

wendet man Bleielektroden an, bei welchen das Blei auch durch Kohle ersetzt werden kann; für die Kathoden könnte auch Quecksilber und Silber, aber mit erheblich geringerem Erfolg als Blei und Kohle benutzt werden. Drittens ist nach Möglichkeit die Anwesenheit verunreinigender Metallverbindungen in der Säure bez. in den sonstigen Materialien zu vermeiden, so z. B. die Anwesenheit von Kupfer oder Eisen. Unterwirft man unter solchen Bedingungen das Pyridin der elektrolytischen Reduction, so erhält man das Piperidin in sehr guter Ausbeute.

Bei Benutzung von Schwefelsäure für die Herstellung von Piperidin kann man beispielsweise in folgender Weise verfahren: 10 k Pyridin werden in 110 k Wasser und 25 k Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst und bei Anwendung von Bleielektroden mit einer mittleren Stromdichte unter Einhaltung der angegebenen Bedingungen elektrolysiert.

Das Piperidin ist bisher durch Reduction mittels Natriums in alkoholischer Lösung gewonnen worden; durch Beobachtung der vorstehenden Bedingungen für die elektrolytische Reduction des Pyridins hat man den Vortheil der grossen Einfachheit, Billigkeit und glatten technischen und sicheren Durchführung des Verfahrens.

Man kann von der Anwendung von Diaphragmen absehen, wenn sie sich auch im Allgemeinen empfiehlt. Das Arbeiten mit Diaphragmen bietet den Vortheil, dass man eine farblose Lösung erhält, während bei Nichtanwendung eines Diaphragmas eine braune Färbung und Geruch nach Essigsäure und Buttersäure auftritt. Dieser Umstand lässt für gewisse Zwecke, z. B. wenn das erhaltene Product direct verwendet werden soll, die Anwendung eines Diaphragmas wünschenswerth erscheinen. Für die Darstellung des Piperidins selbst ist dieses ohne Belang.

In ganz analoger Weise wie zu dem Piperidin erhält man, indem man das Pyridin durch Chinolin ersetzt, Dihydrochinolin.

Hüttenwesen.

Zur Herstellung leicht reducierbarer Erzblöcke werden nach J. Rudolphs und J. Landin (D.R.P. No. 104 669) die metallhaltigen Rohmaterialien in pulversförmigem oder fein vertheiltem Zustande zuerst mit pulvörmiger oder fein vertheilter Kohle, sowie mit fein vertheilter thierischer Kohle und flüssigen oder festen schweren kohlenwasserstoffhaltigen Stoffen (wie Steinkohlentheer) vermischt.

Das so erhaltene Gemenge wird sodann in Form von Klumpen oder Stücken von bestimmter Gestalt (Briketts), am besten nach vorhergegangenem Pressen und unter Druck einer Erhitzung von 300° bis 500° ausgesetzt. Dabei entsteht nach kurzer Zeit eine gesinterte Masse, die nach dem Erkalten eine harte, sehr schwer zerbrechliche, gegen Hitze, Feuchtigkeit und Druck widerstandsfähige Masse darstellt, welche eine dichte, glasartige Umhüllung zeigt.

Zu Eisenerz mit beispielsweise 87 Proc. Eisenoxyduloxyd, entsprechend 63 Proc. Eisen, wird, wenn man Eisen von etwa 1 Proc. Kohlenstoffgehalt erzeugen will, auf 1000 k Erz ein Zuschlag von fein vertheilten Anthracitkohlen, thierischer Kohle und Steinkohlentheer in solchen Quantitäten beigegeben, dass der in den Briketts oder Blöcken nach der Vorerhitzung verbleibende Kohlenstoff gerade zur Reducirung und Kohlung des Eisens ausreicht und gleichzeitig der gesinterte Zustand der Masse erhalten wird. Die Erfinder haben solche Resultate erreicht durch Mischung von 1000 k des genannten Erzes mit 130 k Anthracitkohlen, 50 k schwerem Steinkohlentheer und 50 k stickstoffreichen Thierkohlen (mit etwa 3 Proc. Stickstoffgehalt), welche Mischung in Form von Briketts auf etwa 450° erhitzt und nachher in einem Naphtaofen in sehr hoher Temperatur reducirt wurde.

Zur Herstellung von Aluminium wird Thonerde mit einem stickstoffhaltigen und kohlenwasserstoffhaltigen Material, z. B. Blutkohle und stickstoffhaltigem Theer, vermengt. Das Gemenge wird bei Bauxit so abgemessen, dass dessen Kohlenstoffgehalt dem in dem thonerdehaltigen Rohmaterial befindlichen Sauerstoff entspricht. Als ein passendes Gemenge hat sich ergeben: auf 100 k fein vertheilte Thonerde 25 k fein vertheilte Anthracitkohle, 10 k Steinkohlentheer und 5 k Blutmehl. Nachdem diese Ingredienzien gut mit einander vermengt worden sind, wird die Masse zu Briketts gepresst und unter Verwendung der Destillationsproducte, wie vorstehend bei Eisen angegeben, erhitzt. Die erhaltene gesinterte Masse wird zwischen die Elektroden eines elektrischen Ofens gebracht, wobei Aluminiummetall aus derselben reducirt wird.

Bei der Gewinnung von Zink aus Galmei oder gerösteter Blende wird in gleicher Weise verfahren. Das Erz wird in pulverisiertem Zustande mit beispielsweise fein vertheiltem Anthracit, Theer und Blutmehl in den für Aluminium angeführten Mengenverhältnissen unter Abpassung des totalen Kohlenstoffgehaltes so vermengt, dass er für die

Reduction des Zinks ausreichend ist. Das Gemenge wird sodann gepresst und erhitzt, wie oben bei Eisen und Aluminium angegeben; die gesinterten Briketts werden zwischen Kohlenelektroden im elektrischen Ofen oder auf andere Weise zwecks Reduction des Zinks erhitzt.

Zur Kohlung und Desoxydation von Flusseisen wird nach F. Schotte (D.R.P. No. 104 905) das durch den elektrischen Strom reducirete Calciumcarbid mit Kalkerde nach Unterbrechung des elektrischen Stromes gemischt. Das so erhaltene bröcklige Gemisch wird für die Kohlung und Desoxydation in der Weise benutzt, dass es auf den Boden der Giesspfanne gebracht oder in die Birne geworfen oder in die Giessform gelegt wird, ehe das flüssige Flusseisen darauf gegossen wird.

Bessemerbirne. Nach R. M. Daelen und L. Pszczolka (D.R.P. No. 103 925) sind die Düsen für die Hauptzuführung der Druckluft in den beiden kürzesten Wänden *a* und *b* (Fig. 201 und 202) des Rechtecks angeordnet, so dass die durch Pfeile ange deutete Bewegung des Bades stattfindet. Die Geschwindigkeit ist bei *a* und *b* am grössten und bei *c* und *d* so gering, dass ein kräftiges Anstossen an die quer zum Strom gerichteten kürzesten Wände bez. ein Zerstören derselben nicht eintreten kann; um aber selbst dieses wenn auch nur ge-

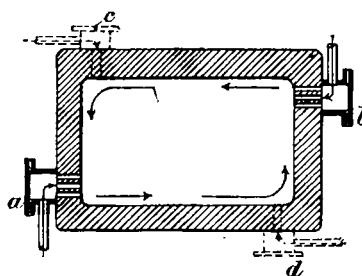


Fig. 201.

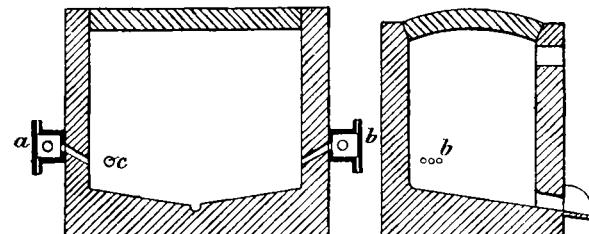


Fig. 202.

ringen Anstossen zu vermeiden, werden an jener Stelle in den längsten Wänden, und zwar ebenfalls in diagonal gegenüberliegenden Ecken *c* *d* Düsen angeordnet, deren Druckluft den gegen die kurzen Wände gerichteten Strom ablenkt und ihn parallel zu der benachbarten kurzen Wand gegen die gegenüberstehende lange Wand führt, von welcher er wiederum durch die hier befindliche Düse *a* oder *b* abgelenkt wird. Demzufolge findet ein dauernder Kreislauf des Bades in waagerechter Ebene, aber ohne Anstossen an die Wände statt.

Darstellung von Flusseisen aus Roheisen. Nach L. Pszczolka und R. M. Daelen (D.R.P. No. 104 571) wird der Hochofenbetrieb mit einem Frischapparat in der Weise verbunden, dass das in Hochöfen erblasene, in seiner Zusammensetzung oft innerhalb weniger Betriebsstunden schwankende Roheisen möglichst unmittelbar in einen feuerfest ausgekleideten Behälter, beispielsweise einen birnenförmigen Apparat, entweder beständig abfliesst oder zeitweise dahinein abgestochen in demselben durch heissen Hochofengebläsewind gefrischt und aus ihm durch Kippen oder Abstechen entfernt wird. Da die heisse Druckluft die Oxydation sehr befördert, so wird der Sauerstoff derselben in weit grösserem Maasse ausgenutzt als bei dem Bessemer-Verfahren, wo in der ersten Periode ein grosser Theil ungebunden entweicht; in Folge dessen ist der Verbrauch an Druckluft gering und die Oxydationszeit kurz. Es entsteht ein Halb product, aus welchem die zum Heizen dienenden Fremdkörper bis auf etwa 1 Proc. Kohlenstoff entfernt sind, und welches genügend hohen Flüssigkeitsgrad zur unmittelbaren Übersführung in einen Ofen zum Fertigfrischen bei Anwendung von heisser Druckluft besitzt.

Fällen von Zink. Nach W. Buddéus (D.R.P. No. 104 109) geschieht die Fällung von Zink durch Schwefelwasserstoff aus Laugen, die neben Zink Eisen als Oxydul,

sowie Kobalt und Nickel in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung enthalten, unter Verwendung von säurebindenden Zusätzen bei der Fällung. Um die Herstellung des Schwefelwasserstoffes zu umgehen, kann man die Laugen direct mit einem durch verdünnte Säuren zersetzbaren Schwefelmetall, z. B. Schwefeleisen, Schwefelcalcium, Schwefelbaryum, Schwefelstrontium oder Schwefelalkalien, wie Schwefelnatrium versetzen und eine geringe Menge einer Säure zufügen. Dabei bildet sich der Schwefelwasserstoff in der Lauge selbst, fällt das Zink aus und die dabei entstehende freie Säure wirkt

weiter zersetzend auf das Schwefelmetall, bis alles Zink als Zinksulfid gefällt wird. Bei der Verwendung löslicher Schwefelmetalle, wie z. B. Schwefelnatrium, bildet sich sogleich ein Niederschlag von Eisen- und Zinksulfid zusammen; enthielt jedoch die Lauge nur eine geringe Menge freie Säure, so wird der Niederschlag in kurzer Zeit völlig in Schwefelzink umgewandelt, während sich das gefallte Schwefeleisen wieder zu Eisenchlorür löst. Es gelingt sogar, aus einer zink- und eisenhaltigen Lauge mittels gefallten Schwefeleisens ein ganz eisenfreies Schwefelzink auszufällen; Bedingung ist nur, dass die Schwefelwasserstoffbildung durch eine geringe Menge freier Säure eingeleitet wird. In der Regel genügt schon ein Gehalt von 0,1 bis 0,2 g Schwefel- oder Salzsäure im Liter, um dies zu veranlassen; bei Verwendung von Schwefelalkalien oder Schwefelalkalierden kann auch Kohlensäure zur Einleitung der Reaction verwendet werden.

Fällung von Sulfosalzen der Edelmetalle. Nach E. Bohon (D.R.P. No. 104 184) geschieht die Schwefelung durch Vermischung des fein vertheilten Erzes mit passenden Mengen eines Alkalosalzes und Kohle oder Schwefel, worauf das Gemisch unter Abschluss der Luft erhitzt wird, bis es eine breiige Beschaffenheit besitzt. Dieses Product der Schwefelung wird alsdann in Wasser geworfen. Der aufgelöste Theil enthält die grösste Menge des Edelmetalles, wie auch Arsenik und Antimon, welche bei der Schwefelung nicht verflüchtigt sind. Durch Zusatz von Chlorammonium wird alsdann aus der Lösung der gesamte Gehalt an Edelmetall gefällt, während Arsen und Antimon gelöst bleiben.

Apparate.

Absetschleuder für Laboratorien von A. Kossel (D.R.P. No. 104 170). Als Lagerungskörper *c* (Fig. 203 u. 204) für die Gefässer *a* dient ein kräftiger, auf senkrechter Welle *b* befestigter Kranz, der durch eine Anzahl Arme mit einer Nabe verbunden ist. In den durch Kranz, Arme und Nabe gebildeten sectorförmigen Räumen sind die Gefässer *a* an Zapfen in schräg nach unten und aussen gehenden Einschnitten *c*₁ aufgehängt. Diese Einschnitte *c*₁ sind in passenden Verstärkungen des Lagerkörperkranzes *c* gebildet und erstrecken sich bis etwa auf die halbe Kranzbreite nach unten. In diese Gefässer *a* werden die die Lösung aufnehmenden Glasbehälter eingesetzt. Um

dem Zerspringen der Gefässer vorzubeugen, ist der Boden derselben dem inneren Umfange des Kranzes *c* angepasst, so dass sie beim Centrifugiren Anlage und Stützung an dem Kranze des Lagerkörpers *c* finden. Die Lagerzapfen der Gefässer *a* ruhen jedoch beim Stillstand der Centrifuge nicht an der tiefsten Stelle der Einschnitte *c*₁, sondern werden durch Stifte *i*₁, von Federn *i*, die unter den Armen des Krances befestigt sind, gehalten. Der Zweck dieser Einrichtung ist, durch die Federn *i* der Fliehkraft entgegenzuwirken und ein ruhiges Anlegen der Gefässer *a* an den Kranz des Lagerkörpers herbeizuführen.

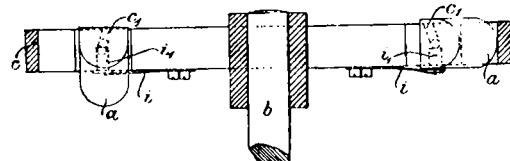


Fig. 203.

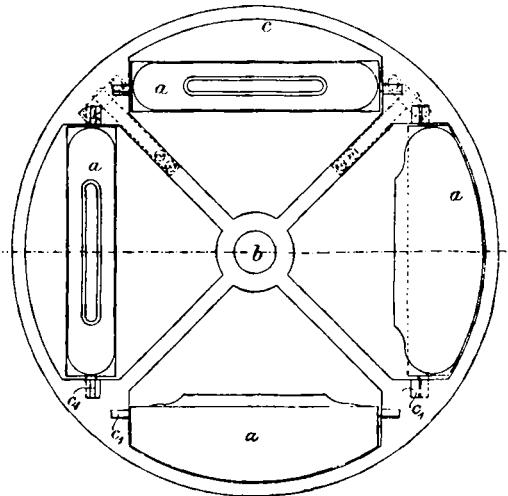


Fig. 204.

Wird die Centrifuge in Gang gesetzt, so legen sich die Gefässer um, und bei starker Drehung werden die Stifte *i*₁ heruntergedrückt. Dabei bewegen sich die Zapfen der Gefässer gegen den Boden der Einschnitte *c*₁ hin, und die Böden der Gefässer legen sich ruhig und allmählich an den Kranz des Lagerkörpers *c* an. In Fig. 203 rechts und in Fig. 204 rechts und unten ist die Stellung eines Gefässes *a* beim Gange der Centrifuge dargestellt, während Fig. 203 links und Fig. 204 links und oben die Stellung der Gefässer bei stillstehender Centrifuge zeigt. Beim Abstellen der Centrifuge werden die Zapfen der Gefässer *a* in den schrägen Schlitten *c*₁ angehoben und die Gefässer von der Wandung des Krances abgerückt. Auf diese Weise wird ein Hängenbleiben der Gefässer an dem Kranze vermieden.