

Nach dem Druckausgleich trieb der fortwährend neu eintretende Sauerstoff, sich mit Öldämpfen mischend, den Rest der Verbrennungs-erzeugnisse aus dem Rohre hinaus; die von den Verbrennungserzeugnissen mitgeführten Öldämpfe verbrannten ruhig nach ihrer Entzündung am Indikatorhahn. Als das Öldampfsauerstoffgemisch die brennenden Öldämpfe erreicht hatte, erfolgte eine dritte Explosion, die bei B ungefähr den gleichen Druck auslöste wie die zweite; ein Zeichen, daß bereits die zweite Explosion ausreichend war, den ganzen restlichen Inhalt der Leitung bis B explosibel zu machen und zur Explosion zu bringen.

Es ist die Annahme berechtigt, daß sich ähnliche Vorgänge in einem ölichen Rohre mit größerem Durchmesser auch mit Luft abspielen können; nur wird es einiger Explosions bedürfen, um jene Verhältnisse herbeizuführen, die in der Versuchsleitung bereits nach der zweiten Explosion zu beobachten waren.

Nach dem Erwähnten erklärt sich die Explosion in Eisenerz wie folgt:

Nach dem Öffnen des Windauslaßventiles erhitzte die heiße Winderhitzerluft die Ölablagerungen bis zum Windauslaßventil. Es entstanden Öldämpfe, die zunächst nach Umkehrung der Stromrichtung bei offenem Auslaßventil zu belanglosen explosionsartigen Verbrennungen Veranlassung gaben. Als jedoch während dieser Explosionsen das Auslaßventil geschlossen wurde, traten die heißen Explosions-erzeugnisse auch in den noch nicht erhitzten Teil der Windleitung ein, die Gebläseluft zurückstoßend. Nunmehr wurden die Mengen der Gemische immer größer, die Explosionsen immer heftiger, wobei jedoch der Explosionsdruck infolge des Luftpuffers den Gang der Maschine so lange nicht behinderte, bis endlich einige Minuten nach dem Schließen des Windauslaßventiles jenes Öldampf-Luftgemenge entstanden war, dessen Explosion den ganzen restlichen Inhalt der Windleitung bis zur Maschine explosibel gemacht und zur Explosion gebracht hatte.

Damit ist erklärt, warum die Explosion nicht gleich nach dem Schließen des Windauslaßventiles erfolgte, sondern erst einige Minuten später, und warum die Wirkung der Explosion nicht in der Nähe der Winderhitzer am heftigsten war, sondern am Ende der 300 m langen Kaltwindleitung im Gebläsehause.

Auf die berechtigte Frage, warum die Explosion nicht schon längst stattgefunden habe, obwohl ja das Einströmen der heißen Winderhitzerluft wiederholt die Bildung eines Öldampf-Luftgemenges verursacht haben mußte, sei darauf hingewiesen, daß bisher die Gemische ruhig verbrannten oder unbedeutende Ölbrände nach sich zogen, die jedoch stets durch die stärker werdende Windströmung ausgeblasen wurden.

Zur Verhütung derartiger Explosionsen ist es vor allem geboten, jede Erhitzung der Windleitung sowohl von außen als auch von innen auszuschließen.

Das Eintreten heißer Winderhitzerluft und heißer Gase wird sich vermeiden lassen, wenn das Windauslaßventil nicht in der Kaltwindleitung angeordnet ist, sondern in der Heißwindleitung, und vor dem Offnen des Ventiles der Kaltwindschieber geschlossen wird.

Alle Maßnahmen, die das Rückströmen der Winderhitzerluft als etwas nebensächliches betrachten und sich nur mit der Verhütung des Rückströmens der Ofengase befassen wollen — z. B. die Anordnung eines Absperrschiebers in der Heißwindleitung ohne gleichzeitige Verlegung des Windauslaßventiles eben dahin — müssen als vollkommen unzulänglich bezeichnet werden.

Das gründlichste Verhütungsmittel wäre der Einbau eines wirk-samen Windentölers nahe bei der Gebläsemaschine nach vorheriger Reinigung der Windleitung. Ganz bedeutende Ölmenge, die heute nutzlos in den Winderhitzern und in den Öfen verbrennen, könnten dabei zurückgewonnen werden.

Obwohl Explosionsen an Hochofengebläsen und auch an Stahlwerksgebläsen im Laufe der Jahre wiederholt schweres Unheil verursacht haben, so habe ich in der mir zugänglichen Literatur doch nur einen einzigen ähnlichen Fall finden können. Es war dies die Explosion des Windkessels einer Gebläsemaschine auf dem Hasper Eisen- und Stahlwerk, die in einer Veröffentlichung H. Weddings in den Verhandlungen zur Beförderung des Gewerbefleißes<sup>7)</sup> ausführlich geschildert wurde.

Die Ursache aller derartigen, mir bekannten Explosionsen ist irrtümlich nicht auf Öl zurückgeführt worden.

Ein Gutachter hat versucht, die Explosion in Eisenerz mit einer Explosion im Ofen, hervorgerufen durch eine explosionsartige Gas-entwicklung bei der Reduktion von Eisenoxyd durch Kohlenstoff, in Verbindung zu bringen: Fein verteilter fester Kohlenstoff sei in die Windleitung gepreßt worden und habe hier zu einer Kohlenstaub-explosion Veranlassung gegeben. Diese Erklärung ist nicht aufrecht zu erhalten, wenn man berücksichtigt, daß bei einer Explosion im Ofen doch in erster Linie der Ofen zerstört werden müßte und nicht der 300 m weit entfernte Windkessel.

Bei den Windkessel-explosionsen der Stahlwerksgebläse hat man angenommen, daß Gase aus der Charge oder Gase, die beim Ausheizen der Birnen entstehen, in die Windleitung eingedrungen sind und mit der Gebläseluft explosible Gemische gebildet haben. Es ist jedenfalls näherliegend, auch hier die Schuld den Öldämpfen zu geben und nicht den Gasen; denn die aus der Charge entwickelten Gase oder die beim Ausheizen sich bildenden sind doch zweifellos in viel

zu geringer Menge vorhanden, als daß sie für eine zerstörende Wirkung ernstlich herangezogen werden könnten.

Schließlich möge noch darauf hingewiesen werden, daß den Bergleuten die schädliche und gefährliche Wirkung der Ölablagerungen in den Windkesseln und Leitungen der Preßluftzeuge sehr wohl bekannt ist. Hier kommt eine Bildung explosibler Gemische auf andere Weise als durch Öldämpfe nicht in Betracht; die Zündungsursache ist allerdings nicht die gleiche wie in den angezogenen Fällen.

Mit diesen Erörterungen soll jedoch keineswegs behauptet werden, daß nicht auch Hochofengase unter besonderen Umständen Explosions-erscheinungen mit zerstörender Wirkung in den Nebenapparaten des Hochofens hervorrufen können; es soll hier an diesem Beispiel lediglich gezeigt werden, daß in Hochofenkaltwindleitungen verheerende Explosionsen möglich sind, die mit Hochofengasen nicht herbeigeführt werden könnten.

Nach alledem wäre es im Interesse der Betriebssicherheit gelegen, wenn jene Praktiker, die Ölablagerungen als etwas harmloses betrachten, ihre Ansicht ändern und sich der Gefahr bewußt würden, die eine ölige Windleitung in sich birgt; denn nur dann könnte für die Zukunft weiteres Unglück verhütet werden. [A. 40.]

## Die elektroanalytische Trennung von Quecksilber und Kupfer.

Von Prof. Dr. W. Böttger, Leipzig.

Nach Versuchen des Herrn cand. chem. Georg Nachod.<sup>1)</sup>

(Eingeg. 12/3. 1921.)

Die Arbeit bildet einen Abschnitt aus einer größeren Untersuchungsreihe, die von mir geplant und zum Teil bereits auch ausgeführt ist, um genau formulierte Unterlagen für die rasche und exakte Ausführung von schwierigeren Trennungen zu gewinnen.

Die Voraussetzung für die Ausführbarkeit einer Trennung ist bekanntlich, was bereits von Kiliani erkannt worden ist, die geeignete Begrenzung der Spannung. Als zahlenmäßig bestimmbare Eigenschaft, die die Größe der zulässigen Spannung in einem bestimmten Falle zu beurteilen gestattet, ist dann von Le Blanc die Zersetzungsspannung eingeführt worden und von Freudenberg ist gezeigt worden, daß die aus diesen Größen gezogenen Schlüsse sich tatsächlich in der erwarteten Weise verwerten lassen.

Nachdem die Elektroanalyse durch die Bewegung des Elektrolyten und durch die damit verbundene Abkürzung der Abscheidungsdauer beträchtlich an Bedeutung für die Praxis gewonnen hatte, entstand die Frage, ob es nicht möglich sei, die nach den Werten der in Betracht kommenden Zersetzungsspannungen zulässige Elektrolyspannung zu überschreiten, um größere Stromstärken zu erzielen und demgemäß die Abscheidung des leichter füllbaren, d. h. schwächer elektroaffinen Bestandteils rascher zu beenden. Es ist klar, daß damit die Gefahr wächst, daß der schwerer abscheidbare Bestandteil mit ausfällt und es ist daher notwendig, den Verlauf der Trennung durch Messung des Kathodenpotentials zu kontrollieren in der Art, wie es zuerst von Sand ausgeführt worden ist. Der dabei leitende Gedanke ist der, daß die Kathode + Metall mit einer Hilfselektrode zu einem Element kombiniert und die Größe der E. M. K. dieses Elementes gemessen wird. Es leuchtet ein, daß die E. M. K. verschieden sein wird, je nach der Natur des auf der Elektrode befindlichen Metalls. Man hat also in der Verfolgung der E. M. K. während der Elektrolyse ein Mittel, festzustellen, ob das schwerer abscheidbare Metall, dessen Ausfallen verhindert werden soll, etwa bereits ausgefallen ist. D. h., man braucht sich nicht an die aus den Zersetzungsspannungen abgeleitete Spannung zu halten, sondern kann mit einer größeren Badspannung arbeiten. Man hat nur im weiteren Verlaufe der Trennung die Badspannung so weit zu mäßigen, daß das für das schwerer abscheidbare Metall charakteristische Kathodenpotential nicht erreicht wird. Es steht außer Frage, daß diese Arbeitsweise tatsächlich die Durchführung schwieriger Trennungen gewährleistet. Sie hat nur den Nachteil, daß die Apparatur recht kompliziert ist, so daß sie nur in der Hand geschickter und entsprechend geschulter Kräfte brauchbar ist. Zwar ist von Sand eine Anordnung konstruiert worden, deren Bedienung weniger verwickelt ist, jedoch war schon in besseren Zeiten ein derartiges Instrument so kostspielig, daß viele vor seiner Anschaffung zurückgeschreckt sein würden.

Ich habe es mir daher schon seit einer Reihe von Jahren zur Aufgabe gemacht, das Arbeiten unter Messung des K. P. entbehrlich zu machen, dadurch, daß ich für die in Betracht kommenden Fälle unter Verfolgung des K. P. während der Abscheidung der einzelnen Bestandteile die höchst zulässige Badspannung ermittelte lasse, so daß, wenn die Grenzwerte der Badspannung und ihre Regelung während der Elektrolyse erst einmal festgelegt sind, dann bei Einhaltung einer bestimmten Zusammensetzung der Lösung auf die Messung des K. P. verzichtet werden kann. Auf diese Weise ist die Durchführung einer Anzahl schwieriger Trennungen, so von Wismut und Blei (Richardson), Wismut und Kupfer und der Halogene voneinander (Kelly) bearbeitet und die ermittelten Anweisungen sind von zahlreichen Mitarbeitern erprobt worden.

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung zu Hannover, Fachgr. f. analytische Chemie.

Es läßt sich aber auch unter Berufung auf bekannte und erprobte Beziehungen wie der Nernstischen Gleichung für das Potential einer Elektrode gegen eine die Ionen des betreffenden Metalls enthaltende Lösung zeigen, daß K. P. und Elektrolysisspannung in bestimmter Abhängigkeit voneinander stehen müssen. Diese Gleichung lehrt, daß, wenn man eine bestimmte Badspannung wirken läßt, das K. P. sich in bestimmter Richtung ändern muß und zwar stark zunehmen muß, wenn die Elektrolyse sich dem Ende nähert. Da damit aber die Gefahr näherrückt, daß auch der schwerer abscheidbare Bestandteil mit ausfällt, muß eine Herabsetzung der Badspannung vorgenommen werden, deren Größe von der Natur des stärker elektroaffinen Bestandteils und der eventuell noch vorhandenen Stoffe abhängt. Der Zeitpunkt, in welchem das zu geschehen hat, wird, wie sich leicht verstehen läßt, daran erkannt werden können, daß bei zunächst konstant gehaltener Badspannung ein stärkeres Absinken der Stromstärke eintritt. Dieses Absinken der Stromstärke ist um so ausgesprochener, je weniger Nebenvorgänge, wie die Abscheidung von Wasserstoff an der Kathode, in Erscheinung treten. Aber selbst in Fällen, wie bei der Trennung von Cadmium und Zink, in schwefelsaurer Lösung, ist es doch möglich, die Badspannung nach den Angaben des Ampèremeters so zu regeln, daß zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden.

Es kommt dabei allerdings darauf an, daß diejenigen Spannungen genau bekannt sind, bei welcher der stärker elektroaffine Bestandteil in einem Zeitraum, wie er für die Zuendeführung der Abscheidung des edleren Bestandteils in Frage kommt, in wägbarer Menge ausfällt, und zwar dann, wenn die Elektrode mit dem zuerst abgeschiedenen Metall bedeckt ist. Die in der Literatur vorhandenen Daten, die sich vorwiegend auf einfache Salze beziehen und nach dem bekannten Knickpunktverfahren bestimmt worden sind, sind vielfach für diese Zwecke nicht brauchbar. Ich habe daher schon seit geraumer Zeit zwei andere Wege beschritten, die zu ganz einwandfreien Feststellungen führen. Die eine Methode besteht darin, daß man durch Wägung feststellt, ob die Kathode am Gewicht zugenommen hat, wenn eine bestimmte Badspannung eine Zeitlang gewirkt hat. Es läßt sich auf diese Weise (ich verweise auf die Arbeiten verschiedener Mitarbeiter, der Herren Baumann, Kelly, Richardson), die kritische Spannung mit hinreichender Schärfe in unzweideutiger Weise festlegen.

Der andere Weg ist zum erstenmal in der Arbeit von Richardson beschritten worden. Sie soll unter Bezugnahme auf die Versuche, die über die Trennung von Quecksilber und Kupfer gemacht worden sind, erläutert werden. Der leitende Gedanke ist der folgende: Eine Kupfersalzlösung wird eine bestimmte Zeit (etwa 2–3 Min.) lang mit einer bestimmten Badspannung der Wirkung des Stromes unter Bewegung des Elektrolyten unterworfen. Ob sich nun Kupfer abgeschieden hat, kann daran erkannt werden, ob sich unmittelbar nach Unterbrechung des Stromes das für Kupfer charakteristische Potential einstellt, oder das, welches die Elektrode vor Beginn des Versuchs zeigte. Im ersten Fall wird man beobachten, daß nach einigem Warten, wenn nämlich das Kupfer wieder in Lösung gegangen ist, annähernd der Wert erreicht wird, der für die kupferfreie Elektrode bei Beginn des Versuchs festgestellt worden ist. Indem man nun die Badspannung allmählich steigert, wenn noch kein Kupfer herausgekommen war, resp. erniedrigt, bis kein Kupfer mehr herauskommt, kann man die Abscheidungsspannung auf einige Hundert Volt genau einwandfrei und schnell bestimmen. Dabei kann unter Umständen auch die Dauer des Potentialanstieges oder -abfalls nach Unterbrechung des Stromes als Kriterium dafür benutzt werden, ob auf der Elektrode Kupfer vorhanden ist oder nicht, wie aus der folgenden Tabelle zu erkennen ist. Die Beobachtungen beziehen sich auf eine Lösung, welche 1,964 g CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O und 1 ccm HNO<sub>3</sub> auf 120 ccm enthält. Eine zuvor verkupferte Elektrode zeigte gegen diese Lösung ein Potential von –0,33 V. Die Dauer des Stromdurchgangs bei den Beobachtungen, auf die sich die folgenden Angaben beziehen, betrug zwei Minuten. Das Potential einer kupferfreien Elektrode gegen die obenerwähnte Lösung betrug –0,72 V.

Dauer des Stromdurchgangs 2 Minuten. Rührer etwa 600 Umdrehungen in der Minute. Zimmertemperatur.

Badspannung	Stromdichte Amp. × 10 <sup>-5</sup>	K. P. bei Stromdurchg.	Abfallzeit	K. P. nach Unterbr. (2'')
0,00	—	— 0,72	—	
1,30	12	— 0,37	sofort	— 0,79
1,35	18	— 0,35	20''	— 0,78
1,40	22	— 0,33	29''	— 0,78
1,45	26	— 0,31	39''	— 0,78
1,50	41	— 0,30	145''	— 0,58 (nach 110'')
1,55	44	— 0,28	360''	— 0,50 (nach 115'')
1,50	35	— 0,30	91''	— 0,60 (nach 85'')
1,48	34	— 0,31	17''	
1,45	27	— 0,32	13''	

Wie sich aus der dritten Kolumne ergibt, liegen die unter Stromdurchgang ermittelten Potentiale, nachdem der Strom immer zwei Minuten gewirkt hat, in der Nähe des Wertes, der zuvor für die verkupferte Elektrode festgestellt worden ist. Dennoch wäre es falsch, daraus zu schließen, daß etwa bei einer Badspannung von 1,35 V. Kupfer auf der Elektrode abgeschieden worden wäre. Denn bei Unter-

brechung des Stromes sinkt das Potential in 20 Sek. auf den Wert –0,78 V., einen Wert, welcher dem der kupferfreien Elektrode ziemlich nahekommt. — Die in der vierten Kolumne angegebenen Abfallzeiten lassen erkennen, daß diese mit höheren Spannungen erheblich größer werden. Aus dem starken Anstieg der Abfallzeiten und aus dem ganz allmählichen Abfall des Potentials, z. B. bei 1,5 V., kann geschlossen werden, daß bei 1,5 V. bestimmt schon Kupfer abgeschieden wird, wenn die Lösung die angegebene Menge Salpetersäure enthält. Der Theorie gemäß sinken die so ermittelten Abscheidungsspannungen mit steigendem Kupfergehalt, und eine Erhöhung des Säuregehalts bewirkt ein Ansteigen. So liegt bei 10 ccm HNO<sub>3</sub> für den gleichen Kupfersalzgehalt die Abscheidungsspannung zwischen 1,55 und 1,6 V. Die so ermittelten Abscheidungsspannungen sind weiter abhängig von der Röhrengeschwindigkeit, und zwar steigt, wie zu erwarten, die Abscheidungsspannung mit wachsender Röhrengeschwindigkeit. Es ist aus diesem Grunde, weil es nicht leicht ist, die Bewegung der Flüssigkeit genau zu regeln, nicht möglich, die Abscheidungsspannung viel genauer als auf 0,03 bis 0,05 V. zu ermitteln. Immerhin sind die so evtl. unter Verlängerung der Versuchsdauer oder nach der Wägemethode ermittelten Werte für elektroanalytische Zwecke zuverlässiger, als die aus den Stromspannungskurven abgeleiteten Werte.

Zur Erläuterung der Verhältnisse bei einem anderen Metall sei noch auf die folgende Tabelle verwiesen, die sich auf Versuche mit einer Merkurinitratlösung (28 g Hg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> auf 100 ccm), die gleichzeitig an Salpetersäure 0,5 normal ist, bezieht.

Rührer etwa 600 Touren. Dauer des Stromdurchgangs 2 Min. Das Gleichgewichtspotential einer Platinenelektrode gegen diese Lösung ist 0,240						
Bad-Sp.	0,20	0,40	0,45	0,47	0,50 (5'')	0,55
Milli Amp.	4,5	18	25	29	37—32	76—74
K.-P. un'er Stromdurchg.	0,195	0,140	0,125	0,120	0,115	0,110
K.-P. nach Unterbr.	0,24 sofort	0,24 sofort	0,24 in 1''	0,24 in 1''	0,16 (2'') 0,185 (7'') 0,22 (13'') 0,235 (19'') 0,258 (30'')	0,145 (6'') 0,230 (16'') 0,238 (30'')

In diesem Falle ist ganz unzweideutig zu erkennen, daß die Abscheidung bei einer Badspannung von 0,5 V. einsetzt. Zum Verständnis der Zahlenangaben ist noch zu bemerken, daß in diesem Falle die Werte der E. M. K. der aus der Kathode und der Hilfselektrode gebildeten Ketten aufgeführt sind. Diese werden in der Literatur in nicht ganz zweckmäßiger Weise als K. P. bezeichnet. Die eigentlichen Potentiale der Kathode gegen die Lösung, wie sie für die Versuche mit Kupfersulfat oben angegeben sind, erhält man nach Abzug des Potentials der Hilfselektrode, als welche in der Regel die sogenannte Merkurosfatelektrode Anwendung findet.

Mit Bezug auf die Anwendung dieser Art der Bestimmung der Abscheidungsspannung auf andere Fälle kann schon jetzt gesagt werden, daß die Bestimmungen leichter und schärfer ausführbar sind, wenn das Metall von der Flüssigkeit leichter gelöst wird.

Die elektroanalytische Trennung von Quecksilber und Kupfer bereitet, wie schon seit längerer Zeit bekannt ist, keinerlei Schwierigkeiten, wenn die Nitrate vorliegen. Es ist dabei auch gleichgültig, ob das Quecksilber in der ein- oder zweiwertigen Stufe vorhanden ist. Die Trennung kann mit einer Spannung von 1,4 V. unter Zusatz von 1 bis 3 ccm HNO<sub>3</sub> (d=1,4) und 3 ccm Alkohol auf etwa 80 ccm Gesamtvolume in 20 bis 30 Min. mit großer Schärfe durchgeführt werden. Für die Behandlung des Quecksilbers sei auf die Mitteilung, die ich darüber auf der letzten Tagung der Bunsengesellschaft in Halle gemacht habe, verwiesen. (Z. f. Elektroch. 26, 446, 1920.)

Dagegen treten Schwierigkeiten auf, sobald die Flüssigkeit neben Merkurionen gleichzeitig Chlorionen enthält, weil wegen der abnormen Dissoziationsverhältnisse des Merkurichlorids die Spannung von 1,4 V., die, wenigstens gegen Ende, nicht überschritten werden darf, um die Abscheidung von Kupfer zu verhindern, nicht zur vollständigen Fällung des Quecksilbers ausreicht. Der einfachste Weg, diese Schwierigkeiten zu beheben, würde darin bestehen, daß man beide Metalle zusammen mit einer geeigneten höheren Spannung fällt, nach Trocknen wägt, dann in Salpetersäure löst und aus dieser Lösung die Trennung nach der besprochenen Anleitung durchführt. Die Bedingungen, unter denen beide Metalle in brauchbarer Beschaffenheit abgeschieden werden können, sind nach den Ermittlungen des Herrn Nachod kurz die folgenden. Die Lösung wird auf etwa 80 ccm mit 4 ccm HNO<sub>3</sub> (d=1,4) und 3 ccm Alkohol versetzt und die Elektrolyse mit einer Spannung von 2,2 V. begonnen, wobei eine Anfangstromstärke von 3 Amp. erzielt wird, die rasch (in 3 bis 5 Min.) auf etwa 1,5 Amp. herabsinkt. Dadurch wird vorwiegend Quecksilber abgeschieden und indem man nun die Spannung auf 2,4 V. steigert, wodurch die Stromstärke wieder auf etwa 2,6 Amp. gebracht wird, fällt im Laufe von 10 bis 15 Minuten unter Absinken der Stromstärke auf etwa 80 Milliamp. das Kupfer so weit aus, daß im Waschwasser kein Kupfer mehr nachgewiesen werden kann. Der Niederschlag darf natürlich nicht unter Anwendung von Wärme getrocknet werden, weil sich sonst Quecksilber verflüchtigen würde. Zum Auflösen verwendet man Salpetersäure von der Dichte 1,2, die mit dem gleichen Volumen Wasser

verdünnt worden ist. Dadurch gehen Silber, Quecksilber und Kupfer in Lösung. Die Lösung wird mit Ammoniak oder Kalilauge neutralisiert und nach Zusatz von Säure und Alkohol der Elektrolyse mit einer Badspannung von 1,4 V. unterworfen. Dabei fallen Silber und Quecksilber aus. Wenn das Gewicht des Silbers bekannt ist, kann somit das des Quecksilbers ermittelt werden. — Hierbei kann von einer Versilberung der Netzelektrode Abstand genommen werden, weil das Quecksilber mit dem gleichzeitig abgeschiedenen Silber von der Elektrode abgelöst werden kann, ohne daß ein größerer Gewichtsverlust eintritt (die Abnahme beträgt wenige Zehntel mg). Dagegen ist es bei der gemeinsamen Abscheidung der beiden Metalle notwendig, eine versilberte Netzelektrode zu benutzen, weil bekanntlich sonst beim Ablösen ein größerer Platinverlust eintreten würde. Durch die Anwendung einer versilberten Netzelektrode bei der gemeinsamen Abscheidung erklärt sich übrigens auch der Zusatz von Alkohol. Es soll dadurch nach dem Vorgang von Küster verhindert werden, daß Silber, das immer in kleinen Mengen bei dem hohen Gehalt an Salpetersäure bis zur Einschaltung des Stroms chemisch in Lösung geht, anodisch als Superoxyd gefällt wird.

Über die Abscheidung des Quecksilbers aus einer Lösung, die gleichzeitig Kupri- und Chlorionen enthält unter Zusatz von Kaliumcyanid, sind von verschiedenen Seiten (E. F. Smith mit seinen Mitarbeitern und E. Goecke) Versuche angestellt worden. Auf die dabei entstandenen Meinungsverschiedenheiten braucht hier nicht mehr eingegangen zu werden, weil von beiden Autoren ein wesentlicher Gesichtspunkt nicht erkannt worden zu sein scheint. Nach den Angaben von C. R. Spare und E. F. Smith sind, wenn bei 65° gearbeitet wird, schon Badspannungen von 1,1 V., die auf 1,5 bis 1,9 V. gesteigert werden, ausreichend, um z. B. 0,0449 g Hg neben 0,03040 g Cu bei Anwendung eines Zusatzes von 3 g KCN in 3½ Std. abzuscheiden. Goecke hat dagegen festgestellt, daß wesentlich größere Spannungen nötig und zulässig sind, nämlich bis 3,1 V., wobei mit 1,9 V. begonnen wird, um Quecksilber vollständig und kupferfrei abzuscheiden. Dabei ist von Erwärmen abgesehen worden.

Die Erfahrungen, die mein Mitarbeiter gemacht hat, decken sich bezüglich der nötigen Spannungen mit den Angaben Goeckes. Und zwar läßt sich die Trennung in sehr befriedigender Weise durchführen, wenn zu einer Mischung von Merkurichlorid und Kupfersulfat im Verhältnis der Metallgewichte 1:3, 1:1 und 4:1 auf 0,5 g Metall 2 bis 5 ccm konzentriertes Ammoniak und 5 g KCN zugesetzt werden. Die Elektrolyse wird mit 2,9 V. oder etwas niedrigerer Spannung begonnen, so daß die Stromstärke 3 Amp. nicht übersteigt. Die Stromstärke fällt sehr rasch ab. In dem Maße als die Stromstärke fällt, kann die Spannung auf 3 Volt gesteigert werden. Mit dieser Spannung wird die Elektrolyse durchgeführt bis die Stromstärke in raschem Tempo abgefallen ist und noch 5 bis 10 Min. darüber hinaus. Für die gebräuchlichen Mengen beträgt die Gesamtdauer etwa 16 bis 20 Min. Wenn die Elektrolyse nach 20 Min. unterbrochen wird, werden sehr befriedigende Resultate erhalten. Es bleibt in der Regel eine kleine Menge Quecksilber um 0,4 bis 0,6 mg in der Lösung, so daß der Kupferwert um diesen Betrag zu hoch ausfällt.

Die Zugabe von Ammoniak vor dem Zyankalium ist insofern von Belang, als dadurch die Wirkung des Stromes auf das Zyankalium in sehr augenfälliger Weise beeinflußt wird. Ohne Ammoniak findet eine starke Zersetzung des Zyanids statt, die sich darin äußert, daß die Lösung schon nach ganz kurzer Zeit tief dunkelbraun wird. Dies unterbleibt oder ist doch sehr viel schwächer, wenn Ammoniak zugesetzt worden ist. Der Einfluß eines Ammoniakkonzentrates äußert sich übrigens auch darin, daß bei der nachträglichen Zugabe von KCN völlige Entfärbung eintritt, während eine gelbliche Flüssigkeit entsteht, wenn dies zu einer nicht mit Ammoniak versetzten Kupfersulfatlösung gegeben wird.

Für die Trennung ist der Ammoniakkonzentrat insofern von Bedeutung, als dann das Zyanid offenbar viel länger intakt bleibt, als wenn kein Ammoniak zugegeben ist. Es rückt daher, wenn die Trennung ohne Zusatz von Ammoniak gemacht wird, viel leichter die Gefahr nahe, daß Kupfer mit ausfällt, weil unter Umständen der Kupferzyankomplex weitgehend zersetzt worden ist.

Über die Werte der Abscheidungsspannung des Kupfers ist folgendes ermittelt worden. Die Abscheidung des Kupfers aus einer Lösung, die Ammoniak (5 ccm, d = 0,91) und 5 g KCN auf 100 ccm enthält, erfolgt bei Zimmertemperatur bei einer Badspannung von 3,20 Volt, aus einer Lösung, die 5 g KCN ohne Ammoniak enthält, bei einer Badspannung > 3,80 u. < 4,0 Volt, wenn bei Zimmertemperatur gearbeitet wird. Dagegen ist die Abscheidungsspannung bei 65° erheblich niedriger; sie liegt bei oder wenig unterhalb 2 Volt. Demnach könnten beide Beobachter, deren Angaben zunächst ganz unvereinbar zu sein scheinen, im Rechte sein. [A. 43.]

## Regulierventil für hochkomprimierte Gase.

Von FRIEDRICH MÜLLER, Karlsruhe (Baden).

(Eingeg. 2.3. 1921.)

Es hat sich herausgestellt, daß das von Le Rossignol im Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe zur Regulierung von Gasströmen ganz geringer Geschwindigkeit konstruierte Ventil, trotz seiner großen Vorteile gegenüber den gewöhnlichen Reduzierventilen, doch einige konstruktive Mängel besitzt.

Die hier vorliegende, durch die Figur dargestellte neue Konstruktion möge an Hand der Kennzeichnung der Mängel des Le Rossignolschen Ventils den wesentlichen Fortschritt der neuen Bauart hervorzuheben geeignet sein.

Ein Nachteil der seitherigen Ausführung ist das häufig vorkommende Festsetzen und Abbrechen des Ventilkugels. Das tritt leicht ein, wenn der Ventilsitz *x* nicht genau konzentrisch zur Regulierspindel *C* liegt, und wenn infolgedessen diese zu fest angezogen werden muß, um dicht abzuschließen. Es findet dann meist ein sogenanntes Einfressen des Kugels in dem Ventilsitz statt, das Ventil wird undicht und beim Zurückdrehen der Spindel bricht häufig die Spitze ab.

Diesem Übelstand ist bei der vorliegenden neuen Konstruktion dadurch abgeholfen, daß der Sitz *x* federnd in den einschraubbaren Körper *d* eingesetzt, also jederzeit zugänglich ist. Dadurch ist die Möglichkeit geschaffen, den Ventilsitz auszuwechseln und ihn in beliebigem Metall oder auch einem organischen Stoff auszuführen. Der Ventilsitz *x* läßt sich aus jedem Material, auch aus Edelmetallen herstellen. Auf diese Weise kann das Ventil auch für Gase Verwendung finden, für die Messing wegen ungünstiger Widerstandsfähigkeit nicht in Frage kommt.

Ein weiterer Übelstand ist die Schwierigkeit, welche das Auswechseln der Überwurfmutter *g* verursacht, wenn dies etwa infolge von Abnutzung nötig wird. Zu diesem Zwecke mußte das Anschlußstück *h* abgesägt und nach Einführung der neuen Überwurfmutter wieder hart eingelötet werden. Diese außerordentlich umständliche Arbeit wird durch die neue Bauart gespart, so daß man das Ventil beliebig mit einer Schraubung mit Rechts- oder Linksgewinde verschen kann.

Möglich ist ferner das so häufig vorkommende Festpressen des Dichtungsringes in der Überwurfmutter, wodurch dieselbe so festgehalten wird, daß eine Drehung auf dem Ventilkörper unmöglich wird.

Deshalb ist der Bund *e* für die Dichtung mit einer Längsdrehung versehen, in die sich der Dichtungsring hineinlegt; der früher rund gehaltene Ansatz *f* ist als Vierkant ausgebildet worden, um einen Steck- oder Gabelschlüssel zum Abschrauben des unteren Teiles vom Ventilkörper benutzen zu können. Durch gutes Anziehen der Schraubenvorbindung wird die Dichtung von Metall auf Metall an der Stelle *k* eine vollkommene.

Die Ventile werden von der Firma C. Desaga in Heidelberg ausgeführt und haben sich selbst unter Umständen, unter denen Ventile der alten Bauart völlig versagten, z. B. bei der Regulierung von Strömen heißer Flüssigkeiten, die unter hohem Drucke standen, ausgezeichnet bewährt. Sie werden daher nicht nur in der Technik, bei analytischen wie auch präparativen Arbeiten, überhaupt überall da, wo Gasströme von ganz geringer Geschwindigkeit viele Stunden und Tage konstant bleiben müssen, ein recht willkommenes und zuverlässiges Hilfsmittel sein. [A. 38.]

## Rundschau.

Die Berkefeld-Filter Ges. u. Celler Filterwerke G. m. b. H., Celle (Hannover) hat eine neue Preisliste für ihre Erzeugnisse herausgegeben.

— Die Berkefeld-Filter sind Hohlkörper aus gebrannter Kieselgur, deren Zylinderwandung von Wasser und anderen zu reinigenden Flüssigkeiten von außen her durchdrungen wird, wobei sich die unreinigenden Stoffe, beim Wasser auch die Bakterien, auf der Außenfläche des Filterzylinders ablagern. Diese Ablagerungen werden durch Abreiben wieder entfernt. Die reinigende Wirkung ist rein mechanisch. — Die Filter sind in mannigfacher Ausführung, so als Hausfilter (f. Trinkwasser) in Tropf- und Pumpenfiltern, für größere Leistungen als Großfilter (Filtertöpfe u. Pumpenfilter mit Kolbenpumpe), als tragbare Feldfilter und als Filterzylinder für Laboratorien zu haben. on.

Die von Brauer und Nocht herausgegebene „Revista médica de Hamburgo“ hat ihren 2. Jahrgang in wesentlich erweitertem Umfang und in vorzülicher Ausstattung beginnen können. Die vorliegende Nr. 1 bringt Arbeiten der deutschen Universitätslehrer Sauerbruch (München), Fedor Krause (Berlin), v. Strümpell (Leipzig), Passow (Berlin), Unna (Hamburg) und Salomon (Wien) sowie des spanischen Klinikers Prof. Gil-Casares (Santiago de Galicia) und des brasilianischen Forschers Prof. da Rocha-Lima, der seit dem Jahre 1909 am Hamburger Tropeninstitut tätig ist. Der neue Jahrgang erhält dadurch ein besonderes Gepräge, daß zu den 74 ständigen Mitarbeitern aus der deutschen Wissenschaft und Praxis nunmehr auch 27 Universitätslehrer und Praktiker aus Spanien und den ibero-amerikanischen Staaten hinzugereten und im Mitarbeiterkollegium genannt sind. Zu den beiden deutschen christlichen Prof. Mühlens und Rabe sind noch als Mitarbeiter hinzugereten: Dr. J. M. Rosell (Barcelona) und Dr. Susviela Guarch (Montevideo-Berlin). Es haben sich somit Vertreter der deutschen, spanischen und ibero-amerikanischen Ärzteschaft zu gemeinsamer Arbeit

