

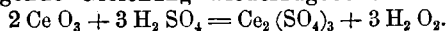
war, liess sich nun der Sauerstoffgehalt berechnen. Bei den feuchten, wie oben beschrieben hergestellten Niederschlägen stimmten die Ergebnisse mit den von Clève mitgetheilten Zahlen (13,7 bis 14,08 Th. Sauerstoff auf 100 Th.  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) annähernd überein<sup>26)</sup>; wenn auch der theoretische Gehalt von 14,63 Th. Sauerstoff infolge der Zersetzlichkeit des Niederschlages in keinem Falle erreicht wurde, so ist immerhin wohl mit einiger Sicherheit anzunehmen, dass Cersuperoxyd im reinen Zustande gemäss der Formel  $\text{Ce O}_3 + x \text{ H}_2\text{O}$  zusammengesetzt ist.

Niederschläge mit wesentlich geringerem Sauerstoffgehalte wurden erhalten, als aus der Cerlösung zunächst durch Ammoniak das Hydroxyd ausgefällt und darauf erst der Niederschlag mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt wurde. Cerlösungen mit nur so viel Wasserstoffsuperoxyd versetzt, als sich für die Überführung des Cers in Cersuperoxyd ( $\text{Ce O}_3$ ) berechnet, lieferten bei der Fällung mit Ammoniak ebenfalls wesentlich sauerstoffärmere Niederschläge als bei Anwendung eines grossen Überschusses, von Wasserstoffsuperoxyd.

Um endlich die Frage zu entscheiden, ob wirklich verdünnte Schwefelsäure in der von Clève angenommenen Weise (gemäss den Reactionen 1 und 2) auf Cersuperoxyd einwirkt, wurden gleiche Mengen einer Cersulfatlösung von bekanntem Gehalt mit gleichen Mengen von überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd sowie Ammoniak versetzt und die erhaltenen Niederschläge nach Ablauf derselben Zeit abfiltrirt und gleich lange ausgewaschen. Durch Titration mit Ferrosulfat wurde in der einen Probe der Gehalt an Sauerstoff zu 13,23 Th. auf 100 Th.  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  gefunden; die directe Titration der mit Hülfe von verdünnter Schwefelsäure gewonnenen Lösung der in analoger Weise hergestellten zweiten Probe von Cersuperoxyd<sup>27)</sup> ergab dagegen 12,93 Th. Sauerstoff auf 100 Th.  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ; weitere Versuche lieferten ähnliche Ergebnisse; einen irgend wesentlichen Unterschied zwischen den Ergebnissen der Titration unter Zuhülfenahme von Ferrosulfat und denjenigen bei der directen Titration des in schwefelsaurer Lösung gebildeten Wasserstoffsuperoxyds konnte ich nicht erkennen; vielleicht hat Clève im letzteren Falle zufällig an und für sich sauerstoffärmere Producte, die (wie

erwähnt) sich leicht bilden, unter Händen gehabt.

Bei der Lösung des Cersuperoxyds in verdünnter Schwefelsäure finden daher nicht die von Clève angegebenen Reactionen statt, sondern auf Grund obiger Versuche ist der Vorgang wahrscheinlich durch die folgende Gleichung wiederzugeben:



Eine ganz geringe Sauerstoffentwicklung ist übrigens sowohl beim Lösen der Cersuperoxydniederschläge in saurer Ferrosulfatlösung, als auch in verdünnter Schwefelsäure wahrzunehmen.

Bei Beginn der vorstehenden Arbeit habe ich mich der werthvollen Unterstützung des Herrn Dr. H. Gradenwitz zu erfreuen gehabt, dem ich hierdurch meinen besten Dank ausspreche.

### Elektrochemie.

Verfahren zur Darstellung von Cyaniden. Um nach H. Mehner (D.R.P. No. 94493) das nach Pat. 91814 (S. 404 d. Z.) dargestellte Cyan unmittelbar zu binden, schaltet man der Cyanidschmelze an der Anode Chlornatrium o. dgl. vor. Man kann hierfür den S. 404 beschriebenen Apparat verwenden, indem man ihn zur Getrennhaltung der beiden Schmelzen einrichtet.

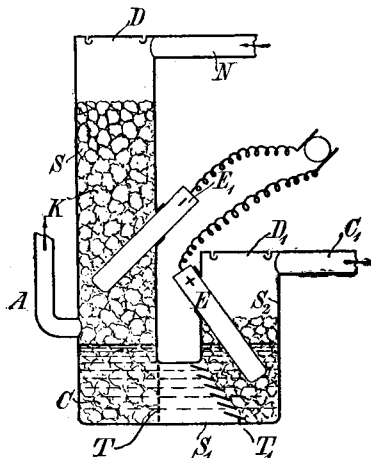


Fig. 232.

Diese Vorrichtung besteht aus einem etwa in der Verlängerung des Schachtes S (Fig. 232) in die Wanne  $S_1$  eingebauten Diaphragma  $T$ ; zweckmässig ordnet man auch einen die Fernhaltung der Koksfüllung des Schachtes  $S_2$  vom Diaphragma sichernden Treppengitter oder ein ähnliches Steingitter  $T_1$  an. Die Einführung der vorzuschaltenden Ver-

<sup>26)</sup> Mitunter wurden allerdings auch noch etwas niedrigere Gehalte gefunden, z. B. auf 100 Th.  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  10,05, 12,01, 12,90 u. s. w. Theile Sauerstoff.

<sup>27)</sup> Es dauert einige Zeit — etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde —, bis eine klare, farblose Lösung entstanden ist; Erwärmen ist dabei natürlich zu vermeiden.

bindung, beispielsweise Chlornatrium, in den Schacht  $S_2$  kann von oben her durch  $D_1$  erfolgen; an geeigneter Stelle zwischen Diaphragma und Rost ist ein Abzug für das im obigen Falle sich bildende Cyannatrium vorgesehen. Das in  $S_2$  entwickelte Chlor zieht durch  $C_1$  ab.

**Elektrischer Ofen.** Nach O. Patin (D.R.P. No. 94641) findet die Erhitzung der Beschickung durch elektrischen Lichtbogen statt, der in bekannter Weise durch zwei nach abwärts geneigte, mittels der Stellvorrichtungen  $e$  (Fig. 233) zu regelnde Elektroden

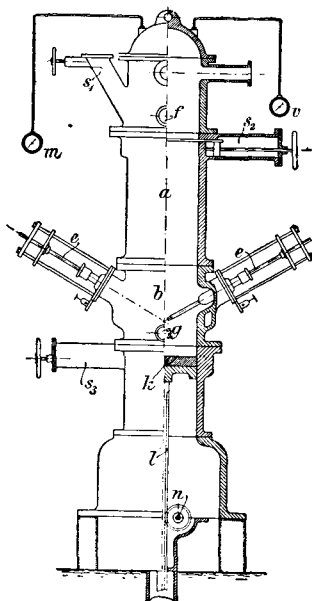


Fig. 233.

erzeugt wird. Die Beschickung geschieht in der Weise, dass eine aus dem zu bearbeitenden Material gebildete Säule in dem Ofen zum langsamen Herabsinken gebracht wird, so dass jeder waagrechte Querschnitt derselben nach und nach den Lichtbogen durchschreitet. Die in der Zeichnung dargestellte Einrichtung ist für periodische Beschickung bestimmt. Das Material wird durch eine der im oberen Theil  $a$  des Ofens in irgend einer Weise angeordneten Schleusen  $s_1$  und  $s_2$  eingebracht und so der Raum  $a$  und  $b$  bis zu dem in seiner höchsten Stellung befindlichen Kolben  $k$  mit dem Material gefüllt. Hierauf werden die beiden Elektroden mittels der Stellvorrichtungen  $e$  so eingestellt, dass mit Hülfe des eingeschalteten Stromes ein entsprechender Lichtbogen zu Stande kommt.  $f$  und  $g$  sind Schaulöcher, die zur Beobachtung der inneren Vorgänge dienen.

Um dem eigentlichen Heizraum  $b$  allmählich die ganze in dem Raum  $a$  befind-

liche Beschickung zuzuführen und der Einwirkung des Lichtbogens auszusetzen, wird dem Kolben  $k$  eine langsam absteigende Bewegung ertheilt. Zu diesem Zweck besitzt derselbe eine Zahnstange  $l$  und wird mittels des mit ihr im Eingriff stehenden Zahnrades nach abwärts gezogen. Ist der Kolben an seiner tiefsten Stellung angelangt, also die Fabrikation beendet, so kann durch die Schütze  $s_2$  die Entleerung stattfinden.

Zur Abkühlung der Wandung des Heizraumes ist dieselbe mit Wassercirculation versehen, wodurch auch eine Regelung des Hitzgrades ermöglicht ist.

Der Ofen kann mit einem Manometer  $m$  und Vacuummeter  $v$ , sowie mit Anschlüssen für Saug- oder Druckleitungen ausgerüstet werden.

**Elektrischer Ofen von E. F. Price** (D.R.P. No. 93798). Fig. 234 zeigt einen Längsschnitt, Fig. 235 einen Querschnitt nach Linie  $x-x$  (Fig. 234) durch den Schmelzraum des elektrischen Ofens nach vorliegender Erfindung. Fig. 236 zeigt einen weiteren Querschnitt nach Linie  $y-y$  (Fig. 234); hier sind die Theile zur Auflagerung des Ofens und zur Schrägstellung der Herdsohle desselben ersichtlich. Fig. 237 endlich zeigt einen wagerechten Schnitt nach Linie  $z-z$  der Fig. 234. Die Wandungen 4 des Ofens ruhen auf einer Platte 1 auf, auf welcher ein Herd oder ein Boden 2 aus Kohle in der Form von Platten aufgelegt ist. Es empfiehlt sich gewöhnlich, solche Kohlenplatten auch an die Seitenwand des Ofens anzulegen, wie bei 3 ersichtlich. Auf die Aussenwände 4 wird ein geeigneter Behälter oder Trichter 30 aufgesetzt. Form und Grösse der Ofenwände und des Trichters richten sich ganz nach der Beschaffenheit der zu verarbeitenden Masse, wie auch die Zahl der Elektroden sich nach der Grösse des Ofens richtet. Die aus Kohle bestehenden Elektroden 5 stehen aufrecht; jede Elektrode ist mit einem Halter oder einer Klammer 16 versehen, welche die Kohlenelektrode mit dem Elektricitätsleiter beständig verbindet. Der letztere ist am besten aus einer Schraubenspindel 19 gebildet, welche durch die Muffen 21 auf einem Balken 28 hindurchgeht. Auf das Gewinde der Spindel ist ein Handrad mit Mutter 20 aufgesetzt, durch dessen Drehung die Elektrode angehoben oder gesenkt werden kann, um deren unteres Ende in richtiger Entfernung vom Herdboden 2 des Ofens einstellen zu können. Die von der Stromerzeugungsmaschine kommenden Leitungsdrähte werden in geeigneter Weise an die

Köpfe 40 der Schraubenspindeln 19 angeschlossen. Durch Anbringung von Längsnuthen an den Spindeln 19 und von Führungen 22, deren vorspringende Theile in

drehbar gelagert. Zu diesem Zweck geht eine Rundstange 36 durch Augen an der Plattenunterfläche 1 hindurch; sie ruht in geeigneten Lagerstellen 34 auf den Pfeilern 35

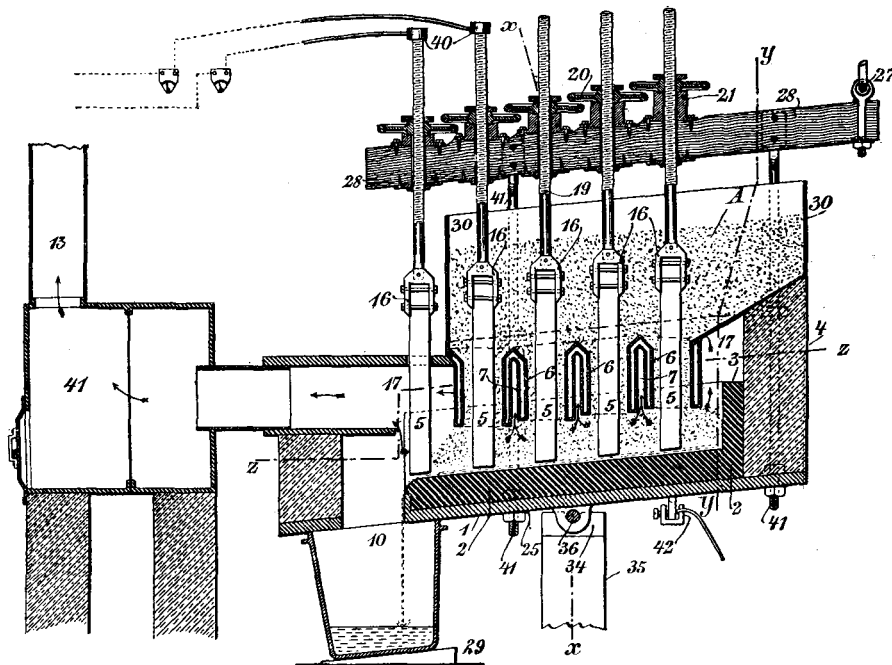


Fig. 234.

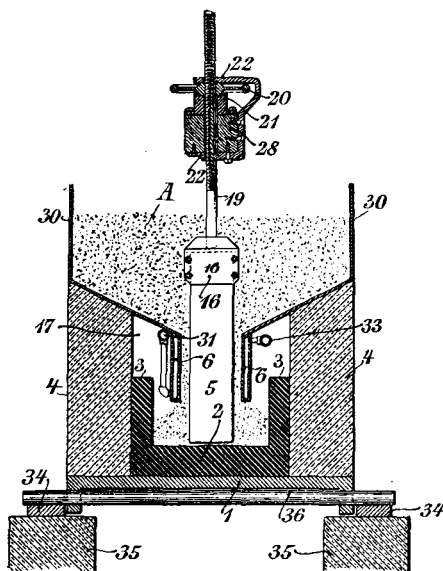


Fig. 235.

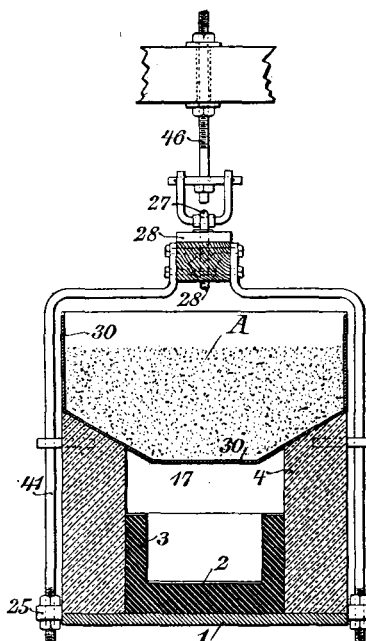


Fig. 236.

diesen Nuthen als Federn wirken, werden die Schraubenspindeln 19 gegen Drehung gesichert, wenn die Handräder mit den Muttern 20 in Drehung versetzt werden.

Die Platte 1 ist in geeigneter Weise

auf. Durch Hängestangen 41, welche durch Augen 25 an der Bodenplatte 1 hindurchgehen und durch Muttern 20 in Drehung versetzt werden, ist der Ofen an dem Balken 28 angehängt. Diese Hängestangen schliessen

sich in Form einer Gabel an genannten Balken an. Mittels einer in den Balken eingeschraubten Öse 27, sowie einer Gabel und durch einen weiteren Balken kann das hintere Ende des Ofens durch die Muttern auf der Schraubenspindel 46 gehoben oder gesenkt werden, um dem Ofenherd eine mehr oder weniger starke Neigung zu geben und die geschmolzene Masse mehr oder weniger schnell von der Herdsohle nach einem geeigneten Behälter 10 abfließen zu lassen. Dieser Behälter kann mittels eines Keiles 29 oder dergl. gegen die Unterseite der Platte 1 fest angepresst werden, um die Aussenluft möglichst abzuschliessen. Die Schraubenspindel 46 kann auch unterhalb des hinteren Endes der Bodenplatte 1 vorgesehen werden, um dieses Ende anheben oder senken und den Herd schräg stellen zu können.

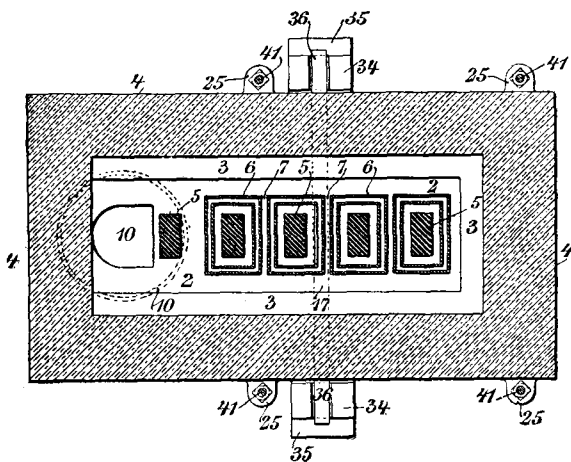


Fig. 237.

Die zu verarbeitende Masse *A* wird in Pulverform in den Trichter 30 eingebracht und gelangt rund um die Elektroden nach unten, wo sie auf dem Boden 2 des Ofens aufliegt. Es empfiehlt sich die Anbringung von doppelwandigen Kästen 6 rund um die Elektroden, an deren Aussenflächen sie von den Innenkanten des Trichters nach unten reichen. Diese Kästen 6 werden am besten durch Wasser gekühlt, welches von einem Rohr 31 zugeleitet wird. Die Abführung des Kühlwassers erfolgt durch ein Rohr 33. Zwischen den einzelnen Kästen 6 und den Elektroden 5 sind geeignete Räume gelassen, damit die pulverförmige Masse rund um die Elektroden nach unten gelangen kann. Die oberen Kanten der Kästen 6 sind unter einander verbunden, wie aus Fig. 234 ersichtlich, so dass zwischen zwei benachbarten Kästen Zwischenräume 7 entstehen, welche Kanäle für die Wegführung der Gase oder anderer flüchtiger

Körper bilden. Die Zwischenräume 7 münden in Längskanäle 17, welche sich an eine geeignete Kammer 41 anschliessen; in dieser Kammer können etwa sich bildende verwertbare Nebenproducte verdichtet werden. Auch können die Gase mittels eines Schlotes 13 abgeführt werden.

Aus der beschriebenen Anordnung ergibt sich, dass die pulverförmige Masse der Einwirkung des elektrischen Lichtbogens zwischen den Elektroden 5 und der Herdsohle 2 des Ofens unterliegt, wobei die Masse durch den elektrischen Strom geschmolzen oder zersetzt wird oder je nach der Beschaffenheit der zu behandelnden Masse einer Neubildung unterliegt, wobei die auf dem Herd 2 geschmolzene oder reducirte Masse durch die Schräge des Herdes auf letzterem herabfließt, um an dessen Ende in den Behälter 10 überzufließen. Dabei haben die Gase hinreichend Gelegenheit, durch den Kanal 17 zu entweichen, und wird die Masse innerhalb des Trichters verhältnissmässig kühl gehalten, bis sie zwischen den Kästen 6 nach unten sinkt, demzufolge nur immer eine kleine Menge Masse der Einwirkung des Stromes unterliegt.

Verarbeitung von Legierungen, welche neben Silber und Blei Zink oder andere Metalle enthalten. Nach R. Röscl (D.R.P. No. 95194) lässt sich das Verfahren des Pat. 92022 (S. 308 d. Z.) auch auf die elektrolytische Zerlegung solcher Silberlegierungen anwenden, welche neben Blei andere Metalle, wie Zink enthalten, insbesondere auch auf die durch die Zinkent Silberungsprozesse von Parkes u. A. erhaltenen, im Wesentlichen aus Silber, Zink und Blei bestehenden Legierungen. Auch in diesem Falle verwendet man als Elektrolyten Stoffe, welche geeignet sind, sämtliche genannten Metalle der als Anoden in die Bäder eingeführten Legierungen in Lösung überzuführen, wie z. B. salpetersaure Salze u. dgl. Aber da z. B. bei der Elektrolyse von Silber-Blei-Zinklegierungen neben dem Blei auch das gleichzeitig gelöste Zink an den Kathoden niedergeschlagen werden soll, so wählt man in diesem Fall als Elektrolyten ein Gemenge von Blei- und Zinknitrat oder anderen geeigneten Blei- und Zinksalzen, am besten in dem gleichen Verhältniss, in dem beide Metalle in der Legierung enthalten sind.

Elektrolyse von Kupfer-Nickel-Legierungen bespricht ausführlich B. Neumann (Bergh. Zg. 1897, gef. einges.). Vor-

versuche ergaben, dass die Temperatur von  $30^{\circ}$  am günstigsten ist. Der Elektrolyt bestand aus einer Lösung von 180 g reinem Kupfersulfat und 84 cc conc. Schwefelsäure im Liter. Als Kathoden dienten blanke Bleche aus Handelskupfer, von denen eine beiderseitige Fläche von  $5 \times 10$  qc in den Elektrolyt eintauchte. Das Material der Anoden war eine Legirung aus Kupfer und Nickel, die in Platten von 0,5 cm Stärke gegossen war und von der Streifen mit einer doppelten Fläche von  $5 \times 10$  qc vom Elektrolyt bedeckt wurden. Die Analyse ergab eine Zusammensetzung von 50,10 Proc. Kupfer, 48,90 Proc. Nickel, 0,63 Proc. Eisen, der Rest war Kohle und eine Spur Silicium.

war das obere Ende der Kathoden gebogen, so dass immer eine Kathode mit der Anode der nächsten Zelle durch Schrauben verbunden werden konnte. Als Stromquelle dienten vier kleine Accumulatoren, die nebeneinander geschaltet waren. Mit der positiven Seite war die oberste Anode, mit der negativen das letzte Kathoden-Kupferblech verbunden. Im Stromkreise war ein Ampèremeter eingeschaltet. Um Temperaturschwankungen möglichst auszuschliessen und um immer bei der gewünschten Temperatur arbeiten zu können, war die ganze Versuchsbatterie in ein langes, schmales, kupfernes Wasserbad eingesetzt, welches durch eine Reihe Flammen erhitzt wurde. Die Laugen-

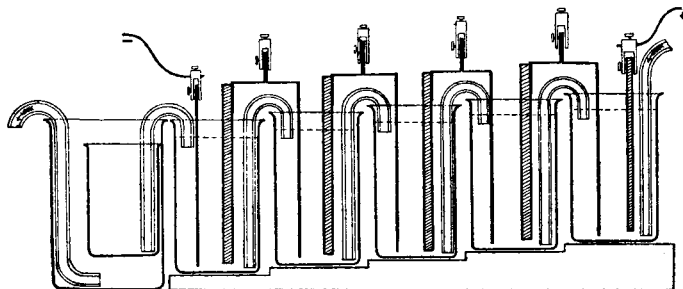


Fig. 238.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass 5 gleiche Bäder hintereinander geschaltet wurden. Als Zellen dienen Bechergläser von etwa 500 cc Inhalt, die so aufgestellt sind, dass der Niveau-Unterschied jedesmal 5 mm beträgt. Um den Elektrolyten, dessen Menge in jedem Glase 400 cc ist, in steter Bewegung zu erhalten, verbinden Heber die einzelnen Zellen (Fig. 238). An der obersten Zelle findet der Zufluss aus einem Vorrathsgefässe statt, während von der fünften Zelle der Elektrolyt in ein kleineres Überlaufglas fliesst, dessen oberster Rand wieder 5 mm unter dem Flüssigkeitsspiegel der letzten Zelle liegt. Dieses kleine Gefäss hat in einem geräumigeren Platz gefunden, aus welchem der überfliessende Elektrolyt beliebig abgezogen werden kann, ohne dass die Circulation der Lösung in den Gläsern dadurch beeinflusst wird. Der hier abgezogene Elektrolyt geht wieder zum Vorrathsgefäss zurück und beginnt den Kreislauf von neuem. Die Verbindungsheber können aus gebogenem Glasrohre hergestellt werden, waren aber im vorliegenden Falle aus Stücken von Kautschukschlauch gebildet, denen ein hindurchgesteckter Kupferdraht jede gewünschte Gestalt zu geben gestattete. An die (in der Figur schraffirten) Anoden waren zweimal rechtwinklig gebogene Kupferstreifen angelöthet; in derselben Weise

circulation war so eingestellt, dass minutlich 200 cc abflossen, so dass in jeder Zelle in 2 Minuten der Elektrolyt vollständig wechselte. Bequemer für derartige Versuche ist jedenfalls ein Kasten aus Bleiplatten von der in Fig. 239 schematisch angedeuteten Form, in welchem Zwischenwände eingebaut sind, abwechselnd vom Boden bis nicht ganz zum oberen Rande, oder vom oberen Rande nicht ganz bis zum Boden reichend. Durch Neigen lässt sich hiermit eine beliebige Laugengeschwindigkeit erzielen.

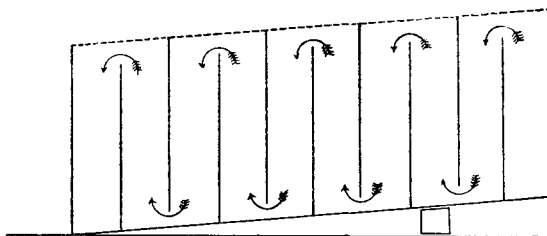


Fig. 239.

Die Versuche wurden nun so ausgeführt, dass der Strom nach jeder Stunde unterbrochen wurde; Kathoden und Anoden wurden aus dem Elektrolyten gehoben, mit Wasser abgewaschen, nachher mit Alkohol, getrocknet und gewogen. Ausserdem wurde jedesmal der Gehalt des Elektrolyten an Kupfer und Nickel, öfter auch an freier

Schwefelsäure festgestellt. Weiter wurde noch das spezifische Gewicht des Elektrolyten und die vorhandene Stromstärke Anfang und Ende jeder Stunde notirt. Die Versuche erstreckten sich zunächst auf 32 Stunden. Bei einer Laugenmenge von 4 l war der Widerstand der Lösung schon vor Ablauf dieser Zeit so gewachsen, und die Verdünnung des Kupfers und die damit zusammenhängende schlechte Beschaffenheit des Kathodenniederschlags hatte so zugenommen, dass man hätte aus praktischen Gründen eher abbrechen müssen. Die Versuche wurden aber trotzdem mit der löslichen Anode fortgesetzt, um den Verlauf der Sache weiter zu verfolgen. Die dabei erhaltenen Resultate zeigt (im Auszug) nachstehende Ta-

sind wohl auch die Schwankungen im spezifischen Gewichte des Elektrolyten zu erklären, wie sie einige Male auftreten. Die Reihe der spezifischen Gewichte zeigt dasselbe Bild der Konzentrationszunahme wie die Schwefelsäurereihe. Die spezifischen Gewichte wurden deshalb gemessen, um die Frage zu beantworten, ob sich für praktische Zwecke durch einfache Beobachtung der Angaben einer Senkspindel ein Anhalt über den Verlauf der Elektrolyse und über den Punkt, wann die Elektrolyse praktisch abgebrochen werden muss, gewinnen lasse. Die Beantwortung fällt verneinend aus. Ende jeder Stunde wurde ferner das Gewicht sämtlicher Anoden und Kathoden nach dem Waschen und Trocknen festgestellt.

Resultate der Elektrolyse von Kupfer-Nickel-Anoden während 32 Stunden.

Stunden	Gehalt des Elektrolyten in 10 cc				Spec. Gewicht	Gewicht der Elektroden		Strom- dichte pro 1 qm Amp.
	Kupfer g	Nickel g	Eisen g	Freie Schwefelsäure g		Kathoden g	Anoden g	
0	0,4632	0,0000	—	1,5020	1,195	345,5	1853,5	220
1	0,4488	0,0105	—	—	1,192	362	1845	210
2	0,4376	0,0240	—	—	1,195	373,5	1831,5	200
3	0,4280	0,0385	—	—	1,200	384	1820	190
4	0,4180	0,0510	—	1,5255	1,204	396	1808,5	190
5	0,4076	0,0650	—	—	1,200	405,5	1795	190
6	0,3957	0,0740	—	—	1,205	415,5	1785	180
7	0,3838	0,0920	—	—	1,200	425,5	1777	180
8	0,3702	0,1077	—	—	1,200	435	1768	180
9	0,3578	0,1230	—	—	1,203	446	1755,5	180
10	0,3440	0,1360	—	—	1,205	456	1745,5	180
20	0,2004	0,2994	—	—	1,213	556	1654	150
30	0,0754	0,4262	0,0063	—	1,205	622,5	1587,5	90
32	0,0646	0,4443	0,0070	1,5525	1,210	630	1579	95

belle. Die erste senkrechte Reihe gibt die einzelnen Stunden an; die folgenden Reihen weisen den Gehalt des Elektrolyten an Kupfer, Nickel, Eisen und freier Säure auf, wie er am Ende der betreffenden Stunde ermittelt wurde. Die Mengen sind Gramme in 10 cc der Flüssigkeit. Kupfer und Nickel wurden auf elektrolytischem Wege bestimmt. Die Menge der freien Schwefelsäure zeigt erst eine Zunahme, dann gegen Ende wieder eine Abnahme. Diese Erscheinung ist allein auf Rechnung einer Konzentrationszunahme des Elektrolyten durch Verdunstung und Herausnahme der Probenmengen zu setzen, denn wenn, wie es theoretisch hätte der Fall sein sollen, für 63,2 g ausgeschiedenes Kupfer 58,6 g Nickel in Lösung gegangen wären, wäre der Säuregehalt derselbe geblieben. Da aber sogar 44,43 g Nickel für nur 39,86 g Kupfer in die Lösung getreten sind, so hätte die Concentration der freien Säure sogar eine wenigstens anfangs steigende Abnahme aufweisen müssen. Das durch Verdunstung verloren gegangene Wasser wurde nach Möglichkeit zu ersetzen versucht. Hierdurch

Nickel mit seiner weit über dem Wasserstoff liegenden Lösungstension geht in einer sauren Kupfervitriollösung, sobald mit der Kupferkathode eine metallische Verbindung hergestellt ist, auch ohne äussere Stromzufuhr in Lösung, bildet also die Anode, während an der Kathode ein äquivalenter Betrag an Kupfer aus der Lösung abgeschieden wird; dasselbe geschieht bei Verwendung einer Kupfer-Nickel-Elektrode anstatt des reinen Nickels. Bei Stromzufuhr von aussen wird sich der Lösungsdruck des Nickels ebenfalls bethätigen und Nickel wird schneller und reichlicher in Lösung treten als das mit negativem Lösungsdrucke behaftete Kupfer. In einer weiteren Spalte sind die Stromdichten pro Quadratmeter angegeben, wie sie Anfang und Ende jeder Stunde beobachtet wurden. Dieselben sind in ein Coordinatensystem eingetragen. Die Zahlen zeigen bei gleichbleibender Spannung der Stromquelle eine beständige, erst langsame, dann schnellere Abnahme der Stromstärke, oder, umgekehrt, nach dem Ohm'schen Gesetze die wachsende Zunahme des Widerstandes in den Bädern.

Die Beschaffenheit der Elektroden unterlag natürlich während der Elektrolyse ebenfalls verschiedenen Veränderungen. Die Anoden waren vor der Benutzung blank geputzt; da dieselben aber gegossen waren, so war die Oberfläche trotzdem nicht ganz eben. Nach einigen Versuchen war die Oberfläche nicht mehr blank, sondern erschien mit einem grauen, später schwarzen Überzug bedeckt, welcher nach der siebenten Stunde schon so dick geworden war, dass er sich mit dem Finger deutlich abreiben liess. Dieser Überzug wurde absichtlich nicht entfernt; er bestand, wie am Ende der Versuche ermittelt wurde, aus fast reinem Kohlenstoff mit etwas Silicium. Die Dicke dieser Kohlenschicht betrug am Ende der 32. Stunde 0,3 mm. Ausserdem zeigte sich, dass die Platten besonders in der Mitte stark angefrassen waren, abgesehen von der bei jeder Elektrolyse wahrnehmbaren Thatsache, dass die Anoden unten stärker angegriffen werden als in den oberen Partien. Der erwähnten Kohlenschicht, welche die Anode wie ein Filz oder Schwamm bedeckt, darf sicherlich ein Theil des wachsenden Widerstandes der Bäder und damit der fortschreitenden Abnahme der Stromstärke zugeschrieben werden.

An der Kathode schied sich anfangs rothes schönes Kupfer ganz gleichmässig ab; dieser dichte Kupferniederschlag änderte sich erst bei ungefähr der 24. Stunde, von wo ab das Kupfer beim Trocknen eine dunklere Färbung annahm, der Niederschlag selbst warzig und locker wurde, was sich bald so steigerte, dass man nach der 27. Stunde diese knospigen Gebilde mit dem Finger abwischen konnte. Nach der 30. Stunde wurde das Kupfer ganz dunkel, zeigte auf einigen Elektroden feine schwarze Streifen und erschien beim Trocknen blauschwarz. Trotz dieser schlechten Resultate wurden die Versuche weiter fortgesetzt, bis schliesslich die Stromausbeute gar zu gering wurde. Die Dicke der Kathoden war ursprünglich 0,7 mm gewesen, der Niederschlag des dichten Kupfers betrug 2,5 mm, die Schicht des in wenigen Stunden, d. i. in  $\frac{1}{4}$  der ganzen Zeit erzeugten schwammigen Kupfers betrug ebensoviel, nämlich 2,6 mm. Die Stärke der Kupfer-Nickel-Anoden vor den Versuchen schwankte zwischen 5,2 bis 5,8 mm und betrug am Ende derselben 4,2 bis 4,8 mm.

Förster und Seidel (Z. anorg. 14, 124) zeigen, dass rothes pulveriges Kupfer sowohl aus saurer wie aus neutraler Lösung sich abscheidet und dass die Entstehung nicht an eine bestimmte Badspannung gebunden ist, sondern allein von der Stromdichte und der Concentration der Lösung abhängt. Die

Grenze, oberhalb deren pulveriges Kupfer auftritt, steigt mit der Concentration der Kupferlösung. Hierdurch wird klar, dass diese Erscheinung auch bei der Elektrolyse von Kupfer-Nickel-Anoden eintreten muss, sobald eine gewisse Verdünnung der Kupferionen erreicht ist. Ein starker Gehalt an freier Säure kann die Bildung nicht aufhalten. Eine Grenze der Concentration auch für eine bestimmte Stromdichte, bei welcher die pulverige Abscheidung beginnt, lässt sich nicht angeben; dieselbe wird verschieden sein, je nachdem man eine neutrale oder saure Kupfervitriollösung oder eine saure Kupfer-Nickellösung vor sich hat. In den beiden letzten Fällen geht nach dem Massenwirkungsgesetz durch Zusatz von Salz und Säure mit demselben Anion die Dissociation des Kupfersalzes zurück, die Concentration der Kupferionen nimmt schneller ab als bei der neutralen Kupfersulfatlösung, die Abscheidung des pulverigen Kupfers beginnt schon bei einem relativ höheren Kupfergehalte als bei reinen Kupfersulfatlösungen. Für praktische Zwecke muss die Elektrolyse also vor dem Punkte unterbrochen werden, bei dem eine derartige Verdünnung der Kupferionen eingetreten ist. Man erhält also auf diese Weise keine kupferfreie Nickellösung. Auch abgesehen von der Beschaffenheit des Kathodenkupfers, ist bei Benutzung der löslichen Kupfer-Nickel-Anode auch bei sehr langer Fortsetzung der Elektrolyse niemals eine kupferfreie Nickellösung zu erzielen, obwohl es von verschiedenen Seiten behauptet worden ist. In jedem Augenblicke geht an der Anode Kupfer wieder in Lösung, der Betrag wird zuletzt zwar ziemlich gering sein, sinkt aber nicht unter eine gewisse Grenze. Stellt man aus der kupferhaltigen Nickellauge Nickelmetall oder Oxyd her, so macht auch schon ein geringer Kupfergehalt das betreffende Product für verschiedene Zwecke unbrauchbar (z. B. für Nickelstahl). Das Kupfer muss auf jeden Fall aus der Lösung entfernt werden. Hierfür sind zwei Wege möglich, entweder durch Elektrolyse oder auf chemischem Wege. Will man die Elektrolyse wählen, so kann dies dadurch geschehen, dass man in demselben Elektrolyten, wie vorher, einfach an Stelle der löslichen Kupfer-Nickel-Anoden unlösliche aus Kohle oder auch aus Blei einhängt, oder lösliche Anoden aus Nickelblech. In beiden Fällen muss, wenn dieselbe Spannung pro Bad eingehalten wird, das Kupfer aus der Lösung entfernt werden. An unlöslichen Anoden tritt dabei selbstverständlich eine Sauerstoffentwicklung auf, welche durch Polarisirung die mögliche Stromstärke

noch weiter herabdrückt. Anders liegt der Fall, sobald lösliche Anoden von Handelsnickel in Anwendung kommen. Nichtsdestoweniger wird man sich sagen müssen, dass diese Art der Kupferauscheidung sehr theuer sein muss, da man mit riesiger Stromverschwendung arbeitet. Wenn nämlich der Strom die zum Transport durch die Lösung nöthigen Kupferionen nicht mehr in genügender Anzahl vorfindet, so wird er an der Kathode diejenigen Ionen mit dem nächst höheren Entladungspotential, d. i. hier Wasserstoffionen entladen. Um den Beweis hierfür zu erbringen, wurde der Versuch wirklich vorgenommen. Die löslichen Anoden bestanden aus gewalztem Nickelblech von  $\frac{1}{2}$  cm Stärke. Die Löslichkeit derselben war am Anfang wieder geringer als im spätern Verlauf, da die harte glatte Oberfläche erst wieder genügend angefressen sein musste, ehe die Löslichkeit normal vor sich gehen konnte. Der Versuch der Kupferausfällung wurde acht Stunden lang im Gang erhalten. Der Kupfergehalt des Elektrolyten, der am Ende der 32. Stunde 0,0646 g in 10 cc betragen hatte, fiel nach  $3\frac{1}{2}$  Stunden auf 0,0222 g, nach  $6\frac{1}{2}$  Stunden auf 0,0062 g und betrug am Ende der 40. Stunde 0,0020 g, während die Nickelmenge von 0,4443 auf 0,5727 gestiegen war. Die Stromdichte betrug nach dem Einhängen der Nickelanoden, unter genau denselben Verhältnissen der Stromquelle wie vorher, zunächst nur 50 Amp. auf 1 qm, stieg nach einer halben Stunde bis auf 110 Amp., war jedoch am Ende der zweiten Stunde schon wieder auf 45 Amp. herabgesunken; am Ende der vierten Stunde waren nur noch etwa 28 Amp., am Ende der achten Stunde nur noch 20 Amp. Stromdichte zu erzielen. Das Kupfer schied sich an den eingehängten Kupferkathoden als braunrothe pulvrige Masse ab, die zum Theile von selbst von der Kathode abfiel.

Betrachtet man das Verhältniss zwischen den gelösten Nickelmengen und dem ausgefällten Kupfer, so zeigt sich, dass mehr als die Hälfte Arbeit an der Kathode verloren gegangen ist, d. h. nutzlos für die Wasserstoffentwicklung hat verschwendet werden müssen. Es muss somit unrationell erscheinen, die vollständige Entkupferung der Lauge durch Elektrolyse vornehmen zu wollen, ganz besonders in dem Falle, als unlösliche Anoden aus Kohle verwendet werden, weil dann die ganze an der Anode geleistete Arbeit sich als nutzlose Sauerstoffentwicklung darstellt. Bei dieser Ausfällung wurde auch das von Förster und Seidel beschriebene schwarze wasserstoffhaltige Kupfer beobachtet. Der andere Weg,

das Kupfer aus der sauren Nickellösung auszuschcheiden, wäre die Verwendung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelnatrium. Nehmen wir als Beispiel 100 l Lauge, wie sie nach der 32. Stunde erhalten wurde, so enthält dieselbe 646 g Kupfer. Erzeugt man den Schwefelwasserstoff aus Schwefeleisen und Schwefelsäure, so würde das zur Ausfällung der genannten Kupfermenge nöthige Schwefelwasserstoffquantum mit 47,2 Pf. zu veranschlagen sein. Dieser Preis reducirt sich noch etwas, da hierbei 150 bis 160 g Eisenvitriol gewonnen werden, die verkäuflich sind (1,5 Pf.). Bei der Elektrolyse sind während der Zeit, wo 0,0646 g Kupfer aus 10 cc Lauge noch nicht ganz ausgefällt wurden, 0,1284 g Nickel in Lösung gegangen. Auf 100 l umgerechnet sind das 1284 g Nickel. Um 1284 g Nickel zu lösen oder abzuschcheiden, sind 1171,5 Amp. erforderlich, da 1 Amp. die Stunde 1,096 g Nickel abscheidet. Blieb nun der Widerstand der Lösung und der Polarisation derselbe, wie beim Einhängen der Nickelanoden am Anfang der 33. Stunde, so wären zur Ausscheidung des Kupfers nur 585,8 Wattstunden nöthig. Wäre der Widerstand im ganzen Verlaufe so gross wie Ende der vierten und Anfang der fünften Stunde gewesen, so hätten 1643,6 Watt aufgewandt werden müssen, unter den Verhältnissen wie am Schluss sogar 2343 Watt. Legt man nun als Kosten für die Hektowattstunde 3 Pf. fest, so ergibt die Rechnung, dass die Kupferausfällung aus 100 l jener Lösung unter den Verhältnissen wie am Anfang 17,57 Pf., nach der vierten Stunde jedoch 49,31 Pf. und am Schluss gar 70,29 Pf. kostet. Die Elektrolyse ist also zur vollständigen Entfernung des einen Metalles aus jener Kupfer-Nickel-Lösung (und auch aus anderen gemischten Elektrolyten) für praktische Zwecke zu theuer, selbst wenn Chemicalien speciell zu diesem Zwecke angeschafft werden müssen. Im vorliegenden Falle würde man aber nicht den Schwefelwasserstoff aus Schwefeleisen entwickeln, sondern man hat nur nöthig, den Kupfernickelstein selbst, wie ihn der Process liefert, mit Schwefelsäure zu übergiessen; man erhält auf diese Weise eine saure Lösung von Kupfer- und Nickelsulfat, die direct wieder als Elektrolyt für die Elektrolyse von Kupfer-Nickel-Anoden dienen kann. Alle die angeführten Erscheinungen, wie sie die Nickel-Kupfer- oder die Eisen-Kupfer-Elektrolyse aufweist, wird auch die Kupfer-Zink-Elektrolyse bei der Behandlung und Verarbeitung von Alt-Messing zeigen. So viel steht jedenfalls fest, dass die Elektrolyse mit Anoden aus Kupfer und einem po-



sitiven Metalle (Nickel, Eisen, Zink) im Interesse der Kupferbeschaffenheit an der Kathode um so eher abgebrochen werden muss, je mehr von dem positiveren Metall in der Anode vorhanden ist, d. h. je schneller sich der Elektrolyt mit Salzen anreichert, die bei der vorhandenen Spannung nicht mehr zersetzt werden können. Die Stromausbeute verschlechtert sich in qualitativer und quantitativer Hinsicht. Bei der Nickel-Kupfer-Elektrolyse liegen die Verhältnisse aber insofern viel günstiger wie bei der Kupfersteinverarbeitung, da hier die rückständige kupferfreie Lauge einen bedeutenden Werth hat und infolge der Reinheit des Ausgangsmaterials ohne Weiteres auf preiswürdige Handelsproducte verarbeitet werden kann, was beides bei den unreinen Eisenlaugen von der Kupfersteinelektrolyse nicht der Fall ist. Ausserdem gibt Eisen bei der Elektrolyse noch Störungen elektrochemischer Natur.

Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Resultate der Versuche, sowohl die der Elektrolyse mit der Kupfer-Nickel-Anode als auch die nur mit Nickel-Anode, in Coordinatensysteme eingetragen. In Figur 240 sind auf der Abscissenachse die Stunden aufgetragen, die Zahlen der Ordinatenachse bedeuten Gramm Metall im Liter Lösung. Die senkrechte Linie hinter Stunde 32 markirt den Wechsel der Elektroden, d. h. den Ersatz der Kupfer-Nickel-Anode durch die Nickel-Anode. Die Curve *AB* zeigt den Abfall des Kupfergehaltes der Lösung, *CD* dagegen den gleichzeitigen Eintritt und die Zunahme des Nickels, *CE* den des Eisens. Wäre der Verlust an Kupfer genau gleich dem Eintritt der positiveren Metalle, so müsste die Curve *AG*, welche die Summe von Kupfer und Nickel darstellt, eine wagerechte Linie sein, was thatsächlich nicht der Fall ist. Einestheils tritt etwa  $\frac{1}{5}$  mehr Nickel als Kupfer aus der Anode in die Lösung, andererseits aber hat die Concentration der Lösung durch Verdunstung u. s. w. an und für sich zugenommen, wie der Schwefelsäuregehalt zeigt. Diese Aufzeichnung lässt deutlich hervortreten in der ersten Stunde (bei *A*) den starken Verlust der Lösung an Kupfer, während (bei *C*) verhältnissmässig wenig Nickel in Lösung tritt; dasselbe Bild wiederholt sich (bei *H* und *I*) beim Einsetzen der neuen Anode, was namentlich in der Summe (bei *A* sowohl, wie bei *G*) deutlich zum Ausdruck kommt. Auffällig ist ferner, dass die Kupfercurve von der 23. Stunde an, wo die Beschaffenheit des Kathodenkupfers anfang mangelhaft zu werden, eine wesentliche Abflachung, d. h. ein Abweichen von der bisherigen Rich-

tung der Curve aufweist. Auch die Curve *IB* hätte der Stromstärke entsprechend auf der Abscissenachse bei Stunde 36 endigen müssen, zeigt aber eine viel geringere Abnahme und erreicht in der doppelten Zeit noch nicht

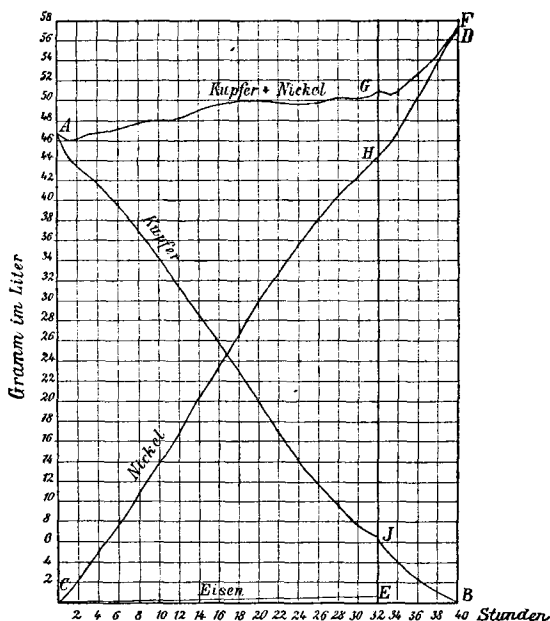


Fig. 240.

die Abscissenachse, wodurch die Stromverschwendung bei der elektrolytischen Ausfällung des Kupfers verdeutlicht wird.

Figur 241 gibt graphisch die Abnahme der Stromdichte wieder, wie sie bei den

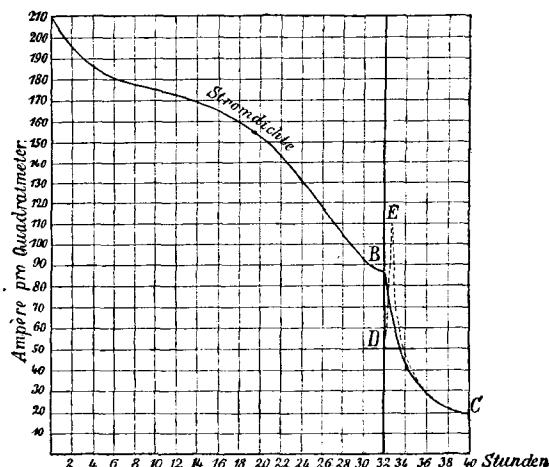


Fig. 241.

Versuchen durch den wachsenden Widerstand in den Bädern hervorgebracht wurde. Die Verhältnisse der Stromquelle waren am Ende dieselben wie anfangs. Die Zahlen auf der Abscissenachse bedeuten wieder Stunden, die auf der Ordinatenachse Ampère pro Quadrat-

meter, sowohl Anoden- wie Kathodenoberfläche. Die Aufzeichnung ist ohne Weiteres verständlich. Besonders merkwürdig ist der Verlauf der Curve beim Einhängen der Nickelanoden, in der ersten halben Stunde das rasche Ansteigen von *D* nach *E*, dann der plötzliche Abfall, alles innerhalb der ersten Stunden. Hierdurch wird deutlich das über die Oberflächenbeschaffenheit der Anoden Gesagte beleuchtet.

Es ist kein Zweifel, dass die Elektrolyse einen wesentlichen Vortheil bedeutet, wenn es gelingt, beide Metalle zu trennen und jedes in reinem Zustande abzuschneiden, was nach den bisherigen hüttenmännischen Verfahren nicht gelingt, denn das in Cleveland erzeugte Nickel enthält immer noch 0,30 Eisen, 0,068 Schwefel, 0,76 Kupfer, 0,19 Silicium; Würfelnickel enthält ausserdem noch 0,5 bis 2 Proc. Kohlenstoff. Für verschiedene Legirungen ist aber beispielsweise jede Spur Kupfer auszuschliessen. Es würde aber auch schon ein Fortschritt sein, wenn es gelänge, Kupfer und Nickel gleichzeitig als Metalle in gleichen Mengen oder in einem beliebigen Verhältniss festhaftend niederzuschlagen. Die Legirung hat weisse Farbe und ist äusserst zäh. Dagegen bietet die Gewinnung einer Metalllegirung keine Aussicht auf Erfolg. Eine metallische Legirung würde vielleicht höchstens unter Einhaltung ganz besonderer Vorsichtsmaassregeln aus einer Cyankaliumlösung erzielt werden können, ähnlich wie Niederschläge von Messing oder Bronze; ein solches Verfahren eignet sich aber nicht für den Grossbetrieb. Aus ammoniakalischer Ammonsulfatlösung fallen zwar auch Nickel und Kupfer zusammen, aber sie scheiden sich pulverförmig ab, müssten also erst gewaschen und dann noch umgeschmolzen werden, wodurch der Vortheil wieder verloren geht.

Zur Herstellung von metallischem Chrom wird nach H. Aschermann (D.R.P. No. 93 744) ein gasdicht verschliessbarer elektrischer Schmelzapparat aus Gussstahl benutzt mit einer vollkommen abgedichteten, beweglichen Elektrode. Ein genau in denselben passender Graphittiegel nimmt das Schmelzgut auf. Er wird beschickt mit Chromoxyd und Schwefelantimon im Verhältniss von 10:23. Der Versuch gelingt auch mit einer Mischung von Chromoxyd, Schwefel und reinem Antimon im Verhältniss von 10:10:23, doch ist die Ausbeute an gewonnenem Chrom nicht so reichlich und der Graphittiegel leidet. Nachdem der Apparat gasdicht geschlossen ist, wird der elektrische Strom durchgeleitet. Ein ver-

hältnissmässig schwacher Strom von 20 bis 25 Amp. genügt, um die Massen im Tiegel zum Schmelzen und zur Reaction zu bringen. Im oberen Theile des Apparates finden sich als amorpher und zum geringen Bruchtheile krystallinischer Niederschlag Antimonoxyd, Schwefelantimon und Spuren von Chromoxyd. Im Tiegel ist eine geschmolzene Masse mit krystallinischer Structur von metallischem Chrom in Verbindung mit dem überschüssigen Antimon. Durch wiederholtes Umschmelzen auf elektrischem Wege gelingt es zwar, jede Spur von Antimon zu entfernen, doch ist dieses Verfahren zu umständlich. Einfacher und weit billiger ist es, die erhaltene Schmelze zu zerkleinern und sie über offenem Feuer zu erhitzen. Bei Weissglut verflüchtigt sich das Antimon und es bleibt metallisches Chrom zurück. Das geschmolzene Chrommetall hat die Fähigkeit, beträchtliche Mengen Kohlenstoff zu lösen. Beim Erkalten wird dieser Kohlenstoff in Form von Graphit wieder ausgeschieden. Bei Temperaturen, die über 2000° liegen, verdampft das Chrom.

### Brennstoffe, Feuerungen.

Einrichtung zur Unschädlichmachung des Kohlenstaubes und zur gefahrlosen Ausübung oder Ersetzung der Schiessarbeit auf den fiscalischen Steinkohlenbergwerken im Saarrevier bespricht Dröge (Z. Bergh. 1897, 165). Die erste grosse Kohlenstaubexplosion in Preussen war die auf der Grube Camphausen bei Saarbrücken in der Nacht vom 17./18. März 1885, welcher 180 Mann zum Opfer fielen. Die Beseitigung des Kohlenstaubes durch Wasser wird besprochen, ferner die Schiessarbeit mit Sicherheitssprengstoffen u. dgl. Schwarzpulver ist verboten und meist Gelandynamit mit Wasserpatronen meist in Gebrauch. Beachtenswerth sind auch die Sicherheitsvorschriften (a. a. O. S. 200).

Brennwerthbestimmungen führte H. Langbein (gef. einges. Sonderabdr.) mit der Mahler'schen Bombe aus:

	Kohlen- stoff	Wasser- stoff	Stick- stoff	Schwe- fel	Sauer- stoff	Wasser	Asche	Brenn- werth
Sägemehl	45,69	5,55	0,14	—	36,03	12,15	0,44	4438
Torf	47,97	4,21	1,15	—	25,82	19,58	1,27	4580
Braunkoh- lenbriket	51,82	3,89	0,65	0,24	17,66	18,18	7,56	5012
Westf. An- thracit	80,57	3,49	1,32	2,31	2,92	1,00	8,39	7823
Koks	85,45	0,41	—	1,44	1,69	0,63	10,38	6981

Der Brennwerth gilt für flüssiges Wasser. Die Dulong'sche Formel ist fehlerhaft. (Vgl. F. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker; 3. Aufl. S. 18.)

Durchschlagsversuche mit Zündvorrichtungen in Benzinsicherheitslampen werden eingehend besprochen (Z. Bergf. 1897, 249).

Liegender Koksofen. Nach J. W. Neinhaus (D.R.P. No. 94 016) sind zur Vermeidung eines Ungarbleibens der Kokskuchenköpfe die an den Seitenwänden liegenden Züge enger als die nach dem Innern des Ofens zu folgenden.

Liegender Koksofen der Actiengesellschaft für Kohlendestillation (D.R.P. No. 94 049). Fig. 244 und 245 zeigen lothrechte Längsschnitte, Fig. 243 Querschnitte und Ansicht von *K* aus, Fig. 242 Ansicht von *J* aus. Fig. 246 bis 248 stellen die Zwischenwände zwischen je zwei Ofenkammern dar in verschiedenen Ausführungen des Verbandes der Ofenkammerwangen mit der Zwischenwandmittelmauer. Darnach bilden die Heizkanäle unter der Sohle der Ofenkammern und in den je zwei Ofenkammern trennenden Zwischenwänden zwei vollständig selbstständige Kanalsysteme, indem unter jeder Ofenkammer zwei Kanäle in der Sohle angeordnet sind, von denen jeder für sich geheizt wird und jeder je mit einem System in der Ofenkammerzwischenwand befindlicher wagrechter Wandkanäle und durch diese mit dem allgemeinen Abhitzkanal in Verbindung steht. Hierdurch werden die in jedem Sohlkanal eingeführten Gasmengen gezwungen, den ihnen vorgeschriebenen Weg bis zum Abhitzkanal zu machen, und ausserdem wird jede Ofenkammer an jeder ihrer Seiten durch je ein unabhängiges Heizkanalsystem erhitzt, aus welchem nicht mehr, wie dies bisher der Fall war, ein beträchtlicher Theil der Hitze an die nebenliegende Ofenkammer abgegeben wird. Die unter der Ofenkammer liegenden Sohlkanäle sind in den Figuren mit *a* *b* bezeichnet und das wagrechte Heizkanalsystem mit *a*<sub>1</sub> *a*<sub>2</sub> *a*<sub>3</sub> *a*<sub>4</sub> bez. *b*<sub>1</sub> *b*<sub>2</sub> *b*<sub>3</sub> *b*<sub>4</sub>. Die eine Hälfte der Ofenkammersohle und Ofenkammerwange wird von dem in sich abgeschlossenen selbstständigen Heizkanalsystem *a* *a*<sub>1</sub> *a*<sub>2</sub> *a*<sub>3</sub>, die andere Hälfte von dem Heizkanalsystem *b* *b*<sub>1</sub> *b*<sub>2</sub> *b*<sub>3</sub> geheizt. Die Gase machen in jedem Heizkanalsystem (ohne dass sie sich theilen) den Weg durch die Sohlkanäle *a* und *b*, am Ende derselben aufwärts durch *a*<sub>5</sub> bez. *b*<sub>5</sub> und *a*<sub>1</sub> bez. *b*<sub>1</sub> und dann wieder im Zickzack abwärts durch die Kanäle *a*<sub>2</sub> *a*<sub>3</sub> *a*<sub>4</sub> bez. *b*<sub>2</sub> *b*<sub>3</sub> *b*<sub>4</sub> nach dem allgemeinen Abhitzkanal *A*. Durch diese Anordnung der Heizkanalsysteme wird mittels der zwang-

läufigen Führung der Heizgase ein zuverlässiges und ökonomisches Erhitzen der einzelnen Ofenkammern erzielt.

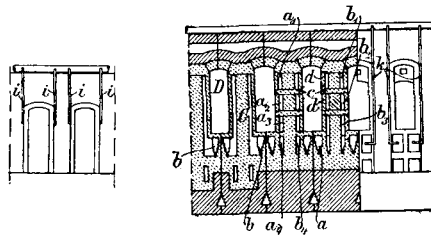


Fig. 242.

Fig. 243.

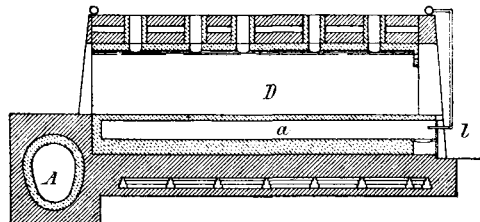


Fig. 244.

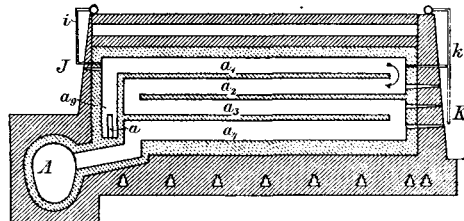


Fig. 245.

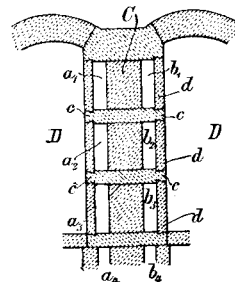


Fig. 246.

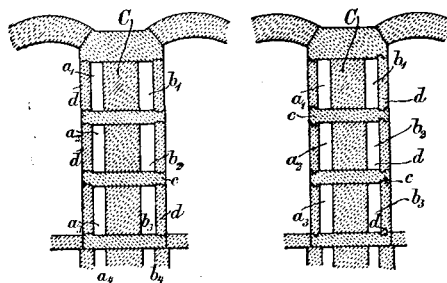


Fig. 247.

Fig. 248.

Diese getrennten und in sich selbstständigen Kanalsysteme werden in einer besonderen Weise eingebaut in die zwischen je zwei Ofenkammern befindlichen Zwischenwände; es ist dies aus den Fig. 246 bis 248

ersichtlich. Die Mitte jeder Zwischenwand besteht aus dem massiven Mauerwerk *C*, welches das Ofenkammengewölbe und den gesamten Oberbau des Ofens trägt und mittels seitlicher Auskragungen oder Vorsprünge *c*, deren Stirnflächen einen Theil der Wandflächen der Ofenkammer bilden, die dünnen und auswechselbaren Platten *d* aufnimmt.

### Hüttenwesen.

Zum Verhütten von feinvertheiltem Zinnoxid formt man nach H. W. von der Linde (D.R.P. No. 94 741) aus dem Zinnoxid Klumpen oder Stücke, wozu die Benutzung eines Bindemittels erforderlich ist, welches ein Zusammenhalten der Zinnoxidtheile veranlasst, ohne die Reduction weiterhin zu stören oder das Metall zu verunreinigen. Derartige Zusatzmittel sind: Ätzalkalien, Kalk und Zinnschlacken, welche gemeinsam mit dem zu reducirenden Zinnoxid vermischt werden. Die Ausführung der Mischung des Zinnoxids mit den Zuschlägen erfolgt derartig, dass zunächst Zinnoxid mit Ätzkali (Kaliumhydrat oder Natriumhydrat) vermischt wird. Hierauf gibt man Zinnschlacke und Ätzkalk entweder trocken oder mit Wasser angerührt und gelöst hinzu. Nach Zusatz von Wasser wird die Mischung fein gemahlen, so dass eine zähe, dickbreiige Masse entsteht, welche genügende Plasticität besitzt, um geformt zu werden. Die geformten Stücke werden getrocknet; hierbei erhärten die Stücke und sind derartig haltbar, dass sie im Hochofen nicht zerstäuben, sondern die Verhüttung in leichtester Weise gestatten.

Die Bildung der Stücke und die Reduction des Zinnoxids im Hochofen kann nur erfolgen, wenn eine Mischung von Ätznatron, Zinnschlacke und Ätzkalk verwendet wird. Die Schlacke dient namentlich dazu, im Ofen möglichst schnell eine flüssige Schlackemasse zu bilden, welche das reducirte Zinn einhüllt und vor einer erneuten Oxydation schützt. Die Zuschläge der Ätzalkalien und des Kalks dienen besonders dazu, die Schmelze in alkalischem Zustande zu erhalten.

Zur Gewinnung von reinem Kupfer werden nach H. de Mayol de Lupé (D.R.P. No. 94 509) ohne Abziehen oder Erkaltenlassen des Metalles diesem die zu Boden sinkenden Verunreinigungen entzogen, bevor und bis reines Kupfer reducirt wird. Das Verfahren wird in einer Art Bessemerbirne ausgeführt.

Zur Gewinnung von gold- und silberreichem Blei aus ärmerem Blei will W. Feit (D.R.P. No. 94 740) statt des gewöhnlichen Treibverfahrens den zur Oxydation des Bleies erforderlichen Sauerstoff einer chemischen Verbindung entnehmen, deren Reductionsproduct dabei gewonnen und verworthen wird. In ähnlicher Weise soll das Blei durch Behandeln des Werkbleies mit einer Schwefelverbindung in Schwefelblei übergeführt werden unter Gewinnung und Verwerthung der entschwefelten Verbindung.

Bei der Darstellung von salpetrigsauren Salzen aus salpetersauren Salzen vermittels Blei wendete man bisher letzteres in reiner Form an. Hierbei bildet sich neben salpetrigsaurem Salz Bleioxyd, welches den zur Vervollständigung der Reaction erforderlichen Bleiüberschuss in Form kleiner Körner beigemengt enthält. Dieses Gemenge von Bleioxyd mit Blei wird alsdann meistens durch Oxydation in Mennige übergeführt. Das vorliegende Verfahren bezweckt statt reinen Bleies die Verwendung von Werkblei behufs dessen gleichzeitiger Entsilberung. Bei der Einwirkung von Werkblei auf salpetersaure Salze geht nämlich die Reaction in gleicher Weise vor sich, wobei aber das dem Bleioxyde beigemengte Blei den gesamten Silbergehalt des zur Verwendung gelangten Werkbleies enthält. Da der zur Reaction erforderliche Bleiüberschuss praktisch etwa  $\frac{1}{7}$  beträgt, so hat das dem Bleioxyde beigemengte Blei den 7fachen Silbergehalt des Werkbleies. Die Trennung des silberreicheren Bleies vom Bleioxyd kann durch Schlämmen oder Schmelzen, am besten durch Auflösen des Bleioxyds mittels Säuren, z. B. Essigsäure, unter gleichzeitiger Gewinnung von Bleizucker erfolgen. Wird nun das gewonnene silberreiche Blei bei einer zweiten, dritten u. s. f. Operation mit benutzt, so erhält man auf diese Weise ein Blei mit 13fachem, 19fachem u. s. f. Silbergehalte.

In ähnlicher Weise lässt sich statt reinen Bleies Werkblei verwenden bei der Darstellung von Cyaniden aus Rhodaniden. Erhitzt man Rhodankalium mit einem Überschusse von Werkblei, so erhält man neben Cyankalium ein Gemenge von Schwefelblei und Blei, welches letzteres auch hier den gesamten Silbergehalt des Werkbleies enthält.

Chemie beim Giessereibetriebe. Whitney (Engineer. 63, 553) empfiehlt statt der Verwendung theurer Sorten Roheisen, besonders Holzkohleneisen, für guten Schalen-

guss die Verwendung billigerer Eisensorten auf Grund der Analyse, um auch so ein den strengen, bei der Übernahme gestellten Forderungen entsprechendes Product zu erzeugen. Wenn ein noch nicht untersuchtes Roheisen verwendet werden soll, wird es analysirt und Probebarren daraus gegossen, welche auf Zug- und Druckfestigkeit, Schwindmaass und Verhalten gegen rasche Abkühlung untersucht werden; die hierbei gefundenen Mängel werden durch entsprechende Änderung der Beschickung beseitigt.

Schwefel in Roheisen. Nach Johnson (Eng. Min. 20. Febr. 1897) wird die rauhe Oberfläche des Embreviller Roheisens durch das Entweichen von Schwefligsäure bewirkt. Schnell abgekühltes Eisen enthielt dementsprechend mehr Schwefel als langsam gekühltes. Man kann darnach den Schwefelgehalt des Roheisens dadurch vermindern, dass man das flüssige Eisen umrührt.

Verwerthung von Weissblechabfällen im Bleihüttenbetriebe. A. Harpf (Österr. Bergh. 1897, 453) schlägt vor, diese Abfälle an Stelle des Gusseisens als Zuschlag im Bleihochofen zu verwerthen. Die Weissblechabfälle werden an Stelle des bisherigen Eisenzuschlages im Bleihochofen gegichtet. Das erhaltene zinnhaltige Werkblei kann nun auf vierlei Weise weiter verarbeitet werden: I. Das Zinnwerkblei habe wenig Verunreinigungen; es wird, wenn gewünscht, gesaigert, nach Pattinson-Rozan entsilbert, dann raffinirt und gibt Weichblei. Der sich ergebende zinnhaltige Abstrich wird entweder einfach auf Zinnblei gefrischt oder nach Plattner's Verfahren auf eine zinnreiche Legirung verarbeitet. — II. Das Zinnwerkblei sei unreiner; es wird gesaigert, dann raffinirt, dadurch von Zinn befreit, dann nach Pattinson-Rozan entsilbert und endlich, wenn nöthig, nochmals auf Weichblei raffinirt. Der zinnhaltige Abstrich ist hier silberhaltig und muss, bevor er auf Zinnblei verarbeitet werden kann, unter Zusatz von Reductionskohle entsilbert werden. III. Das Zinnwerkblei sei wenig verunreinigt; es wird sofort parkesirt, das entsilberte Metall nach Cordurié mittels Wasserdampf unter Luftabschluss entzinkt und dann durch oxydirendes Schmelzen das Zinn und Antimon entfernt und Weichblei erzeugt. Der erste Abstrich beim Raffiniren enthält wieder das Zinn. IV. Das verhältnissmässig unreine Zinnwerkblei wird, wenn gewünscht, gesaigert, dann raffinirt, parkesirt und endlich entzinkt: Weichblei. — Der zinnhaltige

Abstrich vom Raffiniren muss wieder (wie bei II) selbstverständlich entsilbert werden.

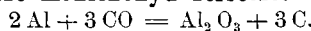
Sollte beim directen Gichten der Weissblechabfälle eine grössere Menge Zinn durch Verschlackung verloren gehen oder sollte das Zinn im Werkblei nicht nur beim Pattinsoniren, sondern auch beim Parkesiren stören, dass erhebliche und theure Raffinationsarbeiten der Entsilberung vorausgehen müssen, so könnte man nach irgend einem der bereits bekannten Verfahren den grössten Theil des Zinns aus den Weissblechabfällen einfach auf trockenem Wege entfernen und die übrigbleibenden unreinen Eisenblechschnitzel sodann im Bleihochofen an Stelle des jetzt gebrauchten Alteisens gichten. (In den meisten Fällen dürfte die elektrolytische Entzinnung vortheilhafter sein.)

Specifische Wärme des Eisens bei hohen Temperaturen bespricht W. N. Hartley (Österr. Bergh. 1897, 442). Nach Pionchon ist die specifische Wärme

zwischen 750 und 1000°	= 0,213
- 954 - 1006°	= 0,218
- 1050 - 1200°	= 0,19887

Man wird die specifische Wärme des geschmolzenen Eisens beim Bessemerverfahren bei 1200° mit 0,19887 annehmen, damit eine Erhöhung der Temperatur von 1057° berechnen, so dass das Bad 2257° nach dem Blasen besitzen soll; da die Verluste bedeutende sein werden, dürfte man gut thun, nur die Hälfte der Temperaturzunahme als dem Bade zu Gute kommend zu berücksichtigen, die andere Hälfte auf Verluste zu setzen, so dass sich eine Endtemperatur von 1728° ergeben wird.

Durchlässigkeit der Schmelztiegel. Arnold und Knowles (Österr. Bergh. 1897, 377) haben gefunden, dass Aluminium in Weisshitze Kohlenoxyd zersetzt:



Dieses Verhalten wurde dazu verwerthet, die Durchlässigkeit der Thon-Stahlschmelztiegel für Ofengase nachzuweisen. Es wurden 4 Gussblöcke von 12,5 k aus AG schwedischem Eisen folgender Zusammensetzung:

Kohlensloff, geb.	0,04
Silicium	0,02
Mangan	0,06
Schwefel	0,01
Phosphor	0,02

geschmolzen, dann wurden folgende Mengen Aluminium dem geschmolzenen Metalle zugesetzt:

No.	Aluminium 1 Proc.	Schmelzdauer in Stunden
No. 1	1	5 1/2
- 2	2	6
- 3	3	6
- 4	3	5 1/2

Die Gussblöcke wurden gebrochen und wieder eingeschmolzen. Die eingesetzten Mengen waren: von No. 1, 2 und 3 9,53 k; von No. 4 7,71 k. Bei der zweiten Schmelzung war die jeweilige Schmelzdauer:

No. 1	5	Stund.	10	Min.	} die Metalle waren längere Zeit vor dem Giessen eingeschmolzen,
- 2	5	-	25	-	
- 3	5	-	40	-	
- 4	6	-	0	-	

beispielsweise Gussblock No. 4 3 Stunden vor dem Gusse, und hat man während dieser Zeit 1,36 k Schwefeleisen mit dem zur Feuerung verwendeten Koks gemischt. Hierdurch wurde der Schwefelgehalt des Koks auf 1,75 Proc. gebracht. Die chemische Zusammensetzung der Metalle vor und nach dem Schmelzen war:

	Schmelzung	C	Al	Si	Mn	S	P	Fe
No. 1	1.	0,06	0,64	0,03	Spur	0,02	0,02	99,23
	2.	0,62	0,08	0,10	-	0,03	0,019	99,15
No. 2	1.	0,06	1,80	0,03	-	0,02	0,02	98,07
	2.	0,89	0,07	0,22	-	0,03	0,017	98,77
No. 3	1.	0,06	2,25	0,03	-	0,02	0,02	97,62
	2.	1,02	0,20	0,04	-	0,03	0,019	98,69
No. 4	1.	0,06	2,22	0,10	-	0,025	0,021	97,57
	2.	1,00	0,20	0,50	-	0,06	0,019	98,22

In allen Fällen wurde der grössere Theil des Aluminiums oxydirt, der Kohlenstoff nahm zu und wandelte den Einsatz in harten Stahl um. Im 4. Falle ist der Siliciumgehalt auffallend gestiegen, zweifellos durch Reduction aus dem Thone während des langen Stehenlassens des flüssigen Stahles. Das Bemerkenswerthe jedoch ist, dass die Tiegelwandungen wenig Schutz gegen die Schwefelaufnahme des Metalles bieten. Gegen die ursprüngliche Einwage hat sich die Schwefelmenge bei der ersten Schmelzung verdoppelt, bei der zweiten verdreifacht, während der Schwefelgehalt bei Anwendung sehr schlechten Koks (mit 2 Proc. S) auf nicht weniger als 0,06 Proc. gestiegen ist. Die Veränderung des Phosphorgehaltes des Stahles ist der basischen Wirkung des Aluminiums zuzuschreiben.

### Unorganische Stoffe.

**Darstellung von Schwefelsäure.**  
Nach F. Blau (D.R.P. No. 95083) wird die Schwefelsäure in gekühltem Zustande in dem heissen vorderen, hingegen in erwärmtem Zustande in dem kalten hinteren Theil des Kammersystems zerstäubt. Dadurch, dass die heissen Gase und Nebel an der Eintrittsseite der Ofengase mit der zerstäubten kalten Schwefelsäure in Berührung kommen, wird vermieden, dass die Temperatur, selbst bei raschem Gange des Processes, stark ansteigt, so dass Verluste an salpetrigen Gasen nicht eintreten. Durch

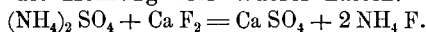
die Erhöhung der Temperatur, welche die zerstäubte erwärmte Schwefelsäure im hinteren kalten Theil des Systems bewirkt, wird die schon träge verlaufende Reaction durch die Temperaturerhöhung an und für sich belebt, andererseits erhöht sich mit der Temperatur auch die Tension des Wasserdampfes und mit der Zunahme der Wasserdampfmenge auch die Geschwindigkeit der Schwefelsäurebildung. Da die Endgase hier die Kammern wärmer verlassen, als für die Absorption der salpetrigen Gase im Gay-Lussac-Thurm günstig ist, können sie vor Eintritt in diesen Thurm durch eingespritzte kalte Schwefelsäure wieder gekühlt werden.

**Anreicherung von Monazitsand.**  
Nach W. Buddëus und L. Preussner (D.R.P. No. 95061) wird der Sand durch Quetschwalzen so weit zerkleinert, dass er die Feinheit des brasilianischen Sandes hat, ungefähr  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  mm grosse Körner im Durchmesser. Der Sand wird darauf in geschmolzenes, etwa 400 bis 500° warmes Ätznatron oder Ätzalkali eingerührt, wobei dem Monazit unter Entwicklung von Wasserdampf die gesammte Phosphorsäure entzogen wird; das Ätznatron greift die  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{4}$  mm grossen Monazitkörner ganz leicht an, lässt jedoch Titaneisen und Zirkon fast völlig unverändert. Es entsteht unter Festwerden der ganzen Masse ein Gemenge von unverändertem Titaneisen und Zirkon neben dem äusserst feinen Pulver der Oxyde des Cers, Lanthans, Didyms und Thors mit geringen Mengen Titaneisen und Zirkonoxyd und phosphorsaurem Natron oder Kali mit überschüssigem, unverändertem Ätznatron oder -Kali. Diese Masse wird mit heissem Wasser ausgelaugt; dabei gehen phosphorsaures Alkali und Alkalihydrat in Lösung; aus der Lösung krystallisirt das dreibasische phosphorsaure Alkali leicht aus und ist so Handelsproduct; die von den Krystallen getrennte Lauge wird eingedampft und nach dem Schmelzen des Rückstandes wieder zum Aufschliessen gebraucht. Das ausgewaschene Schmelzproduct wird darauf mit etwas alkalisch gemachtem Wasser aufgerührt und die leichteren phosphorsäurefreien Oxyde von den schweren unaufgeschlossenen Körnern von Titaneisen und Zirkon abgeschlämmt. Es geht dies äusserst leicht und vollständig von statten. Die abgeschlämmten Oxyde lässt man absitzen und trocknet den Oxydschlamm. Derselbe ist äusserst leicht aufschliessbar und braucht infolge seiner Feinheit nicht erst gemahlen zu werden.

Dieser das gesammte Thoroxyd enthaltende Schlamm wird zu weiterer Concentra-

tion des darin enthaltenen Thoroxydes mit wässriger, schwefliger Säure o. dgl. behandelt, wobei die Hauptmenge der Cerbasen mit Zurücklassung eines das ganze Thoroxyd enthaltenden Rückstandes in Lösung geht. Durch das Schmelzen mit Ätznatron ist das Thoroxyd in einen Zustand übergegangen, wodurch es von verdünnten Säuren nicht gelöst wird, während sich die Cerbasen fast vollständig und leicht auflösen. Zur Ausführung der Operation bringt man den erhaltenen Oxydschlamm in hölzerne, geschlossene und innen ausgebleite Bottiche mit Wasser vermischt und leitet schweflige Säure in die Masse ein. Da die Gase den Kiesröstöfen, in denen die schweflige Säure durch Abrösten von Schwefel- oder anderen Kiesen dargestellt wird, heiss entströmen, so wird die zur Auflösung in den Bottichen erforderliche Wärme durch die Röstgase selbst geliefert. Ist der Inhalt der Bottiche mit schwefliger Säure gesättigt, so lässt man die Masse einige Zeit stehen, wobei sich der das ganze Thoroxyd enthaltende Niederschlag leicht aus der Flüssigkeit absetzt. Er wird durch Abziehen der die Cerbasen enthaltenden sauren Lauge und Waschen mit Wasser oder Schlamm erhalten, der dann behufs Verkaufs oder Weiterverarbeitung entweder noch feucht oder getrocknet in den Handel kommt oder weiter zu reinen Thorpräparaten verarbeitet werden kann. Dieser Schlamm lässt sich dann sehr leicht zu reinen Thorpräparaten verarbeiten.

Gewinnung von Fluoriden. Nach W. Mills (D.R.P. No. 94 849) werden Fluoride gewonnen durch die Einwirkung von Ammoniumfluorid oder dessen Bestandtheilen, Ammoniak und Flusssäure, auf Metallsalze oder deren wässrige Lösungen. Um Ammoniumfluorid zu gewinnen, wird fein gepulvertes Ammoniumsulfat mit Flussspath in gleicher Zertheilung gemischt und langsam bis zu einer Temperatur von über 350° in einer Sublimirretorte erhitzt. Der untere Theil des Apparates kann aus Gusseisen bestehen, das innen mit einer dünnen Lage von Calciumsulfat versehen ist, während der obere Theil aus Blei besteht, das so kühl wie möglich gehalten wird. Zu diesem Zwecke kann man den oberen Theil concav gestalten und die Höhlung voll Wasser halten.



Das Ammoniumfluorid sublimirt mit Spuren von Ammoniumsulfat an dem oberen Theil der Retorte.

Bei solchen Metallsalzen, die wässrige, nicht durch Ammoniak niederschlagbare Lösungen ergeben, nämlich die Salze von Ka-

lium, Natrium, Baryum und Strontium, wird zweckmässig eine passende Menge Ammoniak mit der wässrigen Lösung gemischt und dann mit Flusssäure entweder in Gasform oder in wässriger Lösung behandelt; das Gas scheint am besten zu wirken. Bei den anderen Metallsalzen in wässriger Lösung, die durch Ammoniak niedergeschlagen werden, wie beispielsweise die Salze von Aluminium, Chrom, Mangan u. a., wird der Salzlösung Ammoniumfluorid, entweder in festem Zustande oder in Wasser gelöst, zugesetzt, oder es wird der wässrigen Lösung des Ammoniumfluorids das fein zertheilte Metallsalz zugesetzt, oder es wird die Lösung des Metallsalzes zuerst mit Flusssäure und dann mit Ammoniak behandelt.

Zur Herstellung von Doppelsulfiden des Aluminiums wird nach D. A. Peniakoff (D.R.P. No. 94 845) das nach Pat. 80 063 (Z. 1895, 144) aus Bauxit, Alkalisulfat und Schwefelverbindungen erhaltene Rohaluminat ausgelaugt und die Aluminatlauge eingedampft. Je nach der Arbeitsweise beim Auslaugen erhält man ein mehr oder weniger basisches Aluminat. Die noch dickflüssige Aluminatlauge wird der nachträglichen Porosität halber mit Theer oder Kohle gemischt und zusammen bis zur vollkommenen Trockenheit erhitzt. Die Masse kann daher nicht stark genug calcinirt werden, da die Aluminate bekanntlich bei den höchsten Temperaturen unschmelzbar bleiben. Die in Stücke zerkleinerte Masse wird der Einwirkung von Schwefel-, Schwefeloxykohlensstoff- oder Schwefelkohlenstoffdämpfen ausgesetzt, so lange, bis noch eine Schwefelsäure- oder Kohlensäuregasentwicklung stattfindet. Je nach der angewendeten Temperatur und der zugesetzten Kohlen- bez. Theermenge erhält man ein zusammengebackenes oder ein geschmolzenes Product. Im ersteren Falle kann es auf chemischem Wege durch reducirende Gase, im anderen mittels Elektrolyse in metallisches Aluminium bez. dessen Legirungen übergeführt werden.

Zur Darstellung leichtlöslicher haltbarer Doppelverbindungen von essigsaurer Thonerde mit essigsauren Alkalien bringt man nach J. Athenstädt (D.R.P. No. 94 851) Aluminiumacetat von der Formel  $\text{Al}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{OH})_2$  als Lösung zusammen mit der gleichwerthigen Menge von Alkali- (Natrium-, Kalium-, Ammonium-) Acetat.

**Nahrungs- und Genussmittel.**

**Milcheindampfen.** Um nach C. Knoch (D.R.P. No. 92710) Milch ohne Veränderung ihrer Wasserlöslichkeit einzudampfen, wird die Milch mittels Hohlkörper, welche in einem evacuirten Raume angeordnet sind und durch unter Vacuum stehenden Dampf oder ein anderes, die Temperatur von 70° nicht übersteigendes Heizmittel beheizt sind, in dünner Schicht ausgebreitet, eingedampft und das dabei erhaltene Verdampfungsproduct von den Hohlkörpern continuirlich entfernt. Als Hohlkörper werden zweckmässig Trockentrommeln benutzt, welche sich mit der Milch benetzen und das auf ihnen getrocknete Gut abzustreifen gestatten.

**Kindermilch.** Nach Gebr. Pfund (D.R.P. No. 93002) kann das mit Milchzucker zu verreibende Eiweiss, welches nach Pat. 85571 zur Herstellung einer in ihrer Zusammensetzung der Frauenmilch entsprechenden Nahrung verwendet wird, auch durch Eidotter oder durch ein Gemisch von Eiweiss und Eidotter in angemessenem Mengenverhältniss ersetzt werden.

**Kindermilch.** Die Veränderung der Eiweissstoffe der Kuhmilch, dass letztere eine der Frauenmilch in Bezug auf den Eiweissgehalt ähnliche Zusammensetzung erhält, geschieht nach A. Backhaus (D.R.P. No. 92246) durch eine combinirte Behandlung der Milch mit eiweisslösendem Ferment (Trypsin, Papayotin u. dgl.) und Labferment. Ein Gemisch beider Fermente in Pulverform wird mit einem Zusatz von einer entsprechenden Menge eines Alkalis der Milch bei 40° zugegeben. Das Alkali ermöglicht eine genügende Wirksamkeit des Trypsins, während es die Labwirkung wohl verzögert, aber nicht aufhebt. Ein Theil des Caseins der Milch wird durch das Trypsin in lösliche Form übergeführt, während der Rest des Caseins durch das Lab ausgefällt wird.

**Apparate zum Sterilisiren von Milch** nach Boldt & Vogel (D.R.P. No. 91373) und H. Davidson (D.R.P. No. 92025).

**Dotterkäse.** Nach G. Leuchs (D.R.P. No. 91727) wird Eigelb mit entrahmter Milch innig gemischt und das Gemisch in bekannter Weise weiter zu Käse verarbeitet.

**Zur Bestimmung des Milchzuckers** in der Milch werden nach A. Ortmann (Z. Nahrung. 1897, 265) 50 cc Milch mit 5 cc einer Lösung von 3 Th. krystallisirter Trichloressigsäure in 1 Th. Wasser versetzt, im verkorkten Kölbchen unter öfterem Durchschütteln des Gemenges  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen gelassen, sodann wird durch ein trockenes Filter filtrirt. Das Filtrat ist ohne Weiteres zur polarimetrischen Beobachtung geeignet.

**Bestimmung der celluloseartigen Kohlehydrate** in den Pflanzenstoffen. W. Hoffmeister (Landw. Vers. 48, 401) fand durch Behandeln folgender Futterstoffe mit Äther, verdünnter Säure, Natronlauge, Schweizer's Reagens:

	Hemicellulose	Cellulose	Lignin
Weizenkleie	17,8	5,4	5,1
Leinkuchen	2,2	3,4	5,6
Roggenkleie	16,8	2,5	5,9
Rübkuchen	Sp.	2,9	8,6
Hanfkuchen	2,5	1,6	26,3

**Patentanmeldungen.**

Klasse:

(R. A. 28. October 1897.)

12. M. 13921. Darstellung von haltbaren Jod- und Bromfetten. — E. Merck, Darmstadt. 7. 4. 97.  
 22. H. 18441. Herstellung von **Mineralfarben**, welche neben Zinkoxyd ein anderes Metalloxyd enthalten. — W. Hampe, Klausthal. 9. 3. 97.  
 75. M. 13787. Regenerirung der **Alkalien** aus den Ablagen der Sulfid- und Sulfat-Zellstofffabrikation mittels Thonerde. — Fr. Müllner, Esterháza, Ung. 2. 3. 97.

(R. A. 1. November 1897.)

22. F. 9921. Darstellung blauer **Farbstoffe** der Diphenyl-o-tolylmethanreihe. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 7. 12. 96.  
 78. H. 17839. **Rauchloses** Pulver. — Fr. A. Halsey u. W. Ch. Savage, San Rafael V.St.A. 6. 10. 96.

**Verein deutscher Chemiker.****Sitzungsberichte der Bezirksvereine.****Württembergischer Bezirksverein.**

Sitzung vom 8. October 1897. Oberes Museum, Stuttgart. Anwesend 17 Mitglieder. Vorsitzender Dr. Philip, Schriftführer Dr. Bopp. Der Vorsitzende referirt nach Erledigung des geschäftlichen Theils in ein-

gehender Weise über den Verlauf der Hauptversammlung in Hamburg.

Als nächster Punkt wird die Frage des Chemikerexamens behandelt und wird nach kurzer Aussprache die S. 712 bereits mitgetheilte Resolution mit Stimmeneinheit angenommen.