

färbung versetzt und nach dem Filtrieren mit der gleichen Menge salzsaurer Nitroso-dimethylanilins eingedampft wird.

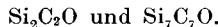
Die erhaltenen Produkte sind mit Ausnahme derjenigen aus p-Amidophenolsulfosäure löslich und färben Baumwolle ähnlich wie Base 1. Diese Base wird sich analog aus Nitroso-anilin und p-Phenyldiamin bilden lassen.

## Siloxikon, ein neues feuerfestes Material.

Von FRITZ KRELL, Zivil-Ingenieur, Paris.  
(Eingeg. d. 7.3.1904)

Acheson, der vor etwa zehn Jahren bei seinen Versuchen, künstliche Diamanten herzustellen, das Carborund fand und in richtiger Erkenntnis und Würdigung des praktischen Wertes seiner Entdeckung sofort die fabrikmäßige Herstellung des zufällig gefundenen Produktes in die Hand nahm, hat durch einen ähnlichen Zufall eine weitere Entdeckung von großem praktischem Werte für die Technik gemacht, nämlich einen feuerfesten Körper von besonders günstigen Eigenschaften gefunden.

Der Körper, den er Siloxikon nennt, ist in seiner Zusammensetzung noch nicht genügend bekannt und variiert in seiner Zusammensetzung zwischen den Grenzen:



Acheson fand es zufällig gebildet in Carborundöfen, die ungenügend geheizt waren. Es hat eine graugrüne Farbe (infolge des von ihm eingeschlossenen Eisenoxyds; im reinen Zustande dürfte es, wie das Carborund, wahrscheinlich farblos sein), eine Dichte von 2,45 und einen nicht bedeutenden Härtegrad. Sein großer Wert liegt in seinen vorzüglichen Eigenschaften als feuerfestes Material. Es ist äußerst feuerbeständig, vollkommen indifferent, weder sauer, noch basisch, eine Eigenschaft, die es nur mit zwei anderen bekannten und gebräuchlichen feuerfesten Materialien, dem Graphit und Chromeisen, teilt; es wird durch saure oder basische Schläcken nicht angegriffen, ebenso nicht durch die Feuergase oder flüssige Metalle; von den Säuren wirkt nur die Flüssäure auf das Siloxikon ein, und auch diese nur sehr langsam; bei 1470° in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre zersetzt es sich in Si, C und O, wobei die Zersetzung aber nur an der Oberfläche stattfindet, die sich mit einer grünen Haut überzieht.

Diese bemerkenswerten Eigenschaften lassen das Siloxikon als ein sehr wertvolles Material für die chemische und metallurgische Industrie erscheinen, um so mehr, als es mit und ohne Zusätze verwendbar ist. Es wird pulverisiert, mit Wasser angefeuchtet, zu Briquetts gepreßt und getrocknet. Seine Behandlung ist eine durchaus einfache und ohne jede Schwierigkeit ausführbare und unterscheidet sich in dieser Hinsicht sehr vorteilhaft von den beiden anderen indifferenten Materialien, dem Graphit und Chromeisen; Graphit ist teuer und hat

neben anderen Übelständen besonders die unangenehme Neigung, in die mit ihm in Berührung kommenden flüssigen Metalle überzugehen; das Chromeisen aber erfordert eine sehr vorsichtige Behandlung. Indifferentes Material ist aber in vielen metallurgischen Prozessen geboten, weil die Auskleidungen oft eine bedeutende chemische Rolle spielen, dort aber, wo dieses nicht der Fall ist, ihre chemische Verwandtschaft die Ursache einer schnellen Abnutzung der feuerfesten Wände und unter Umständen einer Änderung der mit ihnen in Berührung kommenden Substanzen sein kann.

Die fabrikmäßige Herstellung des Siloxikons erfolgt in dem Achesonschen Werke; es werden hierfür Öfen verwendet, die den zur Herstellung von Carborund gebräuchlichen Öfen vollkommen gleichen, aber bedeutend größer sind, nämlich 10 m lang, 3 m breit und 1,7 m hoch. Die Elektroden bestehen aus Graphit oder Retortenkohle, sind breit, eben und von großer Oberfläche.

Die eingeführte Mischung besteht aus feinem Sand, zerstoßenem Koks und Sägespänen, die den Zweck haben, das Material zu locker und durchlässig zu machen für das sich bildende Kohlenoxyd. Die Kohlenmenge ist wenigstens gleich der, der nachstehenden Formel entsprechende Menge an Kohlenstoff:



Die Hitze darf nicht zu groß werden, da sich bei einer Temperatur über 2800° das Siloxikon in Silicium, Carborund und Kohlenoxyd zersetzt.

Nach den amerikanischen Fachblättern soll sich das Siloxikon sehr gut bewähren.

## Eine wichtige patentrechtliche Entscheidung in den Vereinigten Staaten.

Von H. Schweitzer, Neu-York.

Soeben ist eine Entscheidung von dem Circuit Court of Appeals, der höchsten Instanz in Patentangelegenheiten, in dem Prozesse Electric Smelting & Aluminum Co. gegen Pittsburg Reduction Co. veröffentlicht worden, die von allgemeinstem Interesse ist, da sie das von Hall erfundene und hier ausschließlich technisch angewandte Verfahren der Aluminiumherstellung als Verletzung eines älteren Patentes ansieht.

Der Prozeß wurde auf Grund des Patentes Nr. 468148 geführt, das am 2.2. 1892 Chas. S. Bradley bewilligt worden ist. In der ersten Instanz wurde entschieden, daß das Hallsche Verfahren keine Verletzung des Bradleyschen Patentes sei. Im Appellationsverfahren wurde das Urteil jedoch umgestoßen und Hall zum Schadenersatz und der Bezahlung der Prozeßkosten verurteilt.

Die Bradleysche Erfindung ist dadurch charakterisiert, daß derselbe elektrische Strom gebraucht wird, um Aluminiumerze zum Schmelzen zu bringen, sie im Schmelzen zu erhalten und zu elektrolysierten; bei dem Vorgang wird die Anwendung äußerer Erhitzens vermieden.

Bradley war der erste, der dieses Verfahren mit Erfolg ausübte. Vor ihm wurden die geschmolzenen Erze der Wirkung des elektrischen Stromes in einem Tiegel unterworfen, der in einem Ofen erhitzt wurde. Dabei griffen die geschmolzenen Erze das Tiegelmaterial an, und das freigewordene Fluor zerstörte den Tiegel vollständig. Bradley verhinderte diese Schwierigkeiten dadurch, daß er keine äußere Hitze anwandte und einen elektrischen Strom von größerer Stärke benutzte als notwendig war, um die elektrolytische Zersetzung zu bewerkstelligen.

In dieser Weise wird das Erz durch die Hitze im Schmelzen erhalten, die beim Durchgang des Stromes durch die geschmolzene Masse erzeugt wird. Der Strom übt zwei bestimmte Funktionen aus: Erstens erhält er das Erz im Schmelzen dadurch, daß ein Teil seiner elektrischen Energie in Hitze verwandelt wird, und zweitens bewirkt er die erwünschte elektrolytische Zersetzung. So wird die Hitze in dem Erze selbst erzeugt und gerade an dem Punkte konzentriert, wo das Erz im Schmelzen erhalten werden soll. Bradley benutzt keinen Tiegel, sondern einen Erzaufsen, der als Gefäß dient, und in welchem die Reduktion vor sich geht. Dadurch wird der Prozeß zu einem kontinuierlichen, da neues Material stetig von außen hinzugefügt werden kann.

Das Verfahren, das von Hall benutzt wird und das als Verletzung des Bradleyschen Patentes angesehen wird, ist das folgende:

Eine Reihe von metallenen Gefäßen, deren Seiten und Böden mit Kohle ausgefüllt sind, sind gruppenweise mit einem direkten Stromerzeuger verbunden. Jedes Gefäß enthält ein Bad von ungefähr 450 Pfund geschmolzenem Material. Die Kohlenstofffütterung des Bodens dient als Kathode und eine Gruppe von Kohlenstoffzylindern, von drei Zoll im Durchmesser, an Kupfer in geeigneter Weise aufgehängt und mit dem positiven Pol des Dynamos verbunden, dient als Anode. Geeignete Leiter reichen auch von der Metallfläche des Gefäßes zu dem negativen Pol des Dynamos. Das Bad besteht aus einer Mischung von Aluminiumfluorid, Natriumfluorid und etwas Calciumfluorid (Kryolith); Tonerde wird hinzugefügt, wenn das Bad geschmolzen ist. Dieselbe löst sich leicht in der Masse beim Rühren auf. Der elektrische Strom wird dadurch durch die Lösung gesandt, daß man die Kohlenstoffzylinder etwas hebt. Die Tonerde wird zersetzt und das Metall scheidet sich an der negativen Elektrode, auf dem Boden des Gefäßes aus. Der Sauerstoff geht zur Anode und entweicht als Kohlensäuregas. In dem Verhältnis in dem die Tonerde zersetzt wird, werden frische Mengen Tonerde dem Bade zugesetzt, wodurch das Verfahren zum kontinuierlichen wird. Äußere Hitze wird nicht angewandt. Wenn ein neues Gefäß angesetzt wird, so wird gewöhnlich das geschmolzene Material aus einem alten Gefäß in dasselbe hinübergeschöpft. Manchmal wird jedoch auch ein neues Gefäß mit kaltem Material angesetzt. Dann werden die Anoden einige Stunden lang

kurzgeschlossen. Der Strom bringt die Anodenenden und die benachbarten Teile der Kohlenstofffütterung zur Rotglühhitze, worauf Kryolith um die Anoden gehäuft, mehrere Stunden lang der aus der Kohlenfütterung ausstrahlenden Hitze ausgesetzt und so zum Schmelzen gebracht wird. Dann wird Tonerde hinzugesetzt, und der Prozeß fängt wieder von neuem an.

Der Richter vergleicht nun Halls Verfahren mit dem Bradleyprozesse wie folgt: Hall beginnt mit dem Schmelzen von Kryolith und erhält die Masse im Schmelzen durch den elektrischen Strom; dasselbe tut Bradley, in dem Beispiel wenigstens, das er in seinem Patente beschreibt, ist als Aluminiumerz Kryolith angeführt. Wenn Hall kein anderes Erz hinzufügen würde, dann würden beide Verfahren bis zu diesem Punkte identisch sein. Hall fand jedoch, daß Tonerde, die ebenso wie Kryolith ein Aluminiumerz ist, sich leicht in Kryolith löst, und auf diese Weise erhielt er einen wirksameren und billigeren Elektrolyten. Der Bradleyprozeß ist nicht auf Kryolith oder Tonerde beschränkt, er bezieht sich auf alle Erze oder Aluminiumverbindungen. Kryolith ist als Beispiel in der Beschreibung erwähnt, aber ebenso gut hätte Tonerde oder irgend ein anderes Erz erwähnt sein können. Im Patente ist nichts enthalten, was die Ansprüche auf Kryolith beschränkt. Das Bradleypatent kann mit Kryolith allein oder mit Tonerde allein oder mit beiden zusammen ausgeübt werden.

Die angeführten Literaturstellen, die beweisen sollten, daß das Bradleypatent ungültig sei, werden von dem Richter kurz abgetan. Etwas genauer geht er nur auf die Experimente von Sir Humphrey Davy im Jahre 1807 ein, in denen Davy kleine Stücke von Natrium- oder Kaliumhydroxyd, die durch Feuchtigkeit leitend gemacht worden waren, dadurch zersetzt, daß er einen elektrischen Strom anwandte, um sowohl Zersetzung als auch Schmelzung zu bewerkstelligen. Diese Experimente sind interessant, sind aber keine Antizipation des Bradleyschen Patentes für die Reduktion von Aluminiumerzen.

Die Materialien, mit denen Davy experimentierte, waren vollständig verschieden von den von Bradley angewandten; auch waren Chemiker und Elektriker, obgleich sie diese Versuche kannten, nicht imstande, sie für die Herstellung von Aluminium nutzbar zu machen. Waren doch sogar Versuche, die Davy selbst zur Herstellung von Aluminium auf ähnliche Weise ausführte, erfolglos.

Das Bradleysche Patent wird daher durch das Hallsche Verfahren verletzt, obgleich das letztere eine Verbesserung des Bradleyprozesses ist. Unzweifelhaft ist es der Hallschen Entdeckung zu verdanken, daß wir heute so billiges Aluminium haben. Hall hatte nicht das Recht die Bradleysche Erfindung zu benutzen, wenn er sie auch bedeutend verbessert hat. Daß sein Verfahren kommerziell von großer Bedeutung ist, erhellt daraus, daß Hall jetzt über 7 Mill. Pfund Aluminium im Jahre fabriziert.