

Fortschritte der Elektrochemie in den letzten zehn Jahren*).

Von FRIEDRICH MÜLLER, Dresden.

(Eingeg. 25./8. 1925.)

Technische Elektrochemie.

Elektrometallurgie wässriger Lösungen.

Der Umfang der elektrolytischen Kupferraffination hat seit dem Kriege besonders in den Vereinigten Staaten stark zugenommen. Die größte amerikanische Raffinerie in Baltimore (Guggenheimer) produziert jährlich 330 000 t Elektrolytkupfer; schon 1919 wurden allein in den Vereinigten Staaten gegen eine Million Tonnen Kupfer elektrolytisch raffiniert. Die Aufarbeitung des edelmetallhaltigen Anodenschlammes¹¹³⁾ spielt für die Rentabilität der Raffinerien eine wichtige Rolle. In einer Abteilung der Münze der Vereinigten Staaten in Philadelphia gewinnt man durch Aufarbeitung von Anodenschlamm der Kupferraffinerien täglich 200 kg Elektrolytgold. — Deutschland richtete im Kriege in Oranienburg eine große Anlage ein, in welcher man Elektrolytkupfer aus dem beschlagnahmten Messing gewann, nachdem das Zink verblasen worden war. — Von dem Verfahren, direkt aus Kupfererzen nach dem Auslaugen Elektrolytkupfer zu gewinnen, hat sich scheinbar nur das in Chuquicamata (Nordchile) in großem Umfange betriebene wirtschaftlich durchsetzen können. Das von amerikanischer Seite ausgearbeitete¹¹⁴⁾ und von Siemens und Halske¹¹⁵⁾ installierte Verfahren (Tagesproduktion 150 t Kupfer) geht in der Hauptsache von einem basischen Kupfersulfat, dem Brochantit, aus, welches nach dem Auslaugen mit verdünnter Schwefelsäure der Elektrolyse unterworfen wird, wobei man Anoden aus Magnetit, besser aus Kupfersilicid („Chilex“) verwendet. Letztere, welche nebenbei noch Mangau und Blei, oft auch noch wenig Calcium oder Barium enthalten, haben den Vorteil, daß sie dem Elektrolyten kein Eisen zuführen. Aus dem SO_4 -haltigen Material gewinnt man als wertvolles Nebenprodukt noch etwa 4 kg Schwefelsäure pro Tonne Erz. Das beigemengte störende Chlorid wird durch Schütteln mit Kupferschrot unter Bildung von unlöslichem Kupferchlorür entfernt. — Von anderen Metallen hat lediglich die elektrolytische Zinkgewinnung¹¹⁶⁾, wiederum vor allem in Nordamerika, größere Ausdehnung erlangt. Die Jahresproduktion der Anaconda-Gesellschaft (Great Falls) beträgt 50 000 t Elektrolytzink. Ausgangsmaterial ist meist Zinkblende, welche nach dem Rösten mit Schwefelsäure ausgelaugt wird. Die erhaltene Lösung muß sehr sorgfältig von edleren Metallen befreit werden, bevor man sie unter Verwendung von Pb-, PbO_2 - oder MnO_2 -Anoden elektrolysiert. Der relativ hohe Energieverbrauch von 3 KW für 1 kg Zink erklärt sich mit der durch die Verwendung

unlöslicher Anoden bedingten hohen Badspannung. — Die elektrolytische Raffination anderer Metalle spielt technisch nur eine untergeordnete Rolle. Blei (auch Nickel) wird in Kanada in größerem Maßstabe raffiniert. Die Rentabilität der Bleiraffination ist vor allem von der wirtschaftlichen Verarbeitung der Schlämme (Wismut!) abhängig, weil der Aufwand für die Herstellung ganz besonders reinen Bleies nur für besondere Fälle (Herstellung von Bleifarben) lohnend ist. — Die Aufarbeitung des Anodenschlammes, welcher bei der Elektrolyse des Glockenmetalls (etwa 20 % Zinn) anfällt, hatte während des Krieges für Deutschland Bedeutung zur Gewinnung von Zinn. — Für die Erzeugung von Elektrolyteisen¹¹⁷⁾ als Ersatz für das Kupfer der Geschößführungsringe sind in Deutschland zwei während des Krieges im Bau befindliche Anlagen nicht mehr in Betrieb gekommen. Im allgemeinen läßt sich das Elektrolyteisen wirtschaftlicher durch geeignete Eisenlegierungen oder geeignet thermisch behandeltes Eisen ersetzen, seine Hauptbedeutung liegt heute auf galvanotechnischem Gebiete. Technisch sind die Schwierigkeiten der Herstellung ganz reinen, nicht blätternden Elektrolyteisens überwunden. Am meisten dürfte das alte Verfahren nach F. Fischer in Anwendung stehen, weiter verbessert von den Langbein-Pfanhauser-Werken, welches heiße konzentrierte Eisenchlorürlösungen benutzt, denen man noch (zur Erniedrigung des Dampfdruckes) Kochsalz oder Chlorcalcium zusetzt¹¹⁸⁾. — Auf die elektrolytische Verchromung wurde schon im theoretischen Teil hingewiesen¹¹⁹⁾. Die vorzüglichen Eigenschaften des Chroms, z. B. große Härte, Beständigkeit gegen Hitze, Feuchtigkeit, chemische Reagenzien usw. lassen eine starke Ausdehnung der elektrolytischen Verchromung voraussehen, welche schon jetzt in größerem Maßstabe technisch (vor allem von den Leipziger Langbein-Pfanhauser-Werken, auch der Elektrochrom-Gesellschaft Berlin) betrieben wird. — Eine Zusammenstellung über die Fortschritte der elektrolytischen Raffination in den letzten Jahren findet sich auch bei Skowronski¹²⁰⁾.

Auf dem Gebiete der galvanotechnischen Verfahren¹²¹⁾ kann hier nur auf einige zusammenfassende Darstellungen der mannigfachen Verbesserungen verwiesen werden¹²²⁾. Von steigender Bedeutung erweisen sich die galvanische Verzinnung, Verbleiung und neuerdings die Verchromung. Die elektrolytische Verkobaltung mußte in Deutschland während des Krieges zum großen Teil die Vernickelung ersetzen, weil Nickel für die Herstellung von Nickelstahl dringend benötigt wurde. Neuerdings werden stellenweise für die

¹¹⁷⁾ Zusammenfassung z. B. Hughes, Trans. Am. Electroch. Soc. 40, 185; Belcher, ebenda, 45, 455 [1924].

¹¹⁸⁾ Siehe auch Hutchins, Chem. Ztg. 1924, 538; Z. ang. Ch. 37, 602 [1924]; D. R. P. 309 183 (Merck, Perchloratlösungen); D. R. P. 316 748 (AEG, pulverförmiges Eisen).

¹¹⁹⁾ Neuere Erfahrungen s. z. B. Z. f. Metallkunde 14, 367 [1923]; 16, 175; s. auch Elektrotech. Z. 45, 341 [1924].

¹²⁰⁾ Trans. Am. Electroch. Soc. 45, 187 ff. [1924].

¹²¹⁾ Stand von 1914 s. Pfanhauser, Z. Elektroch. 20, 437 [1914].

¹²²⁾ Blum, Trans. Am. Electroch. Soc. 45, 129 [1924]. Pfanhauser, Die elektrolytischen Metallniederschläge (6. Aufl., Springer, Berlin 1922); Steinach u. Bucherer, Die galvanischen Metallniederschläge (Krayn, Berlin 1923).

*) Vgl. hierzu den theoretischen Teil S. 766 und 865.

¹¹³⁾ Addicke, Met. Chem. Eng. 17, 169 [1917].

¹¹⁴⁾ Trans. Am. Electroch. Soc. 25, 193 [1914]; 45, 381 [1924]; Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie 7, 432 [1919].

¹¹⁵⁾ Siemens-Zeitschrift 1, 22 [1921].

¹¹⁶⁾ Siehe z. B. Hansen, Chem. Ztg. 1919, II 577; 1920, II 10; Palmaer, Z. Elektroch. 29, 557 [1923]; v. Schwarz, Z. Elektroch. 29, 198 [1923]; Engelhardt, Z. Elektroch. 30, 157 [1924].

Elektroden der Wasserelektrolyseure verkobaltete Eisenbleche genommen, bei deren Verwendung eine niedrigere Badspannung erzielt werden soll. In der Galvanoplastik haben „Kobaltstahlgalvanos“ vor Nickelstahlgalvanos den Vorteil, daß abgenutzte Niederschläge im ersteren Falle sich leicht mit verdünnter H_2SO_4 ablösen lassen, ohne daß das Kupfer dabei angegriffen wird. Direkte Eisengalvanos unter Benutzung des erwähnten Fischerschen Bades lassen sich mit hohen Stromdichten, also in kurzer Zeit, herstellen, leider noch nicht einwandfrei auf Wachsformen, was von großer Bedeutung sein würde.

Chloralkalielektrolyse.

I. Ätzkali-Chlor-Verfahren.

Eine sehr gute Zusammenstellung der Fortschritte seit 1914 findet sich bei Billiter¹²³⁾. Von neueren Zellenkonstruktionen sind zu erwähnen: von den Typen mit vertikalen Diaphragmen zunächst die Doppel-diaphragmenzellen der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik¹²⁴⁾, in denen der Elektrolyt den OH^- -Ionen entgegenströmt, und zwar ein Teil in den Anodenraum, der andere (größere) in den Raum zwischen den beiden Diaphragmen. Die Vorteile der Anwendung mehrerer Diaphragmen sind vor allem darin zu suchen, daß die Flüssigkeitsschicht an der der Anode abgekehrten Diaphragmenseite eine relativ geringe OH^- -Ionenkonzentration aufweist; man kann sich ferner der raumsparenden vertikalen Anordnung bedienen und vor allem dünne Diaphragmen verwenden; die hydrostatischen Druckdifferenzen am Diaphragma sind klein. Die B. A. S. F. verwendet nach der Ansicht Billiters auf der Kathodenseite durchlässige Asbestgewebe, während sie auf der Anodenseite auf relativ undurchlässige Asbestpappen angewiesen sein dürfte. Die B. A. S. F. hat das Verfahren in ihren Anlagen an Stelle des früher betriebenen Griesheimer Verfahrens eingeführt. — Mehrfachdiaphragmen haben sich unter andern auch die Farbenfabriken vorm. F. Bayer¹²⁵⁾ patentieren lassen (in ihren Werken aber die Siemens-Billiter-Zelle eingeführt), ferner Barth¹²⁶⁾, letzterer mit gitterförmig unterteilten Diaphragmen. — In allerneuester Zeit verwendet Billiter im Versuchsbetriebe (Einzelheiten sind noch nicht bekanntgegeben) ein neues Diaphragmenmaterial, welches gegen Säuren, Alkali und Chlor praktisch vollkommen beständig sein und die Durchlässigkeit gewöhnlichen Asbestgewebes besitzen soll. (Sein Hauptbestandteil ist Glas in besonderer Verteilung). Die bisherigen Versuchsergebnisse eröffnen vor allem in bezug auf niedrige Badspannung und lange Lebensdauer der Diaphragmen zukunftsreiche Möglichkeiten der Verwendung in Vertikaldiaphragmenzellen.

Bei der Townsend-Zelle (Kathodenraum mit Öl gefüllt) sind bekanntlich gegenüber der Zelle von Hargreaves-Bird (Kathodenraum leer) die hydrostatischen Druckunterschiede im Anodenraum wesentlich geringer. Dadurch ist einmal die Durchtrittsgeschwindigkeit der Lösung viel gleichmäßiger über die ganze Diaphragmenfläche verteilt, und außerdem kann man Diaphragmen mit viel kleinerem Diffusions- und elektrischen Widerstand verwenden, man kann also auch wegen

geringer Spannungsverluste mit sehr hohen Stromdichten arbeiten. Die Townsend-Zelle wird vor allem in den Werken der Hooker Electrochemical Co. (1910 nach einem großen Brande neu aufgebaut) in großem Umfange verwendet (etwa 700 Zellen mit durchschnittlich je 4000 Ampère Belastung). In wenigen — zur Einschränkung hydrostatischer Druckdifferenzen möglichst niedrig und lang gebauten — Typen¹²⁷⁾ hat man wellenförmige Kathoden (dadurch bei gleichem Badquerschnitt Vergrößerung der Kathodenfläche, Verringerung der Badspannung) eingeführt, den Anodenraum hält man mit Hilfe besonderer Vorrichtungen immer nahezu gesättigt an Kochsalz. — Die Hargreaves-Bird-Zelle arbeitet zwar mit geringerer Stromausbeute, besitzt aber dafür infolge niedrigerer Badspannung eine höhere Energieausbeute, außerdem ist die Bedienung einfacher. Sie wurde zunächst verbessert durch Allen¹²⁸⁾ und Moore¹²⁹⁾ durch Anbringen nach oben auseinanderstrebender Diaphragmen, durch Schaffen leichter Auswechslungsmöglichkeiten der Elektroden und Diaphragmen, Hochhalten der Salzkonzentration im Anolyten u. a. — Weitere Verbesserungen bringt die besonders im Kriege in großem Maßstabe verwendete Nelson-Zelle¹³⁰⁾ (in Edgewood, Maryland, 3500 Zellen zu 1000 Amp. in Betrieb). Dieser Typus hat eine sackförmig ausgebildete Kathode, welche innen mit Asbestpapier ausgekleidet ist. In den so erhaltenen Innenraum tauchen die Graphitanoden.

Von den Zellentypen mit horizontalen Filterdiaphragmen hat die Siemens-Billiter-Zelle die größte technische Verwendung gefunden (1914 5000 PS, 1924 45 000 PS installiert!). Das als Unterlage für das Diaphragma (Asbestgewebe mit aufgetragenem Gemisch von Asbestwolle und Bariumsulfat) dienende Eisendrahtnetz wird jetzt durch autogenes Verschweißen mit der äußeren Eisenwanne ganz sicher verbunden: teilweise ist das Drahtnetz auch durch hochkant gestellte Eisenstäbe ersetzt worden. Wichtig vor allem ist aber, daß man durch Erhalten eines Wasserstoffgedrucks unter der Kathode den hydrostatischen Druck über der Kathode verringert, damit man die Diaphragmen dünner ausführen kann und eine geringere Badspannung benötigt. Der im Kathodenraum entwickelte Wasserstoff muß vor dem Austreten erst eine kleine Wassersäule in einer Waschflasche passieren, welche nach dem Prinzip der kommunizierenden Röhren mit dem Anolyten verbunden ist und für konstanten Druck sorgt¹³¹⁾. Die nach dem Billiter-Verfahren arbeitende Bosnische Elektrizitäts-A.-G. verwendet seitlich eingeführte Magnetitanoden, Bayer führt die Graphitanoden ebenfalls seitlich ein.

Bei den Glocken- und Quecksilberverfahren sind keine bedeutenden technischen Neuerungen im letzten Jahrzehnt bekannt geworden¹³²⁾. Verschiedene Arbeiten liegen über die Amalgamersetzung bei dem Quecksilberverfahren vor: so stellten z. B. E. Müller und A. Riedel¹³³⁾ fest, daß die Zersetzung von 0,2 %

¹²⁷⁾ Chem. Met. Eng. 23, 961 [1920]; Am. Pat. 1 388 460; 1 388 474.

¹²⁸⁾ D. R. P. 282 749; Am. Pat. 716 804.

¹²⁹⁾ Am. Pat. 703 289; Chem. Met. Eng. 23, 1011, 1072, 1125 [1920].

¹³⁰⁾ Am. Pat. 1 149 210; Chem. Met. Eng. 21, 17 [1919].

¹³¹⁾ D. R. P. 274 964; 301 831.

¹³²⁾ Siehe auch Bayer & Co., D. R. P. 295 800.

¹³³⁾ Z. Elektroch. 26, 104 [1920]; s. auch Pollatschek, Dissert. Dresden 1925.

¹²³⁾ Die technische Chloralkalielektrolyse (Steinkorff, Dresden 1924); Techn. Elektrochemie II (Knapp, Halle 1924).

¹²⁴⁾ D. R. P. 268 816, über neuere Einzelheiten ist nichts bekannt geworden.

¹²⁵⁾ D. R. P. 284 937; 286 993.

¹²⁶⁾ D. R. P. 325 313; 352 977.

Natriumamalgam durch Ferrolegierungen von V, Mo, W, Cr stark beschleunigt wird.

Über die Haltbarkeit von Elektrodenkohlen siehe Arndt u. Fahse¹³⁴⁾; über Magnetitelektroden Askénasy¹³⁵⁾ u. a. Zur Herstellung von Eisenoxydelektroden empfiehlt Fedotieff¹³⁶⁾ als rationellstes Verfahren die Oxydation des Eisens mit Wasserdampf bei 1000—1100°.

Den Anteil der verschiedenen auf Ätzalkali und Chlor arbeitenden Verfahren an der Gesamtproduktion, für welche heute rund 100 000 KW (1914 etwa 57 000 KW) aufgewendet werden, schätzt Billiter folgendermaßen:

Siemens-Billiter-Verfahren	32%
Griesheim-Elektron	20%
Quecksilberverfahren	18%
Hargreaves-Bird, Allen-Moore, Nelson	13%
Townsend	11%
Aussiger Glockenverfahren	3%
Badische Anilin- und Soda-Fabrik	3%

Vor dem Kriege betrug der Anteil des Siemens-Billiter-Verfahrens 14%, des Griesheim-Elektron-Verfahrens 38%, der Quecksilberverfahren 32%.

Die Frage der Chlorverwertung ist nach wie vor brennend. Während des Krieges bestand ein enormer Bedarf an Chlor für die Zwecke des Gaskampfes; im Herbst 1918 wurden in Deutschland monatlich gegen 7000, in den Vereinigten Staaten sogar 19 000 t Chlor produziert! Der Hauptteil des elektrolytischen Chlors wird auch heute noch auf Chlorkalk verarbeitet; weitere Verwendungsmöglichkeiten sind z. B.: das Entzinnen von Weißblechabfällen, Schneiden von Metallen¹³⁷⁾, Aufschließen von Holz-, auch Hanffasern zur Herstellung von Cellulose, Bleichen von Cellulose, Extraktion von Erzen, z. B. Leucit (wobei man SiCl_4 zu Imprägnationszwecken und AlCl_3 als $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Ersatz gewinnt); Herstellung von Salzsäure durch katalytische Verbrennung mit dem kathodisch erzeugten Wasserstoff (in Deutschland z. B. von Griesheim-Elektron und der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik betrieben, oft aber wegen Absatzschwierigkeiten der HCl unrationell); Gewinnung von organischen Chlorierungsprodukten. Von letzteren kommen unter anderm vor allem in Frage: Mono- und Dichloressigsäure, Chlorbenzol, Chlornitrobenzol, Chlornitronaphthalin u. a., besonders aber Chloradditions- bzw. Substitutionsprodukte von Kohlenwasserstoffen (Tetrachlorkohlenstoff [„Benzinoform“], Acetylentetrachlorid, Dichloräthylen u. a.). Steigende Anwendung findet das Chlor zu Desinfektions- und Sterilisationszwecken. In den Vereinigten Staaten ist übrigens ein besonderes „Chlorine Institute“ zum Studium aller Fragen der Chlorverwertung gegründet worden.

Die Ausfuhr Deutschlands an Ätzkali betrug 1923 30 000 t (1913: 44 000 t). Für Ätznatron besteht steigende Nachfrage von Seiten der Viscose-Kunstseide-industrie.

II. Hypochlorit, Chlorat, Perchlorat.

In der elektrolytischen Herstellung von Hypochlorit sind in der Berichtszeit keine wesentlichen Fortschritte zu verzeichnen. Die direkte Gewinnung durch Kochsalzelektrolyse ohne Diaphragma wird nur von kleineren Betrieben ausgeführt, während in großen Papier- und Cellulosefabriken das indirekte Verfahren (Einwirkung

des bei den Ätzalkaliverfahren gewonnenen Chlors auf Calcium- oder Natriumhydroxydlösungen) in steigendem Maße bevorzugt wird, weil es mit geringerem Material- und Energieaufwand (dafür allerdings mit größerem Bedienungspersonal) durchzuführen ist. Die Beständigkeit von Hypochloritlösungen¹³⁸⁾ wird unter anderem auch durch Anwesenheit von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und $\text{Al}(\text{OH})_3$ verringert. Hypochloritlösungen werden auch zur Abwasserdesinfektion verwendet¹³⁹⁾. — Über die elektrolytische Darstellung von Chlorat liegt eine umfassende Untersuchung von Foerster¹⁴⁰⁾ vor, in welcher gezeigt wird, wie die auftretenden Reaktionen in bestimmender Weise vom Anodenpotential abhängig sind. Weitere Untersuchungen siehe Blau¹⁴¹⁾ und Knibbs¹⁴²⁾ (auch Perchlorat). Die starke Preissteigerung für Platin als Anodenmaterial hat dazu geführt, dieses Metall in vielen Anlagen durch Graphit, in der Hauptsache aber durch Magnetit zu ersetzen [s. auch Grube¹⁴³⁾]. Die Verwendung (matt) verchromter Eisenkathoden bei der Chloratherstellung scheint nach Grube¹⁴⁴⁾ aussichtsreich, weil an diesen die Reduktion des ClO_3^- und ClO^- sehr stark eingeschränkt wird. Vermutlich wird das Chrom oberflächlich zu Cr_2O_3 oxydiert¹⁴⁵⁾. Die Lignose A.-G.¹⁴⁶⁾ geht bei der Herstellung von Kaliumperchlorat von NaClO_3 aus, oxydiert dieses elektrolytisch zu NaClO_4 und setzt letzteres mit HClO_3 in HClO_4 und NaClO_4 um. Das NaClO_3 geht in die Bäder zurück, bei der Umsetzung verlorengegangene Anteile lassen sich durch Zusatz äquivalenter Mengen Kochsalz ersetzen. Das wichtige Ammonperchlorat gewinnt man am zweckmäßigsten durch Umsetzung von Natriumperchlorat mit Ammonsulfat ev. auch mit Ammonchlorid. „Ammonal“ enthält noch feinverteiltes Aluminium. — Elektrolytisch erzeugte Perchlorsäure wird nach Palmaer an Stelle von Schwefelsäure in Schweden zum Aufschließen von Phosphaten verwendet.

Wasserzersetzung. Aus der großen Anzahl von konstruktiven Verbesserungsvorschlägen für Wasserelektrolyseure können hier nur einige wenige herausgegriffen werden. Koelsch¹⁴⁷⁾ schlägt als Diaphragmenmaterial ein, evtl. durch Drahteinlage verstärktes Papiergewebe vor, die Badische Anilin- und Soda-Fabrik¹⁴⁸⁾ verwendet Anoden aus Eisen-Nickellegierungen, welche sich durch größere Haltbarkeit auszeichnen und das Arbeiten mit niedriger Badspannung gestatten. Die Elektrizität-A.-G. vorm. Schuckert¹⁴⁹⁾ setzt dem Elektrolyten Magnesiumhydroxyd in gleichmäßiger Verteilung zu; dadurch scheiden sich die Gase in größeren Blasen ab, ihre Trennung wird erleichtert. Casale¹⁵⁰⁾ arbeitet ohne Diaphragma mit Elektroden aus jalousieartig übereinandergeschichteten, oben offenen Elementen. Ohne Diaphragma arbeitet auch die Zelle von Zorzi¹⁵¹⁾ mit kegelförmigen, glasüberdeckten Elektroden. Die

¹³⁸⁾ Journ. Chem. Soc. 34, 350.

¹³⁹⁾ Erlwein, Journ. f. Gasbeleuchtung 1916, 537.

¹⁴⁰⁾ Trans. Am. Electroch. Soc. 46, 23 [1924].

¹⁴¹⁾ Z. Elektroch. 27, 1 [1921].

¹⁴²⁾ Trans. Far. Soc. 16 II 402; III 1106 [1921].

¹⁴³⁾ Z. Elektroch. 29, 150 [1923].

¹⁴⁴⁾ Z. Elektroch. 30, 67 [1924].

¹⁴⁵⁾ Im Einklang mit den Versuchen von Liebreich, Z. Elektroch. 30, 344 [1924].

¹⁴⁶⁾ D. R. P. 298 991; 300 021.

¹⁴⁷⁾ D. R. P. 340 752.

¹⁴⁸⁾ D. R. P. 378 136.

¹⁴⁹⁾ D. R. P. 347 971.

¹⁵⁰⁾ D. R. P. 388 465.

¹⁵¹⁾ Elektrotechn. Z. 45, 342 [1924].

¹³⁴⁾ Z. Elektroch. 28, 376 [1922].

¹³⁵⁾ Technische Elektrochemie II (Vieweg 1916), 246; D. R. P. 301 762; Chem. Met. Eng. 1916, 343.

¹³⁶⁾ Z. ang. Ch. 36, 47 [1923].

¹³⁷⁾ D. R. P. 307 175.

Zellen von Holmboe¹⁵²⁾ sind ganz geschlossen, haben einen sehr geringen Raumbedarf und sollen einen Energieverbrauch von nur 4,85 KWStd. pro Kubikmeter Wasserstoff haben¹⁵³⁾. Ebenfalls vollkommen geschlossene Zellen verwendet die Electrolabs Co. nach den Patenten Levins^{153a)}, die verkobalteten Eisenelektroden sind durch Asbestdiaphragmen voneinander getrennt. Die Energieausbeute der Zellen, von denen in den Vereinigten Staaten über 5000 in Betrieb stehen, soll besonders hoch sein. Vesme¹⁵⁴⁾ beschreibt eine Einrichtung zur elektrolytischen Erzeugung von Gasen unter Druck. — Ein neues katalytisches Reinigungsverfahren von Wasserstoff und Sauerstoff durch Überleiten über erhitzte Mischungen von Kupfer und Silber (mit Zusätzen von Si-, Ce-, Cr-Oxyd) beschreibt das Konsortium für elektrochemische Industrie¹⁵⁵⁾. — Das Hauptverwendungsgebiet des Elektrolytwasserstoffs dürfte heute die Fettebereitung sein, daneben autogene Metallbearbeitung, Füllung von Luftschiffen und in einzelnen Fällen die Ammoniaksynthese (nach dem Casale- und Fauser-Verfahren). Eine überschlägige Kalkulation des „Wasserkraftverfahrens“ der Ammoniaksynthese s. Heß¹⁵⁶⁾. Dem Vorteil der Reinheit des Elektrolytwasserstoffs (z. B. für NH₃-Synthese frei von CO!) steht der Nachteil gegenüber, daß er nur beim Vorhandensein billiger elektrischer Energie für die Großverfahren wirtschaftlich zu verwenden ist (der Ammoniakpreis hängt ja in der Hauptsache von den Kosten für den Wasserstoff ab). Billiger Wasserstoff könnte weiter Verwendung finden zur Hydrierung von Kohle und Naphthalin¹⁵⁷⁾, zum Erhitzen künstlicher Edelsteine, sowie zur Synthese von Formaldehyd und Methylalkohol aus Kohlenoxyd und Wasserstoff nach dem Verfahren der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik. — Bei elektrisch betriebenen Bahnen könnte man vielleicht zur Verwertung von Abfallstrom Elektrolytwasserstoff erzeugen und diesen dann zum Betrieb von Diesellokomotiven verwenden. — Einige neue Vorschläge zur elektrolytischen Entrostung liegen vor¹⁵⁸⁾.

Zur Herstellung von Kaliumpermanganat bedient man sich mehr und mehr der anodischen Auflösung von Mangan- bzw. Ferromangananoden¹⁵⁹⁾. Grube¹⁶⁰⁾ studierte neuerdings das anodische Verhalten reinen Mangans in Natronlauge; in konzentrierter heißer Lösung geht Mangan bei niedriger Stromdichte zwei-, bei mittlerer drei- und bei höherer siebenwertig in Lösung, die Stromausbeuten sind mäßig. — Bei der elektrolytischen Gewinnung von Chromsäure setzt Goldberg¹⁶¹⁾ dem Elektrolyten Kupferoxyd zu, welches den kathodischen Wasserstoff zur Reduktion verbraucht. — Zur Gewinnung von Persalzen verwendet die Chemische Fabrik Weißenstein, Kärnten¹⁶²⁾ Anoden aus Thallium, die teilweise mit Phosphor überzogen bzw. legiert sind. Natriumperborat, dem nach Foer-

ster¹⁶³⁾ die Formel NaBO₂·H₂O₂·3H₂O zukommt, gewinnt man nach Arndt¹⁶⁴⁾ am besten bei einer Anodenstromdichte von 10–20 Amp./qdm, der Elektrolyt muß möglichst frei von Platin und Eisen sein (das Verfahren wird von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt betrieben). — Die elektrolytische Regeneration von Zinnchlorür aus Zinntetrachlorid beschreiben Siemens und Halske¹⁶⁵⁾, das Zinntetrachlorid wird dabei über eine wagerechte Kathode geleitet, oberhalb derer sich innerhalb eines Diaphragmas die Anode befindet. — Über neuere technische Anwendungen der Elektrochemie organischer Verbindungen sind zuverlässige Nachrichten schwer zu erhalten¹⁶⁶⁾. In Frage kommt z. B. elektrolytische Reduktion von Aceton [Vermeidung der durch die „Bleiöle“ hervorgerufenen Störungen durch horizontale Anordnung der kupferhaltigen Bleikathoden mit nach unten gerichteter wirksamer Oberfläche¹⁶⁷⁾]; von Oxalsäure zu Glyoxylsäure [amalgamierte Blei- oder Eisenelektroden¹⁶⁸⁾, neuerdings auch Arbeiten ohne Diaphragma]; ferner die Darstellung von Dioxybernsteinsäure; Benzidin; die anodische Esterbildung bei Mononitrobenzoesäure, die elektrochemische Chlorierung von Benzol und Toluol u. a. Eine große Reihe von Untersuchungen über elektrochemische Oxydation organischer Verbindungen hat Fichter¹⁶⁹⁾ ausgeführt. — Die elektrolytische Herstellung von Ozon hat sich technisch nicht verwirklichen lassen, man arbeitet nach wie vor mit Hilfe stiller elektrischer Entladungen. Über einige Neuerungen siehe Meingast¹⁷⁰⁾. — Mit Hilfe von Glimmentladungen kann man nach dem Voltolverfahren dünnflüssige Öle in sehr zähflüssige überführen, welche den Vorteil haben, daß ihre innere Reibung mit steigender Temperatur nur sehr langsam abnimmt.

Über Leclanché-Elemente ist kürzlich eine umfassende Abhandlung mit Literaturangaben in der Zeitschrift für Elektrochemie erschienen¹⁷¹⁾. Das Nyberg-Element¹⁷²⁾ besteht aus Zink, 10 % Natronlauge und Kohle, das Zink ist zu 1–2 % amalgamiert, um billigere Sorten verwenden zu können. Beim Arbeiten nach: $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{Zn(OH)}_2$ liefert das Element eine elektromotorische Kraft von 1,0–1,18 Volt, die Kapazität beträgt bei der beschriebenen Type bei 1 Amp. Stromstärke 50 Amp.-Std., bei 0,1 Amp. 180 Amp.-Std. — Im allgemeinen geht das Bestreben dahin, Elemente mit direkter Luftdepolarisation zu konstruieren, in diesem Falle sind allerdings die zu entnehmenden Stromstärken noch recht klein (pro qdm Kohlenoberfläche etwa 0,03 Amp.). — Verbesserungsmöglichkeiten für den Edisonakkumulator siehe Strasser¹⁷³⁾. Weiteres über galvanische Elemente siehe Günther-Schulze^{173a)}. — Die Versuche zur Verwirklichung des

¹⁶³⁾ Z. ang. Chem. 34, 354 [1921]; s. a. Le Blanc, Z. Elektroch. 29, 179, 192 [1923]; Menzel, Z. phys. Chem. 105, 402 [1923].

¹⁶⁴⁾ Z. Elektroch. 28, 263 [1922].

¹⁶⁵⁾ D. R. P. 302 040.

¹⁶⁶⁾ S. z. B. Journ. Ind. and. Eng. Chem. 14, 908; 15, 15; Trans. Am. Elektroch. Soc. 45, 33 [1924]; Chem. Met. Eng. 21, 663.

¹⁶⁷⁾ Bayer, D. R. P. 303 303.

¹⁶⁸⁾ Bayer, D. R. P. 347 605.

¹⁶⁹⁾ Helv. chim. acta 2–5.

¹⁷⁰⁾ Chem.-Ztg. 1925, 562.

¹⁷¹⁾ Z. Elektroch. 31, 214 [1925].

¹⁷²⁾ D. R. P. 387 072; Z. Elektroch. 30, 549 [1924].

¹⁷³⁾ Elektrotech. Z. 1916, 326.

^{173a)} Galvanische Elemente und Schwachstromakkumulatoren (Leipzig 1921).

¹⁵²⁾ E. Pat. 229 624.

¹⁵³⁾ Siehe Elektrotechn. Z. 45, 462, 886 [1924].

^{153a)} D. R. P. 335 992; Am. Pat. 1 219 966.

¹⁵⁴⁾ D. R. P. 351 383; Haack, D. R. P. 329 361.

¹⁵⁵⁾ D. R. P. 329 177.

¹⁵⁶⁾ Die chem. Industrie 45, 538 [1922].

¹⁵⁷⁾ D. R. P. 306 356; 307 671; Chem. Ztg. 1921, 565.

¹⁵⁸⁾ Engineering 1924, 25.

¹⁵⁹⁾ Am. Pat. 1 360 700; Trans. Am. Elektroch. Soc. 35, 371 [1919]; Journ. Ind. Eng. Chem. 13, 763; Journ. Phys. Chem. 24, 608.

¹⁶⁰⁾ Z. Elektroch. 29, 17, 100 [1923].

¹⁶¹⁾ D. R. P. 303 165.

¹⁶²⁾ E. Pat. 198 246.

Brennstoffelementes¹⁷⁴⁾ sollen hier nicht im einzelnen behandelt werden, weil das Problem technisch noch nicht gelöst ist. Für das Kohlen- bzw. Kohlenoxydelement liegen die Schwierigkeiten vor allem darin, daß man noch keinen Elektrolyten gefunden hat, in welchem der elementare Kohlenstoff in Kohlenstoffkationen übergeht, daß man das Kohlenoxyd schwer ganz einwandfrei an unangreifbaren Elektroden wirksam machen kann, und schließlich in der Reaktionsträgheit des Kohlenstoffs gegenüber Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur. Für die Ausnützung der Knallgaskette sind von Nachteil die Inkonzanz der Sauerstoffelektrode, die leichte Polarisierbarkeit und die Tatsache, daß sich der Wasserstoff nur am Platin elektromotorisch gut wirksam machen läßt. Eine Erhöhung der Kapazität der Knallgaskette oder auch der Chlorknallgaskette ist vielleicht durch einen weiteren Ausbau des Prinzips der Schmidtschen Diffusionsgaselektrode (s. Theoretischer Teil) zu erhoffen.

Die Elektroosmose (Durchdringen von Flüssigkeit durch ein Diaphragma) und Elektrophorese¹⁷⁵⁾ (Transport von festen, flüssigen oder gasförmigen Bestandteilen in einem beweglichen Medium unter dem Einfluß angelegter Spannungen) findet eine äußerst vielseitige, im ganzen aber nur einige hundert Kilowatt aufnehmende technische Anwendung, so z. B. zum Trocknen von Torf (im allgemeinen noch nicht wirtschaftlich); in der Kaolinaufbereitung der Porzellanindustrie; zur Abscheidung von Graphitschlamm und Erzen; Ausziehen des Zuckers aus der Melasse; Reinigen von Leim, Gelatine, Rohglycerin, Gummi, Gerbbrühen, Alkaloiden; zur Herstellung von kolloidalem SiO_2 und Al(OH)_3 , von reinem Serum; zur Gerbung (wesentliche Zeiterparnis); zum Konservieren von Grünfütter u. a.

Schmelzflußelektrolyse.

Die Aluminiumindustrie hat seit dem Kriege einen enormen Aufschwung genommen. Die Weltproduktion betrug 1913 68 000 t, 1922 112 000 t, 1923 180 000 t! Deutschland, welches vor dem Kriege erst wenige hundert Tonnen herstellte, die nur einen kleinen Teil seines Bedarfs deckten, steht heute an zweiter Stelle der Weltproduktion mit fünf großen Werken (Lautawerk, Erftwerk, Bitterfeld, Rheinfelden, Innwerk, davon die beiden letzteren mit Wasserkraft, über deren Entwicklung kürzlich Specketer¹⁷⁶⁾ in dieser Zeitschrift berichtete. Das Herstellungsverfahren ist, abgesehen von einzelnen konstruktiven Verbesserungen, im wesentlichen unverändert. Der deutsche Bauxit in Hessen enthält leider viel Kieselsäure. Das Problem, den reichlich vorhandenen deutschen Ton auf reine Tonerde zu verarbeiten, ist zwar technisch gelöst, es ist aber vorläufig noch wirtschaftlicher, reinen ausländischen Bauxit einzukaufen, als die Fabrikation mit der dreifach größeren Menge Tons mit dem großen Kieselsäuregehalt zu belasten. Ausichtsreich erscheint auch die Gewinnung der Tonerde im elektrischen Ofen. Das Aluminium findet als Metall und in seinen Legierungen (z. B. Duraluminium^{176 a)}, 4—5 % Cu, wenig Mg und Mn; Magnalium und Elektronmetall,

mit Mg) eine außerordentlich große, ständig wachsende Anwendungsmöglichkeit¹⁷⁷⁾. Für seine wirtschaftliche Verwendung als Kupferersatz für elektrotechnische Zwecke müssen eine Reihe von Faktoren einkalkuliert werden (spezifisches Gewicht, Leitfähigkeit, Festigkeit, Elastizitätsmodul usw.); der Reinheitsgrad muß mindestens 99 % sein, schon weil sonst die Korrosion zu stark wird. Im allgemeinen ist für Freileitungen die Verwendung des Aluminiums gegenüber der des Kupfers nur dann lohnend, wenn der Aluminiumpreis höchstens das 1,2- bis 1,3fache des Kupferpreises beträgt. Für Kabelleitungen ist noch zu bedenken, daß infolge des größeren Querschnitts die Kosten für die Isolation höher sind¹⁷⁸⁾. Neben Verwendung als Baumaterial für viele Maschinen und Geräteteile dient Aluminium ferner als Desoxydationsmittel (Eisen- und Stahlindustrie, Aluminothermie) und als Zusatz zu Sicherheitssprengstoffen. — Zur Herstellung von Magnesium wird ein wirtschaftliches Verfahren der englischen Magnesium-Co. beschrieben¹⁷⁹⁾, welches in zwei Stufen arbeitet. Nach Anwendung eines besonderen Entwässerungsverfahrens mit trockener Luft und trockenem Chlorwasserstoff wird das mit Kochsalz oder Chlorkalium versetzte geschmolzene Chlormagnesium unter Verwendung von geschmolzenen Bleikathoden der Elektrolyse unterworfen. Die dabei entstehende Blei-Magnesiumlegierung dient in einer zweiten Zelle als Anode, als Kathoden werden dünne Eisenstäbe verwendet. 1 kg Magnesium erfordert etwa 18,5 KWStd. Das anodisch entwickelte Chlor läßt man auf aufgeschlammtes Magnesiumoxyd einwirken und erhält dabei MgCl_2 und $\text{Mg(ClO}_3)_2$. Man dampft dann ein, bis ein großer Teil des MgCl_2 auskristallisiert, und setzt die Mutterlauge mit KCl zu MgCl_2 und KClO_3 um. Da man MgCl_2 wieder mit als Ausgangsprodukt verwendet, entstehen bei dem ganzen Prozeß keine minderwertigen Abfälle. — Bei der elektrolytischen Gewinnung von Natrium entsteht an der Anode nach $2\text{OH}^- + 2\text{F} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ Wasser, welches auf das kathodische Natrium unter Rückbildung von NaOH einwirkt. Das Verdrängen des Wassers aus dem Anodenraum geschieht zweckmäßig dadurch¹⁸⁰⁾, daß man an der Kathode dauernd frisches wasserfreies Ätznatron zuführt, während die wässrige Schmelze an der Anodenseite abfließt. Um die mit steigender Temperatur rasch wachsende Löslichkeit bzw. Diffusionsgeschwindigkeit des Natriums (und des Sauerstoffs) im Elektrolyten einzuschränken, elektrolysiert man bei einer möglichst nahe am Schmelzpunkt des Ätznatrons liegenden Temperatur. Die Gewinnung des Natriums durch Elektrolyse von geschmolzenem Kochsalz soll nach Daneel¹⁸¹⁾ unter Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaßregeln nicht nur technisch, sondern auch wirtschaftlich möglich sein. — Von anderen Metallen sind wenige technische Neuerungen über ihre Herstellung durch Elektrolyse im Schmelzfluß bekannt geworden. Ihre Gewinnung dürfte nur in verhältnismäßig kleinem Ausmaße erfolgen, weil es an großen Absatzgebieten fehlt.

¹⁷⁷⁾ Elektrotechn. Z. 45, 440 [1924]; Z. f. Metallkunde 1922: Chem.-Ztg. 1924, 65, 90, 921; 1925, 571; über Eigenschaften und elektrolytische Reinigung von Aluminium. s. z. B. Trans. Am. Electroch. Soc. 47, [1925].

¹⁷⁸⁾ Wunder, Elektrotechn. Z. 45, 1109 [1924].

¹⁷⁹⁾ Chem. Met. Eng. 26, 987 [1922]; Elektrotechn. Z. 45, 249 [1924].

¹⁸⁰⁾ D. R. P. 284 742.

¹⁸¹⁾ Z. Elektroch. 30, 145 [1924].

¹⁷⁴⁾ S. z. B. Z. Elektroch. 22, 409, 414 [1916]; 25, 82 [1919]; 27, 194, 197 [1921]; 28, 81 [1922]; 29, 478 [1923]; B. 51, 1526 [1918]; 52, 1185 [1919]; 53, 914 [1920]; 56, 1456 [1923].

¹⁷⁵⁾ Z. Elektroch. 22, 134 [1916]; 26, 113 [1920]; 28, 27 [1922].

¹⁷⁶⁾ Z. ang. Ch. 37, 447 [1924].

^{176a)} Fraenkel, Z. ang. Ch. 38, 696 [1925].

Elektrothermische Verfahren.

Die gewaltige Ausdehnung der Elektrothermie zwingt zu einer besonders gedrängten Behandlung bzw. für einzelne Gebiete zum Hinweis auf zusammenfassende Darstellungen, so z. B. für die Erzeugung von Elektro-roheisen und Elektrostahl¹⁸²⁾. Die erstere kommt zurzeit allerdings nur da in Frage, wo elektrische Energie sehr billig zur Verfügung steht, also vor allem in Schweden und Norwegen. In Schweden werden in elf elektrischen Hochöfen jährlich 75 000 t Roheisen erzeugt. Die direkte Gewinnung von Stahl aus Eisenerzen befindet sich in Schweden im Versuchsstadium. Die Herstellung von Elektrostahl aus Roheisen bzw. Schrott hat einen bedeutenden Umfang angenommen, prozentual besonders in dem kohlearmen Italien¹⁸³⁾, wenn auch infolge der jetzt herrschenden allgemein wirtschaftlichen Schwierigkeiten die Gesamtweltproduktion stark zurückgegangen ist. In Deutschland wurden schon 1914 100 000 t Elektrostahl gewonnen. Die Vorteile der elektrothermischen Stahlerzeugung liegen vor allem in den erreichbaren hohen Temperaturen, welche die Verwendung hochbasischer Schlacken, mit denen man die Verunreinigungen weitgehend entfernen kann, gestatten, ferner in der Möglichkeit des Luftabschlusses und der leichten Regulierbarkeit der Temperatur. Man hat weiter den Vorteil einer sehr guten Kraftkonzentration; selbst in den größten Aggregaten (bis 12 000 PS) hat man bis zu 4000 ° hinauf bei guter Wärmeausnutzung eine kleine Reaktionszone, so daß die Ofenwandungen kaum angegriffen werden. Schließlich ist die Bauart der elektrischen Öfen Platz sparend, und Überschußenergien lassen sich ausnützen. Elektrostahl läßt sich aus Schrott mit einem Energieaufwand von etwa 0,8–1 KWStd. pro kg, aus flüssigem Roheisen mit 0,1–0,3 KWStd. herstellen. Als Futter für elektrische Öfen¹⁸⁴⁾ kommen z. B. in Frage: feuerfester Ton, Magnesit, Dolomit, Bauxit, Chamotte, Stückquarz, Carborund, Alundum, Zirkonoxyd, Chromeisenstein. — Steigende Bedeutung erlangen auch die Elektrometallöfen¹⁸⁵⁾ (Nickel-, Kupfer-, Messing-, Blei-, Zinn-, Zink-, Bronze-, Aluminium- u. a.). Hier sind die Vereinigten Staaten, deren Elektrometallöfen schon etwa 50 000 KW allein für die Messingschmelze aufnehmen, stark führend; auch die elektrischen Glüh-, Wärme- und Härteöfen sind dort zu einer sehr großen Anwendung gelangt.

Auch die Herstellung der Ferrolegierungen¹⁸⁶⁾ hat einen bedeutenden Umfang angenommen, übrigens werden immer neue Legierungen mit besonderen Eigenschaften für Spezialzwecke vorgeschlagen. Deutschland deckt den größten Teil seines Bedarfs an Ferrosilicium durch eigene Produktion. 1 kg 45 % FeSi (infolge seiner hohen Verbrennungswärme viel als Desoxydationsmittel verwendet) erfordert 6 KWStd., 75 % FeSi 11 KWStd., 90 % 15 KWStd. Zur Herstellung von FeSi verwendet man bekanntlich Öfen, die denen der Carbidindustrie ganz ähnlich sind. Neuerdings findet Ferrosilicium mit 13–15 % Si mehr Anwendung für che-

mise Apparaturen („Thermosilicid“, „Duriron“ u. a.). Im allgemeinen ist das Ferrosilicium schwer zu bearbeiten, auch bietet es Schwierigkeiten, einen wirklich dichten Guß zu erzielen. Während des Krieges wurde für die Zwecke der Luftschiffahrt viel Wasserstoff durch Eintragen pulverigen Siliciums in Natronlauge gewonnen, es sind dazu Apparateeinheiten bis zu 1000 cbm Stundenleistung gebaut worden. — Besonders säurefeste Legierungen sind aus kohlenstofffreiem Eisen und Chrom hergestellt worden. — Carborund soll mit wesentlich besserer Ausbeute herzustellen sein, wenn man die Reaktion unter Druck vor sich gehen läßt¹⁸⁷⁾. In den Vereinigten Staaten wird durch Überleiten von Chlor bei 1200 ° im elektrischen Ofen Siliciumtetrachlorid gewonnen. Die Carborundum Company Niagara liefert hochfeuerfeste Carborundum-Ziegel und Carborundum-Zement. Vorteilhaft ist ein Zusatz von Zirkon- und Aluminiumsilicat. Die Herstellung von Wolfram- und Molybdäncarbid ist sehr verbessert worden¹⁸⁸⁾. — Der künstliche Korund (geschmolzene Tonerde, einige der vielen Handelsnamen: Alundum, Elektrorubin, Elektrit, Korrafin, Corubin, Corundin) wird auch als hochfeuerfestes Ofenfutter verwendet. Über synthetische Edelsteine siehe Ruff¹⁸⁹⁾. Der in England und Frankreich viel als Futter für rotierende Zementöfen verwendete Corindit wird durch Erhitzen von rotem Bauxit mit Anthracit unter Durchblasen von Luft hergestellt. — Die Schwierigkeiten beim Brennen von Zirkonoxyd (Rißbildung) sollen jetzt überwunden sein (ebenso beim Thoroxyd). Zur Vermeidung von Reaktionen mit reduzierenden Gasen füllt Ruff den Ofen mit Argon. Geschmolzenes und wieder erstarrtes Zirkonoxyd (Schmelzpunkt 2950 °) ist sehr widerstandsfähig und wird nur durch schmelzendes Bisulfat und Fluoride etwas angegriffen. Zirkonziegel dienen als sehr beständiges Ofenfutter, weitere Verwendungsmöglichkeiten siehe Kirschner¹⁹⁰⁾. — Über die Herstellung von glasklarem und blasenfreiem Quarz berichtet Helberger¹⁹¹⁾, er schmilzt Quarz im Vakuum und läßt ihn unter erhöhtem Druck erstarren, als Tiegelmateriale dient Siliciumcarbid. Zusammenfassende Darstellung s. v. Hirschberg¹⁹²⁾. — In der Herstellung von Graphit sind keine wesentlichen Neuerungen bekannt geworden. Conradty¹⁹³⁾ empfiehlt die Anwendung von Unterdruck, wodurch die Umwandlung von Kohle, Koks oder Anthracit in Graphit schneller und bei niedriger Temperatur geschehen soll. Das Graphitwerk Kropfmühl A.-G. reinigt Graphit im elektrischen Ofen¹⁹⁴⁾ bei 2200 °. Neben seiner Hauptverwendung als Elektrodenmaterial dient Graphit bekanntlich auch, in Öl oder Wasser suspendiert, als Schmiermaterial („Oildag“, „Aquadag“ usw.¹⁹⁵⁾; („Kollag“ ist (De Haen) aus natürlichem Graphit hergestellt). Graphit wird auch Lagermetallen zugesetzt, wodurch die Reibung vermindert wird und die Metalle eine größere Aufsaugfähigkeit für Öle erhalten.

¹⁸⁷⁾ D. R. P. 298 647; 302 154.

¹⁸⁸⁾ D. R. P. 289 066; 292 583; 295 656; 295 726.

¹⁸⁹⁾ D. R. P. 395 419.

¹⁹⁰⁾ Chem.-Ztg. 1922, 380.

¹⁹¹⁾ Helberger, Z. Elektroch. 30, 437 [1924]; D. R. P. 310 134.

¹⁹²⁾ Z. ang. Ch. 37, 99 [1924].

¹⁹³⁾ D. R. P. 327 911.

¹⁹⁴⁾ D. R. P. 358 520; über Verflüssigung des Kohlenstoffes, s. z. B. Z. Elektroch. 27, 445 [1921]; 28, 183, 185 [1922]; 31, 313 [1925].

¹⁹⁵⁾ S. a. Z. Elektroch. 23, 116 [1917].

¹⁸²⁾ Z. B. Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie 4, 466; Mathesius, Eisenhüttenwesen (Leipzig 1916); Russ, Die Elektrostahlöfen (München und Berlin 1922).

¹⁸³⁾ Giolitti, Z. ang. Ch. 37, 603 [1924].

¹⁸⁴⁾ Refractories for electric furnaces (Columbia University New York 1924).

¹⁸⁵⁾ Russ, Die Elektrometallöfen (München 1922); ferner Metallbörse 1921, 310, 1977; Trans. Am. Electroch. Soc. 40, 435 [1921]; Chem.-Ztg. 1925, 673.

¹⁸⁶⁾ S. z. B. Ullmann, Enzyklopädie 8, 511; 10, 505; Metallbörse 1922, 606; Z. ang. Ch. 1921, I 413.

Phosphor wird heute wohl zum allergrößten Teil durch Destillation von hochprozentigen Phosphaten mit Kohle im elektrischen Ofen erhalten. Ferrophosphor mit 20–25 % Phosphor (Griesheim-Elektron) dient zum Dünnschmelzen von Gußeisen. — Einen neuen Ofen für die Erzeugung von Schwefelkohlenstoff [Lit. s. Ullmann¹⁹⁶⁾] beschreibt die Firma Griesheim-Elektron¹⁹⁷⁾.

Die elektrothermische Zinkgewinnung ist vor allem in Schweden weiter entwickelt worden, von besonderer Bedeutung war es, daß die Überführung des bei der Destillation erhaltenen Zinkstaubes in kompaktes Metall gelang.

Zum Schluß noch einige Betrachtungen über die Gewinnung von Luftsalpetersäure und Calciumcarbid. Auf das so interessante Stickstoffproblem in seiner Gesamtheit kann hier nur hingewiesen werden¹⁹⁸⁾, eine vorzügliche Darstellung findet sich bei Waeser¹⁹⁹⁾. Nach Waeser betrug 1923 die Weltproduktion an gebundenem Stickstoff etwa 900 000 t. Davon entfallen auf die einzelnen Verfahren etwa: Chilesalpeter 45%, Kokereiammoniak 25%, Haber Bosch 14,6%, Kalkstickstoff 13,7%, Lichtbogen 1,2%, übrige Verfahren 0,5%.

Die Erzeugung von Luftsalpetersäure in Flammenbogenöfen kommt wirtschaftlich nur da in Frage, wo elektrische Energie sehr billig zur Verfügung steht, also vor allem in Norwegen. Dort hat die Norsk Hydro ihre Werke in Notodden und am Rjukanfall so weit ausgebaut, daß jetzt über 300 000 PS installiert sind; es können dort jährlich 150 000 t Norgesalpeter produziert werden (davon etwa ein Drittel in Norwegen selbst verbraucht), Gesamtkraftpreis für 1 KWStd. etwa 0,5 Pf. (1905: 0,3 Pf.). In Notodden allein sind 32 Birkeland-Eyde-Öfen aufgestellt, am Rjukanfall außerdem noch einige Schönherr-Öfen. Von der Nitrum-A.-G. und Siebert²⁰⁰⁾ wurden in Rhina i. B. (13 000 KW), Zschornowitz (33 000 KW) und Bodio (Schweiz) (9000 KW) Anlagen errichtet. Die erhaltenen nitrosen Gase wurden durch Tiefkühlung mit Toluol kondensiert. Durch Explosion der Kondensationsanlagen wurden die Fabriken in Zschornowitz (1917) und Bodio (1921) zerstört²⁰¹⁾. In Deutsch-Österreich befindet sich in Patsch bei Innsbruck eine Anlage mit 24 Pauling-Öfen. Weitere Anlagen befinden sich z. B. in Frankreich (Pauling), Galizien (Moscicky) und Canada. In den Vereinigten Staaten spielen Chilesalpeter und Kokereiammoniak noch die Hauptrolle, die synthetischen Verfahren werden dort mehr als Reserve betrachtet, ihr größerer Ausbau ist allerdings gut vorbereitet. — Zusammenstellung neuerer Patente siehe Waeser²⁰²⁾. Der neue Dreiphasenofen von R. Scott²⁰³⁾ soll angeblich eine 50 % höhere Ausbeute als die Einphasenöfen liefern; auch das Verfahren von Andriessen²⁰⁴⁾ soll hohe Ausbeuten liefern. Zum Auseinanderziehen des Lichtbogens hat man an Stelle

des Elektromagneten zwei aufeinanderprallende Luft- oder Gasströme zu benutzen versucht. — Die Oxydation des NO wird beschleunigt durch Leiten der Gase über Kontaktmassen, welche Eisen- oder Antimonhydroxyd in fein poröser Form enthalten²⁰⁵⁾, auch kohlenstoffhaltige Katalysatoren werden verwendet²⁰⁶⁾. Die Gewinnung konzentrierter Säure aus nitrosen Gasen (im Kriege noch wurde die Konzentrierung verdünnter Säure meistens durch Überführen in Nitrat [mittels Soda] und Zersetzen des Nitrats mit Schwefelsäure durchgeführt) ist Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen²⁰⁷⁾. Nach Foerster²⁰⁸⁾ wird bei der Einwirkung nitrosen Gase auf Wasser aus dem Gleichgewicht $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ in der Hauptsache N_2O_4 in Wasser gelöst nach: $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$. HNO_2 zerfällt in H_2O , HNO_3 und NO; letzteres wird rasch zu NO_2 oxydiert. Zur Absorption der nitrosen Gase hat man auch 90%ige Schwefelsäure benutzt. Pauling²⁰⁹⁾ setzt die nitrosen Gase abwechselnd hoher und tiefer Temperatur aus, wodurch wechselweise die Oxydation des Stickoxyds und die Absorption beschleunigt wird. Zusammenstellung weiterer Vorschläge s. Meingast²¹⁰⁾. Über Destillation von wässriger Salpetersäure und $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Gemischen s. Berl²¹¹⁾, Babor²¹²⁾, Lemaitre²¹³⁾.

Fast alle Länder haben heute ihre eigene Calciumcarbid- bzw. Kalkstickstoffindustrie. Nach Heß waren 1922 für die Carbidindustrie etwa 600 000 KW installiert; das entspricht fast einem Drittel der gesamten für elektrochemische Zwecke aufgewandten Energie. In Deutschland brachte der Krieg eine gewaltige Ausdehnung der Kalkstickstoffherzeugung. Bestehende Anlagen (Knapsack, Waldshut) wurden stark erweitert, im Bau befindliche (Groß-Kayna) schnell in Betrieb gebracht. Zwei neue riesige Reichsstickstoffwerke in Piesteritz und Chorzow (Oberschlesien) wurden von den Bayrischen Stickstoffwerken A.-G. beschleunigt erbaut. Das Werk Chorzow ist 1922 an Polen gefallen, seine Produktion hat seit dieser Zeit rasch abgenommen. Die Anlage in Piesteritz mit einer Produktionsmöglichkeit von 120 000 t jährlich ist zurzeit das größte Kalkstickstoffwerk der Welt. Über die Anlagen in anderen Ländern s. Waeser²¹⁴⁾, auch Meingast²¹⁵⁾. Die Fortschritte in der Carbidherstellung der letzten zehn Jahre beziehen sich alle auf Verbesserungen der Ofenarbeit, der Elektrodenfassungen²¹⁶⁾ und Vorrichtungen zum Bewegen der Elektroden. Die Verwendung gedeckter Öfen stößt insofern auf Schwierigkeiten, als bei großen Deckenspannweiten die strahlende Wärme im Ofen das Material zu stark beansprucht. Für große Ofenaggregate muß deshalb der Ofen durch Querwände zur Verringerung der Deckenspannweite unterteilt werden²¹⁷⁾. Der in den gedeckten Öfen wesentlich geringere

¹⁹⁶⁾ D. R. P. 335 910.

¹⁹⁷⁾ Am. Pat. 1 433 969.

²⁰⁷⁾ Siehe z. B. Burdick, Am. Chem. Soc. 43, 518; Rideal, Journ. Ind. Eng. Chem. 12, 531 u. a.

²⁰⁸⁾ Z. ang. Ch. 33, I 113, 122, 129 [1920].

²⁰⁹⁾ D. R. P. 306 353.

²¹⁰⁾ Chem. Ztg. 1925, 555.

²¹¹⁾ Z. ang. Ch. 35, 101 [1922].

²¹²⁾ Chem. and Met. Eng. 26, 443 [1922]; 27, 121 [1923].

²¹³⁾ Rev. de Chim. Ind. 29, 380; 30, 215; 31, 126.

²¹⁴⁾ Die Stickstoffindustrie (Dresden-Leipzig 1924, 11 ff.

²¹⁵⁾ Chem. Ztg. 1925, 314.

²¹⁶⁾ Baumann. Chem. Ztg. 1920, 33.

²¹⁷⁾ Helfenstein, D. R. P. 224 878; 226 956; 229 302; 235 061; s. auch Aberg, Z. ang. Chem. 32, II 314 [1919].

¹⁹⁶⁾ Ullmann, Enzyklop. 10, 188.

¹⁹⁷⁾ Engl. Pat. 174 040; Zentralbl. 1922 II 809.

¹⁹⁸⁾ Siehe Heß, Die chem. Industrie 45, 524 [1922].

¹⁹⁹⁾ Die Luftstickstoffindustrie (Leipzig 1922); sehr gute neuere Zusammenfassung s. Waeser, Techn. Fortschrittsberichte Bd. V (Steinkopff, Dresden 1924).

²⁰⁰⁾ Schweiz. Pat. 89 232.

²⁰¹⁾ Siehe z. B. Z. ang. Ch. 35, 117 [1922]; 36, 87, 533, 565 [1923]; 37, 933 [1924]; 38, 679 [1925].

²⁰²⁾ Die Stickstoffindustrie, S. 93.

²⁰³⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1915, 113.

²⁰⁴⁾ Z. Elektroch. 25, 255 [1919]; D. R. P. 296 395.

Elektrodenabbrand (der auf eine Teilnahme der Elektrodenkohle an der Carbidreaktion zurückzuführen ist), kann übrigens auch dadurch eingeschränkt werden, daß man die Elektroden nicht direkt mit dem Reaktionsgemisch, sondern mit einer wenig kalkhaltigen Kohle umgibt. Viele Versuche sind gemacht worden, um die Technik des Abstechens zu verbessern und vor allem die Wärme des abgestochenen Carbids und der Ofengase nutzbar zu machen, z. B. zum Brennen des Kalksteins. Schwierig und noch nicht befriedigend gelöst ist die Entstaubung des „Rauches“ der Carbidöfen, dessen Menge nach Bingham pro Tonne Carbid durchschnittlich 5 kg betragen soll. Dabei ist die sichere und billige Entfernung des Flugstaubes sowohl für offene wie für gedeckte Öfen sehr wichtig; im ersten Falle zur Verhütung von Flurschäden, im zweiten, weil man vor der Verwertung des CO-Gehaltes die Abgase ebenfalls vom Flugstaub befreien muß. Die elektrostatischen Entstaubungsanlagen scheinen sich für die großen Werke der Carbidindustrie nicht so gut zu eignen, besser ist die Behandlung des Rauches mit fein zerstäubten Wasserstrahlen (Lonza Werke). — Weitere Einzelheiten der Konstruktion und des Betriebes von Carbidöfen siehe Meingast²¹⁸⁾ und Baumann²¹⁹⁾. Eine theoretische Untersuchung über den Dissoziationsdruck des Calciumcarbids und die Gleichgewichtslage der Carbidreaktion s. Ruff²²⁰⁾.

Die Verwendung bzw. Weiterverarbeitung des Carbids hier in ihren Fortschritten zu schildern, würde den Rahmen dieser Darstellung weit überschreiten²²¹⁾. Es sei hier erwähnt, daß in Deutschland Calciumcarbid während des Krieges als Desoxydationsmittel an Stelle von Ferromangan verwendet wurde. Von Kalkstickstoff wurden in Deutschland 1913: 48 000 t, 1922: 260 000 t produziert. Am mittleren Inn ist eine Verbindung der konstanten Kraft für die Aluminiumerzeugung mit der inkonstanten Kraft für Kalkstickstoff vorgesehen, wodurch eine gute Ausnützung der schwankenden Wasserkraft zu erwarten ist. — An zweiter Stelle der Produktion steht heute Japan mit einer stark entwickelten Industrie, während die norwegische Produktion sehr darniederliegt. — Technisch noch nicht vollständig gelöst ist das Problem der Entgasung und Entstaubung²²²⁾; die wirtschaftliche Seite des Kalkstickstoffproblems ist von einer großen Reihe von Faktoren abhängig und kann hier nicht näher erörtert werden²²³⁾. — Das Problem, die bei der Druckzersetzung des Kalkstickstoffs mit Wasser und bei der Acetyलगewinnung anfallenden großen Kalkschlammengen nach dem Brennen wieder zur Carbidfabrikation zu verwenden, ist leider noch nicht gelöst²²⁴⁾, die Aufarbeitung des feuchten Schlammes ist zu teuer, und die Verunreinigungen reichern sich in dem dann erhaltenen Carbid zu stark an. Dagegen läßt sich der getrocknete Schlamm nach dem Vermischen mit Ton zu einem guten Zement brennen²²⁵⁾. In Japan, wo man einen großen Teil des Kalkstickstoffs auf Ammonsulfat verarbeitet, wird die Rentabilität dieses Prozesses durch die nebenher betriebene Zementherstellung sehr erhöht. — Bei der Kalkstickstoffzersetzung in Gegenwart von K_2SO_4 entsteht Mono-

kaliumcyanamid $KHCN_2$, dieses geht durch Druckkochung in Pottasche, bei Gegenwart von Salpetersäure in Kalisalpete über²²⁶⁾; beide Produkte werden neuerdings von den Bayrischen Stickstoffwerken²²⁷⁾ in Piesteritz, Trostberg und Margarethenberg gewonnen. — Ein Teil der Carbidproduktion wird bekanntlich auf Acetylen, und von diesem ausgehend auf eine außerordentlich große Reihe von Produkten weiterverarbeitet (z. B. chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Tetrachloräthan, Trichloräthylen, Acetaldehyd, Essigsäure, Alkohol, Aceton, Essigester, Glyoxal, Ester und Äther des Äthylendiglykols, Paraldehyd, Metaldehyd, Aldol, Aldehydharze, Cupren u. a.). Acetylen selbst findet Verwendung außer zur Beleuchtung und zum autogenen Schweißen zum Schmelzen von Quarz, zum Herstellen von Ruß (amerikanische Gummiindustrie), teilweise auch zur Heizwertverbesserung von Leuchtgas und als Motorbetriebsstoff (Schweiz), in reinem Zustande als chirurgisches Narkotikum. Durch Behandeln von Calciumcarbid mit überhitztem Wasserdampf bei 500–700° soll man nur flüssige Kohlenwasserstoffe erhalten²²⁸⁾. Zusammenstellung der zahlreichen Patente und Betrachtungen über die Wirtschaftlichkeit der einzelnen Verfahren s. Meingast²²⁹⁾. In Deutschland befinden sich Acetylenverwertungsanlagen in Burghausen a. d. Alz, Ludwigshafen und Höchst a. M.

Das einst mit so großen Hoffnungen begrüßte Serpekverfahren der Ammoniaksynthese über Aluminiumnitrid, welches gleichzeitig eine Verbindung von Stickstoff- und Aluminiumindustrie bilden sollte, hat sich trotz zahlreicher Verbesserungsvorschläge nicht einführen können²³⁰⁾, wohl in erster Linie wegen Materialschwierigkeiten der Ofenkonstruktion.

Die Herstellung von Kohle- und Graphitelektroden²³¹⁾ kann hier übergangen werden, nachdem kürzlich von Arndt²³²⁾ in dieser Zeitschrift eine zusammenfassende Abhandlung erschienen ist. Deutschland ist seit dem Kriege auf diesem Gebiete fast unabhängig vom Ausland geworden, bei Kriegsende produzierte es monatlich fast 5000 t Elektrodenkohlen, davon allein 2000 t für die Carbidindustrie. Eine wichtige Neuerung bedeutet die kontinuierliche Söderberg-Elektrode²³³⁾, bei welcher in einen Eisenblechmantel Elektrodenmasse oben in demselben Maße eingestampft wird, wie sie unten im Ofen durch die Strom- und Ofenwärme brennt und abbrennt. Als wesentliche Vorteile dieser Elektroden sind zu nennen: geringer Elektrodenverbrauch, kein Auswechseln der Elektroden nötig, billiges Elektrodenmaterial, kurze bewegliche Stromzuführungen²³⁴⁾.

Auch über elektrische Gasreinigung ist kürzlich in dieser Zeitschrift zusammenfassend berichtet worden²³⁵⁾, so daß hier ein näheres Eingehen überflüssig erscheint.

²²⁶⁾ Siehe Heneu, v. Haaren D. R. P. 302 535; 306 315; 307 011; 311 596; 332 002.

²²⁷⁾ D. R. P. 310 661. ²²⁸⁾ D. R. P. 346 065.

²²⁹⁾ Chem. Ztg. 1920, 982; 1925, 417, 446, 462.

²³⁰⁾ Siehe Waeser, loc. cit., 55 ff., dort auch andere Nitridverfahren.

²³¹⁾ Siehe Meingast, Chem. Ztg. 1925, 378; Mantell, Chem. Met. Eng. 27, 161, 205, 258; Helfenstein, Ullmanns Enzykl. 8, 564.

²³²⁾ Z. ang. Ch. 38, 310 [1925].

²³³⁾ D. R. P. 317 960; 324 741; 331 251; Chem. Ztg. 1921, 88; Stahl und Eisen 44, 364; Elektrotechn. Ztg. 45, 1447 [1924]; s. auch Siemens, D. R. P. 379 396; 380 576.

²³⁴⁾ Verwendung von Braunkohle zur Elektrodenherstellung: D. R. P. 301 722; 352 297.

²³⁵⁾ Gruhl, Z. ang. Ch. 38, 565 [1925], s. auch Stahl und Eisen 44, 809; Metall und Erz, 1921, 539; Siemens-Zeitschrift 1924, 6.

²¹⁸⁾ Chem. Ztg. 1920, 942; 1925, 222, 474, 497.

²¹⁹⁾ Chem. Ztg. 1920, 33.

²²⁰⁾ Z. Elektroch. 30, 363 [1924].

²²¹⁾ Siehe z. B. Waeser, loc. cit., 34 ff.; Meingast, Chem. Ztg. 1920, 942; 1925, 497, 533.

²²²⁾ Caro, Chem. Ztg. 1920, 53.

²²³⁾ Siehe Waeser, loc. cit., 43 ff.

²²⁴⁾ Siehe auch D. R. P. 313 595; 320 442; 346 761.

²²⁵⁾ Siehe Baumann, Chem. Ztg. 1920, 275, 562.

Eine Darstellung der Fortschritte der anorganisch-chemischen und elektrochemischen Industrie auf Grund der deutschen Reichspatente findet sich bei Bräuer und D'Ans²³⁶⁾. [A. 141.]

Beziehungen zwischen Konstitution und Geschmack von α -Aminosäuren.

Von ALFRED HEIDUSCHKA und ERNST KOMM.

II. Mitteilung: Über die Abhängigkeit des Süßungsgrades wässriger Aminosäurelösungen von der Konzentration.

Bearbeitet von E. Komm und A. Simeons.

Aus dem Laboratorium für Lebensmittel- und Gärungschemie der Technischen Hochschule Dresden und aus Dr. Lahmanns Laboratorium für physiologische Chemie und Ernährungsforschung Dresden-Weißer Hirsch.

(Eingeg. 14./6. 1925.)

Zur Erforschung der Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und Geschmack bieten die Aminosäuren ein gutes Untersuchungsmaterial. In unserer ersten Abhandlung¹⁾ bestimmten wir den Süßungsgrad von Glykokoll, Sarkosin, d-Alanin und d,l-Alanin und zwar so, daß wir eine 10%ige Lösung dieser Stoffe mit einer Skala von Zuckerlösungen verglichen. Vor der weiteren systematischen Untersuchung anderer Aminosäuren war es nun von Wichtigkeit festzustellen, ob dieser an 10%igen Lösungen bestimmte Süßungsgrad eine konstante Größe ist, oder ob und in welcher Weise er sich mit der Konzentration des gelösten Stoffes ändert.

Wir untersuchten zu diesem Zweck wässrige Lösungen von Glykokoll und d,l-Alanin verschiedener Konzentration durch Vergleiche mit ein und derselben Skala von Zuckerlösungen gleicher Reizstufen. Als Meßmethode benutzten wir wiederum die von Th. Paul²⁾ empfohlene Konstanzmethode, die sich sehr gut bewährte. Als Maßeinheiten kamen die Begriffe Süßungsgrad (SG.) und Molekularer Süßungsgrad (MSG.) bezogen auf Zucker = 1 in Anwendung.

Es wurde festgestellt, daß der Süßungsgrad der untersuchten Aminosäuren Glykokoll und d,l-Alanin kein konstanter Wert ist, sondern von der Konzentration abhängt. Die folgenden Tabellen veranschaulichen dieses Ergebnis.

Tabelle 1.

Süßungsgrad und Molekularer Süßungsgrad von Glykokollösungen bei verschiedener Konzentration.

Konzentration der Lösung	Süßungsgrad	Molekularer Süßungsgrad
2,5 g Glykokoll in 100 ccm Wasser	1,19	0,26
5,0 g " " 100 " "	1,03	0,22
7,5 g " " 100 " "	0,85	0,18
10,0 g " " 100 " "	0,78	0,17
15,0 g " " 100 " "	0,64	0,14
20,0 g " " 100 " "	0,55	0,12
25,0 g " " 100 " "	0,46	0,10

²³⁶⁾ Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie (Springer, Berlin 1921—1925).

Anmerkung bei der Korrektur: Stark gekürzte Auszüge aus einem Bericht von Andrieux in der „Industrie Chimique“ über die heutige elektrochemische Industrie werden z. Zt. in der „Chem. Industrie“ (1925, 590, 610 und weitere) veröffentlicht.

¹⁾ A. Heiduschka und E. Komm, Z. ang. Ch. 38, 291 [1925].

²⁾ Th. Paul, Z. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 43, 137 [1922].

Tabelle 2.

Süßungsgrad und Molekularer Süßungsgrad von d,l-Alaninlösungen bei verschiedener Konzentration.

Konzentration der Lösung	Süßungsgrad	Molekularer Süßungsgrad
2,5 g Alanin in 100 ccm Wasser	1,70	0,44
5,0 g " " 100 " "	1,28	0,33
7,5 g " " 100 " "	1,06	0,27
10,0 g " " 100 " "	0,93	0,24

Die erhaltenen Werte, graphisch dargestellt, ergeben folgendes Bild:

Tabelle 3.

Glykokoll.

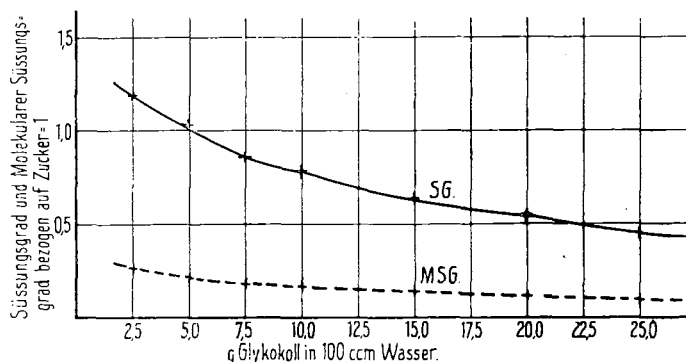
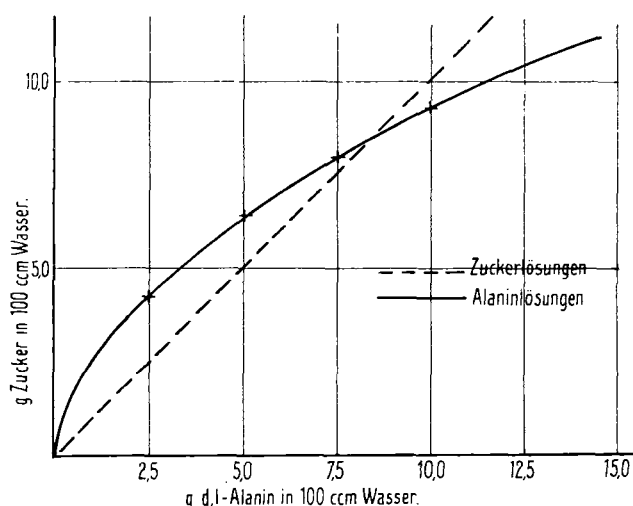


Tabelle 4.

d,l-Alanin.



Aus den Tabellen geht hervor, daß der Süßungsgrad und der molekulare Süßungsgrad mit steigender Konzentration der Lösungen abnimmt. Der süße Geschmacksreiz, der sich durch das arithmetische Mittel aus der oberen und unteren Reizschwelle einer jeden Versuchsreihe darstellen läßt, nimmt an Stärke weit weniger zu, als es der Konzentrationszunahme entspricht (vgl. Übersichtstabelle 6, 7, 8 und 9 des Versuchsteils).

Vergleicht man nun die Süßungsgrade der beiden untersuchten Aminosäuren bei den einzelnen Konzentrationen ihrer Lösung in bezug auf die proportionale Veränderung untereinander, so findet man die größte Proportionalität zwischen den 5,0 und 7,5%igen Lösungen. Die nachfolgende Tabelle veranschaulicht dieses.

Während, wie Tabelle 5 (s. S. 942) zeigt, die Kurven für die Süßungsgrade des Glykokoll und Alanin bei den niedrigen Konzentrationen erheblich in ihrem proportionalen Verlauf voneinander abweichen, so verlaufen sie weiter von den 5 % igen Lösungen ab in ziemlich gleich-