

Sie scheint mir daher nur da anwendbar zu sein, wo es sich eben nur darum handelt, einen raschen Überblick über das Kalkbedürfniss eines Bodens zu erhalten, sie wird aber da stets zu meiden sein, wenn es sich etwa um wissenschaftliche Versuche handelt, und da, wo der Kalkgehalt bis auf wenige Hundertstel von Procenten festzustellen ist.

Über oxydirtes Cottonöl und eine allgemeine Methode zur Analyse oxydirter Öle.

Von

Dr. W. Fahrion.

Vor einiger Zeit (d. Z. S. 270) habe ich u. a. auch die Verseifungszahl und den Gehalt an Unverseifbarem eines geblasenen Cottonöls bestimmt, welches aber mit Mineralöl verschnitten war. In einer kritischen Besprechung der betreffenden Arbeit (Chem. Rev. 1898, 94) wurde es nun als wünschenswerth bezeichnet, dass auch ein reines derartiges Product untersucht worden wäre, hauptsächlich um festzustellen, ob bei der Oxydation der Gehalt an unverseifbaren Substanzen zunimmt. Diesem Wunsche nachkommend, habe ich einige Versuche ange stellt, deren Resultate nachstehend mitgetheilt seien.

Bei Oxydationsversuchen im Kleinen ist das Einblasen von Luft in das erwärme Öl einigermaassen umständlich und zeitraubend. Man kann es dadurch umgehen, dass man irgend ein Gewebe mit dem betreffenden Öl tränkt und alsdann der Einwirkung der Luft aussetzt. Durch die so erzielte feine Vertheilung des Öls wird die Sauerstoffaufnahme derart begünstigt, dass ein Erwärmen nicht nothwendig ist. Ich habe schon vor längerer Zeit derartige Oxydationsversuche ausgeführt und mich dabei als Vertheilungsmittels in erster Linie des Sämischeders bedient (vgl. d. Z. 1891, 636; Chemzg. 1893, 1453). Auch das Cottonöl selbst wurde bereits in dieser Weise oxydirt und in Bezug auf die Oxydationsproducte (Oxylinolsäuren) ziemlich eingehend untersucht (Chemzg. 1893, 1849), dagegen die unverseifbaren Bestandtheile nicht berücksichtigt.

Um dies nachzuholen, wurden nunmehr zwei grössere Stücke Sämischeder zunächst mit kaltem Petroläther behandelt, um etwa vorhandenes ungebundenes Fett zu entfernen, nach dem Trocknen mit einer nicht zu grossen Menge Cottonöl möglichst gleichmässig getränkt und an der Luft aufgehängt. Das eine wurde nach 8, das andere nach 12 Tagen

in kleine Stücke zerschnitten und diese mit kaltem Petroläther ausgezogen. Die Auszüge wurden filtrirt und auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht, was ziemlich viel Zeit in Anspruch nimmt, da die letzten Spuren des Petroläthers hartnäckig festgehalten werden. So wurden zwei Oxydationsproducte A und B erhalten, welche, zwar im Geruch noch an das unoxydierte Cottonöl erinnernd, bedeutend dickflüssiger waren als jenes, unter sich aber kaum einen Unterschied in der Consistenz zeigten. Bei B war die Ausbeute auffallend gering.

In allen 3 Ölen wurden nun zunächst nach den auf S. 270 d. Z. angegebenen Methoden die Verseifungszahl, das Unverseifbare, sowie die (in Petroläther unlöslichen) Oxyfettsäuren bestimmt und dabei folgende Zahlen gefunden:

	Cottonöl	Oxyd. Cottonöl A	Oxyd. Cottonöl B
Verseifungszahl	190,4	223,1	227,5
Unverseifbares, Proc.	1,05	1,13	1,33
Oxyfettsäuren,	0,27	20,62	19,13

Zunächst fällt hier die Erhöhung der Verseifungszahl auf, indem eigentlich das Gegentheil zu erwarten wäre, da ja bei der Oxydation eine Vergrösserung der Moleküle stattfindet. Wie später gezeigt werden wird, liegt die Ursache der Erhöhung in der Bildung flüchtiger Fettsäuren als secundärer Oxydationsproducte.

In zweiter Linie könnte aus den obigen Zahlen auf den ersten Blick geschlossen werden, dass einerseits bei der Oxydation des Cottonöls der Gehalt an unverseifbaren Substanzen zunimmt, sowie dass andererseits die Oxydation nach dem 8. Tage nicht mehr fortgeschritten ist. Beide Schlüsse wären aber aus dem Grunde falsch, weil mit steigender Oxydation auch die Unlöslichkeit des Products in Petroläther steigt, und weil daher von einem gewissen Punkte an das Oxydationsproduct dem Sämischeder durch kalten Petroläther nicht mehr vollständig entzogen wird. Demgemäß wurden die mit kaltem Petroläther erschöpfsten Lederstücke auch noch mit kaltem Äther ausgezogen. Im ersten Fall resultirte nur eine geringe zur Analyse nicht hinreichende Menge eines dicken gelben Öls, im zweiten Fall dagegen eine beträchtliche Quantität eines gelben fadenziehenden Syrups (B₁), wobei es wieder ziemlich lange dauerte, bis auf dem Wasserbad constantes Gewicht erreicht war.

Der Syrup war auch in heissem Alkohol vollkommen löslich, wie ich denn schon wiederholt die Beobachtung gemacht habe, dass bei der Oxydation der Öle zunächst die Löslichkeit in Petroläther, dann diejenige in Äther abnimmt, während anderer-

seits — wenigstens bis zu einem gewissen Grade — die Löslichkeit in Alkohol steigt, und zwar nicht nur deshalb, weil bei der Oxydation der Gehalt an freien Fettsäuren zunimmt, sondern auch, weil allem Anschein nach die Glyceride der Oxyfettsäuren in Alkohol löslich sind. Als Beweis hierfür könnte man auch das Ricinusöl anführen, doch muss dabei betont werden, dass die Ricinol- und Ricinisäure (vgl. d. Z. 1888, 599), welche beide das dritte Sauerstoffatom in Form einer Hydroxylgruppe enthalten, einer anderen Klasse von Oxyfettsäuren angehören als diejenigen, welche aus den ungesättigten Fettsäuren durch Aufnahme des Luftsauerstoffs entstehen. Hierbei werden zu Anfang der Oxydation die Sauerstoffatome an der Stelle der doppelten Bindungen addirt, erst im späteren Verlauf schieben sie sich auch zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff unter Bildung von Hydroxylgruppen bez. Anhydriden (vgl. Hazura u. Bauer, d. Z. 1888, 456; Fahrion, Chemzg. 1893, 1850). In der That sind denn auch die Ricinol- und die Ricinisäure nicht unlöslich, sondern nur sehr schwer löslich in Petroläther, und zwar ist die Löslichkeit eine so verschiedene, dass sich wahrscheinlich ein Trennungsverfahren darauf basiren lässt.

Da nun das Oxydationsproduct B_1 in Petroläther unlöslich war, so konnte es nicht auf kaltem Wege verseift werden. Es wurde daher und zur Controle auch das Cottonöl selbst, sowie die Oxydationsproducte A und B nach einer Methode untersucht, welche ich schon seit längerer Zeit für oxydirte Öle anwende, und welche daher nachstehend etwas eingehender beschrieben sein mag.

2 bis 3 g des oxydirten Öls werden in einer Porzellanschale mit 10 cc 8 proc. alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad verseift¹⁾. Nach vollständiger Verjagung des Alkohols wird die Seife in heissem Wasser gelöst, die Lösung in einen Scheidetrichter gespült, mit Salzsäure zersetzt, nach dem Erkalten mit 25 cc Petroläther tüchtig durchgeschüttelt und längere Zeit — am besten über Nacht — stehen gelassen, bis beide Schichten vollkommen klar sind. Die nichtflüchtigen Fettsäuren befinden sich nunmehr vollständig in der Petrolätherschicht, ein nochmaliges Ausschütteln der sauren wässrigen Lösung ist überflüssig. Letztere wird unten abgelassen, die Petrolätherschicht oben abgezogen, wobei die Oxyfettsäuren in Form einer zähen klebrigen, oder klumpigen, oder in manchen Fällen auch flockigen bez. pulve-

¹⁾ Die Verseifung der oxydirten Öle geht im Allgemeinen bedeutend leichter vor sich als diejenige der unoxydirten.

rigen Masse im Scheidetrichter zurückbleiben und hier mit Petroläther gewaschen werden können. Ist ihre Menge bedeutend, so können sie bei ihrer Abscheidung unoxydirte Fettsäuren einschliessen und empfiehlt es sich daher, sie nochmals in verdünnter wässriger Natronlauge oder Ammoniak aufzulösen und ein zweites Mal mit Salzsäure zu zersetzen und mit Petroläther auszuschütteln. Die vereinigten Petrolätherlösungen werden eingedampft, der Rückstand bis zum constanten Gewicht getrocknet und gewogen (1). Er besteht aus den unoxydirten Fettsäuren und den unverseifbaren Substanzen. Man löst ihn in 25 cc 90 bis 95 proc. vollständig neutralem Alkohol, versetzt die Lösung mit Phenolphthalein und titriert mit Halbnormallauge bis zur definitiven Rothfärbung. Der Verbrauch wird in mg KOH auf 1 g des angewendeten Öls berechnet. Die so erhaltene Zahl, welche man zweckmäßig „innere Verseifungszahl“ nennen kann, gibt demnach an, wieviel mg KOH zur Sättigung der in 1 g Öl enthaltenen nicht flüchtigen und nicht oxydirten Fettsäuren nothwendig sind. Die neutrale alkoholische Seifenlösung wird mit Petroläther bis zur vollständigen Erschöpfung ausgeschüttelt, die Petrolätherauszüge mit Alkohol gewaschen und schliesslich eingedampft. Man erhält so das Unverseifbare (2) und als Differenz 1 — 2 den Gehalt an nichtflüchtigen Fettsäuren, deren Molekulargewicht aus der inneren Verseifungszahl leicht ermittelt werden kann. Die im Scheidetrichter zurückgebliebenen Oxyfettsäuren werden in heissem Alkohol gelöst, der Verdunstungsrückstand bis zum constanten Gewicht getrocknet, verascht und die Differenz als Oxyfettsäuren (3) in Rechnung genommen. Es ist leicht einzusehen, dass die Summe 1 + 3 die Hehner'sche Zahl ergibt.

	Cottonöl	A	B	B_1
Jodzahl	108,8	55,4	46,3	29,1
Säurezahl	2,2	13,3	13,8	33,4
Gesammtverseifungszahl	190,4	223,1	227,5	271,3
Innere Verseifungszahl	186,9	128,8	128,9	74,4
Hehner'sche Zahl	94,22	85,34	83,62	74,20
Unverseifbares, Proc.	1,10	1,11	1,28	0,72
Oxyfettsäuren,	-	0,27	20,70	19,43
Nichtflücht.Fettsäuren -	92,85	63,53	62,91	35,76
Molekulargewicht ders.	278,1	276,2	273,2	269,1
Schmelzpunkt	-	35-36°	45-46°	46°
				51°

In der vorstehenden Tabelle sind die nach dieser Methode für das Cottonöl und seine drei Oxydationsproducte gefundenen Werthe zusammengestellt, ferner die in üblicher Weise ermittelten Jod- und Säurezahlen, sowie der Übersichtlichkeit wegen die drei schon früher angeführten Gesammtverseifungszahlen sammt derjenigen von B_1 ,

welche auf warmem Wege ermittelt wurde, endlich die Schmelzpunkte der Fettsäuren,

Dass bei der Oxydation die Jodzahl allmählich abnimmt, war vorauszusehen, indem die freien Valenzen der Linolsäuremoleküle theilweise durch Sauerstoffatome gesättigt werden.

Ebenso war vorauszusehen, dass ein Theil des Glycerins zerstört wird und infolgedessen die Säurezahl steigt. Schon Mulder (Die Chemie der austrocknenden Öle) hat dies beim Leinöl nachgewiesen und ich habe es schon vor längerer Zeit (d. Z. 1891, 636) bei der Oxydation der Thrane bestätigt gefunden.

Dass das Steigen der Gesammtverseifungszahl durch flüchtige Fettsäuren bedingt wird, geht aus der stark abnehmenden Hehner'schen Zahl hervor.

Im Zusammenhang hiermit, sowie mit dem steigenden Gehalt an Oxyfettsäuren, muss natürgemäß auch die innere Verseifungszahl, bei der ja sowohl flüchtige Fettsäuren als Oxyfettsäuren nicht mehr zur Geltung kommen, rasch abnehmen.

Bei dem geringen Gehalt des Cottonöls an Oxyfettsäuren spricht die Differenz zwischen der Gesammt- und der inneren Verseifungszahl, sowie auch die verhältnismässig niedrige Hehner'sche Zahl dafür, dass schon das Cottonöl selbst eine geringe Menge flüchtiger Fettsäuren enthält. In der That erforderte, als 10 g Cottonöl verseift, die Seifenlösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und vom Filtrat etwa $\frac{3}{4}$ abdestillirt wurden, das Destillat zur Neutralisation 1,8 cc Zehntelnormallauge.

Da im Voraus anzunehmen war, dass jene flüchtigen Fettsäuren sich auch bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali bilden würden, so habe ich in dieser Richtung einige Versuche angestellt.

10 g Cottonöl wurden mit einer 3,5 g Na OH entsprechenden Menge alkoholischer Natronlauge verseift, nach vollständiger Vertreibung des Alkohols die glycerinhaltige Seife in 500 cc Wasser gelöst und in die kochende Lösung allmählich 10 g feingepulvertes übermangansaures Kali eingetragen. Es wurde heiß filtrirt, das Filtrat nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, der entstandene Niederschlag abfiltrirt und vom Filtrat ungefähr $\frac{3}{4}$ abdestillirt. Das stark nach Buttersäure riechende Destillat erforderte zur Neutralisation 54,5 cc Zehntelnormallauge. Die neutrale Lösung wurde zur Trockne verdampft und das so erhaltene Natriumsalz bei 100° getrocknet. Es enthielt alsdann 23,78 Proc. Na, entsprechend einem Molekulargewicht 75, wel-

ches somit zwischen demjenigen der Propionsäure und Buttersäure liegt.

Bei einem zweiten Versuch wurden aus 10 g Cottonöl die Fettsäuren abgeschieden, mit 3,5 g Na OH in 500 cc Wasser gelöst und mit dieser Lösung wie oben verfahren. Die Ausbeute an flüchtigen Fettsäuren war in diesem Falle wesentlich geringer, das Destillat, welches wiederum stark nach Buttersäure roch, erforderte zur Neutralisation nur 36,0 cc Zehntellauge. Das Natriumsalz enthielt 23,45 Proc. Na, entsprechend dem Molekulargewicht 76.

Das Steigen des Gehaltes an Unverseifbarem bei B ist nur ein scheinbares, da ja das höhere Oxydationsproduct durch B und B₁ zusammen repräsentirt wird und die in Petroläther leicht löslichen unverseifbaren Substanzen eben zum grösseren Theil in den Petrolätherauszug übergehen, wie dies durch den niedrigeren Gehalt bei B₁ bestätigt wird. Es kann im Gegentheil aus den gefundenen Zahlen, deren sonstige geringe Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen liegen, der Schluss gezogen werden, dass — wenigstens bei den von mir eingehaltenen Versuchsbedingungen — bei der Oxydation der Fette und Öle die unverseifbaren Substanzen vollkommen intact bleiben und neue derartige Substanzen nicht entstehen.

Auch der gegenüber A niedrigere Gehalt von B an Oxyfettsäuren muss zusammen mit demjenigen von B₁ zum Vergleich herangezogen werden, welch letzterer ein starkes Steigen erkennen lässt. Im Gegensatz zu den in Äther nur theilweise löslichen Oxyfettsäuren der Thrane (d. Z. 1891, 634) sind diejenigen der vorliegenden oxydirten Cottonöle in Äther vollständig löslich.

Wohl die meisten Litteraturangaben über Molekulargewicht und Schmelzpunkt der Fettsäuren beziehen sich auf solche, welche auch noch die unverseifbaren Substanzen enthalten. Der hierdurch bedingte Fehler wird bei unoxydirten Ölen allerdings fast regelmässig vernachlässigt werden können. Dagegen ist leicht einzusehen, dass dieser Fehler bei der oben beschriebenen Untersuchungsmethode um so beträchtlicher wird, je mehr die Oxydation fortschreitet. Daher beziehen sich die Angaben der Tabelle sämmtlich auf die vom Unverseifbaren befreiten Fettsäuren. Für die Cottonölfettsäuren finden sich im „Benedikt-Ulzer (S. 493) die stark differierenden Angaben 275 und 289. Letztere Zahl muss schon aus dem Grunde zu hoch sein, weil nachgewiesenermaassen das Cottonöl in der Hauptsache Ölsäure (Mol.-Gew. 282), Linol-

säure (Mol.-Gew. 280) und Palmitinsäure (Mol.-Gew. 256) enthält. Dass bei der Oxydation, wie aus der Tabelle ersichtlich, das Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren sinkt, dagegen ihr Schmelzpunkt steigt, ist natürlich, indem dieselben immer ärmer an der flüssigen Linolsäure, dagegen reicher an der bei 62° schmelzenden Palmitinsäure werden. Gleichzeitig dürfte aus den Zahlen der vorletzten Reihe mit ziemlicher Sicherheit zu schliessen sein, dass nicht etwa bei der Oxydation auch in Petroläther lösliche Oxyfettsäuren entstehen.

Die oben beschriebene Untersuchungsmethode eignet sich naturgemäß in erster Linie für oxydierte Öle. Beispielsweise gibt sie ein gutes Mittel an die Hand, um den Verlauf des Trocknens eines Leinöls bez. Leinölfirnissem¹⁾ analytisch zu verfolgen (vgl. Chemzg. 1893, 1850). Indessen lässt sich die Methode, wie ja schon aus den für das Cottonöl gefundenen Zahlen hervorgeht, ohne Weiteres auch für unoxydierte Öle und Fette anwenden. Da sie sich leicht auch noch mit der Bestimmung der Gesamtverseifungszahl combiniren lässt, so bietet sie den Vortheil, dass die sämmtlichen 7 in nachstehender Tabelle angegebenen Constanten mit einer und derselben Substanzmenge bestimmt werden können.

	Rindstalg	Olivensöl	Butterfett
Gesamtverseifungszahl	193,9	188,4	225,9
Innere Verseifungszahl	193,8	188,1	185,2
Hehner'sche Zahl	95,58	95,25	87,60
Unverseifbares, Proc.	0,11	0,98	0,24
Oxyfettsäuren, Proc.	0,13	0,18	0,14
Nicht flüchtige Fettsäuren, Proc.	95,34	94,07	87,22
Molekulargewicht	275,0	280,1	263,7

Es ist einleuchtend, dass die Gesamt- und die innere Verseifungszahl nahe zusammenfallen müssen, wenn, wie beim Talg und Olivensöl, der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren, sowie an Oxyfettsäuren ein verschwindender ist. Dagegen documentirt sich beim Butterfett der hohe Gehalt an flüchtigen Fettsäuren durch eine beträchtliche Differenz (40,7) zwischen den beiden Verseifungszahlen. Aus dieser Differenz lässt sich durch eine einfache Rechnung die Reichert-Meissl'sche Zahl 36,3 (für 5 g Butterfett) finden. Dieser hohe Werth steht im Einklang mit der bekannten Thatsache, dass bei der üblichen Bestimmungsweise die flüchtigen Fettsäuren nicht vollständig ins Destillat übergehen (vgl. Benedikt-Ulzer, S. 137). Aus diesem Grunde ist es auch

¹⁾ Über metalloxydhaltige Firnissem habe ich zwar in dieser Richtung noch keine Erfahrungen, bezweifle aber nicht, dass auch diese bez. deren Oxydationsprodukte sich nach meiner Methode untersuchen lassen.

nicht richtig, wenn unter Zugrundlegung der durchschnittlichen Reichert-Meissl'schen Zahl 28,78 für die flüchtigen Fettsäuren der Butter das Molekulargewicht 139 berechnet wird (Benedikt-Ulzer, S. 546). Im vorliegenden Fall ergibt diese Rechnung das Molekulargewicht 101, wobei die geringe Menge der Oxyfettsäuren einfach als Fettsäuren mitgerechnet wurden und vorausgesetzt ist, dass auch die flüchtigen Fettsäuren sämmtlich als Triglyceride im Butterfett enthalten sind. Da bei letzterem die Oxyfettsäuren und das Unverseifbare wohl durchweg vernachlässigt werden können, so liesse sich die Methode für die Zwecke der praktischen Butterprüfung noch wesentlich vereinfachen, doch fehlt mir zu eingehenderen Versuchen hierüber die Zeit.

Dagegen habe ich die Methode mit einigen Abänderungen auf das Wollfett angewendet und bin dadurch zu einem verhältnissmässig einfachen Verfahren zur annähernden Bestimmung des Wollfetts in Fettgemischen gelangt. Nähere Mittheilungen hierüber muss ich mir für später vorbehalten.

Schliesslich schien es mir, da die oxydierten Öle in gewissem Sinne einen Übergang von den Fetten zu den Harzen bilden, von Interesse, das Colophonium auf seine Löslichkeit in Petroläther zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde es in sehr fein pulverisiertem Zustand mit kaltem Petroläther vollständig erschöpft. Der grösste Theil löst sich sehr leicht auf, doch bleibt regelmässig ein Rückstand in Form leichter Flocken. Die Menge dieses Rückstandes betrug im Mittel aus oft wiederholten Bestimmungen mit gut übereinstimmenden Resultaten bei vier verschiedenen Colophoniumsorten 0,1, 1,5, 4,1, 20,1 Proc. Aus der letzten Sorte wurde die in Petroläther unlösliche Substanz in etwas grösserer Menge dargestellt. Sie bildet im lufttrockenen Zustand ein leichtes amorphes Pulver von schwach grünlichgelber Farbe. Die alkoholische Lösung ist viel intensiver gefärbt als diejenige des Colophonums selbst, dagegen sind beide im geschmolzenen Zustand kaum zu unterscheiden. Die Substanz ist auch in heissem Petroläther unlöslich, wird aber durch energische Behandlung mit Alkalien theilweise darin löslich. Dass in der That zwei verschiedene Körper vorliegen, zeigen auch die nachstehenden Constanten.

	Verseifungszahl	Jodzahl
Colophonium	174,7	111,1
In Petroläther unlöslicher Anteil	162,7	47,5

Jedenfalls beweisen diese Versuche, dass die Behauptung Dieterich's (d. Z. S. 317),

„die rohe Harzabietinsäure, also das Colophon selbst“ sei „in Petroläther fast vollständig löslich“, keineswegs allgemein zutrifft. Dagegen scheint mir der obige Befund im Einklang zu stehen mit einer Reihe von Angaben der älteren Harzlitteratur, nach welchen die Zusammensetzung des Colophoniums keine so einfache ist, wie allem Anschein nach noch heute von mancher Seite angenommen wird.

Elektrochemie.

Das elektrolytische Verfahren von D. Tommasi bezweckt nach einer gef. eingesandten Schrift die Entsilberung des Werkbleis. Dazu wird eine rechteckige Zelle

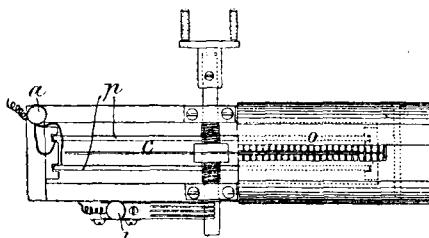


Fig. 186.

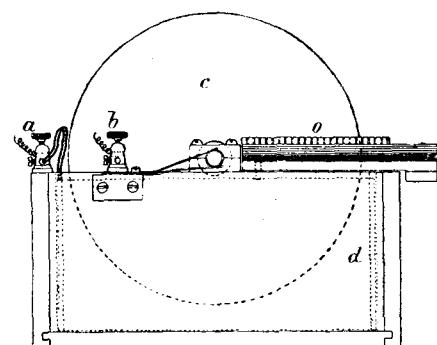


Fig. 187.

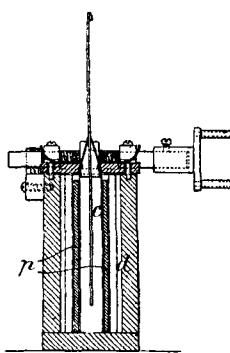


Fig. 188.

d (Fig. 186 bis 188) benutzt, in welche die Anoden *p* ein-tauchen. Zwischen letzteren befindet sich die Kathode, welche aus einer Metallscheibe *c* aus Aluminiumbronze besteht, die durch eine Welle in langsame Umdrehung (1 bis 2 Umdrehungen die Minute) versetzt werden kann. Es taucht nicht die ganze Scheibe, sondern nur ein Kreissegment in das Bad. Der schwammige Bleiniederschlag

wird von Zeit zu Zeit durch Bürsten abgeschabt und gesammelt. (Derselbe Apparat kann nach Tommasi auch für festhaftende Niederschläge mit der Abänderung benutzt werden, dass anstatt der Vollscheibe eine Anzahl auswechselbarer Sektoren eingesetzt wird. Die Bürsten fallen dann weg.) Als Anoden wird das in entsprechende Form gegossene silberhaltige Werkblei benutzt. In dem Maasse, als die Anoden aufgebraucht sind, werden sie durch Schrauben vorgerückt, so dass eine constante Entfernung von Anoden und Kathoden von ungefähr 2 bis 3 cm innergehalten wird. Als Elektrolyt dient Blei-acetat mit Kaliumacetat. Bleisuperoxyd wird nicht gebildet. Die Spannung beträgt für jedes Bad 0,75 Volt, die Stromstärke 1800 A. Der Bleischwamm wird gewaschen und dann stark gepresst. Er kann direct als Accumulatorenmasse verwendet werden, ferner zur Herstellung von Bleioxyd und Mennige. Zur Herstellung von Bleibarren wird derselbe mit 2 bis 3 Proc. Kohlenpulver geschmolzen. Das Silber, welches als Anodenschlamm zu Boden fällt, wird mit Salpeter und Borax geschmolzen und in Barren gegossen. *w.*

Herstellung von Röhren durch elektrolytische Metallniederschläge. Nach J. O. S. Elmore (D.R.P. No. 95857) befindet sich der Kern oder Dorn (Fig. 189), auf dem durch den elektrischen Strom Metall niedergeschlagen wird, in einem trogartigen, durch einen Deckel *K* verschliessbaren Behälter *A*, durch den der Elektrolyt mittels einer Pumpe o. dgl. beständig circuliren gelassen wird.

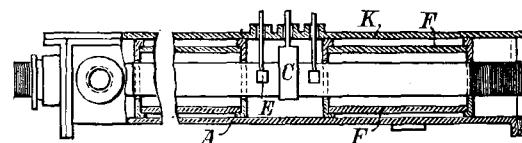


Fig. 189.

Der Strom wird dem als Kathode dienenden Kerne durch Contacte *C* zugeführt, während durch Glättwerkzeuge eine Glättung des auf dem Kerne sich niederschlagenden Metalles in bekannter Weise bewirkt wird. *F* sind die Anoden, die aus dem niederzuschlagenden Metall bestehen.

Während des Niederschlagprocesses erhält der Kern *D* ausser seiner Drehbewegung eine Bewegung in der Längsrichtung. Sollen sehr lange Röhre hergestellt werden, so können mehrere der Behälter *A* hinter einander angeordnet werden, die dann von dem herzustellenden Rohre nach einander passirt werden.