindert die Ausbeute, mehr noch die Verwendung einer Bleisuperoxydanode; es überwiegt dann die Bildung von Kohlensäure. Steigert man den Gehalt der Anodenflüssigkeit an Methylalkohol oder Schwefelsäure, so bilden sich reichlich Methylal und Ameisensäureester.

2. Äthylalkohol liefert neben Acetaldehyd an einer blanken Platinanode Essigsäure als Hauptprodukt unter den Bedingungen, wo Methylalkohol wesentlich Formaldehyd giebt. Kohlenoxyd konnte nicht beobachtet werden, wohl aber Kohlensäure.

3. Normalpropylalkohol liefert noch weniger leicht Aldehyd als Äthylalkohol; Propionsäure ist das überwiegende Hauptprodukt (90 Proc. Stromausbeute). Propionaldehyd bildet sich nur in geringen Mengen bei niedrigen Stromdichten.

4. Isoamylalkohol liefert hauptsächlich

Isovaleriansäure; Isovaleraldehyd konnte nicht beobachtet werden.

5. Isopropylalkohol giebt neben Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure hauptsächlich Aceton; die höchste Ausbeute betrug 70 Proc.

Dr.-

F. Dolczalek. Ueber den Temperaturcoefficienten des Bleiaccumulators. (Z. f. Elektroch. 6, 517.)

Streintz hat nachgewiesen, dass der Temperaturcoefficient des Bleiaccumulators bei der üblichen Säureconcentration nur klein, aber stets positiv ist. Der Temperaturcoefficient lässt sich theoretisch aus der Reactionswärme im Accumulator und der elektromotorischen Kraft ableiten; es ergiebt sich dabei, dass er bei geringeren Säureconcentrationen auf Null fallen und schliesslich negative Werthe annehmen muss. Verf. hat diese Forderungen der Theorie durch Versuche bestätigt und gefunden, dass bei einer Säureconcentration von 0,70 g H_2SO_4 im Liter die elektromotorische Kraft unabhängig von der Temperatur wird und bei noch stärkeren Verdünnungen bei steigender Temperatur stark abnimmt. Man kann daher aus dem Accumulator mit stark verdünnter Säure ein wirksames Thermoelement machen, indem man zwei solcher Batterien gegen einander schaltet und die eine auf niedriger, die andere auf hoher Temperatur hält: die kalte Batterie ladet die warme. Kühlte man dann die aufgeladene Batterie und erwärmt die entladene, so liefert das System von neuem Strom in umgekehrter Richtung u. s. w. Freilich ist ein mit so verdünnter Säure gefüllter Accumulator kein technisch brauchbarer Apparat.

Dr.-

W. Nernst und F. Dolczalek. Ueber die Gas-polarisation im Bleiaccumulator. (Z. f. Elektroch. 6, 549.)

Die Thatsache, dass die Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure zwischen Platin-Elektroden bei 1,7 Volt bereits Gasentwicklung an den Polen liefert, während man bei Bleielektroden erst bei 2 Volt unter Bildung von Pb und PbO_2 einen dauernden Strom und bei 2,3 Volt Gasentwicklung erhält, ist auf in Lösung befindliches Bleisulfat zurückzuführen. Die Bildung von Pb und PbO_2 aus Bleisulfat erfolgt bei einer kleineren Spannung als die Zersetzung des Wassers; die Arbeit, die zur Bildung von Wasserstoffblasen an Metallen erforderlich ist, scheint mit der Occlusionsfähigkeit der letzteren sehr stark abzunehmen: Blei occludirt im Gegensatz zu anderen Metallen nur sehr wenig Wasserstoff, deshalb bilden sich Wasserstoffblasen an Platinflächen leichter als an Bleiäpfchen. Durch das abnorme Verhalten des Bleies erklärt sich auch das starke Ansteigen der elektromotorischen Kraft des Accumulators am Schlusse der Ladung: während derselben ist an den Elektroden stets festes Bleisulfat vorhanden, die Säure damit also gesättigt; ist alles feste Sulfat verbraucht, so wird das gelöste heraus elektrolysiert und die Spannung steigt schnell bis zur Wasserstoffentwicklung an (um 0,5 Volt). Beim Stehen des überladenen Accumulators sinkt durch Herausdiffusion von Bleisulfat aus dem Innern der Platte in die Lösung die Spannung schnell wieder auf den normalen Werth.

Dr.-