

Tabelle VII. Nährlösung: Fructose - Maltose - Hefewasser.  
Hefe A.

Zusammensetzung der Nährlösung Gramme in 100 ccm		Hefe I.				Hefe A.			
		Fructose 1,06 Maltose 6,38		Fructose 3,66 Maltose 3,73		Fructose 6,73 Maltose 1,04		Fructose 3,66 Maltose 3,73	
Gährdauer: Tage		2		4		8		4	
Nach der Gährung	Vorhanden:								
	Fructose								
	Maltose								
Vergohren	Fructose								
	Maltose								
Beobachtete Drehung									
Alkohol in Grammen									
Zellenzahl vor der Gährung pro cmm									
Zellenzahl nach der Gährung									
1 Million Zellen									
lieferten Alkohol in mg									
vergohren:									
Gesamtzucker in mg									
davon									
	Fructose								
	Maltose								

Obleich die Resultate daher nicht ganz vollständig sind, erscheint nach den Ergebnissen der zahlreichen in dieser Richtung durchgeführten Arbeiten dennoch der Schluss gerechtfertigt, dass auch in Gemischen von Maltose und Fructose grössere Mengen Maltose vergohren werden, wenn das Verhältniss der Zucker zu einander das entsprechende ist. E. Bourquelot hatte dies schon früher gezeigt<sup>18)</sup>.

Die von H. Schulze erhaltenen Resultate, ebenso wie die, welche W. Knecht erhielt, machen es unschwer verständlich, dass in vergohrenen Bierwürzen neben unvergärbaren Kohlehydraten (Achroodextrin I Lintner) und schwer vergärbaren Kohlehydraten (Achroodextrin II Lintner und Achroodextrin III Prior) Maltose nachgewiesen werden kann<sup>19)</sup>, und erklären auch, warum in gewissen Stadien der Würzegährung vornehmlich schwieriger vergärbare Kohlehydrate und weniger Maltose vergohren werden, wie ich in der oben citirten Abhandlung schon vor Jahren dargelegt habe.

## Die Elektrochemie auf der Pariser Weltausstellung.

Von Prof. F. Haber.

[Schluss von S. 192.]

Für die elektrochemische Grossindustrie ist ferner die Fabrikation des Aluminiums von besonderem Interesse. Hier bot die Ausstellung vielerlei Beachtenswerthes. Was zunächst die Herstellung der Rohmaterialien anlangt, so hatte die British Aluminium Cie. die Präparate ausgestellt, welche den Bayer'schen Verarbeitungsweg des Beauxits charakterisiren. Das Verfahren ist durch die Patente<sup>21)</sup> im Princip bekannt, und einiges über seine Ausführungsweise ist vor zwei Jahren an einer publicistisch sehr entlegenen Stelle mitgetheilt worden<sup>22)</sup>. Danach wird der Beauxit zunächst zu einem feinen Pulver zerkleinert und zur Entfernung organischer Bestandtheile vorsichtig in der Weise calcinirt, dass er durch ein rotirendes geneigtes Eisenrohr von 10 m Länge und 1 m Weite, dessen unteres Ende durch eine Feuerung erhitzt wird, hinabrinnt. Nachdem das Mi-

<sup>18)</sup> Ann. chim. et phys. [6] 9, Seite 245; Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft 1887, Ref. Seite 61.

<sup>19)</sup> Bayer. Brauer-Journal VI, 1896, Seite 371; Centralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten, II. Abth., 2. Bd., Seite 569.

<sup>21)</sup> D.R.P. 43 977 u. 65 604.

<sup>22)</sup> Commerce, an illustrated weekly Journal 1898, S. 1185.

neral unter der Wirkung eines kalten Luftstroms einen ähnlich construirten rotirenden Cylinder passirt hat und dabei abgekühlt worden ist, wird es nochmals fein gemahlen und in Druckkesseln mit Ätznatronlösung unter mechanischer Rührung aufgeschlossen. Der Druck beträgt fünf Atmosphären, die Dauer zwei bis drei Stunden. Jeder Kessel nimmt 3 tons Beauxit auf. Nach den Patentangaben beträgt die Temperatur 160—172°. Die Lösung wird dann verdünnt und rasch durch Filterpressen gejagt. Nach abermaliger Filtration ist die Lauge vollständig klar. Sie stellt eine Thonerde-Natronlösung dar, welche einige sechzig Gramm Aluminiumoxyd und eben soviel Ätznatron (als Natriumoxyd gerechnet) im Liter enthält. Die Filterrückstände enthalten Eisenoxyd und Kieselsäure, letztere in der Form des bekannten kiesel-sauren Thonerdenatrons. Da die Entstehung dieser Verbindung einen um so grösseren Natronverlust bedingt, je mehr Kieselsäure der Beauxit enthält, so wird ein möglichst kiesel-säurearmer Beauxit für die Fabrikation gefordert. 4 Proc.  $\text{SiO}_2$  bilden etwa die zulässige obere Grenze. Die Aluminatlösung ist bei Zimmertemperatur instabil; sie scheidet sehr langsam die Hauptmenge ihrer Thonerde als festen Niederschlag ab. Dieser Process wird wesentlich beschleunigt, wenn feste Thonerde eingerührt wird, deren Theilchen als Phasenkeime wirken. Es werden dann binnen 36 Stunden etwa 70 Proc. der gelösten Thonerde gefällt. Die Fällung geschieht in grossen stehenden, mit Rührwerk versehenen Cylindern, welche je 21,8 cbm Lauge aufnehmen. Nach der beschriebenen Zersetzung wird die Thonerde abfiltrirt und sorgsam ausgewaschen. Im Zersetzungscylinder lässt man dabei eine kleine Menge zurück, welche die Phasenkeime für die nächste zugeführte Portion abgibt. Aus der gewaschenen Thonerde werden die Reste anhängenden Wassers durch comprimirte Luft verdrängt und die lufttrockene Masse schliesslich bei 900° calcinirt.

Die Ablaugen und Waschwasser, welche neben einem Bruchtheil der Thonerde die Gesamtmenge des Ätznatrons enthalten, werden im Vacuumapparat eingedickt und in concentrirtem Zustand wieder zum Aufschluss neuen Beauxits im Druckkessel verwendet.

Das Verfahren scheint nur in Russland und England ausgeübt zu werden, während in Deutschland noch durchweg der alte Gang der Fabrikation innegehalten wird, der durch den Aufschluss des Beauxits im Ofen mit Soda und die Zerlegung der Aluminatlauge durch Kohlensäure charakterisirt ist. Die vorzügliche Ausbildung, welche diese Arbeitsweise

besonders durch Bergius (Chemische Fabrik Goldschmieden bei Lissa) erfahren hat, erlaubt, eine sehr reine Thonerde zu erzeugen, welche für die Gewinnung reinen Aluminiums unerlässlich ist. So kommt, wie Francis Laur<sup>23)</sup> schon vor Jahren ausgeführt hat, das sonderbare Verhältniss zu Stande, dass französischer Beauxit für 25 Fr. per Tonne nach Schlesien zur Verarbeitung geht und die dort gewonnene Thonerde zum Theil von französischen Aluminiumfabriken für 600 Fr. die Tonne wieder erworben und verwendet wird.

Was die Aluminiumfabrikation selber anlangt, so geschieht sie bekanntlich durch feuerflüssige Elektrolyse einer Lösung von Thonerde in Kryolith. Die Hitze zum Flüssigmachen des Bades liefert der Strom selbst. Man benutzt Kohletiegel als Kathoden, Kohlestäbe als Anoden. Die benutzte Spannung sind 6 bis 10 Volt. Der Strombedarf beträgt einige vierzig P.S.-Stunden pro 1 kg. Die Hauptfeinde des Aluminiums sind Natrium und Silicium; der Siliciumgehalt der Thonerde und sogar der der Anode geht glatt in das Endproduct über und macht es minderwerthig. Deshalb werden rigorose Anforderungen an die verwendete Thonerde und an die Anoden in Bezug auf Abwesenheit von Silicium gestellt. Der Gehalt der Thonerde, welche in Goldschmieden erzeugt wird, an Kieselsäure beträgt 0,15 Proc. Die Hauptschwierigkeiten der Fabrikation bestehen darin, dass bei zu niedriger Temperatur das Bad einfriert, während bei zu hoher das Aluminiumfluorid verdampft und das Aluminium Kohlenstoff aus dem Tiegel aufnimmt. Auf der Weltausstellung hatte die Cie. des produits chimiques d'Alais et de la Camargue (ancienne société Pechiney & Cie.) in Lyon einen Tiegel für Aluminiumfabrikation ausgestellt, bestehend in einem Kohletrog, der als Kathode dient, auf dessen Boden zunächst eine 10 cm hohe Aluminiumschicht sich befindet, während geschmolzene Kryolith-Thonerdemasse in etwas grösserer Höhe darüber lagert. Der Trog hat oben ca. 40, unten ca. 30 cm lichte Weite. Die obere Elektrode bildet einen cylindrischen Stab von kreisrundem Querschnitt, der am eintauchenden Ende abgerundet und bis nahe an die Aluminiumschicht in den Salzfluss eingesenkt wird. Das Ganze ist als Modell dargestellt und nimmt sich naturgemäss fabrikmässig ein wenig anders aus. Aber es zeigt im Princip Alles, was zur Fabrikation erforderlich ist.

Reichlicher waren die Schaustellungen

<sup>23)</sup> Bulletin de la société de l'Industrie Minérale [3] Bd. 10, 1896.

rücksichtlich der Verwendungsweisen des Aluminiums. Die Gesellschaft Chemische Thermo-Industrie in Essen a. Rh., welche das Goldschmidt'sche Verfahren ausbeutet, führte ihre interessante Rohr- und Schienenschweissung vor und zeigte bemerkenswerthe Proben von kohlenstofffreien, höchst schwer schmelzbaren Metallen, die aus ihren Oxyden reducirt sind. Wichtig sind davon technisch Mangan und Chrom. Mangan dient zur Mangankupferfabrikation. Ein Mangankupferrohr fanden wir unter den Ausstellungsobjecten der Firma Société française d'Electrometallurgie (procédés Elmore et Secrétan) in Paris, welche diese Rohre auf dem gewöhnlichen mechanischen Wege aus der schmelzflüssig bereiteten Legirung von Elektrolytkupfer und Mangan herstellt. Chrom geht in die Stahlindustrie. Für die übrigen Metalle (Wolfram, Niob etc.), welche durch dieses schöne Verfahren leicht rein zugänglich geworden sind, ist eine technische Verwendung grösseren Stils noch nicht aufgetreten.

Von Interesse sind die Aluminiumleitungen, die auf der Ausstellung bereits mehrfach zum Stromtransport angewandt wurden. Als blanke Leitungen sind sie für gleiche Leitfähigkeit billiger als Kupferleitungen. Wenn sie isolirt werden, so stellt sich das Verhältniss ungünstiger, weil die Aluminiumleitungen dicker sind und mehr Isolirmaterial fordern. Ihre Zukunft scheint aber doch noch einigermaassen ungewiss. Sie hängt von der Gestaltung der Kupferpreise und von den Erfahrungen über die Haltbarkeit der Aluminiumleitungen ab, die bei der geringen Edelheit dieses Metalles, verglichen mit Kupfer, mangelhaft ausfallen können<sup>24)</sup>. Ein wesentliches Hemmniss für die Verwerthung des Aluminiums ist durch W. C. Heraeus in Hanau überwunden worden. Diese Firma hat gefunden, dass auf passende Temperatur unterhalb der Rothgluth vorgewärmte Aluminiumtheile sich ohne Loth mit dem Hammer völlig homogen vereinigen lassen, und sie hat ausgezeichnete schöne Belegstücke für dieses überaus elegante Verfahren in der Abtheilung für Minen und Metallurgie ausgestellt. Die Verschraubungen, welche man bisher zur Verbindung von Aluminiumstücken bedurfte, werden dadurch voraussichtlich erspart.

Nach Angaben derselben Firma lässt sich in dieser Weise auch Silber mit Aluminium verschweissen.

In der Legirungstechnik des Aluminiums

sind bekanntlich in neuerer Zeit grosse Fortschritte gemacht, der wichtigste durch Mach in Jena, der im Dienste der Firma Carl Zeiss stehend, das Magnalium entdeckte, eine Aluminium-Magnesiumlegirung, welche durch ihre hohe Bearbeitungsfähigkeit sofort eine grosse Bedeutung für die Präzisionsmechanik gewonnen hat. Die Legirung war auf der Ausstellung bei einem der grossen Scheinwerfer zur Herstellung des Spiegels verwendet. Sie ist auch als Letternmetall wichtig<sup>25)</sup>. Auf der Weltausstellung fiel eine neue Legirung Partinium der Usine de Partinium in Puteaux auf, welche nach Auskunft der Firma aus Aluminium Magnesium und Wolfram besteht und eine ungemein grosse Festigkeit mit vortrefflicher Gussfähigkeit und dem geringen specifischen Gewicht 2,9 verbindet.

Auf elektrometallurgischem Gebiete beansprucht ferner ein besonderes Interesse die im grossen Maasse erfolgte Vorführung der Goldabscheidung aus den Cyanidlaugen der Goldextraction. Die aus Transvaal nach Paris gebrachten Erze wurden in der Ausstellungsanlage auf dem Trocadero gebrochen und darauf Pochstempeln zugeführt, welche die Bruchstücke mit Wasser zu Schlamm zerkleinern. Der Schlamm läuft über eine amalgamirte Kupferplatte, welche einen grossen Bruchtheil des Goldes zurückhält. Die Platte wird täglich mit einem Gummimesser abgestrichen, welches das amalgamirte Gold von der Oberfläche entfernt, und darauf frisch mit Quecksilber bespritzt. Von der Kupferplatte geht die Trübe durch einen Quecksilberfänger auf ein Schüttelsieb, welches die Concentrates, d. i. Pyrite und groben Sand von den feineren Theilchen absondert. Letztere werden ihrerseits durch Sedimentation in gröberen filtrirbaren Sand (tailings) und in unfiltrirbare Schlämme (slimes) zerlegt, die aus Thon und feinem Sande bestehen.

Diese drei Producte, deren Trennung in Transvaal statt mittels des Schüttelsiebes unter Benutzung von Spitzkästen erfolgt, werden gesondert mit Cyankaliumlösung gelaut und aus der goldhaltigen Lösung wird entweder durch Zink oder durch den elektrischen Strom das Gold abgeschieden. Der überwiegend ausgeführte Fällungsprocess ist noch immer der von Mc Arthur Forrest. Er besteht darin, dass man die Goldlösung durch lange schmale Holzbottiche, welche Zinkspähne enthalten, laufen lässt und durch passende Anordnung von Holzzwischenwänden

<sup>24)</sup> Technische Anlagen mit Aluminiumleitungen beschreibt Kershaw, The Electrician Bd. 45 (1900), S. 669.

<sup>25)</sup> Ihre technische Ausbreitung scheint zur Zeit wesentlich durch die patentrechtliche Streitigkeit gehemmt, welche zwischen der Firma Carl Zeiss und der Magnaliumgesellschaft schwebt.

dafür sorgt, dass Lauge und Zink in recht vielfache Berührung kommen. Das Zink wird von Zeit zu Zeit entfernt und von dem aufsitzenen Golde mit Schwefelsäure getrennt. Der Hauptnachtheil des Processes ist, dass er in sehr schwachen Cyankaliumlösungen erlahmt, und dass in den cyankalireicheren Lösungen, in denen die Goldfällung flott von Statten geht, nicht nur die Substitution des gelösten Goldes durch Zink, sondern überdies ein Angriff des Zinks auf das Cyankalium stattfindet, welcher den Verbrauch an beiden Reagentien erhöht. Die Unverwendbarkeit des Zinkes für die Fällung cyankaliarmer Goldlösungen macht es nun unmöglich, bei der Behandlung der slimes dieses Metall anzuwenden. Die unfiltrirbaren slimes werden unter mechanischer Rührung 4 bis 8 Stunden mit einer Cyankalilösung behandelt, deren lösende Kraft eventuell durch Einblasen eines Luftstromes erhöht wird. Nach dem Absitzen, das 8 bis 12 Stunden dauert, wird die Goldlösung decantirt. Dabei bedarf man 7 bis 8 t Lösung für 1 t slimes. Bei diesem grossen Laugenquantum ist es unthunlich, stärkere Lösungen zu verwenden. Man arbeitet mit 0,01 Proc. KCN und diese Lösung ist mit Zink nicht mehr zu fällen. Diese Schwierigkeit überwindet Betty, indem er Bleizink anwendet. Das Zink wird in Bleiacetat-lösung eingebracht und bedeckt sich mit einem Bleiniederschlag, der etwa 5 Proc. vom Zinkgewicht beträgt, bevor es zur Fällung des Goldes verwendet wird. Die grössere Wirksamkeit dieses Bleizinkes beruht auf denselben einfachen elektrochemischen Verhältnissen, welche die Wirksamkeit des bekannten Gladstone-Tribe'schen Zinkkupfer-paars und zahlreicher ähnlicher „Metallpaare“ bedingen.

Mit diesen Fällungsmethoden concurrirt nun das elektrolytische Verfahren von Siemens und Halske, vertreten durch die Gesellschaft Siemens Electrolysis in Berlin und zwar mit dem Erfolge, dass derzeit schätzungsweise  $\frac{1}{10}$  des aus der Cyanlaugerei gewonnenen Goldes nach der elektrolytischen,  $\frac{9}{10}$  nach den vorgeschriebenen chemischen Arbeitsweisen gewonnen werden. Indessen scheint dem elektrolytischen Verfahren, welches für viele Fälle wichtige Vortheile bietet, ein weiteres Vordringen zu gebühren und in Aussicht zu stehen.

Der Beschreibung der Einzelheiten des Verfahrens<sup>26)</sup> ist noch eine Bemerkung über

die Laugerei der Concentrates und der tailings vorzuschicken. Die Concentrates laugen sich sehr schwer. Die Laugezeit beträgt  $2\frac{1}{2}$  bis 3 Wochen, der Cyankaligehalt der Lauge wird bis 0,1 Proc. gesteigert. Die tailings, aus denen wie die spätere tabellarische Übersicht lehrt, die Hauptgoldmenge gewonnen wird, erfordern 5 bis 7 Tage Laugezeit. Sie werden entweder mit Förderkarren oder, was viel üblicher ist, mit dem zehnfachen Wasserquantum zusammen durch Schöpfräder oder Pumpen in Holz- oder Stahlbottiche geschafft, deren jeder eine Tagesproduction aufnimmt. Während die tailings sich absetzen, läuft das mitaufgepumpte Wasser durch seitliche verstellbare Öffnungen ab. 1 ton tailings entspricht etwa 765 l; für 100 t Tagesproduction wird deshalb ein Bottich von 6 m Durchmesser und 3 m Höhe gewählt. Die grössten Behälter fassen 800 cbm. Jeder Bottich hat einen Holzrost, der mit Kokosmatten bedeckt ist und als Filter dient. Die Cyankaliumlösung wird oben zu- und am Boden abgeleitet. Die Bottiche stehen im Allgemeinen erhöht und haben einen zweiten gleichen Bottich unter sich. In dem oberen, dem collecting vat werden die tailings zunächst mit schwächerer Cyankalilösung (0,05 Proc.) gewaschen, wobei 40 cbm für 100 t tailings erfordert werden. Dabei wird entweder eine mit Kalk oder Ätzkali alkalisirte Lösung benutzt oder ein Tränken des Minerals mit Kalk vorausgeschickt, um Cyankaliverluste, die durch eine saure Reaction der Masse veranlasst werden, zu verhüten. Die tailings werden dann mit der cyankalischen Lösung durchtränkt in die unteren Bottiche (leaching vats) hinabgeschafft, wobei sie mit dem für den Goldlösevorgang erforderlichen Luftsauerstoff in reichliche Berührung kommen. Danach folgt eine weitere Waschung mit 40 cbm stärkerer Cyankalilösung (0,1 Proc.), eine dritte Behandlung mit der ersten schwächeren Lösung und schliesslich eine solche mit Waschwasser, so dass im Ganzen 130 bis 140 cbm Flüssigkeit pro 100 t tailings benötigt bez. erhalten werden.

Die elektrolytische Fällung erfolgt theils aus der starken, theils aus der schwachen Lauge in grossen Holzkästen, deren jeder die Entgoldung von 50 cbm in 24 Stunden erlaubt. Die Dimensionen sind 7 m Länge,  $1\frac{1}{2}$  m Breite und 1 m Höhe. Die Spannung beträgt 2 Volt, die Stromdichte 0,5 Amp. pro qm Elektrodenfläche, der Stromverbrauch für jede Zersetzungszone (mit 200 qm Elektrodenfläche) 100 Amp. Als Anoden dienen

<sup>26)</sup> Ich folge hier mündlichen Informationen, sowie den Angaben einer Broschüre „Der Siemens Cyanidprocess zur Goldgewinnung“ von der Gesellschaft Siemens Electrolysis und der officiellen Publication der Transvaalregierung „Notice sur

l'exposition minière“, in welcher M. A. von Gernet über die Cyanverfahren berichtet. Man vergl. Engineering and Mining J. 1898, II S. 5 und I S. 73.

Eisenplatten, als Kathoden schmale lange Streifen von Bleifolie, welche neben einander an leitende Träger gehängt sind, die mit dem negativen Pol der Maschine verbunden sind. Die Bleistreifenträger und die ano-

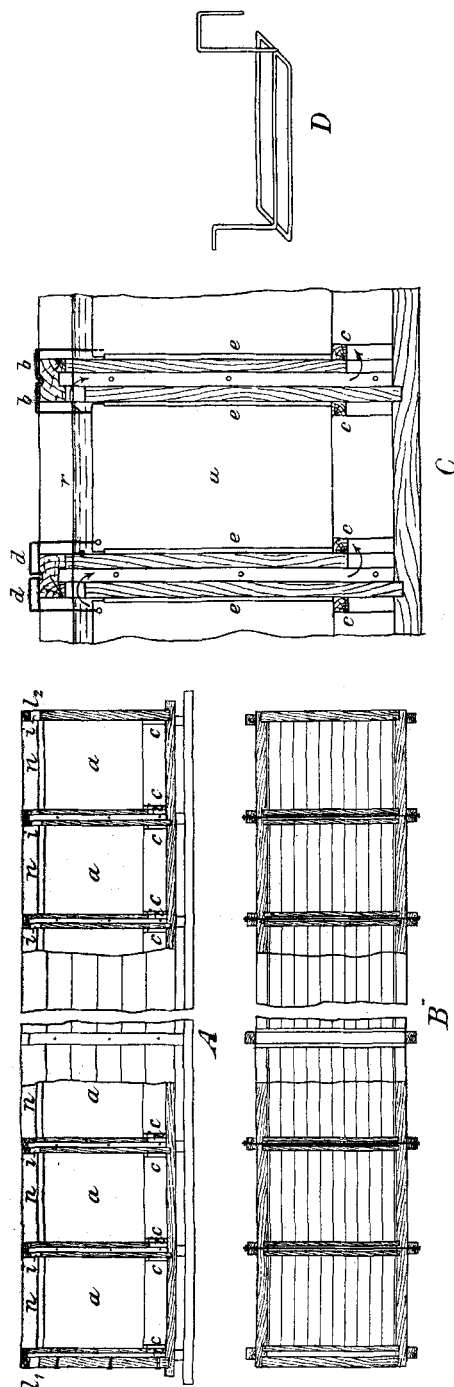


Fig. 6.

dischen Eisenplatten wechseln miteinander ab, wie dies die Figuren A und B zeigen. A ist ein Längsschnitt durch eine Zelle. Man erkennt, dass dieselbe durch Querwände in Einzelkammern zerlegt ist, deren eine in

C besonders dargestellt ist. D giebt einen Kathodenträger zur Aufhängung der Bleistreifen, B eine Aufsicht der Zelle. Der Querschnitt A zeigt bei  $l_1$  und  $l_2$  den Zu- und Ablauf der Lauge, deren Niveau durch  $n$  verdeutlicht wird. Die Circulation von Zelltheil zu Zelltheil geschieht durch die Flüssigkeitscanäle  $ii$ . Die Anoden  $a$  sind durch Stromzuführungen  $dd$ , die Kathoden durch solche  $bb$  mit Quecksilbercontacts verbunden, welche ihrerseits an die entsprechenden Maschinenpole geführt sind<sup>27)</sup>. Die Anoden  $a$  ruhen auf Querleisten  $c$  und werden durch seitliche Leisten  $ee$  gehalten. Das Schema einer ganzen Anlage zeigt Fig. 7.  $A_1$ — $A_5$  sind Laugenbottiche,  $B^1$  und  $B^2$  Sammelbottiche,  $C_1$ — $C_4$  Fällungsapparate,  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $D$  Laugenreservoir.  $G$  ist der Dampfkessel,  $H$  die Dampfmaschine,  $J$  die Pumpe und  $K$  die Dynamomaschine.

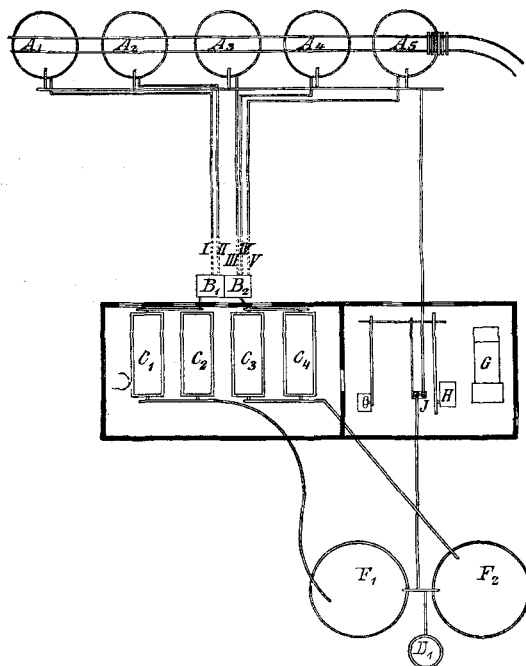


Fig. 7.

Die kathodischen Goldniederschläge werden mit den Bleistreifen, an denen sie haften, monatlich aus dem Apparate entfernt und eingeschmolzen. Die goldhaltigen Bleibarren mit  $\frac{1}{2}$  bis 10 Proc. Gold werden durch Cupellation raffinirt und liefern ein Product, das 85—90 Proc. Gold neben Silber und 0,25 bis 0,5 Proc. Blei aufweist. Die Glätte wird wieder reducirt und das Blei zu Streifen ausgewalzt.

Die Cyanlaugerei ist nicht anwendbar bei Gegenwart von Kupfer- und Zinkverbindungen im Erz und sie wird erschwert durch orga-

<sup>27)</sup> Man vergl. Chem.-Zeit. 1898, S. 563.

nische Stoffe, welche in alten Halden häufig sind und deren reducirenden Einfluss man durch Oxydantien wie Ferricyankalium und Kaliumpermanganat, oder besser durch erhöhte Zufuhr von Luftsauerstoff bekämpft.

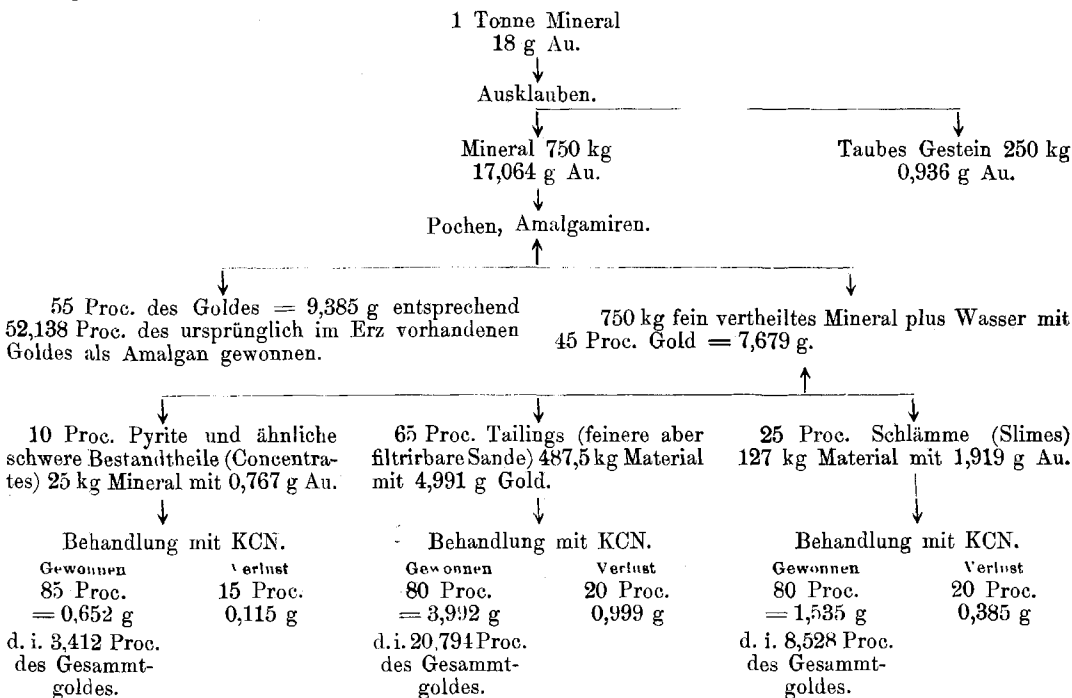
Die Kosten der Cyankaliumextraction und der anschliessenden Laugenverarbeitung variiren von  $2\frac{1}{2}$  bis  $3\frac{1}{2}$  Mark pro ton. Die Ausbeute beträgt im Mittel 75 Proc. des in den tailings vorhandenen Goldes, 80 Proc. und darüber werden ausnahmsweise erreicht. Der Cyankaliverbrauch pro ton tailings beträgt  $\frac{1}{8}$  bis  $\frac{1}{4}$  kg.

Die Firma Siemens Electrolysis hebt als Vorzüge ihres Verfahrens dreierlei hervor,

dass beim Zinkprocess leichter ein Diebstahl möglich ist, während das Fehlen der Bleifolie im Elektrolyseur sofort bemerkt wird.

Es ist schliesslich von Interesse, dass die Praxis in Transvaal aus der Fülle von chemischen Zusätzen, die in den letzten Jahren zur Erleichterung der Laugerei vorgeschlagen worden sind, von dem in einigen Fällen bei schwer laugbaren Erzen werthvollen Bromcyan und Chlorcyan, das Sulman eingeführt hat, abgesehen, keinen acceptirt hat.

Für den Überblick des Ganzen ist folgende Tabelle sehr nützlich, welche an der Wand des Goldgewinnungs-Pavillons sich vorfind.



#### Bilanz:

Die 18 g Gold pro Tonne Mineral vertheilen sich wie folgt:

	Gewonnen		Verloren	
als Amalgam . . . . .	9,385 g			im tauben Gestein . . . . .
aus Concentrates . . . . .	0,652			in Concentrates . . . . .
- Tailings . . . . .	3,992			- Tailings . . . . .
- Slimes . . . . .	1,535			- Slimes . . . . .
	15,564			
	= 86,470 Proc.			2,435
				= 13,53 Proc.

die Unempfindlichkeit gegen Verunreinigungen der Lösung, die bei der üblichen Zinkfällung sich auf den Zinkspähnen absetzen und deren chemische Wirksamkeit beeinträchtigen, die Unabhängigkeit von der Cyankaliumconcentration, die dem Mc Arthur Forrest-Process abgeht, die Haltbarkeit des Cyankaliums gegenüber dem Angriff, welchen dieses bei der Benutzung von Zink als Fällungsmittel erleidet. Der letztgenannte Umstand bedingt eine Cyankaliumersparniss gegenüber den anderen Verfahren. Schliesslich wird angeführt,

Von elektrometallurgischen Processen mit wässrigen Lösungen sind Zink- und Nickelgewinnung waren wenig umfangreich vertreten.

Die Orford Copper Co. (Newark N. J.) hat neben schönen Stücken aus Reinnickel nur eine Nickelanode und eine Nickelnkathode als Zeugniss ihres elektrolytischen Nickelraffinationsbetriebes ausgestellt. Diese Elektroden messen ca. 80:100 cm bei ca. 8 mm Dicke. Die Firma Brunner, Mond & Co. zeigte Barren ungeschmolzenen Elektrolytzinks mit 99,0—99,95 Zn (arsenfrei).

Die elektrolytische Kupferraffination trat an den verschiedensten Stellen der Ausstellung hervor. Die Vereinigten Staaten brachten Anoden, Ungarn eine kleine Modellanlage, Russland Zeichnungen einer Raffinationsanlage, ausgestellt von der Société anonyme des mines de Zyrianowsk, Deutschland und Frankreich Ergebnisse des Elmoreverfahrens. Wesentlich Neues kommt dabei rücksichtlich der Raffinationsweise nicht zu Tage. Erwähnenswerth ist vielleicht, dass die Amerikaner ihre Anoden für die Elektrolyse, wie deren Ausstellung in der Abtheilung für Minen und Metallurgie lehrte, neuerdings in Mannshöhe und -Breite gossen, so dass die Bäder tiefer und die Anoden zu mehreren neben einander darin eingehängt werden. Im Übrigen wird der Hinweis auf den Aufsatz von Barnett genügen, welcher als Sondercapitel in Peter's Buch *Modern copper smelting* (London 1897) eingereiht ist und die Kupferraffination in Amerika eingehend behandelt, während die von Siemens & Halske ausgebildete deutsche Betriebsweise besonders in Borchers' Elektrometallurgie genau geschildert ist.

Ungemein gefällig und wirksam war die Ausstellung der Elmore's Metall-Actien-Gesellschaft in Schladern a. d. Sieg. Man fand dort neben glatten Kupferrohren Wellröhren und konische Röhren, welche auf schmelzbaren Kernen niedergeschlagen und nachträglich geschmiegelt sind. Die glatten Röhren von den kleinsten bis zu 350 mm Durchmesser, welche zu Dampf- und Wasserleitungen Verwendung finden, sind in Längen von 4 bis 5 m elektrolytisch erzeugt, aber nachträglich auf der Ziehbank noch gezogen. Es geschieht dies wesentlich, um die Dimensionen vorrätiger, niedergeschlagener Rohre mit denen in Einklang zu bringen, welche bei einlaufenden Aufträgen vorgeschrieben werden. Ferner waren gerade niedergeschlagene, nicht nachträglich gezogene Röhren ausgestellt, welche sich zwischen 80 cm und 2 m lichter Weite bewegen. Sie dienen als Trockentrommeln und zu Condensatormänteln für Kriegsschiffe. Eine weitere Specialität bildet das Verkupfern guss- und schmiedeeiserner Walzen für Papiermaschinen, Kalander und ähnliche Zwecke, und zahlreiche solche Stücke fanden sich unter den Ausstellungsobjecten der Firma. Zur Illustration für die Zähigkeit des Materials waren von Hand geschmiedete Façonstücke und Draht, der direct aus einem Drehspahn geschmiedet ist, ausgestellt. Die Herstellung der nahtlosen Kupfercylinder, welche bis 3 m Weite besitzen, ist eine Specialität der deutschen Firma, welche die ausländischen Elmorewerke bisher nicht auszu-

üben vermochten. Die letzteren haben bisher nur Rohre von  $\frac{1}{2}$  m Weite abwärts erzeugen können. Auch in der Wirtschaftlichkeit der Arbeitsweise steht die deutsche Firma an der Spitze, da sie mit 0,7 bis 0,8 Volt bei 250 Amp. pro qm Stromdichte zu arbeiten versteht, während die fremden Werke sämmtlich 1,2 bis 1,5 Volt Badspannung benöthigen.

Im Vergleich mit dieser schön arrangirten und bemerkenswerthen Schaustellung trat die Collection der Société française d'Electro-Metallurgie pour la fabrication du cuivre et autres métaux par les procédés Elmore et Secrétan (Usine à Dives) in Paris stark zurück. Von ihren Producten wurde ein Mangankupferrohr aus Elektrolytkupfer und nach Goldschmidt's Verfahren gewonnenem Mangan bereits erwähnt. Die besonderen Verbesserungen, welche diese Firma dem Elmoreverfahren hinzugefügt hat, bestehen im Wesentlichen lediglich in der Einführung des nachträglichen Ziehens der Rohre. Der Zweck dieses Verfahrens, das jetzt von allen Elmorewerken ausgeübt wird, wurde bereits zuvor erläutert.

Auf dem Gebiet flüssiger elektrolytischer Metallgewinnung bot sich auf der Weltausstellung, von dem schon Beschriebenen abgesehen, nichts wesentlich Neues. Natriummetall, wie immer aus Ätznatron elektrolytisch dargestellt, Magnesium, dessen Erzeugung ebenfalls längst bekannt ist, waren in der deutschen Ausstellung für Chemie schön vertreten. Das Calcium, das durch Moissan in jüngster Zeit elektrolytisch wie rein chemisch zugänglich geworden ist, war in Laboratoriumspräparaten vertreten.

Von anorganischen Verbindungen, die elektrochemisch gewonnen werden, war auf der Ausstellung Permanganat mehrfach zu finden. Die Überführung von Manganat in Permanganat durch Elektrolyse ist in einer ganzen Anzahl von Fabriken in Aufnahme gekommen, ähnlich wie die elektrolytische Oxydation von Chromoxyd in Schwefelsäure zu Chromsäure, die durch ein Patent der Höchster Farbwerke und durch einen Vortrag von Le Blanc auf der diesjährigen Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft<sup>28)</sup> öffentlich näher bekannt geworden ist. Auch die Herstellung von Persulfat hat sich ausgebreitet und wird, wie die Ausstellung lehrt, im Inlande wie im Auslande betrieben. Beiläufig sei angemerkt, dass eine kleine elektrochemische Ausstellung der Schweizer Industrie in Zürich, welche bei Gelegenheit der Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft statt-

<sup>28)</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. VII. 1900, S. 290.

fand, ein grösseres Präparat von Kaliumpercarbonat enthielt. Indessen ist vor der Hand eine technische Verwendung für dieses Salz nicht gegeben.

In dem Gebiet der Metalloide war die elektrochemische Technik auf der Ausstellung durch Schaustellung von Phosphor, dessen elektrothermische Erzeugungsgeweisse gut bekannt ist, durch Apparate zur Fluorerzeugung und durch eine Ozonanlage vertreten. Gestützt auf die Moissan'schen Forschungen haben

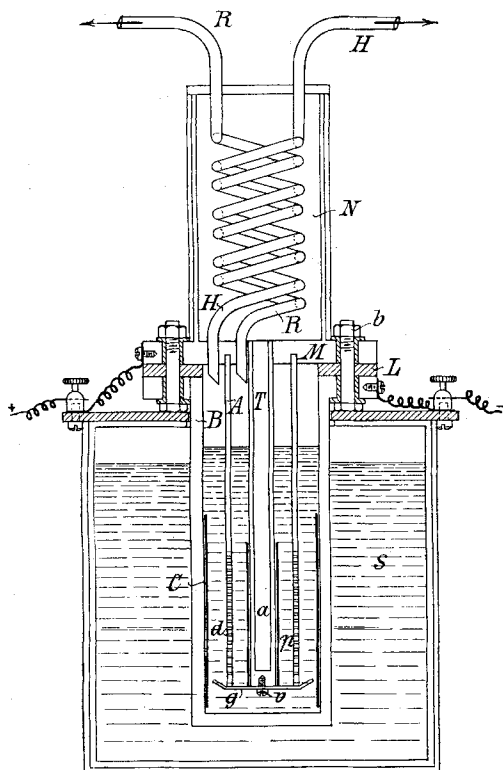


Fig. 8.

Poulenc und Meslans einen Laboratoriumsapparat zur Fluorbereitung gebaut, der in der Fig. 8 dargestellt war<sup>29)</sup>. Der ganze Apparat ist aus Kupfer hergestellt, das beim Angriff des Fluors sich oberflächlich mit Fluorkupfer überzieht und durch diese Decke vor weiterem Angriff geschützt und, was für einzelne Apparattheile wichtig ist, elektrisch isoliert wird. Die Verwendung von Platin ist auf die Anode beschränkt.

Der in der Fig. 8 dargestellte Apparat besteht aus dem Kupfercylinder *B*, der den Elektrolyten aufnimmt und dessen Wand vornehmlich mit dem unteren, verstärkt gezeichneten Theile *C* als Kathode wirkt. Der Cylinder ist mit Kautschukisolation *L* an den Deckel *M* durch die Schrauben *b* be-

festigt, der Deckel selbst ist mit der positiven Stromleitung verbunden. Auf ihm sitzt ein kleiner Dom *N*, der mit einer Kühlflüssigkeit beschickt ist, in der die Abgasrohre *H* und *R* eingebettet sind. Vermittelt des unten geschlossenen Rohres *T* kommt die Kühlflüssigkeit bis fast zum Boden des Elektrolysirraumes hinab zur Wirkung. In seinem unteren Theile *a* ist das Kühlrohr mit Platinblech *p* bekleidet, welches als Anode wirkt. Das Kupferrohr *A*, dessen unterer Theil bei *d* gelocht ist, während es durch die Kupferplatte *g* und die Schraube *v* mit *T* fest verbunden und abgeschlossen wird, trennt Anoden- und Kathodenraum. Die Kühlflüssigkeit *S* umspült den Zellraum von aussen. Bei Stromschluss wirkt zunächst das Kupferrohr *A* gleich dem Kupferrohr *T* und der Kupferscheibe *g* als Anode. Als bald bekleiden sich diese Theile aber mit der schützenden und isolirenden Decke von Fluorkupfer und der weitere Stromgang liefert nur Fluor am Platinblech *p*, welches durch *R* entweicht, während der bei *C* in Freiheit gesetzte Wasserstoff durch *H* ins Freie gelangt.

Zur Beschickung des Apparates ist es zunächst erforderlich, wasserfreie Flusssäure aus Fluorwasserstofffluorkalium abzudestilliren. Die 150 ccm vollständig wasserfreie Flusssäure, für deren Aufnahme der elektrolytische Apparat bestimmt ist, erfordern entsprechend dem Formelgewicht des Salzes 600 g Fluorwasserstoffkalium. In der Fluorwasserstoffsäure löst man durch portionsweises Eintragen 70–80 g Fluorwasserstoffkalium auf und überfüllt diese Lösung in den Elektrolyseur, wo nunmehr bei  $-15^{\circ}$  bis  $-20^{\circ}$  die Elektrolyse ausgeführt werden kann. Die Zersetzung erfolgt zweckmässig mit 10 Amp. Stromstärke, für die 10 Volt Spannungsaufwand erforderlich sind. Wenn die Gegenwart von Wasser nicht sorglich vermieden ist, so erhält man zunächst kein Fluor, sondern lediglich ozonisirten Sauerstoff.

Die Aussteller haben den Apparat auch für eine Stromaufnahme von 1000 Amp. ausgebildet, um eine industrielle Fluorbereitung zu ermöglichen. Indessen besteht zur Zeit keinerlei technische Verwendung für Fluor, und der Apparat entbehrt deshalb eines grösseren Interesses. Auch der Gedanke der Aussteller, das Fluor auf Wasser wirken zu lassen, um auf diese Weise Ozon in concentrirtem Zustand zu erzeugen, dürfte aus wirthschaftlichen Gründen schwerlich Freunde finden.

Die Darstellung des Ozons durch stille Entladung kam auf der Ausstellung in grossem Maasse durch die Société industrielle de l'ozone zur Vorführung. Das Verfahren ist

<sup>29)</sup> Der Apparat wird geliefert von der Firma Poulenc frères. Paris. Rue Vieille du Temple.



das von Abraham und Marmier. Das Princip des Ozonapparats ist durch die folgende Fig. 9 schematisch dargestellt<sup>30)</sup>.

Durch Schwefelsäure gut getrocknete Luft wird bei *a* angesogen und zwischen den Glasplatten *p p* hindurchgeführt, um bei *o* den Apparat zu verlassen. Die Glasplatten liegen an runden gusseisernen wasserdurchflossenen Hohlkästen *D<sub>1</sub> D<sub>2</sub>* an, welche als Pole einer Wechselstromhochspannungsleitung dienen.

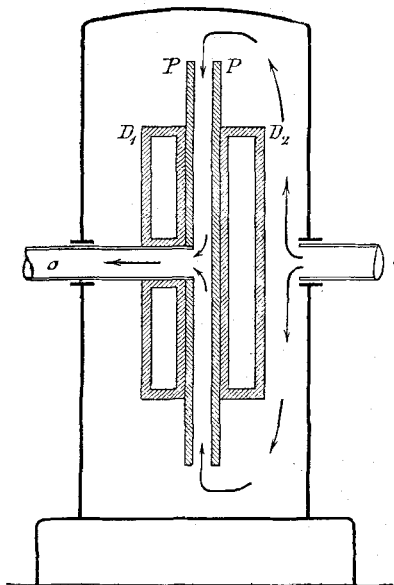


Fig. 9.

Die Dimensionen der Figur sind nicht maassstäblich. Beispielsweise beträgt der Abstand der Glasplatten ebenso wie deren Dicke nur einige Millimeter, während die gusseisernen runden Kästen etwa 20 cm Breite besitzen. Sodann setzt sich der Ozonisateur aus mehreren Elementen der in der Figur verdeutlichten Art zusammen, indem an der Seite des Ausgangsrohres *o* ein neues Plattenpaar *PP*, ein weiterer Rundkasten und so fortlaufend 11 Kästen und zwischen ihnen 10 Glasplattenpaare zu einem zusammenhängenden Apparat verbunden sind. Zur Isolirung der Eisenkästen bei strömendem Kühlwasser ist die einfache Auskunft getroffen, sowohl in dem Zulauf vor als im Ablauf hinter dem Apparat eine Strecke einzuschieben, welche das Wasser frei fallend, durch Siebe in einzelne Tropfen zertheilt passiren muss<sup>31)</sup>. Der Wasserinhalt der Apparattheile und diese selbst sind dadurch von dem Wasser, welches zu- und abfließt, und den bezüglichlichen Rohrsystemen durch

Luftisolation elektrisch abgesondert. Der Apparat wird mit Wechselstrom von 30 000 bis 40 000 Volt betrieben. Zur Vermehrung der Stromoscillationen und zur Sicherung gegen ein Durchschlagen der Dielectrica ist eine Funkenstrecke im Nebenschluss angeordnet, welche durch Druckluft dauernd ausgeblasen wird. Durch Beobachtung mit dem rasch bewegten Spiegel liess sich bei dem Betrieb des Apparates leicht erkennen, dass die einzelnen Funkenbänder aus 2 bis 10 Funken bestanden. Die Anzahl der Stromimpulse, deren Quelle eine Wechselstrommaschine mit 80 Wechseln bildet, ist also erheblich vermehrt.

Die Société industrielle de l'ozone legt mit Recht besonderes Gewicht auf den Umstand, dass dieser Apparat entsprechend der intensiven Kühlung und den grossen ozonisirenden Flächen ein vergleichsweise concentrirtes Ozon liefert. Die ozonisirte Luft wird in einer Gegenstromcolonne dem Wasser, welches sterilisirt werden soll, entgegengeführt.

Die wirthschaftlichen Daten für das Verfahren scheinen noch nicht ganz sicher zu stehen. Für die Sterilisation von 25 cbm Wasser ist annähernd eine Kilowattstunde an elektrischer Arbeit erforderlich. Der Process ist also jedenfalls nicht so kostspielig, dass aus ökonomischen Gründen seine Verbreitung unwahrscheinlich schiene. Seine Bedeutung für die Trinkwassersterilisation ist unzweifelhaft eine erhebliche. Es kommt dabei weniger auf die specielle Anordnung an, welche Abraham und Marmier dem Ozonisateur gegeben haben, als auf das Princip der Wasserreinigung mit Ozon überhaupt. Von der chemischen und bacteriologischen Seite ist der Werth dieser Ozonisation wohl als feststehend zu betrachten. Am eingehendsten ist der Gegenstand anscheinend in Lille untersucht worden, wo im Auftrage der Stadt durch eine fachverständige Commission das Verfahren von Abraham und Marmier geprüft wurde. Das Institut Pasteur de Lille hat die Einrichtungen, welche damals getroffen wurden, in Abbildungen auf der Weltausstellung in der hygienischen Abtheilung zur Anschauung gebracht. Der im Februar 1899 ausgegebene Commissionsbericht kommt zu dem Schlusse, dass Luft mit einem Ozongehalt von 5 bis 6 mg pro l, wie sie der Apparat von Abraham und Marmier liefert, das vorzüglichste und sicherste Mittel zur Trinkwassersterilisation ist und dass seine Anwendung von keinerlei Nebenwirkungen begleitet ist, welche die Eignung des Wassers zu Genusszwecken beeinträchtigen.

Es ist hier daran zu erinnern, dass die

<sup>30)</sup> Siehe D.R.P. 102 629.

<sup>31)</sup> Abraham und Marmier D.R.P. 106 711, woselbst auch eine andere gleichwirkende Vorrichtung beschrieben ist. Man vergl. U.S.A.P. 589 252.

Firma Siemens & Halske in Berlin bereits seit Jahren für die Trinkwassersterilisation mit Ozon thätig ist. Von der Einrichtung kleiner Hausinstallationen für Ozonbereitung durch die genannte Firma habe ich 1898 berichtet<sup>32)</sup>. Inzwischen ist die Trinkwasser-ozonisation auf der vorjährigen Versammlung deutscher Gas- und Wasserfachmänner vor einem grösseren Fachkreise discutirt und eine Versuchsanlage ist in Martinikenfelde bei Berlin in Betrieb gesetzt worden.

Es ist für die Entwicklung des Verfahrens nicht glücklich gewesen, dass es seine technische Laufbahn durch Bekämpfung der Filtration statt durch den Versuch, als deren Ergänzung aufzutreten, inaugurirt hat; aber es ist anzunehmen, dass es sich trotz dieses misslichen Anfanges zur Geltung bringen wird.

Von anderen Ozonverwendungen ist noch der Vanillinerzeugung durch Oxydation von Isoeugenol zu gedenken, welche nach Otto's Patent mit einigen geheim gehaltenen Details in Frankreich ausgeführt wird. Dem Verfahren nach verwendet die Société des parfums für diesen Zweck eine Ozonanlage, die mit 300 P.S. betrieben wird.

Über die Verwendung des Ozons in der Stärkefabrikation sowie über seine Anwendung zur Saftreinigung in der Zuckerfabrikation, welche in letzter Zeit von verschiedenen Seiten versucht und discutirt worden ist<sup>33)</sup>, bot die Weltausstellung nichts.

Ferner sei der Schaustellung eine kurze Besprechung gewidmet, welche die Accumulatorenindustrie in Paris fand. Etwas wesentlich Neues ist kaum zu verzeichnen. Die Lage der Industrie ist technisch heute dahin zu charakterisiren, dass für die negativen Elektroden fast allgemein gepastete Elektroden verwendet werden, für die positiven kommen hingegen vielfach Platten zur Verwendung, die aus massivem Bleiblech nach Planté's alter Methode hergestellt sind. Nur wird nicht mehr, wie bei Planté Formation in reiner Schwefelsäure gewählt, die in Monate langer Dauer zu fertigen Platten führt, sondern es werden Zusätze zur Schwefelsäure gegeben, welche die Formationsdauer wesentlich abkürzen. Im Princip handelt es sich dabei stets um die Hinzufügung einer Säure, welche mit Blei ein löslicheres Salz giebt, als Schwefelsäure, und eine Schwierigkeit ist stets darin gelegen, dass diese Zusätze vollständig aus den Platten ausgewaschen werden müssen, wenn nicht im spä-

teren Betriebe eine Zerstörung des Accumulators stattfinden soll. Wohl der rascheste und ein oft begangener Weg der Schnellformation besteht in der Verwendung einer salpetersäurehaltigen Schwefelsäure. Die positiven Platten werden nach der Formation gewaschen und sind direct gebrauchsfertig. Benutzt man hingegen chlorat- oder perchlorathaltige Schwefelsäure, so müssen die formirten Platten zunächst zu Bleischwammplatten reducirt, dann ausgewaschen und nunmehr anodisch neu formirt werden. Nach beiden Methoden der Schnellformation von ersten Firmen erzeugte positive Platten waren auf der Ausstellung vertreten, doch muss ich mir die Besprechung der Einzelheiten versagen.

Die ausstellenden Firmen waren sehr zahlreich. Durch einen Riesenaccumulator von 50 000 Amp. St. Capacität war die Actiengesellschaft für Accumulatorenfabrikation in Hagen besonders wirksam vertreten, deren Erzeugnisse auch sonst gute Darstellung fanden.

Die Zellen der Elektrizitätsgesellschaft Gelnhausen begegneten uns unter der Firma Cie. générale d'électricité (accumulateur Pulvis). Die Platten sind bei diesen Sammlern aus gepresstem Bleiband hergestellt, das in Streifen geschnitten wird, welche durch angelöthete seitliche Bleileisten verbunden werden. Die Bänder sind mit Nuten versehen, in welche Bleistaub mit Bimstein gemengt eingestrichen wird. Die Formation geschieht danach in üblicher Weise in Schwefelsäure. Der Bleistaub wird durch Zerstäubung geschmolzenen Bleis mit dem Dampfstrahlgebläse erzeugt. In ähnlicher Weise können andere Metalle, besonders Zink und Zinn, leicht in Staub verwandelt werden und verschiedene Proben dieses Verfahrens sind neben den Zellen ausgestellt. Von deutschen Systemen bemerkte man weiter die wohlbekannten Zellen der Firma Accumulatoren-Werke System Pollak, deren Platten aus Walzblei hergestellt, galvanisch mit Bleischwamm bedeckt, gepresst und schliesslich formirt werden. Von den ausländischen Firmen war besonders die Electrical Power Storage Cie. und The Chloride Electrical Storage Synd. Ltd. ausgedehnt vertreten. Erstere brachte ausser einer kleinen Variante in der Gestalt ihrer Netzgitter für transportable Zellen nichts Neues. Die Chloride Electrical Storage Synd. Ltd. befolgt ein Verfahren, das, soweit es die negativen Platten betrifft, durch das D.R.P. 57 053 und durch einen Aufsatz im Electrical Review<sup>34)</sup> bekannt ist. In Kürze

<sup>32)</sup> Grundriss der techn. Elektrochemie I. Auflage, 1898, S. 565.

<sup>33)</sup> Jahresbericht der Zuckerfabrikation 39. Jahrgang 1899. Braunschweig 1900, S. 165 ff.

<sup>34)</sup> 11. und 18. Februar 1898.

besteht dasselbe in Folgendem. Bleiglätte wird unter mechanischer Rührung in Essigsäure gelöst, das Acetat mit Salzsäure gefällt, das entstehende Chlorid abfiltrirt und in Öfen getrocknet. Die trockne Masse wird mit  $3\frac{1}{2}$  Proc. Chlorzink zusammen bei  $600^{\circ}$  geschmolzen und in sechseckige Pastillen gegossen, die nach Dicke und Grösse einem Fünfundmarkstück ähneln, das man sich sechskantig beschnitten denken mag. Diese Pastillen werden mit je zwei kleinen Durchbohrungen versehen, welche später die Flüssigkeitscirculation erleichtern, und unter hohem Druck mit Blei umgossen, so dass Platten entstehen, welche das Ansehen eines weitmäschigen Bleigitters haben, dessen Öffnungen durch die Pastillen ausgefüllt sind. Darauf werden diese Platten mit Zinkscheiben zusammen und elektrisch mit ihnen verbunden, in Chlorzinklösung eingesetzt, in der das Chlorblei zu Bleischwamm reducirt wird. Es folgt ein Auswaschen, dann eine kräftige kathodische Polarisirung zur Entfernung der letzten Mengen gebundenen Chlors. Danach werden die Platten auf die erforderliche Grösse geschnitten und durch Anbringung von Bleifahren gebrauchsfertig gemacht. Die positiven Platten stellen Hartbleischeiben dar, welche in runden Löchern zusammengerollte Streifen dünnen gerieften Bleibandes enthalten. Ihre Formation geschieht nach dem Planté'schen Princip und liefert in nur 2 Tagen aus massivem Blei die verkaufsfähige Platte.

Von französischen Constructionen ist besonders die der Cie. des Accumulateurs Électriques Blot erwähnenswerth, welche einen Plantésammler baut, dessen Platten aus Wickeln von gerieftem Bleiband bestehen. Die constructiven Details sind von d'Arsonval<sup>35)</sup> beschrieben worden, der dem Accumulator sehr warme Anerkennung widmet.

Originell ist die Zelle der Société française des accumulateurs „Phénix“ in Levallois (Seine). Man denke sich beiderseitig gespitzte, senkrecht gestellte Bleistifte zu Reihen angeordnet, und mehrere solche Reihen, die theils hinter, theils über einander stehen, zu einem Block vereinigt. Das ist der Habitus dieses Sammlers. Der Graphitseele des Bleistifts entspricht jeweils ein Bleidraht, dem Holz des Bleistifts eine Hülle aus activer Masse (Blei oder Bleisuperoxyd). Die positiven wie die negativen Stifte sind unter sich verlöthet. Durch Hartgummiringe, die wie Zuckerkringel beim Bäcker an einem Stab, so hier an den mit activer Masse

bekleideten Stiften aufgereiht sind, wird die Isolirung innerhalb der Flüssigkeit bei Verbiegungen oder Abfall von Masse gesichert. Die Zelle hat bei kleinem Gewicht relativ hohe Capacität. Eine Zelle von 100 Ampèrestunden Capacität (bei 5 stündiger Entladung) wiegt gefüllt mit Säure 8,9 kg, so dass 11 Ampèrestunden auf 1 kg Zellgewicht entfallen. Pro 1 kg Elektrodengewicht beträgt die Capacität bei gleicher Entladungszeit 16 Ampèrestunden, aber die Construction ist jedenfalls keine sparsame zu nennen in Rücksicht auf Zeit und Arbeit bei der Herstellung, und die Auswechslung erneuerungsbedürftiger Stifte dürfte eine recht unbequeme Operation sein.

Erwähnenswerth ist die Herstellungsweise der Platten, welche die Cie. française des accumulateurs électriques „Union“ in Paris vorführte. Die Absicht, eine möglichst grosse Plattenoberfläche bei den positiven Platten zu haben, wird realisirt, indem durch ein gekrümmtes Messer die Oberfläche einer blanken Bleischeibe in ähnlicher Weise zertheilt wird, wie ebener Boden durch eine Pflugschar. Die Lamelle, welche die Pflugschar schräg in die Tiefe schneidend von der Bleimasse abtheilt, wird gleichzeitig vertical aufgerichtet. Das Ergebniss ist eine Platte, auf welcher mit minimalem Abstand dünne parallele einige Millimeter hohe Bleistreifen über die ganze Breite und Länge hin emporragen. Platten, die auf diese Weise hergestellt wurden, sind für Traktionszwecke neuerdings auch in Berlin zur Verwendung gelangt.

Die eigenartigste Erscheinung unter den Accumulatorenformen war das System Tribelhorn. Man denke sich einen Stoss Suppenteller übereinander, jeden von dem darüber befindlichen durch drei Glaskugeln getrennt, die dazwischen liegen. Die Teller seien so geformt und in der Weise mit Schwefelsäure beschickt, dass der Boden des oberen stets in die saure Flüssigkeit eintaucht, welche die Höhlung des unteren erfüllt. Denkt man nun noch die Teller von Blei und einen jeden auf der Oberseite mit positiver, auf der unteren mit negativer activer Masse bestrichen, so hat man im Wesentlichen die Tribelhornzelle vor sich. Seinem gedrängten und doch einfachen Bau entsprechend wird dieser Sammler für Laboratoriumshochspannungsbatterien vielleicht einige Anwendung finden, einen grösseren Freundeskreis dürfte er aber schwerlich erwerben.

Unter den Producten und Verfahren der Galvanoplastik und Galvanostegie, deren die Ausstellung eine reiche Collection bot, war technisch Neues recht sparsam vertreten. Die

<sup>35)</sup> Bull. de la société internationale des Électriciens, Febr. 1896.

merkwürdigsten Stücke hatte Sherard Cowper-Coles ausgestellt. Er bringt zunächst seine schon länger bekannten Palladiumspiegel<sup>36)</sup>, sodann Skizzen der Anlage und Proben aus dem Betrieb der elektrolytischen Verzinkung, welche nach seinem System auf der Kaiserlichen Werft in Wilhelmshaven stattfindet, ferner galvanische Niederschläge von Chrom<sup>37)</sup>, von Vanadium<sup>38)</sup> und von Aluminiumvanadium (?). Schliesslich ist von grösserem Interesse eine Collection von Kupferröhren, welche als Kathoden in Kupfersulfatlösung gedient haben und während der Aufnahme des Niederschlages mit Umdrehungsgeschwindigkeiten bis zu 1800 Touren pro 1 Min. in Rotation gehalten worden sind. Die bei 68° mit 21,5 Amp. pro qdm erhaltenen Niederschläge lassen deutlich erkennen, dass mit zunehmender Umfangsgeschwindigkeit des Rohres die Textur feiner wird und schliesslich derjenigen nahe kommt, die in schwach bewegten Elektrolyten mit zehnmal geringerer Stromdichte erhalten wird. Es ist zu bemerken, dass diese Erscheinung principiell wohl bekannt ist<sup>39)</sup>.

Schliesslich sei noch die Rieder'sche Maschine zur galvanischen Erzeugung von Prägestempeln erwähnt, welche die Gesellschaft Elektrogravüre in Leipzig-Sellerhausen ausstellte. Das Princip des mehrfach in Fachzeitschriften beschriebenen Verfahrens versteht sich leicht an der Hand beifolgender Skizze (Fig. 10). Der Gypsblock trägt

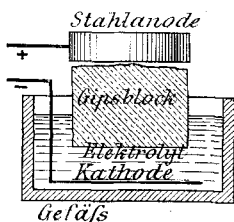


Fig. 10.

das vertieft in den Stahlblock einzuätzende Dessin erhaben auf seiner Oberfläche. Er ist mit Chlorammonlösung getränkt, die das Gefäss erfüllt, in das er taucht. Wird die Stahlanode auf den Gypsblock hinabgesenkt, so beginnt an den Berührungsstellen die anodische Ätzung des Metalls, welche jeweils nach 12 Sec. automatisch durch Heben des

Stahlstückes unterbrochen wird, um die Oberfläche des Gypsreliefs mit einer Schwammwalze, die des Metalls mit einer nassen Bürste zu säubern. Danach senkt sich die Anode von Neuem und der Process läuft weiter. Man erhält auf diese Weise ohne Wechsel des Gypsmodells 2 mm tiefe Ätzungen. Die Spannung beträgt 12–15 Volt. Die geätzten Formate erreichen 350 × 450 mm<sup>40)</sup>.

Die Liste der bemerkenswerthen Dinge in der elektrochemischen Klasse ist mit der vorstehenden Übersicht nicht abgeschlossen. Auch wird der Einzelne je nach den Gesichtspunkten, mit denen er an die Ausstellung herantrat, das Interesse verschieden bewerthen, das den einzelnen Gegenständen zukommt. Ich habe mich im Vorstehenden bemüht, möglichst die Verfahren, welche bei den ausgestellten Objecten verwendet oder als solche im Betriebe vorgeführt werden, hervorzuheben. Daten über die Ausdehnung der einzelnen Betriebe und zahlreiches andere werthvolle Material ist von anderer Seite in den Spalten der Zeitschrift für Elektrochemie zusammengestellt.

### Notiz über Schwefelfarbstoffe.

Von R. Gnehm.

Eine vor Kurzem ausgelegte Patentanmeldung<sup>1)</sup>, welche die Darstellung blauer schwefelhaltiger Farbstoffe durch Erhitzen der p-Dialkylamido-p-oxydiphenylamine mit Schwefelalkalien und Schwefel bei Temperaturen unter 140° C. zum Gegenstande hat, veranlasst mich zu folgender Bemerkung:

Ich habe schon vor längerer Zeit das gleiche Ausgangsmaterial auf sein Verhalten in der Schwefelschmelze prüfen lassen und dabei Producte erhalten, die auf Baumwolle in alkalischen Bädern dunkle, grünstichig graue Töne erzeugen.

Auch sein Isomeres, das p-Dimethylamido-m-oxydiphenylamin und einige verwandte, meines Wissens zu diesem Zwecke noch nicht benutzte Producte geben beim Erhitzen mit gleichen Theilen Schwefel und dem vier- bis sechsfachen Gewicht Schwefelnatrium auf geeignete Temperaturen Schmelzen, mit denen Baumwolle direct grünstichig dunkelgrau gefärbt werden kann. Durch Nachbehandlung mit Kupfervitriol und dergl. werden die Färbungen satter und echter.

<sup>40)</sup> Man vergl. Langbein, Z. f. Elektrochem. 1899. V. S. 328. Rieder, Elektrochemische Zeitschrift 1900, Heft 1. D.R.P. 95 081.

<sup>1)</sup> P.-Anm. C. 9250 v. 18. 8. 1900. Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M. Ausgelegt am 28. 1. 1901.

<sup>36)</sup> D.R.P. 89 249, man vergl. Cowper-Coles. The Electrician 40, S. 583 und 626 (1898), ferner Engineering and Mining J. 68, S. 5.

<sup>37)</sup> Man vergleiche D.R.P. 105 847.

<sup>38)</sup> Engineering and Mining J. 67, S. 744. Chem. News 79, S. 147.

<sup>39)</sup> Man vergl. den Vortrag von Cowper-Coles in The Electrician 44, S. 543 und die anschliessende Discussion über frühere technische Anwendungen des gleichen Verfahrens (ebenda S. 586 u. 631).