

Elektrochemie.

Der Hargreaves elektrolytische Sodaprocess (Eng. Min. 65, 611) soll von der General Electrolytic Parent Company zu Farnworth (England) jetzt in grösserem Maassstab ausgeführt werden, nachdem sich eine kleine Versuchsanlage gut bewährt hat.

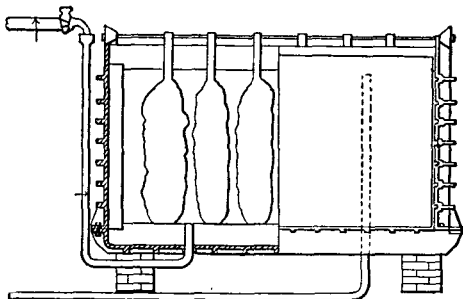


Fig. 175.

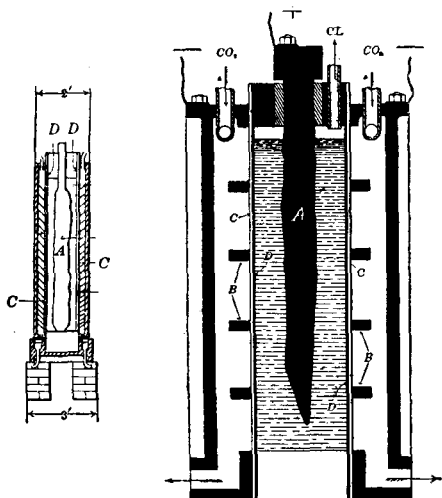


Fig. 176.

Als Anoden werden gewöhnlich Kohlenelektroden, als Kathoden Drahtgewebe von grosser Oberfläche benutzt. In inniger Berührung mit den letzteren befinden sich Diaphragmen, deren Structur und Zusammensetzung das Wesentliche der Erfindung ist. Dieselben sind ungefähr 6 mm dick, aus Asbestfaser gefertigt, die mit einer Silicatmischung zu festen Platten geformt wird, welche wohl die Osmose gestatten, aber ein Durchfiltriren der Flüssigkeiten verhindern. Die Fig. 175 u. 176 zeigen einen Längsschnitt und einen Querschnitt der Zelle. Elektrolytirt wird Salzwasser, welches in die Anodenkammer gepumpt wird und dieselbe oben wieder verlässt. Das Natrium begegnet in der Kathodenkammer einem Dampfstrom und rieselt als Ätznatronlösung oder bei gleichzeitiger Verwendung von Kohlensäure (Fig. 177) als Sodalösung herunter. Das Chlor wird

zu den Kalkkammern geleitet. Aus der Sodalösung soll sich direct krystallisirte Soda gewinnen lassen. Die bisherige Zelle, welche 10 qm Diaphragmen- und Kathodenoberfläche hatte, zersetzte im Mittel 106 k Salz in 24 Stunden und ergab daraus 177 k Bleichkalk mit 37 Proc. wirksamen Chlor und 280 k krystallisirte oder 95 k calcinirte Soda. Der benutzte Strom hatte 3,9 Volt Spannung und 2300 A. Stromstärke. Die Spannung an der Dynamomaschine war 4,7 V. Es wurden also 14 1/2 elektr. Pf. gebraucht, welche nach den gewöhnlichen Preisen 7 M. täglich kosten würden. Die Stromausbeute soll 97 Proc. der theoretischen betragen. Die Kosten für 2 Diaphragmen von 3 m Länge, 1,5 m Höhe sollen 10,5 M. betragen. Es wird auf monatliche Erneuerung gerechnet, doch waren mitunter Diaphragmen zwei Monate brauchbar. Das aus dem Meerwasser stammende Salz soll nur 0,25 M. die Tonne kosten. Im Ganzen betragen die Ausgaben einschliesslich der Amortisirung der Anlage 55 M. für 1 t Bleichkalk und calcinirte Soda. Die Gesellschaft beabsichtigt, jährlich in 250 Zellen 12800 t Bleichkalk, 3700 t calcinirte, 8000 t krystallisirte und 700 t Ätznatron zu erzeugen.

Die Soda soll 97,7 Proc. Natriumcarbonat 1,02 Chlornatrium, 0,76 Natriumsulfat, 0,52 Natriumsulfit enthalten. (Die Schwefelverbindungen kommen von dem zur Carbonisirung benutzten Gas.) Die 250 Zellen würden einen Raum von 3500 qm einnehmen.

w.

Brennstoffe, Feuerungen.

Über Acetylengeneratoren. Nach V. B. Lewes (J. Chemical 1898, 532) ist das englische Carbid, namentlich das der Acetylene Illuminating Company zu Foyers reiner als das gewöhnliche des Continents, indem es 85 bis 90 Proc. reines Carbid enthält. Während das Innere einer Schmelze gewöhnlich sehr reines Carbid ist, enthält die äussere Schmelzkruste nur 50 bis 70 Proc. Carbid, und durch Zumischung derselben wird der Procentgehalt des Carbids herabgedrückt. Lewes machte Versuche über die Menge und Wirkung von Phosphorwasserstoff in Acetylen. Verschiedene Handelsproben von englischem, amerikanischem und continentalem Carbid zeigten grosse Unterschiede im Phosphorwasserstoffgehalt des daraus erhaltenen Acetylen:

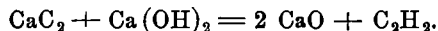
Proc.	Proc.	Proc.
Phosphorwasserstoff	Phosphorwasserstoff	Phosphorwasserstoff
1. 0,43	5. 0,62	9. 0,51
2. 0,91	6. 0,32	10. 0,02
3. 2,36	7. 0,72	11. 0,77
4. 0,58	8. Spur	12. 0,80
	im Mittel 0,65.	

Obwohl hierbei das Wasser zum Carbid zutropfte, was eine grosse Temperaturerhöhung verursacht, trat Selbstentzündung in keinem Fall ein. Man könnte vermuthen, dass sich die Phosphorverbindungen vielleicht in der an Carbid ärmeren Kruste anhäufen; dies ist jedoch nicht der Fall. Häufig werden im Carbid metallische Klumpen gefunden, welche mit Wasser kein Gas entwickeln. Sie bestehen aus Siliciumcarbid, Metallsiliciden, Eisen, bisweilen auch Calcium und Spuren von Phosphor- und Schwefelverbindungen. Ein solches Stück enthielt z. B.: Silicium 30,76 Proc., Eisen 58,07, Calcium 2,65, Aluminium 3,01, Magnesium 0,64, Kohlenstoff 4,89. In seltenen Fällen wurden auch Stücke gefunden, welche Magnesiumsilicid enthielten und mit Salzsäure eine kleine Menge eines selbstentzündlichen Gases gaben. Ein daran besonders reiches Stück Calciumcarbid gab Acetylen mit 0,01 Proc. Siliciumwasserstoff. Ferner zeigte sich bei Versuchen zur Herstellung einer selbstentflammbaren Mischung von Phosphorwasserstoff und Acetylen, dass Phosphorwasserstoff, aus Phosphorcalcium und Wasser entwickelt und bei Gegenwart von Wasser mit Acetylen gemischt, selbst bei Verwendung heissen Wassers niemals eine selbstentzündliche Mischung gab, und dass dieser Phosphorwasserstoff allein bei längerer Berührung mit Wasser seine Selbstentzündlichkeit verlor. Dagegen wurde durch Einwirkung von Phosphor auf kochende Natronlauge ein Phosphorwasserstoff erhalten, der auch bei Beimischung von Acetylen bis zu 20 Proc. noch selbstentzündlich war. Weitere Versuche zeigten, dass die Temperaturerhöhung, die bei vielen Acetylenentwicklern eintritt, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Phosphorcalcium, selbst wenn dieses zu nur 1 Proc. vorhanden ist, zu Selbstentzündungen führen kann, wenn man das Wasser zum Carbid fließen lässt. Wurde umgekehrt das Carbid in Wasser geworfen, so führten erst 25 Proc. Phosphorcalcium zur Selbstentzündung.

Die Anzahl der Wärmeeinheiten, die für 1 g 91 Proc. Calciumcarbids entwickelt werden, beträgt nach Lewes bei groben Stücken im Mittel 406, bei feineren Stücken im Mittel 380 (hier weniger, weil die Luftfeuchtigkeit Zersetzung herbeiführt und infolge der rapideren Gasentwicklung das Gas eine grössere Menge Wärme fortführt). Bestimmungen der technischen Hochschule Charlottenburg ergaben nur 260,4 cal., was also nur 58 bis 59 Proc. Carbid entsprechen würde.

Die Temperaturerhöhung, welche beim Zutropfenlassen von Wasser zu Carbid er-

folgt, ist sehr abhängig von der Construction der Apparate. Lewes fand in einem eigens construirten Apparats mittels des Le Chatelier-Thermometers das Temperaturmaximum zu 700°; dasselbe wurde bei 227 g Carbid und 330 g Wasser nach 19 Minuten erreicht. Bei 420° beginnt auch Calciumhydrat auf Calciumcarbid unter Acetylenentwicklung zu wirken:



Ferner zeigte sich, dass zur vollständigen Zersetzung von Carbid bedeutend mehr Wasser nöthig ist, als der theoretischen Menge zur Bildung von Acetylen und Calciumhydroxyd entspricht. Lewes ist der Ansicht, dass wegen der Möglichkeit der Bildung explosiver Verbindungen kein Kupfer oder Messing bei Acetylenapparaten benutzt werden sollte. Er meint, man sollte die Theile, die mit Acetylen in Berührung kommen, mit einem alkalibeständigen und bleifreien Überzug versehen.

Die Apparate, bei welchen das Wasser von unten zum Carbid Zutritt und die Unterbrechung der Entwicklung durch Verdrängung des Wassers durch das Acetylen erfolgt, sind noch schlimmer als die erste Art, bei welchen das Wasser zum Carbid tropft. Hier fanden Temperaturerhöhungen bis 800° statt und es wurde deutliche Zersetzung des Acetylens unter Bildung theeriger Producte beobachtet. Theile des Apparates wurden rothglühend. Eine Gasprobe hatte die Zusammensetzung:

Acetylen	70 Proc.
Gesättigte Kohlenwasserstoffe	11,3
Wasserstoff	18,7

Lewes meint, dass Russen der Brenner komme von theerigen Bestandtheilen, die sich schliesslich im Brenner festsetzen, und empfiehlt daher die vorherige Befreiung des Gases von denselben. Entwickler, bei welchen das Wasser von unten zum Carbid tritt, können gut sein, wenn das Wasser nicht vom Carbid zurückgetrieben werden kann und ein genügendgrosser Gasbehälter vorhanden ist. Die besten Entwickler sind diejenigen, bei welchen Carbid in einen Überschuss von Wasser fällt. Diese Apparate sollten einen doppelten Boden haben, und unter der Höhe, wo das Carbid zersetzt wird, sollte noch 0,3 m hoch Wasser sein, in welches der gebildete Kalk fällt. Nach Versuchen gibt 1 k Calciumcarbid 10 l Kalkschlamm.

Hüttenwesen.

Kalkstein und gebrannter Kalk im Hochofenbetrieb. Nach C. Cochrane (Eng. Min. 1898, 760) hatten die Ormesby

Iron Works zu Middlesborough Gelegenheit, die Wirkung des Kalksteins und des gebrannten Kalks unter sonst möglichst gleichen Bedingungen zu vergleichen. Es ergab sich 1. eine Kokersparniss von 1,03 Centn. auf die t Eisen, verbunden mit einer geringeren Kohlensäureabgabe, bei Verwendung von 5,99 Centn. gebranntem und 5,04 Centn. rohem Kalkstein an Stelle von 13,96 rohem Kalkstein.

2. Geringerer Roheisensteinverlust. Derselbe ging von 2,66 Centn. bei Verwendung rohen Kalksteins auf 0,66 bei Verwendung theilweise gebrannten Kalksteins herunter, was eine Ersparniss von 1,4 Centn. Roheisenstein auf 1 t Eisen oder bei einer monatlichen Production von 3635 t Eisen einer Ersparniss von 254 t Eisenstein oder 72 t Roheisen gleichkommt.

w.

Zur Bestimmung von Blei in Legirungen empfiehlt W. E. Garrigues (Eng. Min. 1898, 764), $\frac{1}{2}$ g derselben, z. B. Weichloth mit Salpetersäure zu oxydiren, 20 cc starker Schwefelsäure zuzufügen und bis zur Entwicklung weisser Dämpfe einzudampfen. Hierbei wird Metazinnssäure vollkommen löslich und nach Zufügung von 80 cc kaltem Wasser und minutenlangem Umrühren wird das Bleisulfat mittels Goochtiegels filtrirt. Die Schwefelsäure des Filtrats wird dann mit Ammoniak neutralisirt, sodass die Reaction gegen Methyloorange eben noch schwach sauer ist, und der gebildete weisse Niederschlag nach dem Aufkochen der Flüssigkeit abfiltrirt. Derselbe besteht nach dem Glühen aus Zinndioxyd. Wenn, wie z. B. bei Gegenwart von Kupfer, Blei zusammen mit Zinn getrennt werden soll, benutze man wegen des angegebenen Verhaltens der Metazinnssäure möglichst wenig Schwefelsäure. Im Filtrat wird Kupfer als Rhodanür bestimmt. Ist gleichzeitig Zink zugegen, so werden Kupfer, Blei und Zinn in einer Operation als Kupferrhodanür, Bleisulfat und Metazinnssäure entfernt und im Filtrat Zink als Phosphat bestimmt.

w.

Bleibestimmung. Zur Charakterisirung eines Niederschlags von Bleisulfat als solchen löst L. L. de Koninck (Bull. Assoc. 1898, 58) denselben in stark ammoniakalischer Weinsäurelösung, setzt Kaliumchromat zu und darin soviel Essigsäure, bis die Farbe der Flüssigkeit von gelb in orange übergegangen ist. Neu ist hierbei der Zusatz von Essigsäure, durch welchen das in stark ammoniakhaltiger Ammoniumtartratlösung ziemlich lösliche Bleichromat vollkommen ausgefällt wird, so dass es als solches bestimmt werden kann.

w.

Fortschritte in der Construction der Gebläseöfen für Werkblei (Eng. Min. 1898, 639). Die Grösse der Öfen ist seit den letzten 15 Jahren auf ungefähr den dreifachen Betrag gewachsen. Der Ofen der Germania-Bleiwerke zu Salt-Lake-City (Fig. 178) hat einen Herdinhalt von 2 cbm, der Raum um den Wassermantel misst 5,6 cbm, der Schacht von der Gicht an bis zur Beschickungsebene 44 cbm, der Gesamtinhalt ist 51,8 cbm, der Abstand von der Mitte der Form bis zur Beschickungshöhe 6 m.

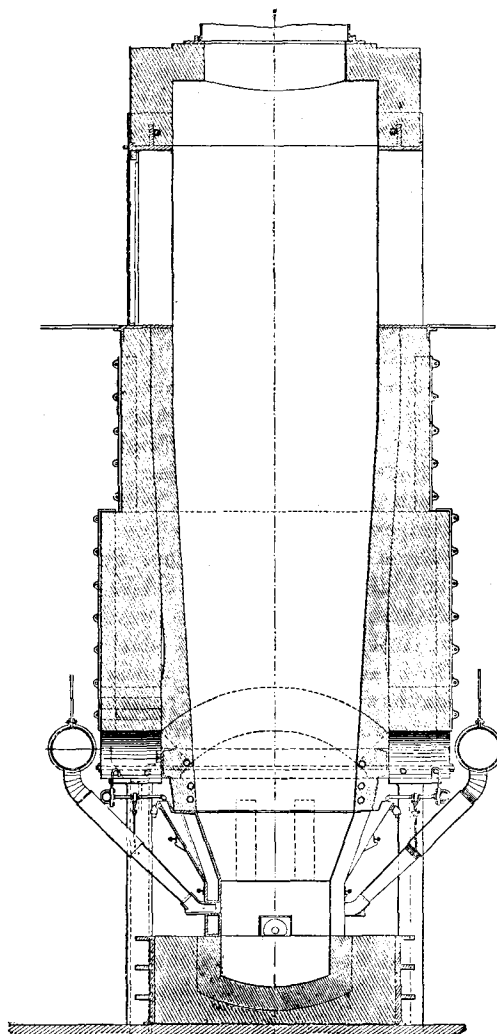


Fig. 178.

Durch die Benutzung starker Gebläseluft wurde es möglich, die Höhe des Mantels von 1 m auf 1,3 bis 1,5 m zu vergrössern. Die Bodenplatte macht man neuerdings von sehr schwerem Material mit dichten Fugen, woran die Seitenplatten mit Bolzen sorgfältig angefügt werden, die ebenfalls sehr schwer und gerippt und mit Eisenschienen verstärkt sind, um dem Druck zu widerstehen.

Der ganze Herd liegt auf I-Schienen, welche einen Luftraum unter dem Herd lassen. Diese Anordnung soll den Boden vor dem Ausbrennen schützen, während etwaige Undichtheiten leicht entdeckt und durch Benetzung mit Wasser verstopft werden können. Schlacken-Ausfütterung für den Herd erwies sich als billig und gut und absorbiert auch nicht so viel Blei. Hinsichtlich der Wassermäntel sind die Meinungen getheilt zwischen gusseisernen und stählernen Mänteln. Versuche zeigten, dass Guss-eisenmäntel von geeigneten Verhältnissen und von weichem feinkörnigen Eisen viel billiger in der ersten Anlage und ebenso haltbar wie Stahlmäntel sind, wenn sie überall gleichmässig dick sind, während ungleichmässige Dicke eine ungleichmässige Ausdehnung und infolgedessen Bruch hervorruft. Der Typus der Formen ist heute noch eine einfache Abart der Originalformen, abgesehen von mechanischen Einzelheiten zur Verhinderung der Verluste an Gebläseluft und zur leichteren Trennarbeit der Form vom Mantel. Die Form wird jetzt gänzlich aus Gusseisen gemacht, mit einer Stahlblechfortsetzung, an welcher die Stange befestigt ist; sie hat ferner ein kegelförmiges Loch, dessen Boden mit dem Boden der Form gleich hoch ist, in welches ein weicher Holzpflöck eingetrieben ist; wenn die Schlacke in der Form ansteigt, verbrennt der Pflöck leicht und der Druck des Gebläses entfernt ihn vollends. Segeltuchsäcke werden noch benutzt, trotzdem der Druck des Gebläses von 0,35 k auf 1,1 bis 1,3 k gewachsen ist. Der Sack bewerkstelligt eine passende, biegsame Verbindung zwischen Röhre und Form.

Infolge der Vergrösserung der Öfen ist auch eine bessere Unterstützung der Backsteinverkleidung des Mantels nöthig als die frühere mit Eisenschienen. Der Ofen der Germania-Bleiwerke hat ein starkes Backsteingewölbe, welches über schwere Querstützen gezogen ist und auf 4 Säulen ruht. Hierbei sind weder Eisenschienen noch Guss-eisenplatten benutzt und das Gewicht ist direct auf die Säulen vertheilt. Dieser Ofen ist seit den 3 Jahren, die seit der Erbauung verlossen sind, stets im Betrieb, und bis jetzt konnte weder eine Ausbauchung der Mauerung noch eine Senkung des Gewölbes bemerkt werden.

Ein grosser Fortschritt wurde ferner in der Anlage über den Beschickungsboden gemacht. Früher hatten die Öfen direct unter dem Beschickungsraum eine Biegung, die zu dem Staubbefang führte, was die Höhe der Beschickung verminderte und eine grosse Menge Flugstaub erzeugte.

Die Ofenmündung war offen und eine grosse Menge Dämpfe und Hitze ging in die Luft. Die Beschickung war am höchsten in der Mitte, wo das feinste Material lag, während die Hitze leichter durch das grobkörnige Material, welches an den Wänden lag, durchging. Statt dessen wurde eine Haube angebracht, bestehend aus 4 Wänden mit einem gewölbten Dach, welche die ganze Öffnung des Ofens verschliesst. Die Mauern sind bedeckt mit Gusseisenplatten und auf jeder Seite hängt eine Reihe von Beschickungsthüren mit an Ketten befestigten Gegengewichten. In der Mitte der Wölbung befindet sich ein Stahlkamin von 1,6 m Durchmesser, welcher zunächst in die Höhe steigt und dann sich zur Flugstaubkammer niedersenkt. Je höher die Erhebung ist, um so weniger Flugstaub gibt es. Wenn die Entfernung von der Mitte des Bodens bis zum Winkel des Kamins 10 bis 12 m beträgt, so wird weniger als 0,5 Proc. der Beschickung als Flugstaub weggetrieben bei einem Gebläsedruck von 1,2 bis 1,5 k. Die Zeit sei nicht fern, in der Öfen mit einer täglichen Leistung von 300 bis 500 t errichtet würden. Die runde Form wird als die einzig zulässige betrachtet.

w.

Neue Bücher.

H. Wedding: Ausführliches Handbuch der Eisenhüttenkunde (Braunschweig, Friedrich Vieweg & Sohn).

Die vorliegende 2. Lieferung des zweiten Bandes bringt in durchaus mustergültiger Weise die Beschreibung der Erze, welche ausser Eisen noch andere nutzbare Metalle enthalten, der Zuschläge, die Vorbereitung der Erze, das Rösten und Brennen derselben.

A. Classen: Roscoe-Schorlemmer's Kurzes Lehrbuch der Chemie (Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn).

Das Lehrbuch kann Studirenden empfohlen werden.

F. Stohmann: Die Milch und Molkeerproducte (Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn).

Der Verf. starb, 65 Jahre alt, kurz vor Vollendung des Druckes dieses Buches. Prof. Soxhlet sagt im Vorwort mit Recht, das Werk biete „die Wiedergabe alles Wesentlichen aus der umfangreichen alten, neueren und neuesten Literatur über den Gegenstand, mit zuverlässiger Angabe der Quellen gesichtet, geordnet und beurtheilt von einem Sachkundigen, bereichert aus dem eigenen Wissen und der Erfahrung eines Mannes, der selbst zur Erweiterung des hier behandelten Wissensgebietes ein gutes Stück beigetragen hat“. Eine weitere Empfehlung bedarf dieses, für Milchtechnik und Nahrungsmittelchemiker bestimmte Buch nicht.