

so weit angereichert, daß der Waschbetrieb lohnt. In der Regel entsteht ein waschwürdiger Goldgrund dann, wenn der Strom eine Kiesbank vom Ufer abreißt, bald bildet sich eine neue Bank, an deren Kopfende der schwere schwarze Magneteisensand und die Goldkörner liegen, während sich die feineren Sandteile weiter abwärts niederschlagen. Das Gold liegt dann meist oben auf, manchmal liegt auch noch etwas Sand darüber, selten aber ist die goldhaltige Schicht über 15—20 cm stark. Diese eigenartige Lagerung und der beständige Wechsel der Goldgründe verhindern die Möglichkeit einer maschinellen Bearbeitung des Flußbettes etwa mit Goldbaggern, und damit ist auch der Gedanke an eine Extraktion mit modernen Mitteln, Cyanidlauge oder Chloration aussichtslos. Außerdem bilden sich mit der fortschreitenden Regulierung des Flußlaufes immer weniger Goldgründe. Selbst für die Landleute, welche die Goldwäscherei im Winter als Nebenverdienst bis in die 90er Jahre betrieben haben, lohnt die Sache nicht mehr, da der unsichere Verdienst nur ungefähr 1—1,50 M beträgt. Die Leute gehen bei den heutigen Lohnpreisen besser anderen Beschäftigungen nach.

So sehen wir leider mit dem verflossenen Jahrhundert drei ehemals blühende Zweige der Metallgewinnung am Oberrhein verschwinden. Aus volkswirtschaftlichen Gründen ist das sehr zu bedauern, da aber zur selben Zeit andere Zweige der chemischen Technik, besonders hier in Baden und der Pfalz feste Wurzel gefaßt haben, die weniger auf die heimischen Bodenschätze angewiesen sind, so sehen wir darin einen vollwertigen Ersatz und wollen wünschen, daß diesen neueren Unternehmungen zum Segen des Landes eine lange Dauer beschieden sein möge.

## Fortschritte der technischen Elektrochemie im Jahre 1903.

Von Dr. EMIL ABEL.

(Fortsetzung von S. 982.)

Zink. A. Salgues<sup>12)</sup> beschreibt einen von ihm konstruierten Ofen, wie er in Ariège in Betrieb ist, und der in mancher Beziehung dem zur Bereitung von Eisen und Stahl auf elektrischem Wege ähnelt. Oxydische oder geschwefelte Erze werden in einem elektrischen Schachtofen mit Flußmitteln, Kohle u. dgl. erhitzt, das Zink schmilzt unter einer fast zinkfreien Schlacke und wird entweder im

<sup>12)</sup> Revue pratique de l'électricité, 7, 83; Eclair. electr., 36, 465; Berg- u. Hüttenm.-Ztg., 62, 580.

flüssigen Zustande abgestochen oder abdestilliert, letzteres namentlich dann, wenn gleichzeitig Zinkweiß hergestellt werden soll. Auf diese Weise sollen aus zinkreichen Erzen an 97%, aus ärmeren Erzen noch immer 90% des Gesamtzinks bei guter Kraftausbeute erhalten werden.

Zur elektrolytischen Gewinnung von Zink in wässrigen Lösungen liegt eine Mitteilung<sup>13)</sup> über das bekannte Mondsche Verfahren zur Herstellung dichter Zinkniederschläge durch gegenseitiges Aneinanderpressen und -reiben rotierender walzenförmiger Kathoden vor, das auch patentlich<sup>14)</sup> geschützt ist. S. S. Sadler<sup>15)</sup> will Zink und Schwefelzink enthaltende Erze — im letzteren Falle unter Abscheidung von Schwefel — durch eine alkalische Lösung von Natriumhypochlorit in Lösung bringen und hieraus Zink elektrolytisch fällen; das an der Anode entweichende Chlor soll zur Regenerierung der Hypochloritlauge dienen. Die Ausführbarkeit dieser Methode bleibe dahingestellt. W. Strzoda<sup>16)</sup> veröffentlicht seine Erfahrungen über elektrolytische Metallproduktion, insbesondere über Zinkgewinnung auf nassem Wege, ohne jedoch hierbei neues mitzuteilen.

Kupfer. F. J. Schwab und J. Baum<sup>17)</sup> haben nach einem Berichte W. D. Bancrofts<sup>18)</sup> die Bedingungen für die möglichst ökonomische Kupferraffination sehr eingehend geprüft und sind zu wichtigen Ergebnissen gekommen, die sie in einer großen Zahl von Tabellen übersichtlich dargelegt haben. Auch in diesem Falle zeigt es sich wieder, daß nur von systematischer Durcharbeitung des betreffenden Gebietes die endgültige Lösung von Fragen zu erwarten ist, welche die Technik allerwärts stellt, und daß, wenn auch, wie aus der dem Bancroftschen Vortrage sich anschließenden Diskussion hervorgeht, Laboratoriumszahlen in der Praxis stets eine mehr oder minder bedeutende Modifikation erfahren, zielbewußte experimentelle Arbeiten auf technischem Boden der Praxis einen sehr willkommenen Wegweiser für ihre Bestrebungen zu geben vermögen. Ref. glaubt dies hervorheben zu sollen, nicht etwa, weil er der Meinung ist, daß die ohnehin hoch entwickelte Technik der Kupferraffination gerade durch die genannte Arbeit einen wesentlichen Fortschritt erfahren dürfte, sondern nur um gelegentlich eines Beispieles dem engeren Anschluß von Technik und

<sup>13)</sup> L'ind. électrochim. 7, 4.

<sup>14)</sup> D. R. P. Nr. 134862.

<sup>15)</sup> Elektrochem. Z. 10, 1.

<sup>16)</sup> Chem.-Ztg. 27, 741.

<sup>17)</sup> The Journ. of Phys. Chem., 7, 493.

<sup>18)</sup> IV. Hauptversammlung der Amerikanischen Elektrochem. Gesellschaft, 1903.

Praxis, von Laboratoriumversuchen und industriellen Verfahren das Wort zu reden. — Die Verf. untersuchen die gegenseitige Abhängigkeit von Temperatur, Stromdichte und Spannung und kommen, indem sie diese Abhängigkeit im einzelnen verfolgen, zu dem Resultate, daß die Kupferraffination bei 70° mit einer Stromdichte von  $3\frac{1}{2}$ — $3\frac{3}{4}$  Amp. pro qdm und bei (des Wärmeverlustes halber) bedeckten Zellen am günstigsten arbeitet. Hierbei belaufen sich nach den von den Verfassern gemachten Angaben bezüglich der Zelldimensionen und des Kupfer- und Kraftpreises, der allerdings sehr niedrig bemessen wird, die Raffinationskosten pro Tonne Kupfer auf nur rund 3,60 M.

Über die Verarbeitung der Anodenschlämme bei der Kupferraffination in Amerika berichtet G. Kroupa<sup>49)</sup>. Die Anodenschlämme enthalten durchschnittlich 50—75% Ag, 0,014—0,686% Au und 10—40% Cu, und so gewaltig ist dieser Industriezweig in den Vereinigten Staaten emporgeblüht, daß einzelne Scheideanstalten täglich 27 Waggonladungen Elektrolytkupfer erzeugen und dabei als Nebenprodukt über 300 kg Silber und 5—6 kg Gold gewinnen. Betrefts der Aufbereitung der Schlämme muß auf das Original verwiesen werden.

In ausführlicher Theorie und Praxis verknüpfender Arbeit behandelt E. Wohlwill<sup>50)</sup> die Umstände, die das Zerfallen der Anode bei der elektrolytischen Kupferraffination bedingen, und die die Ursache sind, daß die Schlämme außer den Fremdbestandteilen immer noch in erheblicher Menge fein verteilt Kupfer enthalten. Die Ursachen sind teils mechanische, indem der Zusammenhang zwischen den einzelnen Kupferteilen durch Abfallen der edleren Metalle gelockert wird, teils chemische, indem die Beimengungen teilsweise auch in Form von Kupferverbindungen vorhanden sind, in denen sich das Kupfer infolge der thermodynamisch sicher gestellten geringeren Lösungstension gegenüber der reinen Komponente wie ein edleres Metall verhält und so in den Anodenschlamm eingeht; schließlich fällt auch der Entstehung von Kuproionen und deren Zerfallen in Kupriionen und Kupfer eine nicht unerhebliche Rolle zu. St. Laszcynski<sup>51)</sup> läßt sich ein Verfahren der elektrolytischen Gewinnung von Metallen, besonders von Kupfer und Zink, aus ihren Erzen mittels löslicher Anoden patentieren, und Ch. Wattier<sup>52)</sup> beschreibt

<sup>49)</sup> Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 51, 173.

<sup>50)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 311.

<sup>51)</sup> D. R. P. Nr. 144 282.

<sup>52)</sup> Bull. de la Soc. des Ing. civ. 1903, 19; Eclair. électr. 36, 461.

seine gelegentlich einer Studienreise gemachten Erfahrungen bezüglich das Schmelzens von Kupfererzen im elektrischen Ofen, dessen Anwendung auch A. Keller<sup>53)</sup> für die Verarbeitung armer Kupfererze empfiehlt. Beachtenswert ist auch das Verfahren Ferys<sup>54)</sup>, Messing im elektrischen Ofen so zu behandeln, daß das Zink abdestilliert, und Kupfer als Metallregulus zurückbleibt.

Nickel. T. Ulkes Verfahren der elektrolytischen Läuterung zusammengesetzter Metalle, das hauptsächlich für die Trennung von Kupfer und Nickel von Bedeutung ist, wird vom Erfinder selbst<sup>55)</sup>, der auch einen geschichtlichen Überblick<sup>56)</sup> über denselben Gegenstand bringt, eingehend beschrieben. Ein Metall, das nicht mehr als 20% Ni und nicht weniger als 80% Cu enthält, eignet sich am besten. Derartiges Nickelkupfer wird zu Platten gegossen und in den erwärmt Elektrolyten — eine Lösung von Kupfervitriol und Nickelsulfat neben freier Schwefelsäure — als Anode eingehängt. Kupfer wird an der Kathode abgeschieden und der Verarmung von Kupfer im Elektrolyten durch rationelle, portionenweise Entnahme und Ergänzung des Elektrolyten vorgebeugt. In diesem selbst wird dann Kupfer von Nickel auf chemischem Wege getrennt (durch  $H_2S$  oder durch Auskristallisierenlassen von Nickelammoniumsulfat) und Nickel aus ammoniakalischer Lösung mit unlöslicher Anode (Blei) elektrolytisch niedergeschlagen; das so erhaltenene Nickel soll von größerer Reinheit sein, als dies bisher bei irgend einem in industriellem Maßstabe angewendeten Prozesse möglich war. — Denselben Gegenstand behandelt im Borchersschen Laboratorium E. Günther<sup>57)</sup>, welcher, ähnlich wie Ulke, kupfer- und nickelhaltige Magnetkiese zunächst zu einer Kupfer, Nickel, Eisen enthaltenden Legierung verarbeitet und diese dann auf elektrolytischem Wege läutert, nur schlägt Günther das Nickel, zum Unterschiede von Ulke, nicht aus ammoniakalischer, sondern aus saurer Lösung nieder, und zwar — unter Benutzung des Luckowschen<sup>58)</sup> Kunstgriffes — mit löslichen Anoden (Blei, Kupfer oder Zink) unter Zusatz eines fällenden Salzes, so daß neben 99% igem Nickel anodische Nebenprodukte und zwar, je nach der Wahl der Anode und des Fällungsmittels, Bleichromat, Bleiweiß, Malachitgrün oder Zinkweiß von mehr oder minder gutem Aussehen erhalten werden.

<sup>53)</sup> Eclair. électr. 37, 239.

<sup>54)</sup> Eng. Min. Journ. 76, 200.

<sup>55)</sup> Elektrochem. Z. 9, 215.

<sup>56)</sup> Electrochem. Industry 1, 208.

<sup>57)</sup> Siehe Z. f. Elektrochem. 9, 240.

<sup>58)</sup> Vgl. D. R. P. Nr. 91 707 von 1894.

Schließlich sei auch das auf die Trennung von Kupfer, Nickel und Kobalt abzielende Verfahren von H. A. Frasch<sup>59)</sup> zur elektrolytischen Metallgewinnung aus Erzen unter Anwendung dünner, durchlässiger Diaphragmen und einer Alkali- oder Ammoniumsalzlösung als Elektrolyten genannt. Das Verfahren der Kupfer-Nickelscheidung von J. H. Browne, das Haber<sup>60)</sup> ausführlich beschreibt, fällt in seiner Erfundung und Ausführung in eine frühere Epoche, muß also in diesem Jahresberichte wegleben.

**Blei.** Erhebliche Neuerungen über die Elektrometallurgie des Bleies hat, soweit es sich um die Abscheidung des Metalles selbst handelt, das Berichtsjahr kaum zu verzeichnen, doch fallen in dasselbe mehrfache Beschreibungen des Bettsschen Raffinationsverfahrens<sup>61)</sup>, denen des Interesses halber, welches dem Bettsschen Prozesse zukommt, einige Daten entnommen seien. Das Bettssche Verfahren eignet sich ganz besonders zur Raffination wismuthaltigen Bleies, wie aus folgenden Vergleichsanalysen hervorgeht.

#### Rohblei:

Cu	Bi	As	Sb
0,75%	1,22%	0,936%	0,683%
Ag	Au	Fe	Zn
1,1%	50 g	—	—

pro Tonne

#### Raffinableblei:

Cu	Bi	As	Sb
0,0027%	0,0037%	0,025%	—
Ag	Au	Fe	Zn
0,010%	—	0,0022%	0,0018%

Der Elektrolyt besteht aus einer Lösung von kieselfluorwasserstoffsäurem Blei mit überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure; die Wahl seiner vorteilhaftesten Zusammensetzung bildet noch den Gegenstand weiterer Versuche. Die Anoden bestehen aus Werkblei und sind in Form und Schaltungsweise den Verhältnissen bei der Kupferraaffination angepaßt. Als Kathode dienen dünne paraffinierte Eisenbleche, resp. Elektrolytbleibleche, auf denen sich das Blei bis zu 7,5 mm Dicke in kohärenter, wenn auch einigermaßen knospigen Form abscheidet. Über Spannung und Stromdichte liegen noch nicht vollkommen sichere Zahlen vor, doch weicht erstere jedenfalls von der bei der Kupferraaffination üblichen nicht sehr ab, beträgt also rund  $\frac{1}{4}$  Volt, während die Stromdichte zwischen 92—107 Amp. pro qm angegeben wird. Die Anodenschlämme fallen nicht zu Boden, son-

dern behalten die Form der ursprünglichen Platte bei; wie sie am zweckmäßigsten weiter zu verarbeiten sind, steht noch nicht ganz fest. Im Herbst 1902 wurden in Trail in Britisch-Columbia nach diesem Verfahren täglich 6 t Reinblei erzeugt, mit so gutem Erfolge, daß die Anlage nun auf das Vierfache vergrößert werden soll.

**K. Elbs** und F. W. Rixon<sup>62)</sup> veröffentlichen einige Beobachtungen über kathodische Abscheidung von Blei, die mehr von theoretischem als technischem Interesse sind, D. Tommasi<sup>63)</sup> beschreibt einen Elektrolytator zur Herstellung von Bleischwamm, speziell für Akkumulatorenzwecke.

**Zinn.** C. G. Luis<sup>64)</sup> wurde ein Patent auf ein Verfahren zum elektrolytischen Entzinnen von Weißblechabfällen und zur gleichzeitigen Erzeugung von elektrischer Energie erteilt, darin bestehend, daß Weißblechabfälle nach Art eines galvanischen Elementes als Anode neben Kohlenkathoden geschaltet werden.

**Antimon.** F. Isard<sup>65)</sup> beschreibt sein Verfahren der elektrolytischen Fällung von Antimon mittels eines Diaphragmenapparates, in dessen Kathodenraum die durch Extraktion der Antimonerde mit Schwefelnatrium erhaltene Schwefelantimonlauge, und in dessen Anodenraum Natronlauge kommt, die sich während der Elektrolyse in Schwefelnatrium verwandeln soll, welches zur weiteren Extraktion dient, doch ist dieses Verfahren weder so neu, noch verläuft der Prozeß so glatt, wie der Erfinder annimmt. Nach dem Patente von J. P. van der Ploeg<sup>66)</sup> wird vor der Extraktion des Erzes mit Schwefelcalcium demselben ungelöschter Kalk zugemischt, wodurch — wohl durch Bildung komplexer Antimonverbindungen — ein für die spätere Elektrolyse sehr günstiger Elektrolyt erzielt werden soll.

**Gold.** D. K. Tuttle<sup>67)</sup> bespricht das Wohlwillsche Goldraffinationsverfahren, das in der Münze der Vereinigten Staaten zu Philadelphia eingeführt ist, und ruft hierdurch einige Bemerkungen von seiten Wohlwills<sup>68)</sup> hervor, die manche nicht unwesentliche Einzelheiten seines Verfahrens berühren. Der Vortrag W. H. Walkers<sup>69)</sup> über die Elektrometallurgie des Goldes, hauptsächlich den

<sup>59)</sup> D. R. P. Nr. 144 991.

<sup>60)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 392.

<sup>61)</sup> Insbesondere Haber, Z. f. Elektrochem.

9, 390.

<sup>62)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 267.

<sup>63)</sup> Elektrochem. Z. 9, 229.

<sup>64)</sup> D. R. P. Nr. 142 433.

<sup>65)</sup> Revue pratique de l'Electricité 12, 137; L'ind. électrochim. 7, 11.

<sup>66)</sup> D. R. P. Nr. 138 198.

<sup>67)</sup> Electrochem. Industry 1, 157.

<sup>68)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 874.

<sup>69)</sup> Siehe Referat Z. f. Elektrochem. 10, 15.

**Siemens & Halske-Prozeß** betreffend, bietet nichts wesentlich Neues.

**Quecksilber.** H. Becker<sup>70)</sup> beschreibt einen elektrischen Ofen zur Gewinnung dieses Metalles aus Zinnober und Kalk.

**Vanadium.** G. Gin<sup>71)</sup> hat eine Methode ausgearbeitet zur elektrolytischen Darstellung des Vanadiums und seiner Legierungen in einem Bade, dessen Elektrolyt aus in geschmolzenem Calciumfluorid gelösten Eisenfluorid besteht, und dessen Anode von einem unter hydraulischem Druck zu Stäben geformten Gemisch von Vanadintrioxyd, Retortenkohle und Harz gebildet wird. Als Kathode dient ein Stahlblock. Durch das bei der Elektrolyse primär abgeschiedene Fluor setzt sich das Vanadinoxid unter gleichzeitiger Reduktion durch Kohle zum Fluorid um, das durch den Strom in Vanadium und Fluor zerlegt wird; letzteres führt weitere Mengen Oxyd in Fluorid über, dient also gewissermaßen nur als Überträger. Je nach dem Metalle, welches als Kathode verwendet wird, erhält man die entsprechenden Vanadiunlegierungen.

### B. Metalloide.

**Wasserstoff, Sauerstoff, Ozon.** Über die industrielle Elektrolyse des Wassers und die Verwendung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Lötzwecken referiert M. U. Schoop<sup>72)</sup> in einem längeren Artikel, dessen Inhalt sich im Auszuge nicht gut wiedergeben lässt. — Die Literatur über die Technologie des Ozons — denn man kann füglich schon von einer solchen sprechen — hat in dem Berichtsjahr eine recht erhebliche Bereicherung erfahren, sowohl was die Erzeugung als was die Anwendung dieses Gases betrifft. In historischer Weise gibt O. Kausch<sup>73)</sup> eine Übersicht über die Ozondarstellung auf elektrischem Wege, die bei der Entdeckung Schönbeins und der ersten von W. v. Siemens konstruierten Siemensröhre beginnt und bei den neuesten Verfahren von Abraham und Marmier, Tindal, Elworthy und Siemens & Halske endet. — Eine auch für die Technik bedeutsame Arbeit über die Ozonisierung durch stille elektrische Entladungen in dem Siemensschen Ozonapparat führt von A. W. Gray<sup>74)</sup> her. Verf. findet, daß die pro Coulomb Leitungsstrom in dem Siemensschen Apparate erhaltenen Ozonmenge unabhängig von der Po-

tentialdifferenz zwischen den Elektroden des Generators ist, daß man also für einen gegebenen Energieverbrauch das meiste Ozon erhält, wenn die angelegte Spannung nur so groß ist, daß sie eben die leuchtende Entladung des Gases hervorbringt.

Das wichtigste und erfolgreichste Anwendungsgebiet des Ozons ist die Reinigung von Trinkwasser. Die beiden in Deutschland bestehenden Ozonwasserwerke in Wiesbaden und Paderborn, die von der Firma Siemens & Halske eingerichtet wurden, werden von Proskauer, Schüder<sup>75)</sup> und Erlwein<sup>76)</sup> näher beschrieben, speziell hinsichtlich der hierbei im großen Maßstabe erprobten sterilisierenden Wirkung des Ozons, die den gehegten Erwartungen voll entspricht. Die hygienische und wirtschaftliche Bedeutung ozonisierten, also keimfreien Trinkwassers wird auch von Th. Weyl<sup>77)</sup> auf Grund eigener Untersuchungen und gestützt auf anderweitige Belege hervorgehoben. Auch in Frankreich besteht eine Ozonanlage in Marseille, über die Marmier<sup>78)</sup> berichtet.

**Schwefel.** J. Swinburne<sup>79)</sup> stellt ein Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus Schwefelerzen und Schwefelmetallen durch feuerflüssige Elektrolyse unter Schutz, darin bestehend, daß aus einer Sulfid-Chloridschmelze an der Anode Schwefel — nach der Annahme des Erfinders sekundär — abgeschieden und dann als Kondensat aufgefangen wird.

**Chlor.** Die elektrolytische Darstellung von Chlor ist naturgemäß stets mit der von Alkali verbunden. An dieser Stelle sollen vorerst nur jene Verfahren genannt sein, die nicht spezielle Vorrichtungen oder Vorschläge bezüglich des Kathodenraumes betreffen, also nicht in erster Linie die Alkalizerzeugung im Auge haben. Bei dem Umstande, daß die Chloralkaligewinnung zu einem der Hauptzweige der elektrochemischen Großindustrie geworden ist, ist bei der stetig steigenden Zahl von Interessenten auch die Zahl der das Chloralkaligebiet berührenden Verfahren und Patente konstant wachsend. Andererseits ist aber gerade bei solchen Betrieben, die, aus dem Stadium der Kinderkrankheiten längst heraus, sich fortschreitend und gewissermaßen selbsttätig entwickelnd, in jahrelanger Praxis sich vorzüglich bewährt haben, die Wahrscheinlichkeit, ja vielleicht sogar auch die Möglichkeit wesentlicher Neuerungen eine viel geringere als in elek-

<sup>70)</sup> L'ind. électrochim. **7**, 58.

<sup>71)</sup> Chem. News **88**, 38; Z. f. Elektrochem.

**9**, 831; L'Electricien **25**, 5.

<sup>72)</sup> Elektrochem. Z. **10**, 131.

<sup>73)</sup> Elektrochem. Z. **10**, 3, 31, 95, 113.

<sup>74)</sup> Sitzungsber. kgl. pr. Akad. d. Wiss. Berlin 1903, 1016.

<sup>75)</sup> Z. f. Hyg. **42**, 203.

<sup>76)</sup> J. Gasbel, 1903, 883.

<sup>77)</sup> Ber. Dtsch. pharm. Ges. **12**, 382.

<sup>78)</sup> L'Electricien **26**, 377.

<sup>79)</sup> D. R. P. Nr. 134734.

trochemischen Industrien jüngeren Datums. Von diesem Gesichtspunkte aus ist im Berichtsjahr nichts wesentlich Neues mitzuteilen. Eine sehr ausführliche Studie über die Chloralkalizelle, die, wenn auch größtenteils theoretisch gehalten, doch auch auf die Praxis übertragbar ist, röhrt von Ph. Guye<sup>80)</sup> her. Dem Österreichischen Vereine für chemische und metallurgische Produktion ist ein Apparat zur ununterbrochenen Elektrolyse von Alkalichloridlösungen patentiert<sup>81)</sup> worden, der hauptsächlich eine innige Durchmischung der zufließenden Elektrolytlösung mit der Anodenlauge bezieht, W. Bein<sup>82)</sup> stellt ein dem Glockenverfahren ähnliches Verfahren zur Elektrolyse von Alkalisalzen unter Schutz, das, wenigstens was die apparative Anordnung betrifft, recht sinnreich erdacht ist, während beispielsweise der Vorschlag H. Guénods und C. Fourniers<sup>83)</sup>, Chloralkali zu elektrolysierten unter Benutzung einer ein Metallsperoxyd (z. B. Kobaltsperoxyd) enthaltenden Mittelzelle, ziemlich phantastisch klingt. Da, wie schon eingangs erwähnt, vollständige Aufzählung aller Neuerungen nicht Zweck dieses Überblickes ist, so mögen die angeführten Beispiele genügen.

**Brom.** Pemsel<sup>84)</sup> sucht das Brom aus Endlasuren der Chlorkaliumfabriken dadurch zu gewinnen, daß er nur kleine Teile der Lauge elektrolysiert und das freigemachte Chlorgas in frische Endlauge zur Gewinnung von Brom einleitet, im Grunde genommen also Brom auf chemischem Wege durch elektrolytisch erhaltenes Chlor in Freiheit setzt. — Eine Vorrichtung zur elektrolytischen Bromgewinnung, die sich F. Mehns<sup>85)</sup> patentieren läßt, ist wohl nicht wichtig genug, um ausführlich beschrieben zu werden.

### C. Anorganische Verbindungen.

Über die Bedeutung der Elektrolyse für die Herstellung anorganischer Verbindungen hat F. Foerster<sup>86)</sup> auf der vorjährigen Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft einen Vortrag gehalten, in welchem der Wert der Elektrolyse für präparative Zwecke hervorgehoben wird. Insbesondere besitzen wir im elektrischen Strome bei entsprechender Wahl des angelegten Potentials ein ausgezeichnetes Mittel zur stufen-

weisen Oxydation und Reduktion, ein Mittel, aus dem die Praxis bislang noch nicht jenen Nutzen gezogen hat, den die Theorie vorhersehen läßt, das jedoch schon heute auch für die technische Chemie wertvoll zu werden verspricht. Denn ähnlich wie die Mathematik dem Techniker die Formeln gibt, die zur Lösung eines Problems führen, so gibt die theoretische Elektrochemie dem technischen Chemiker die Bedingungen an, unter denen ein Oxydations- oder Reduktionsprodukt entsteht oder zumindest entstehen kann. Hier speziell grenzt reine und angewandte Elektrochemie eng aneinander, auf dieser Linie wird, so scheint dem Ref., die chemische Industrie, die anorganische sowohl als die organische, am deutlichsten die nahen Beziehungen zu erkennen vermögen, die zwischen chemischer Reaktionsfähigkeit und elektrochemischer Bildungsweise einer Verbindung bestehen. Foerster weist insbesondere auf die Bedeutung von Cerisulfat als technisches Oxydationsmittel hin, sowohl seiner leichten elektrolytischen Regenerierbarkeit als seines hohen Oxydationspotentials wegen; auf andere elektrolytisch darstellbare Oxydationsmittel werden wir noch weiter unten zu sprechen kommen.

**Legierungen.** A. Zamboni<sup>87)</sup> veröffentlicht eine Methode zur Darstellung von Metallpulvern und gewissen Metallverbindungen auf dem Wege der elektrolytischen Amalgamation; G. Gin erhält ein Patent auf ein Verfahren zur Herstellung von Eisenmangan<sup>88)</sup> und Siliciumeisen<sup>89)</sup> unter gleichzeitiger Gewinnung von Oxyden der Alkalien oder Erdalkalien im elektrischen Ofen.

**Oxyde, Hydroxyde, Superoxyde,** Bilden in den beiden letztgenannten Patentrechten Oxyde das Nebenprodukt eines elektrothermischen Prozesses, so wird Ätznatron gleichfalls auf schmelzflüssigem, jedoch elektrolytischem Wege nach dem Verfahren der Acker Prozess-Comp.<sup>90)</sup> gewonnen, indem geschmolzenes Kochsalz, mit geschmolzenem Blei als Kathode, elektrolysiert und auf das mit Natrium legierte Blei ein Wasser dampfstrahl einwirken gelassen wird, der das Natrium in Ätznatron unter Wasserstoffentwicklung überführt.

Von der elektrolytischen Gewinnung der Ätzalkalien durch Elektrolyse von Kochsalzlösungen ist schon oben beim Artikel „Chlor“ gesprochen worden. L. Gurwitsch<sup>91)</sup> erhält ein Patent zur Elektrolyse von Alkali-

<sup>80)</sup> Arch. de phys. nat. Genève (4) 15, 612 und (4) 16, 393; Journ. chem. phys. 1, 121, 212.

<sup>81)</sup> D. R. P. Nr. 141187.

<sup>82)</sup> D. R. P. Nr. 142245.

<sup>83)</sup> D. R. P. Nr. 144392.

<sup>84)</sup> D. R. P. Nr. 145879.

<sup>85)</sup> D. R. P. Nr. 134975.

<sup>86)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 634.

<sup>87)</sup> Electricità. 22, 4,

<sup>88)</sup> D. R. P. Nr. 147311.

<sup>89)</sup> D. R. P. Nr. 143506.

<sup>90)</sup> Lind. Electrochim. 7, 66.

salzlösungen unter Verwendung von Quecksilber als Kathode, das er über vertikale Eisenplatten rieseln läßt, deren homogene Benetzung mit Quecksilber dadurch erreicht wird, daß die Eisenplatten mit einer großen Zahl schmaler, eng aneinander liegender Rillen versehen sind, die infolge ihrer Kapillaritätswirkung der speziell beim Stromschluß durch Oberflächenkräfte auftretenden Tendenz des Quecksilbers, sich zusammen zu ziehen, erfolgreich entgegenwirken. Das Amalgam wird sekundär durch Wasser unter Bildung von Ätzalkalien zersetzt. — Auch Gilmour<sup>92)</sup> sucht Ätznatron auf dem Wege des Amalgams zu gewinnen, das er während der Elektrolyse in beständiger Zirkulation erhält.

Bleisuperoxyd sucht P. Ferchland<sup>93)</sup> neben metallischem Blei durch Elektrolyse einer Bleinitratlösung, bei gleichzeitiger Neutralisierung der auftretenden Salpetersäure durch Bleisalze, herzustellen; es sollen hierbei 5—10 mm starke, fest haftende Bleisuperoxydüberzüge erhalten werden; das an der Kathode gleichzeitig abgeschiedene Blei wird durch Erhitzen unter Luftzutritt oxydiert und geht wieder in den Prozeß zurück. Auch W. Hartmanns Patent<sup>94)</sup>, betreffend die Herstellung von Bleihydroxyd und — indirekt — schwer löslicher Bleisalze auf elektrolytischem Wege aus metallischen Bleianoden, sei erwähnt, und sein Vorschlag, in diesem Falle Kupferoxydplatten als Kathoden zu verwenden, um als kathodische Stromarbeit Reduktion zu Metall, nicht aber Abscheidung von Blei zu erhalten, sei besonders vermerkt. H. Becker<sup>95)</sup> bringt eine Mitteilung über die Darstellung von Bleioxyd nach der Methode von Salom, die darin besteht, daß Bleiglanz elektrolytisch zu Bleischwamm reduziert und letzterer durch Erhitzen an der Luft in das Oxyd verwandelt wird. Man vergleiche diesbezüglich auch die Bemerkung in Habers schon mehrfach erwähntem Vortrage<sup>96)</sup>.

**Sulfide.** Die Elektrolyse von Baryumsulfid mit und ohne Diaphragma wird von A. Brochet und G. Ranson<sup>97)</sup> eingehend studiert und kann, ihren Ergebnissen zufolge, zu einer einfachen Darstellungsweise für Baryt führen. Die Herstellung von Schwefelkohlenstoff im elektrischen Taylor-Ofen,

der in Penn-Jan N. Y. mit zufriedenstellendem Erfolge arbeitet, wird vom Erfinder<sup>98)</sup> selbst, sowie von F. C. Perkins<sup>99)</sup> erörtert.  
(Schluß folgt.)

## Zur Prüfung der Stabilität von Nitrozellulose.

Von E. BERGMANN und A. JUNK.

(Fortsetzung von S. 985.)

### Anwendung der Methode.

#### Untersuchung fertiger Schieß- und Kollodiumwollen.

Die Methode ist in erster Linie für die Abnahmeuntersuchung von Schießwolle ausgearbeitet worden, d. h. für Prüfung des fertigen Fabrikates, wie dasselbe zur Herstellung des rauchschwachen Pulvers Verwendung findet. Um festzustellen, inwieweit die Ergebnisse der Einzelbestimmungen bei ein- und derselben Nitrozellulose untereinander übereinstimmen, sind eine Anzahl von Schieß- und Kollodiumwollen aus staatlichen und Privat-Pulverfabriken Deutschlands vergleichend untersucht worden. Die Resultate dieser Untersuchung sind in Tab. 1, zusammengestellt.

Die Übereinstimmung der Werte bei ein und derselben Probe ist eine relativ gute. Bei nicht genügend stabilen Nitrozellulosen werden häufig nicht so gut übereinstimmende Zahlen erhalten. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung in dem Umstande, daß bei der vorgeschrittenen Zersetzung der Schießwolle die in größerer Menge abgespaltenen Stickoxyde zersetzungsbeschleunigend wirken<sup>12)</sup>, was naturgemäß unter den obwaltenden Bedingungen nicht immer in genau der gleichen Weise vor sich geht. Für die Beurteilung der Nitrozellulose sind diese Differenzen ohne Belang, da durch die beträchtliche Stickoxydabspaltung bereits erwiesen ist, daß die Nitrozellulose den Anforderungen nicht entspricht. Größere Schwankungen in den Resultaten der Untersuchung ein und desselben Produktes können sogar als Beweis dafür dienen, daß es nicht den höchsten Anforderungen genügt (s. Tabelle 1).

Von den in der Tabelle 1 aufgeführten Nitrozellulosen müssen die Proben B<sub>1</sub>, D<sub>1</sub> und E<sub>1</sub> als nicht genügend stabil bezeichnet werden, da 1 g nach zweistündigem Erhitzen

<sup>91)</sup> D. R. P. Nr. 145 749.

<sup>92)</sup> D. R. P. Nr. 139 389.

<sup>93)</sup> D. R. P. Nr. 140 317.

<sup>94)</sup> D. R. P. Nr. 139 068.

<sup>95)</sup> L'ind. électrochim. 7, 1.

<sup>96)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 381.

<sup>97)</sup> Compt. rend. d. Acad. des sciences 136, 1195; Bull. Soc. chim. 29, 568.

<sup>98)</sup> Z. f. Elektrochem. 9, 679; The Electrochem. and Metallurg. 3, 200; L'ind. électrochim. 7, 25 (H. Becker).

<sup>99)</sup> Elektrochem. Z. 9, 238.

<sup>12)</sup> Vgl. Mittasch. (I. c.), welcher den Vorgang der Zersetzung von Nitrozellulose als einen Fall von Autokatalyse bezeichnet.