

O = 16 setzt voraus, dass Wasserstoff als Einheit angenommen wird; diese Einheit soll aber künftig 1,01 sein; soll dadurch die „Praxis“ des Unterrichtes wirklich gefördert werden? Wäre es nicht praktischer, die Tabelle wieder auf $H = 1$ umzurechnen?
F.

Elektrochemie.

Elektrolyse von Chloralkalien.
Nach Solvay & Cp. (D.R.P. No. 100 560) soll die Wiedervereinigung der durch den Strom geschiedenen Producte durch ein flüssiges Diaphragma verhindert werden. Die im elektrolytischen Apparat befindliche Flüssigkeit setzt sich zusammen aus zwei wohlunterschiedenen Schichten: im unteren, d. i. dem mit dem Quecksilber in Berührung stehenden Theil, bildet sie eine mit Salz gesättigte bez. nahezu gesättigte, folglich auf dem Dichtigkeitsmaximum befindliche Schicht; auf dieser steht eine an Salz viel ärmere und daher entsprechend weniger dichte Schicht. In letzterer befinden sich die Anoden. Bei der Elektrolyse von Chloralkalien vermittels Quecksilberkathode lassen sich nun diese beiden verschieden dichten Schichten leicht aufrechterhalten, weil das Verfahren keine Gasentwicklung am Quecksilber bedingt. Die untere dichte Schicht erbringt die wohltätigen Wirkungen eines Diaphragmas ohne dessen Nachteile. Da sie mit dem Quecksilber beständig in Berührung bleibt und nicht sich mit der die Anode umgebenden chloresättigten Flüssigkeit mischt, so verbleibt sie chlorefrei; die Rückbildung von Alkalichlorid an der Kathode bleibt infolge dessen ausgeschlossen, und es kann die volle Nutzleistung des Stromes erreicht werden.

Daraus folgt, dass die Grenzlinie der beiden Flüssigkeitsschichten zwischen Anode und Kathode sich befinden muss, z. B. im halben Abstände. Infolge der elektrolytischen Arbeit herrscht in beiden Schichten eine auf Verminderung ihres Salzgehaltes gerichtete Tendenz. Man muss sie also auf ihrem Sättigungsgrade künstlich erhalten. Das beste Mittel hierzu besteht darin, dass man die Flüssigkeit beider Schichten ununterbrochen, jedoch je für sich am einen Ende des Apparates abfließen, sich wieder mit Salz anreichern und danach am anderen Ende des Apparates wieder in diesen eintreten lässt. Die Speisung der betreffenden Schicht wird dabei so geregelt, dass der geeignete Dichtigkeitsunterschied zwischen den beiden Flüssigkeitsschichten gewahrt bleibt.

In den Fig. 22 und 23, welche den Apparat im Längsschnitt zeigen, bezeichnen E das Elektrolysirgefäß, A die Anoden, K die Quecksilberkathode, S die concentrirte, S_1 die schwächere und S_2 die chloresättigte schwache Salzlösung. In Fig. 22 sind zwischen den Stirnwänden des Gefäßes E und der benachbarten Anoden je zwei Schützen V und V_1 im Abstand hinter einander angeordnet. Die inneren Schützen V_1 tauchen bis unter die Ebene der Anoden ein und die äusseren V bis unter die inneren. Die Räume zwischen den Schützen V und den Stirnwänden des Gefäßes sind durch eine Rohrleitung R verbunden, in welche am einen Ende von E eine Pumpe P , am an-

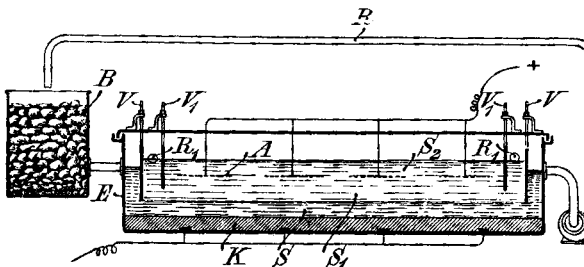


Fig. 22.

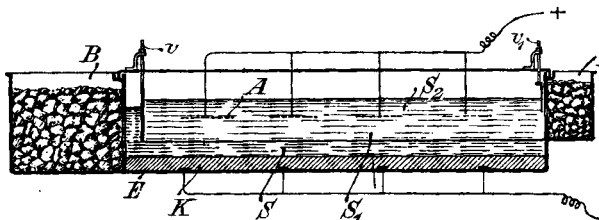


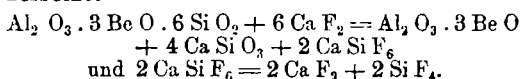
Fig. 23.

deren Ende ein mit Salz beschickter Behälter B eingeschaltet sind. In ähnlicher Weise sind die Räume zwischen den Schützenpaaren in einem höheren Niveau in Verbindung, wie durch die Mündungen R_1 angezeigt. Die Schützen theilen somit den Flüssigkeitsinhalt des Gefäßes E in drei Schichten S , S_1 und S_2 , von denen S und S_1 sich in beständiger Circulation befinden und sich dabei ausserhalb des Gefäßes wieder aufsalzen, und zwar unter solcher Regelung der Salzzufuhr, dass S eine grössere Dichte erhält und behält als S_1 . Die Schicht S_2 verbleibt in Ruhe. Man kann auch von der Circulation der Schicht S_1 absehen und deren Aufsalzung durch Diffusion aus der Schicht S stattfinden lassen.

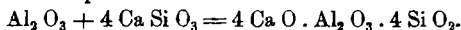
Bei der Anordnung Fig. 23 ist von der Circulation überhaupt abgesehen. Am linken Ende steht das Gefäß E durch eine Anzahl Öffnungen in Verbindung mit einem grösseren Salzbehälter B und am rechten Ende in höherem Niveau mit einem kleineren Salzbehälter B_1 durch eine Öffnung, welche mit-

tels Schiebers v_1 regulirbar ist. Vor den Öffnungen des Behälters B taucht in einem Abstände eine Schütze v in das Gefäss E bis unterhalb der Ebene der Öffnung des Behälters B_1 ein. Infolge dieser Einrichtung erhält sich auf dem Quecksilber selbstthätig eine Schicht S , welche im Verhältniss der stärkeren Salzaufnahme aus dem Behälter B concentrirter ist als die Schicht S_1 .

Zur Herstellung von Beryllium werden nach L. Liebmann (D.R.P. No. 101 326) sauerstoffhaltige Berylliumminerale mit einer bestimmten Menge Flussspath in pulverförmigem Zustande gut vermischt, vortheilhaft unter Zugabe von als Flussmittel wirkenden Halogenverbindungen der Alkalien bez. der alkalischen Erden, der Wirkung der feuerflüssigen Elektrolyse ausgesetzt. Als Elektrodenmaterial wählt man Kohle, doch ist es unter Umständen vortheilhaft, Metalle (Kupfer, Eisen u. dgl. oder Beryllium selbst) zu verwenden. In dem feuerflüssigen Elektrolyt löst das Fluorcalcium die Kieselsäure aus den Berylliummineralen und bildet Kalk bez. Kalk-Thonerdesilicate neben intermediär entstehendem Kieselfluorcalcium, das sich sofort weiter zersetzt:



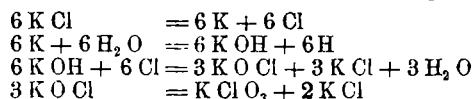
Die von ihrer Kieselsäure befreite Beryllerde wird hierauf durch den elektrischen Strom weiter gespalten, das frei gewordene Beryllium setzt sich auf der Kathode ab, von welcher es später abgenommen bez. abgestochen wird, während die Thonerde mit dem Kalksilicat eine Art leicht schmelzenden Kalkfeldspathes bildet:



Oder man setzt ein Gemisch von sauerstoffhaltigen Berylliummineralen mit Fluorverbindungen unter Zusatz von so viel Kohle (oder anderen Reductionsmitteln), als nöthig ist, um allen Sauerstoff an das Reductionsmittel zu binden, der Wirkung der Weissglut bez. der durch den elektrischen Strom erzeugten Hitze aus. Vortheilhaft setzt man dem Gemische noch Halogenverbindungen der Alkalien bez. der alkalischen Erden zu. Alles Silicium der Kieselsäure geht als Siliciumfluorid weg, der Sauerstoff der Kieselsäure sowohl, wie der der Beryllerde entweicht an Kohlenstoff gebunden, während das Beryllium im metallischen Zustande bez. als Carbid zusammenschmilzt.

Die Chlorat-Werke zu St. Michel, etwa 11 km unterhalb Modane, welche der

Société d'Electrochimie zu Paris gehören, entnehmen nach J. B. C. Kershaw (Eng. Min. 1898, 730) der Are zwischen 3000 bis 4000 Pf. zur Herstellung von Kalium- und Natriumchlorat nach dem Gall und Montlaur-Process. Von einem Reservoir im Maurienne-Thal, $2\frac{1}{4}$ km oberhalb der Werke, wird durch einen Untergrundkanal das Wasser zu einer Stelle geführt, die etwa 70 m über der Anlage liegt. Von da strömt es durch zwei Röhrenleitungen, die 8 cbm in der Secunde liefern, zum Turbinenhaus, um dort 12 Turbinen von 200 Pf. und 4 von 400 Pf. zu treiben. Jede derselben ist direct mit einem Thury-Dynamo gekuppelt, der 300 Umdrehungen in der Minute macht. Die grösseren Maschinen liefern 1000 Amp. und 200 V., die kleineren 500 Amp. und 200 V. Die gesammte nutzbare elektrische Kraft beträgt danach 2000 kw. Das Verfahren besteht darin, dass die Lösung eines Alkalichlorides zwischen widerstandsfähigen Elektroden bei mässig hoher Temperatur elektrolysiert und das entstehende weniger lösliche Chlorat durch Auskrystallisiren entfernt wird. Die sich dabei abspielenden chemischen Vorgänge sind folgende:



Nach Gall und Montlaur wird der Process in mit Blei ausgeschlagenen Bottichen von 50 cbm Inhalt, die durch Ölnäpfe vom Boden isolirt sind, ausgeführt. Die nur 1 mm dicken Anoden bestehen aus einer Platin-Iridiumlegirung mit 90 Proc. Platin. Die Kathoden werden von einer Eisen-Nickellegirung gebildet und sind mit Asbest überzogen, um den Wasserstoff zu entfernen. Bei dem Verfahren, wie es ursprünglich ausgeführt wurde, benutzte man Diaphragmen von besonderer Construction, doch ist dasselbe zu Gunsten der offenen Kufen verlassen. Es wird mit einer Stromdichte von 465 Amp. gearbeitet. Dadurch wird die Temperatur im Elektrolyten auf 45° gehalten, und man erspart die Zufuhr von Wärme, um die Umwandlung des Hypochlorits in das Chlorat zu vollziehen. Von Zeit zu Zeit wird die elektrolysierte Lösung abgelassen, das Chlorat durch Krystallisation entfernt und der Elektrolyt wieder auf die ursprüngliche Stärke gebracht. Um ein marktfähiges Product zu erzielen, muss das Chlorat umkrystallisirt werden. Die Société d'Electrochimie producirt zu St. Michel und zu Vallorbes in der Schweiz, wo sie mit 3000 Pf. arbeitet, 1800 t Chlorat jährlich.

T. B.

Elektrischer Ofen von G. D. Burton (D.R.P. No. 100 785) soll besonders zum Ausreiben von Arsen, Antimon, Schwefel u. dgl. aus Erzen dienen. Der den Ofenkörper bildende Cylinder *A* (Fig. 24 u. 25) besteht aus geeignetem nicht leitendem Material. Dieser Cylinder ruht auf einem Ring *B*, welcher seinerseits von drei Ständern *B*₁ getragen

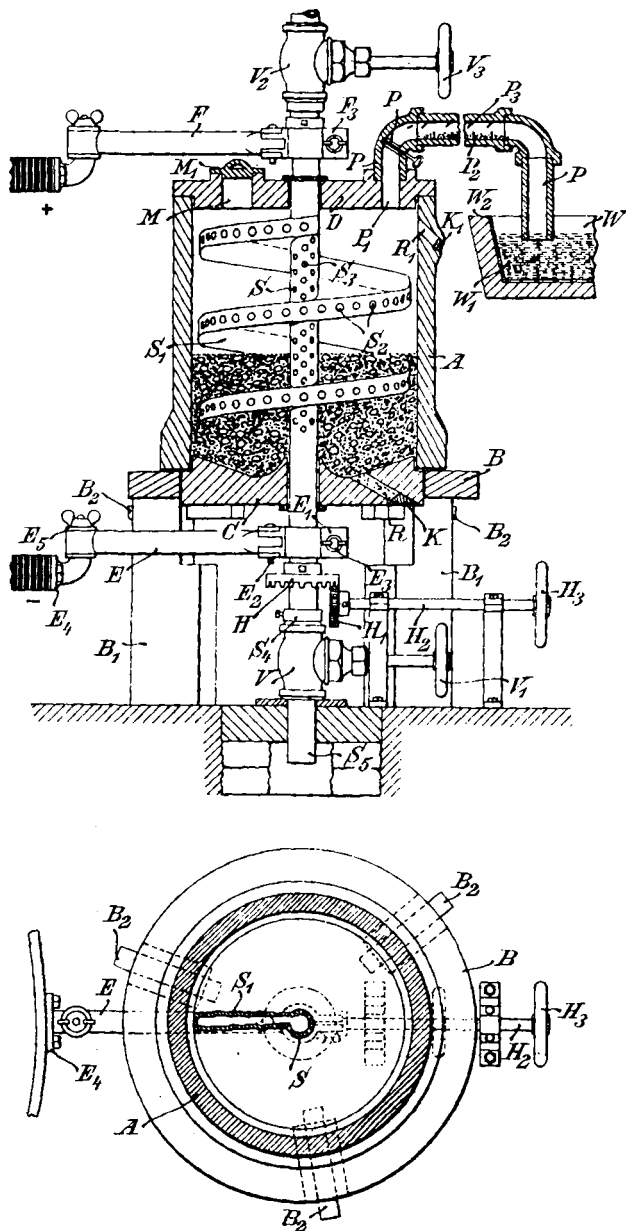


Fig. 24 und 25.

wird. Die Bodenplatte *C* des Ofens wird durch Gleitstücke *B*₂ in ihrer Lage erhalten. Nach dem Herausziehen der Gleitstücke oder Riegel *B*₂ kann die Bodenplatte gesenkt werden, um den Inhalt zu entfernen. In der Bodenplatte *C* ist eine Bohrung *R* vorgesehen, welche zum Abführen etwaiger im

Erz enthaltener leicht schmelzbarer Metalle dient. Am oberen Ende des Ofens ist eine Öffnung *R*₁ zum Entweichen von Gasen oder dergl. vorgesehen.

Um die in den Erzen enthaltenen Stoffe, welche durch die Hitze aus dem Ofen ausgetrieben werden, zu gewinnen, wird ein Rohr *P* verwendet. In dem wagerechten Theil des Rohres *P* sind schräge Ansätze *P*₂ und *P*₃ vorgesehen, welche den freien Abzug der Gase und der von demselben mitgeführten Stoffe verhindern und die Ablagerung der letzteren innerhalb des Rohres veranlassen. Das Ende des Rohres *P* ist in ein Gefäß *W* mit wässriger Flüssigkeit geführt. Dies hat den Zweck, Rückstände, die noch in dem durch das Rohr austretenden Dampf enthalten sind, zu sammeln. Ein Schieber *P*₄ in dem Rohr *P* kann geschlossen werden, wenn man die feuchten Dämpfe direct aus dem Ofen entweichen lassen, und geöffnet, wenn man Schwefel oder andere in den Erzen enthaltene Nebenproducte gewinnen will. Enthalten die aus den Erzen abgeschiedenen Dämpfe magnetische Metalle, so bringt man in dem mit oder ohne Ansätze *P*₂, *P*₃ ausgestatteten Rohr eine Reihe von Magneten an, um eine Trennung von den magnetischen und nicht magnetischen Theilen herbeizuführen. Diese Einrichtungen sind jedoch nicht Gegenstand des Patentes.

Eine hohe Welle *S* geht von einem Ventil *V* aufwärts durch die Mitte des Ofens zu dem Ventil *V*₂. Ein Stelling *S*₄ sichert die Welle in ihrer Lage und gestattet ihre freie Drehung bei praktisch luft- und gasdichtem Abschluss des oberen Endes vom Ventil *V*. Die Welle *S* wird durch das Handrad *H*₃ gedreht, welches mittels seiner Welle *H*₂ und der Räder *H*₁ und *H* auf die Welle einwirkt. Ein Rohr *S*₅ führt zu dem Ventil *V* und durch dasselbe zu der hohlen Welle *S*. Rohr *S*₅ soll eine Zufuhr von Luft oder Gas zu dem Ofen durch die Öffnungen *S*₂ und *S*₃ ermöglichen. Ein Handrad *V*₁ gestattet die Einstellung des Ventils *V* und ein eben solches Handrad *V*₃ die Einstellung des Ventils *V*₂. Die hohle Welle *S* ist mit einem schraubenartig gewundenen Hohlflantsch *S*₁ ausgestattet. Das Innere dieses Spiralfiantsches *S*₁ steht mit dem Innern der Welle *S* in Verbindung, so dass die von dem Rohr *S*₅ herkommende Luft bez. ein Gas aus den seitlichen Öffnungen *S*₂ austreten kann. Zum elektrischen Heizen der Welle *S* und des Spiralfiantsches *S*₁ werden zwei äussere elektrische Leiter *E* und *F* verwendet. Die beiden Leiter *E* und *F* sind untereinander gleich. Der eine ist an den positiven, der andere an den negativen

Pol einer Stromquelle angeschlossen. Das Kniestück E_4 ist an den negativen Pol der Stromquelle angeschlossen. Auf diesem Kniestück ist die Elektrode E schwingend angeordnet und wird durch die Schraube E_5 in gutem Contact gehalten. Um auch einen guten elektrischen Contact zwischen dem Leiter E und der Hohlwelle S zu sichern, ist eine Klammer E_1 durch den Bolzen E_2 an den Leiter E angeschlossen. Diese Klammer wird durch die Schrauben E_3 zusammengehalten. Der positive Leiter F ist in ganz ähnlicher Weise angeordnet. In dem Deckel D des Ofens befindet sich ein Mannloch M , welches durch einen Deckel M_1 verschlossen ist.

In demjenigen Theile des Rohres, welcher an den Boden des Ofens angeschlossen ist, ist ein Ventil V vorgesehen, welches geöffnet werden kann. Durch Zuführung der Wärme zu dem im Ofen befindlichen Erz bei geöffnetem Ventil V_2 werden die feuchten Gase abgeschieden, während nach dem Schliessen des Ventils V_2 und dem Steigen der Hitze die Temperatur erhöht wird. Sollen indess aus den abziehenden Gasen noch Nebenproducte gewonnen werden, so leitet man sie durch P in den Behälter W . Der Behälter W besteht aus Holz oder einem sonst geeigneten Material und enthält einen zweiten Behälter W_2 , der aus Zink, Blei oder Kupfer besteht. Befindet sich in den Erzen etwa leichtflüssiges Metall, so kann dasselbe, sobald es genügend erhitzt ist, aus der Masse abgezogen werden, indem man die Öffnung R frei macht. Die Öffnung R ebenso wie die Öffnung R_1 , welche in dem oberen Ende des Ofens zum Entweichen von Gasen und dergl. vorgesehen ist, werden durch nassen Thon KK_1 , welcher infolge der Hitze des Ofens rasch erstarrt, verschlossen. Wird es nothwendig, das Rohr S zu drehen und die Masse im Ofen aufzurühren, so löst man die Schrauben E_5 und F_5 an den Leitern E und F , worauf sich das Rohr S mittels Handrades H_2 drehen lässt.

Die obere Elektrode wird nachgeschoben, um sie stets in gutem Contact mit der Erzmasse zu halten. Die untere Elektrode kann so angeordnet werden, dass sie gehoben werden kann, wenn das Erz entschwefelt oder behandelt ist, so dass die beiden Elektroden in Berührung mit dem im Ofen befindlichen Erz bleiben, wenn das Volumen der Erzmasse durch Ausscheiden von Gasen, Schwefel u. s. w. verringert wird.

Zur elektrolytischen Bestimmung von Zinn in Zinnerzen bewirkt man die Zersetzung meist durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Schwefel und elektroly-

sirt eine Lösung von Sulfostannat in Ammoniumsulfid. Da man nach dieser Methode oft ungenügende Resultate erhält, indem fast stets Schwefel mit niedergeschlagen wird, so thut man besser, eine Ammoniumoxalatdoppelsalzlösung zu elektrolysiren. Classen säuert zur Umwandlung des Sulfostannats in das Doppelsalz mit Schwefelsäure an, oxydirt mit Wasserstoffsuperoxyd, filtrirt und wäscht die entstandene Metazinnsäure und löst dieselbe in saurem Ammoniumoxalat und Oxalsäure. Um die Abscheidung und Filtration des Zinns zu vermeiden, wird nach E. D. Campbell und E. C. Champion (Chem. N. 78, 310) 1 g fein gepulvertes Erz mit 5 oder 6 g einer Mischung von gleichen Gewichtstheilen Natriumcarbonat und Schwefel geschmolzen, wobei man Sorge trägt, dass der Tiegel möglichst gleichmässig erhitzt wird. Man zieht aus der erkalteten Schmelze das Natriumsulfostannat mit 40 bis 50 cc heissem Wasser aus, filtrirt und behandelt den gewaschenen und getrockneten Rückstand nochmals in gleicher Weise, da er meist noch Zinn enthält. Die vereinigten Sulfostannatlösungen werden mit Salzsäure schwach angesäuert, wobei das Zinn als Sulfid ausfällt. Nachdem durch Eindampfen auf 75 bis 80 cc der Schwefelwasserstoff entfernt ist, fügt man 10 cc Salzsäure von 1,20 sp. G. hinzu und trägt allmählich 2 bis 3 g Natriumsuperoxyd ein, bis nach völliger Oxydation die Lösung klar geworden ist. Etwas ausgeschiedener Schwefel wird durch kurzes Kochen zusammengeballt. Man filtrirt in eine Platinschale, fügt Ammoniak hinzu, bis ein geringer Niederschlag entsteht, und 50 cc einer 10 proc. Lösung von saurem Ammoniumoxalat. Die klare Lösung wird über Nacht mit 0,10 Amp. und 4 V. elektrolysirt. Man wäscht nach Stromunterbrechung mit Wasser und Alkohol aus und trocknet bei 80 bis 90°.

T. B.

Brennstoffe, Feuerungen.

Der die Humussäure im Erdreich und Torfe begleitende Stickstoff soll nach einigen Chemikern in Form von Amidn gebunden sein, mit Ausnahme einer kleinen Menge von Ammoniak, die nur durch Alkalilauge von den Humussubstanzen getrennt werden kann. Wäre das der Fall, so müsste sich der gesammte Stickstoff durch Hydrolyse in Form von Ammoniak abspalten lassen. F. Sestini (Landw. Vers. 51, 153) fand den Gesammtstickstoffgehalt von 10 g aufgeschlämmter, mit Natriumbicarbonatlösung extrahirter und mit Salzsäure gefällter Humussäure zu 0,0121 g, die 2,756 g in trockner