

GLÜCKAUF

Berg- und Hüttenmännische Zeitschrift

Nr. 34

19. August 1916

52. Jahrg.

Studien über Grundwasserentziehung im rheinisch-westfälischen Industriegebiet.

Von Dr. Th. Wegner, a. o. Professor der Geologie, Münster i. W.

(Schluß.)

Der Nachweis der durch den Bergbau hervorgerufenen Grundwasserstörungen.

Im vorstehenden ist nur ein Teil der erheblichen Schwierigkeiten berührt worden, die sich der Erkenntnis des Verhaltens von Grundwasser infolge bergbaulicher Störungen entgegenstellen. Nur die wichtigsten allgemeinen Erscheinungen¹ konnten angeführt werden. Infolgedessen und infolge der vielfachen Verschiedenheiten je nach dem geologischen Aufbau des Gebietes assen sich hier auch nur die wichtigsten Angaben über den Nachweis dieser Störungen machen.

Nach den im letzten Abschnitt angegebenen Möglichkeiten sind entweder Steigen oder Minderung des Grundwassers die Folgen des Bergbaus.

Der Nachweis des Grundwassersteigens. Die auftretenden Erscheinungen sind durchweg so augenfällig, daß sie heute nur sehr selten ihrer Tatsächlichkeit nach Gegenstand der Klage bilden. Auch betreffs des Verursachers dieser Schäden können, soweit ich es zur Zeit übersehe, keine Verwicklungen besondere Schwierigkeiten bereiten. Die Feststellung erfolgt durch den Vergleich der Zeugenaussagen mit den Untersuchungen und Beobachtungen, die vielfach botanischer Art sind. Geologische Untersuchungen können nicht selten als unnötig fortfallen, dagegen sind bergtechnische vielfach von Bedeutung.

Der Nachweis der Grundwasserminderung. Kommt Grundwasserverminderung in Betracht, so ist es auf jeden Fall zunächst von Wichtigkeit, ein klares Bild der geologischen Verhältnisse des Gebietes zu erhalten. Sodann sind, wenn möglich, die Lageveränderungen der wassertragenden Schicht nicht nur am Schadenort, sondern auch in der weitem Umgebung festzustellen. Dieses Verhalten ist, wenn sich der Grundwasserträger unmittelbar über dem Steinkohlengebirge befindet, soweit es angeht, an dem Verhalten des Steinkohlengebirges zu erforschen. Liegt anderseits in dem zweiten, hier vielfach in Frage kommenden Fall der Grundwasserträger nahe der Oberfläche, so sind seine Bewegungen ähnlich denen der Erdoberfläche und können daher an zu verschiedenen Zeiten markscheiderisch aufgenommenen Nivellements der Oberfläche festgestellt werden. Diese Bewegungen sind zwar für den Beweis

ohne Belang, ihre Kenntnis bietet aber dem Gutachter für den Gang der Untersuchung großen Vorteil. In das Gutachten gehören diese Beobachtungen aber durchweg nicht, weil sie, wie schon erwähnt wurde, nicht beweisend sind, und weil die Kenntnis der Einzelheiten, die man durchweg den Zechenverwaltungen verdanken wird, durch ihre Bekanntgabe nur Unheil anrichten können.

Nur in wenigen Fällen werden die vorhandenen Grundwasseraufschlüsse für die Untersuchung genügen. Daher ist ihre Feststellung die weitere Aufgabe, die man zweckmäßig mit der geologischen Prüfung vereinigt. Auch wenn die vorhandenen Grundwasseraufschlüsse für die weitere Arbeit nicht genügen, ist ihre Beobachtung wichtig, weil sie wenigstens Anhaltspunkte für die vorliegenden Verhältnisse und für die Ansatzpunkte der nach Möglichkeit vorzunehmenden Bohrungen ergeben. Diese werden durchweg nur in lockern Ablagerungen in Frage kommen. Es wird zweckmäßig sein, die Bohrlöcher in gleichen Abständen voneinander anzusetzen. Aus geologischen Gründen kann es aber auch vorteilhaft sein, sie scheinbar regellos niederzubringen. Die Bohrlöcher werden am besten stets verrohrt.

Durch einen Markscheider ist sodann an allen Bohrlöchern die Höhenlage der Rohroberkante des Bohrloches oder eines Brunnenpunktes, von dem aus man den Wasserspiegel bequem messen kann, auf N. N. einzunivellieren. Das Bohrloch wird, um mutwillige Verunreinigungen und Verstopfungen zu verhüten, mit einer eisernen Kappe¹ verschlossen (s. Abb. 4), die durch einen Bolzen mit dem Rohr verbunden und daran angeschlossen wird.

Die Wasserstände werden von der Rohroberkante oder von der einnivellierten Marke ab gemessen und die erhaltenen Zahlen von der Höhe der Rohroberkante über N. N. in Abzug gebracht. Die so gewonnene Zahl ergibt die Höhe des Grundwassers über N. N. an jedem Bohrloch.

Werden die Grundwasserhöhen miteinander verglichen, so können folgende Fälle vorliegen:

¹ Hölzerne Bolzen an Stelle der eisernen Kappe sind nicht zweckmäßig, weil sie, wie die Erfahrung gezeigt hat, durch die Sonnenbestrahlung oder durch Menschen leicht zerstört werden können.

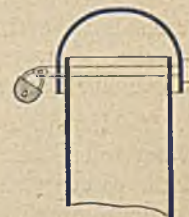


Abb. 4. Bohrlochverschluß.

¹ Ich habe vor allem nur das von der Luft berührte Grundwasser berücksichtigt. Infolge der vielen Durchbrechungen des Eisens durch Schachtbauten usw. wird man hier auch wohl nur von einem solchen sprechen können. Vor allem bedürfen noch weiterer Klärung die Allgemeinerscheinungen, die das Grundwasser in festem Gestein bei Durchbrüchen zeigt.

1. Der Vergleich der vorliegenden Verhältnisse mit denen der frühern Zeit auf Grund der Zeugenaussagen ergibt, daß der Grundwasserspiegel gleichmäßig gesunken ist. Die Ursache kann zweierlei Art sein. Sie kann beruhen:

a. In einer negativen Grundwasserverschiebung. Dem Verhalten des Grundwasserträgers ist nachzugehen. Ist über einer Markscheide, über nicht abgebauten Feldesteilen usw. das Gebirge stehengeblieben und seitlich davon gesunken und ist gleichzeitig das Grundwasser der gesunkenen Gebiete gestiegen, dann muß man auf negative Grundwasserverschiebung schließen, wie sie auf S. 684 dargestellt ist.

b. In einer Grundwasserentziehung mäßiger Art. Der Grundwasserträger muß stärkern oder ungleichmäßigen Bodenbewegungen ausgesetzt gewesen sein und in ihm müssen sich feinere Spalten gebildet haben, die das Wasser in beschränktem Maße durchlassen. Ein praktischer das Grundwasser betreffende Fall ist mir nicht bekannt geworden und wird jedenfalls auch sehr selten sein. Dagegen habe ich die Erscheinung bei Oberflächenteichen festgestellt, die nach ergiebiger Bodenbewegung von einem bestimmten Jahr ab eine unverhältnismäßig hohe künstliche Wasserzugabe verlangten. Während den Teichen vor 1910 jährlich im Durchschnitt rd. 5500 cbm Wasser aus der Wasserleitung zugesetzt werden mußten, betrug die künstliche Zufuhr nach 1910 jährlich rd. 16 800 cbm. Das zeitlich plötzliche Auftreten wird bei der Untersuchung eine Rolle spielen. Bei langsamen Steigerungen von geringerer Stärke wäre an den Mehrverbrauch durch das Wachstum der umstehenden Bäume zu denken.

2. Die positive Beobachtung ergibt, daß in der Grundwasser Oberfläche, die vorher wagrecht lag oder sich nach einer Richtung hin abdachte, ein Zulauftrichter vorliegt. Damit ist der Beweis erbracht, daß eine starke, nicht natürliche Wasserentnahme in dem Zentrum des Trichters stattfindet. Dieses Zentrum ist den Umständen nach mehr oder weniger genau durch geeignete Bohrungen festzulegen. Fällt die Achse des Trichters nicht mit einer starken künstlichen Wasserentnahme durch Brunnen usw. zusammen, so kann der Zulauftrichter nur durch Zerreißen des Grundwasserträgers hervorgerufen worden sein. Bei den im rheinisch-westfälischen Steinkohlengebirge vorliegenden geologischen Verhältnissen wird der Fall kaum möglich sein, daß der Grundwasserträger durch eine Bohrung durchstoßen worden ist und durch dieses Bohrloch ein Abfluß der Grundwasser aus einem höhern Grundwasserhorizont zu einem tiefern stattfindet. Gegebenenfalls wäre dieser Vorgang zu prüfen². Liegt er nicht vor, dann kann der Bruch des Grundwasserträgers nur auf die Zerreißen durch Bergbau beruhen. Damit ist dann die Tatsache der Grundwasserentziehung einwandfrei nachgewiesen.

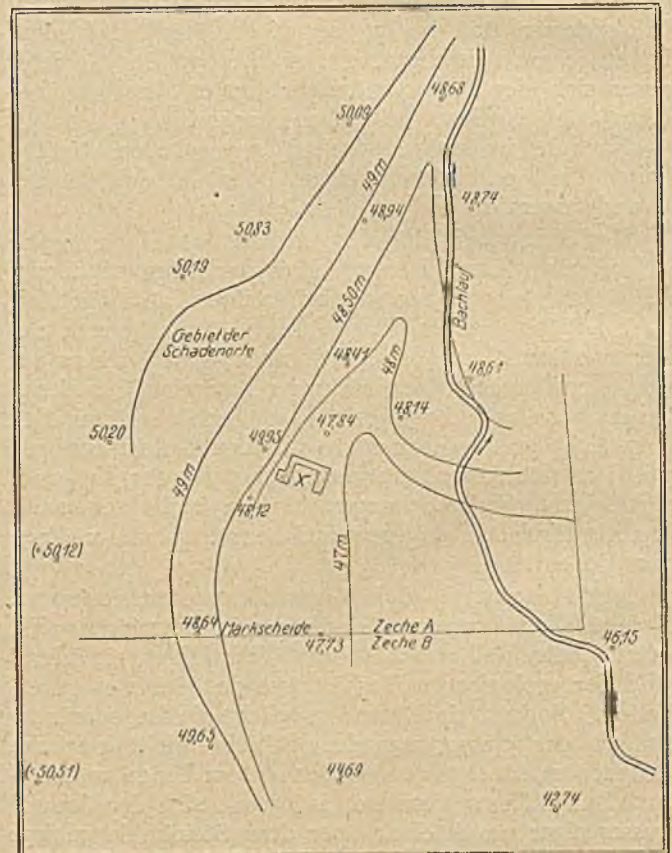
Den Umfang der Grundwasserentziehung festzustellen, wird nur in seltenen Fällen notwendig sein.

¹ Das zeitliche Zutagetreten des Schadens im Vergleich zu dem Ansetzen dieser künstlichen Wasserentnahme gibt die ersten Anhaltspunkte für die Beurteilung.

² Das zeitliche Zusammentreffen der Bohrung und des Schadens wäre nachzuprüfen.

Diese Feststellung kann in einem Prozeß verlangt werden, wenn es sich um landwirtschaftliche Schäden (Rückgang des Waldwuchses usw.) handelt. Alsdann ist es notwendig, die Grenzen des Zulauftrichters mit mehr oder minder großer Genauigkeit festzulegen. Ein praktischer Fall ist mir bisher nicht bekannt. Um die kostspieligen Bohrungen einzuschränken, könnte man den Fall zunächst so auffassen, daß man die Grenzen des vorliegenden Schadens durch einen landwirtschaftlichen Sachverständigen feststellen läßt und dann erst durch Bohrungen den Sachverhalt prüft.

Die Feststellung des Zulauftrichterzentrums ist dann von besonderer Wichtigkeit, wenn mehrere Zechen in seiner Nähe Bergbau treiben. Ist der Zulauftrichter genau festgestellt, dann ergibt sich als zweite Forderung die Feststellung des Abbaues der markscheidenden Zechen. Besonders ist hierbei festzustellen, in welcher Stärke und wie weit über die Markscheide hinaus der Abbau der Zechen auf das Deckgebirge zur Zeit des Schadeneintritts hat einwirken müssen. Die Lage der



Die Punkte geben die Lage der Bohrlöcher, die Zahlen die Höhe des Grundwassers über N. N. an.

Abb. 5. Lageplan unter Kennzeichnung der Bohrlöcher und des Zulauftrichters.

Zulauftrichterachse zu diesen Störungsgebieten unter Berücksichtigung der Zeit des Eintritts beider sind die Beweispunkte dafür, ob die eine oder die andere Zeche für den Schaden verantwortlich ist. Bei Erwägung aller Gesichtspunkte wird eine einwandfreie Beweisführung

der Frage in vielen Fällen leicht, aber auch bei sehr schwierigen Verhältnissen durchweg, wenigstens bei Grundwasser in lockern Ablagerungen, möglich sein.

Zu welchen überraschenden Ergebnissen die Anwendung dieses Verfahrens führen kann, zeigen die folgenden Mitteilungen über zwei derartige Untersuchungen, die von mir in Gemeinschaft mit höhern Bergbeamten als Sachverständigen vorgenommen worden sind.

1. Ein Grundwasserentziehungstrichter in diluvialen Ablagerungen (s. die Abb. 5 und 6). Der Hof des Gutsbesitzers X liegt in dem Felde der Zeche A 200–400 m von ihrer südlichen Markscheide entfernt. X klagt gegen die Zeche A wegen Wasserentziehung in seinen Brunnen und in der Tränke, wegen Absterbens der Obstbäume usw. Von X sind 7 Prozesse gegen A angestrengt worden. Die Schäden haben sich von 1894 ab bemerkbar gemacht.

Bei Beginn der Untersuchungen lagen bereits mehrere Gutachten vor, die zu keinem übereinstimmenden Urteil geführt hatten. Zu Messungszwecken waren bereits 9 Bohrlöcher gestoßen worden, von denen zwei sowie die beiden fraglichen Brunnen nicht mehr bestanden. Die frühern Gutachter waren im allgemeinen zu dem Ergebnis gekommen, daß keine Wasserentziehung durch den Bergbau vorliege, die vorhandenen Erscheinungen vielmehr auf die Emscherregelung als Ursache hinzuweisen schienen.

Zunächst wurden 7 weitere Bohrlöcher angesetzt, die zweifellos ergaben, daß sich das Grundwasser nicht, wie es die geologischen Verhältnisse gefordert hätten, entsprechend dem das Gebiet durchfließenden Bach nach Norden, sondern nach Süden abdachte, also bergaufwärts floß. Wie die 14 vorhandenen Bohrlöcher bereits erkennen ließen, mußte ein Zulauftrichter vorliegen, dessen Zentrum südlich von dem Gutshof, mithin nach der Markscheide der Grube A zur Grube B hin lag. Da keine künstliche Wasserentnahme durch regen Pumpenbetrieb im Gebiet vorlag, kam als Ursache des Grundwassertrichters nur der Wasserdurchbruch in eine der beiden Zechen in Frage. Infolgedessen wurden zwei Reihen Bohrlöcher quer zu dem im Tal elliptisch verlaufenden, nach Süden offenen Zulauftrichteranfang getrieben, die zeigten, daß sich der Trichter noch über die südliche Bohrlochreihe hinaus nach Süden ausdehnte. Das Zulauftrichterzentrum lag mithin noch rd. 250 m südlich von der Markscheide zwischen den Zechen A und B. Die Nachprüfung des Abbaues der Zeche A ergab,

daß er zur Zeit der Entstehung des Schadens höchstens 30 m südlich von der Markscheide einwirken konnte. Mithin war es ausgeschlossen, daß die beklagte Zeche A den Schaden verursacht hatte. Er war vielmehr von der Zeche B hervorgerufen worden. Es zeigte sich, daß in der Nähe von starken, von der Zeche B verursachten Tagesbrüchen das Diluvium völlig abgetrocknet war.

2. Ein Grundwasserentziehungstrichter im festen Gestein. Zum Verständnis dieses Falles ist zunächst ein kurzer geologischer Überblick über den westlichen Haarstrang an Hand der Abb. 7 notwendig. Zwischen Emscher und Cenomangrünsand liegen Kalke, die dem Cenoman und vor allem dem Turon angehören. Diese Kalke werden von Klüften durchzogen und führen auf den Klüften Wasser. Da diese nicht nach allen Richtungen gleichmäßig verlaufen, so muß sich, wenn ihnen das Wasser durch einen Wasserdurchbruch oder starke Brunnentätigkeit entnommen wird, ein Zulauftrichter bilden, der sich nach der Richtung ausdehnt, in der die Klüfte am weitesten sind und die Wasserzuflüsse demnach am schnellsten erfolgen können. Die Wasserentziehung muß sich hier mithin

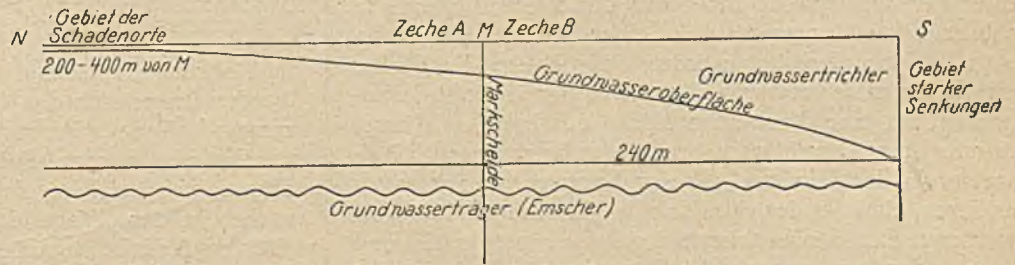


Abb. 6. Schnitt durch das in Betracht kommende Gebiet mit dem Grundwassertrichter im Diluvium.

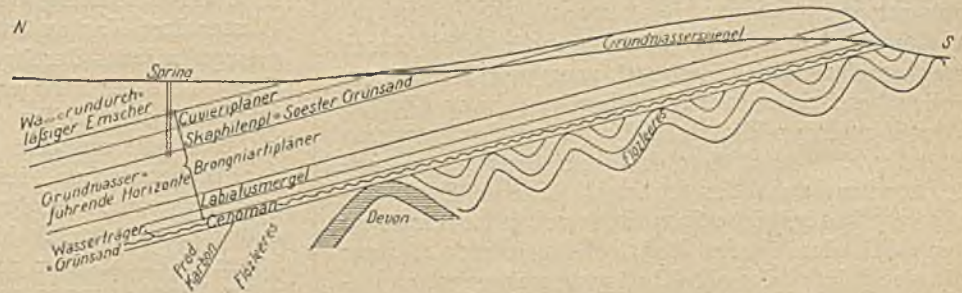


Abb. 7. Querschnitt durch den westlichen Teil des Haarstrangs.

in einem schmalen Gebiet über dieser Kluft oder diesem Kluftsystem am stärksten bemerkbar machen. Seitlich von dieser Kluft wird sich der Zulauftrichter dort ausdehnen, wo die Kluft von andern wasserführenden Klüften durchschnitten wird.

In einem derartigen Falle wird ein Wasserdurchbruch über der Hauptkluft das Wasser entziehen und sich je nach seiner Größe auch auf die seitlichen Klüfte ausdehnen. Mithin wird ein Zulauftrichter entstehen, der in erster Linie der Hauptkluft und in zweiter Linie den kreuzenden Nebenklüften folgt. Außerhalb dieses Zulauftrichters bleiben die Grundwasserverhältnisse nor-

mal, und zwar je nach den Umständen an Stellen, die außerordentlich dicht neben der Linie oder dem Streifen liegen, in dem sich die Grundwasserentziehung sehr stark bemerkbar macht.

Im vorliegenden Fall war es wegen der sehr erheblichen Kosten ausgeschlossen, der Frage durch Bohrungen näherzutreten. Es konnten nur die Beobachtungen verwertet werden, die seit zwei Jahrzehnten in dem Gebiet an zahlreichen Springen gemacht worden waren. Man hat hier unter Springen artesische Quellen zu verstehen, die dadurch erschroten werden, daß man Bohrlöcher durch den Emscher bis in das wasserführende Kalkgebirge treibt. Das Wasser springt unter dem Druck des von Süden her zusitzenden Wassers unter normalen Verhältnissen in wechselnder Höhe aus.

Die folgenden Beobachtungen waren für die Beurteilung der Verhältnisse von Bedeutung.

a. Im September 1892 erfolgte auf der unter dem Gebiet bzw. in der Nähe bauenden Zeche C in einem Flöz ein Wasserdurchbruch. Ich gebe im folgenden die Ausführungen des Sachverständigen, die in gleichem Sinne schon vorher von mehreren andern gemacht worden waren. Zur Zeit des Wasserdurchbruches war das Flöz 1 über der Wettersohle bis unter den Mergelsicherheitspfeiler ohne Bergeversatz in einer flachen Höhe von etwa 120 m abgebaut worden. Noch ehe die Pfeiler gänzlich verhauen waren, brach an der östlichen Baugrenze, wo eine Verwerfungskluft durchsetzte, Wasser durch. Der Durchbruch brachte anfangs 3 cbm Süßwasser in der Minute. Dieser Vorgang ist nur so zu erklären, daß an der das Karbon durchsetzenden Verwerfung das Steinkohlengebirge zusammenbrach und damit der wassertragende Cenomangrünsand in der Richtung dieser Verwerfung zerrissen wurde; infolgedessen senkte sich gleichzeitig mit dem Karbon, auch das Kreidegebirge über den ausgekohlten Räumen ein.

b. Im unmittelbaren zeitlichen Anschluß an diesen Wasserdurchbruch der Zeche C verschwand in einem der oben beschriebenen Bohrlöcher, und zwar $1\frac{1}{2}$ km von der Wasserdurchbruchstelle entfernt, der Spring so vollständig, daß nicht nur das freie Auspringen aufhörte, sondern auch das Bohrloch bis zur Sohle abtrocknete. Das zeitliche Zusammentreffen ist nur so zu deuten, daß das diesem Bohrloch zusitzende Wasser durch eine Kluft oder ein Kluftsystem in engstem Zusammenhang mit den Wassern stand, die auf der Grube durchgebrochen waren, bzw. daß es mit ihnen identisch war.

c. In der Folgezeit fanden auf der Zeche C noch mehrere Wasserdurchbrüche statt, so daß ihre Zuflüsse in den folgenden Jahren von 3 auf mehr als 7 cbm/min stiegen. Eine verstärkte Wasserentziehung war mithin zu erwarten.

d. Vom Jahre 1893 ab bis 1903 ging das Wasser an mindestens 19 Springen des südlich liegenden Gebietes zurück. Dieses Zurückgehen äußerte sich darin, daß die Springe überhaupt nicht mehr aussprangen oder zu gewissen Zeiten des Jahres aussetzten, während sie früher das ganze Jahr hindurch tätig gewesen waren, und daß

die Wasser zur Zeit des Auspringens nicht mehr in derselben Höhe aussprangen, daß demnach der Druck und die Menge in wechselndem Grade nachgelassen hatten.

e. Die erwähnten 19 Springe liegen nicht unregelmäßig verteilt, sondern in zwei bestimmten Richtungen. Die eine davon bildet die Verlängerung der Verbindung des Wasserdurchbruchpunktes 1892 und des Bohrloches, das im Anschluß an jenen sein Wasser bereits in diesem Jahr verloren hatte. Die zweite Richtung verläuft nahezu senkrecht zur ersten nach Südosten.

f. In dem Gebiet zwischen den beiden Richtungen machte sich hingegen keine Wasserentziehung bemerkbar.

Die vorstehenden Beobachtungen ergeben, daß sich infolge der Wasserdurchbrüche von 1892 ab ein Zulauftrichter gebildet hat, der sich über ein großes nordöstlich und ein zweites südöstlich verlaufendes Kluftsystem hinzieht. Durch die spätern neuen Wasserdurchbrüche ist der Zulauftrichter und damit das Gebiet der Wasserentziehung größer geworden.

Weitere Wege für Untersuchungen bei Grundwasserdurchbrüchen in die Grubenbaue.

Bohrungen können durchweg nur vorgenommen werden, wenn sich das Grundwasser in lockern Ablagerungen befindet. Da immerhin eine größere Anzahl notwendig ist, würden Bohrungen in festem Gebirge im allgemeinen zu kostspielig sein. Hier muß man versuchen, andere Wege einzuschlagen. Sie sind bis jetzt aber noch nicht begangen worden. Mögliche Versuche, mit denen ich in einigen Fällen bereits begonnen habe, will ich hier kurz andeuten.

Zur Feststellung, ob die in der Grube vorliegenden Wasser dem Karbon entstammen oder aus dem Kreidegebirge in jenes durchgebrochen sind, habe ich mich in einem Fall der Temperatur des Wassers bedient. Sie wurde an den Stellen gemessen, an denen das Wasser in der Grube aus dem Gestein hervorbrach. Mit Hilfe der geothermischen Tiefenstufe läßt sich im großen feststellen, welche Mindesttemperatur das Gestein und damit das dem Steinkohlengebirge entstammende Wasser haben müßten. Zur genauen Feststellung der Temperatur könnte man gegebenenfalls durch Gesteintemperaturmessungen gelangen. Zeigt sich ein größerer Gegensatz zwischen dieser Zahl und der Messung nach unten hin, dann kann das Grubenwasser nur höhern Schichten des Deckgebirges entstammen.

Abgesehen von der Temperatur des einbrechenden Wassers könnte bei den Untersuchungen seine chemische Analyse von Bedeutung sein. Auch in dieser Richtung habe ich Versuche angestellt, kann aber über das Ergebnis noch nichts mitteilen.

Endlich könnten in dazu geeigneten Fällen Färbversuche des entschwindenden Wassers, etwa mit Fluoreszein, und die Prüfung, wo es zum Vorschein kommt, von Wichtigkeit sein.

Zusammenfassung.

Gegenüber dem bisher üblichen Verfahren bei den gutachterlichen Feststellungen in Grundwasserschädigungsprozessen, das auf einem Vergleich der Zeugenaussagen und der Gutachterbeobachtungen beruht, sind tunlichst objektive Beobachtungsunterlagen beizubringen. Grundwasserschädigungen treten in positiver Art bei gleichmäßigen Bodensenkungen größeren Umfanges auf (positive Grundwasserverschiebung) und stellen sich in negativer Form bei ungleichmäßigen Bodensenkungen (negative Grundwasserverschiebung) und vor allem beim Bruch der wassertragenden Schicht (Grundwasserentziehung) ein. Positive Grundwasserverschiebungen sind durchweg so leicht festzustellen, daß sie nur selten Gegenstand der Klage bilden. Negative Grundwasserverschiebungen gehören zu den Seltenheiten. Ihre Feststellung ist einwandfrei durch Bohrungen möglich. Grundwasserentziehung infolge Verletzung der wassertragenden Schicht kann sich einmal in einer gleichmäßigen Herabziehung des Grundwasserspiegels äußern.

Diese bei sehr schwacher Verletzung der wassertragenden Schicht auftretenden Erscheinungen bedürfen noch der Aufklärung; sie sind aber jedenfalls selten. Bei der zweiten Art der Grundwasserentziehung, wie sie gewöhnlich vorliegt, müssen sich über der Wasserdurchbruchstelle Zulauftrichter in ganz ähnlicher Weise bilden, wie sie bei starker Wasserentnahme an den Bohrlöchern und Brunnen der Wasserwerke auftreten und hier seit langem beobachtet worden sind. Zur Feststellung der Tatsache dieser häufigsten und wichtigsten Art der Grundwasserentziehung durch den Bergbau ist mithin der Zulauftrichter des Durchbruches festzulegen. Die Lage des Zulauftrichters ist vor allem dann von Bedeutung, wenn mehrere Zechen als Ursache der Grundwasserentziehung in Frage kommen. Bei solchen Grundwasserentziehungen in festem Gestein, bei denen infolge der zu erheblichen Bohrkosten der Nachweis des Zulauftrichters unterbleiben muß, sind möglichst Grundwasserfärbungen, -analysen und -temperaturmessungen heranzuziehen.

Die Elektrometallurgie der weniger häufigen Metalle in den Jahren 1906 bis 1915¹.

Von Professor Dr. Franz Peters, Berlin-Lichterfelde.

Arsen.

Elektrolyse von Alkalilösung mit Arsenanode oder elektrolytische Reduktion einer alkalischen Lösung von arseniger Säure liefert nach Lecoq² tief rotbraune Lösungen von kolloidem Arsen. Im erstern Fall wird mit 1 Amp bei 80–100 V gearbeitet und dem Elektrolyten vorteilhaft ein beständiges Kolloid, wie Gummi arabicum, zugesetzt. Im letztern Fall, in dem man bei weitem beständigere Lösungen erhält, wird am besten eine stark alkalische Lösung in Gegenwart geringer Mengen Gummi oder Glycerin zwischen einem 4–5 qcm großen Platinblech als Anode und Quecksilber als Kathode unter Köhlen mit 2–3 Amp bei 100 V elektrolysiert.

Gewisse Schwefelerze lassen sich durch Einwirkung des kathodisch entwickelten Wasserstoffs, der sich mit dem Schwefel verbindet, verarbeiten. Eine wirksame Entschwefelung will N. H. M. Dekker³ bei Arsen- und Antimonerzen dadurch erreichen, daß er sie in dünner Schicht über die Kathodenoberfläche bewegt. Er dreht zu dem Zweck den geschlossenen elektrolytischen Behälter. Dadurch werden die fein gemahlene Erze zwischen den parallel zueinander und zu einer Seitenwand des Behälters angeordneten Elektroden hoch gehoben und gleiten auf ihnen in dünner Schicht wieder hinab. Als Elektrolyt wird eine 10%ige Lösung von schwefliger Säure oder eine gleichwertige von Alkalihydroxyden verwendet.

Aus der konzentrierten (dem Volumen nach 10%igen) Lösung von Arsentrichlorid in Azeton erhielten H. E.

¹ Über die Vorjahre s. Glückauf 1906, S. 1521–1525, 1556 und 1653–1654. Über einige Verfahren zur Gewinnung von Antimon ist bereits im Jahrgang 1909, S. 1590–1591, berichtet worden. Wo es nötig erschien, sind auch vor 1906 bekannt gewordene Arbeitsweisen angeführt.

² Compt. rend. Acad. sci. 1910, Bd. 150, S. 700.

³ D. R. P. 177 358 vom 30. Okt. 1904.

Patten und W. Roy Mott¹ das Metall bei Zimmer-temperatur durch 1,36 Amp/qdm (2,01 V), ohne daß sich eine Spur Arsenwasserstoff entwickelte, als glatten Überzug auf der Kathode.

Antimon.

Trockne Verfahren.

Wenn man im elektrischen Vakuumofen arbeitet, soll man nach C. G. Fink² auch aus Erzen, die weniger als 40% Antimon enthalten, oder aus Aufbereitungs- und andern Produkten das Metall billiger als nach andern Verfahren gewinnen können, weil Reduktion und Raffination zugleich erreicht werden und Verluste durch Verbrennen und Oxydation nicht eintreten. Dies wird dadurch ermöglicht, daß der Siedepunkt des Antimons von 1500–1700° bei gewöhnlichem Druck auf 735° bei einer Verdünnung von 5–6 mm Quecksilber sinkt und auch bei dem praktisch meist angewendeten Druck von 40 mm nicht höher als 1200–1300° ist. Als Reduktionsmittel³ kommen vor allem Eisen und Kalziumkarbid (Gemenge von Kalziumkarbonat und Kohle) in Betracht. Bei Benutzung des letztern werden die gasförmigen Produkte infolge der Luftverdünnung schnell entfernt, so daß das Verfahren schnell verläuft.

Werden 2 T. Antimonglanz mit 1 T. Eisen bei 40 mm Druck auf 600–700° erhitzt, so verläuft die Reaktion $Sb_2S_3 + 3 Fe = 3 FeS + 2 Sb$ fast quantitativ. Das Antimon bleibt aber mit dem Ferrosulfid mechanisch oder chemisch gemengt. Steigert man indessen⁴ nach

¹ Trans. Amer. Electrochem. Soc. 1909, Bd. 15, S. 530.

² Amer. P. 996 474, erteilt am 27. Juni 1911, übertragen auf die General Electric Co.; Metall. Chem. Eng. 1911, Bd. 9, S. 667; 1912, Bd. 10, S. 296; Trans. Amer. Electrochem. Soc. 1912, Bd. 21, S. 453.

³ Ohne Reduktionsmittel auf 750° bei 6 mm Druck in einem Graphitiegel erhitztes fein gemahlene Erz ließ in $\frac{1}{2}$ st nur Sulfid ohne merkliche Anzeichen der Zersetzung destillieren.

⁴ Wird sofort auf Temperaturen über 700–800° erhitzt, so destilliert der größte Teil des Antimontrisulfids ohne Zersetzung.

20 min die Temperatur auf 1200–1250° und erhitzt bei dieser 1 st weiter¹, so destilliert das Antimon ab und kann in stark glänzenden, ¼ mm großen Kristallen von 99,98% Reinheit verdichtet werden. Die Ausbeute beträgt 97% des im Erz vorhanden gewesenen Metalls, während etwa 1% von der Ferrosulfidschlacke zurückgehalten wird und 2% als Dampf verlorengehen. Das Eisen kann durch eins seiner oxydischen Erze (Hämatit oder Magnetit) ersetzt werden. Dann wird ein Teil des Schwefels im Antimonglanz zu Schwefeldioxyd oxydiert, während sich der andere mit dem Eisen verbindet. Setzt man zu 1 T. Erz 2–3 T. gepulverte Kohle, so wird die Leitfähigkeit erhöht und die Beschickung durch das Kohlenoxyd porös gehalten.

Wenn auch die Eisenmethode zur Erzeugung eines für Arzneiprodukte bestimmten Metalls sehr geeignet ist, weil sie ein von Arsen, Kupfer und Blei vollständig freies Antimon liefert, so ist sie im allgemeinen doch zu teuer, falls Abfalleisen nicht billig zu haben ist. Wendet man Kohle in einer Menge an, die etwas größer ist als die von der Gleichung $2 \text{Sb}_2\text{S}_3 + 3 \text{C} = 3 \text{CS}_2 + 4 \text{Sb}$ verlangte, so läßt sich das Antimon kaum in kristallinischer Form gewinnen, ist gewöhnlich stark mit Sulfid verunreinigt² und wird selbst bei fortgesetztem Erhitzen nur in verhältnismäßig niedriger Ausbeute (im günstigsten Fall etwa 80%) erhalten.

Dagegen lassen sich über 95% des im Erze vorhandenen Antimons³ als 99,95%iges Metall gewinnen, wenn man ein fein gemahlene (40 oder 20 Maschen), inniges Gemenge von 11,3 T. Antimonglanz (mit 62% Sb), 12 T. Kalkstein⁴, 2½ T. Koks und 6 T. Flußspat erhitzt, wobei es als Widerstand dient. Man arbeitet zunächst unter 40 mm Druck 1–1½ st bei 600–700°, bis die Reaktion $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3 \text{CaCO}_3 + 6 \text{C} = 2 \text{Sb} + 3 \text{CaS} + 9 \text{CO}$ ⁵ praktisch vollständig geworden ist, verstärkt dann den Strom allmählich, bis die Temperatur auf etwa 1300° gestiegen ist, hält sie auf dieser Höhe etwa 1 st, während welcher Zeit⁶ das abdestillierende Antimon in einem Kondensator mit Wasserkühlung verdichtet wird, und läßt unter der Luftverdünnung abkühlen. Das Verfahren liefert gleich gute Ergebnisse, ob nun das Erz 61,9% Sb oder 50,16 oder 45,62 oder 33,88% enthält. Mit geringen Änderungen kann es auch für einen elektrolytischen Anodenschlamm benutzt werden, in dem etwa 35% Sb, 5% Cu, 10% Pb, 8% Bi, 8% As, 15% Ag und 0,15% Au vorhanden sind.

Schließlich kann Chromeisenerz zur Entschwefelung des Antimonglanzes benutzt werden. Mengt man 4 T. des letztern mit 2 T. des erstern und fügt 1 T. gepulverten Koks oder Holzkohle zu, so entstehen bei ein- bis zwei-

¹ Diese Dauer läßt sich durch Erhöhung der Temperatur nicht abkürzen, denn bei 1600° wird das Ferrosulfid zersetzt und teilweise verflüchtigt.

² Wahrscheinlich liegt die Temperatur, bei der Schwefelkohlenstoff leicht entsteht, in der Leere über dem Siedepunkt des Antimonsulfids.

³ In die Schlacke geht nur sehr wenig.

⁴ Dieser ist dem von Brown benutzten Kalk vorzuziehen, weil das Kohlendioxyd und das aus ihm entstehende Kohlenoxyd die Schlacke porös halten und so die Entfernung des Antimons begünstigen, und weil das Kohlenoxyd die Reduktion unterstützt.

⁵ Die Reaktion verläuft nicht nach der von Brown angegebenen Gleichung $2 \text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{CaCO}_3 + 7 \text{C} = \text{CaC}_2 + 3 \text{CO} + 3 \text{CS}_2 + 4 \text{Sb}$, weil, wie oben erwähnt wurde, Schwefelkohlenstoff bei den benutzten Graden von Temperatur und Druck nicht leicht entsteht, und weil die Schlacken viel Kalziumsulfid und nur sehr wenig Karbid enthalten.

⁶ In diesem Abschnitt scheint der Flußspat zu wirken.

stündigem Erhitzen auf 900° Antimon und Chrom nach den Gleichungen $3 \text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Sb}_2\text{S}_3 + 12 \text{C} = 3 \text{FeS} + 12 \text{CO} + 2 \text{Sb} + 6 \text{Cr}$ oder $2 \text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Sb}_2\text{S}_3 + 6 \text{C} = 2 \text{FeS} + \text{SO}_2 + 6 \text{CO} + 2 \text{Sb} + 4 \text{Cr}$. Steigert man dann die Temperatur auf 1500° 1–2 st lang, so destilliert Antimon.

Weniger günstige Ergebnisse lieferten die Versuche, die O. W. Brown¹ früher unter gewöhnlichem Druck anstellte. Im offenen elektrischen Ofen verflüchtigte sich viel Antimonoxyd, und nur wenig Metall wurde, in kleinen Körnern durch die Beschickung zerstreut, erhalten. Ein besseres Ausbringen lieferte der geschlossene Ofen, wenn auch Reduktion und Destillation bei weitem nicht vollständig waren. Als Kathode diente die Graphitausfütterung des Herdes, als Anode ein Kohlenstab. Er wurde zunächst auf die andere Elektrode hinabgesenkt und nach Einfüllen der Beschickung etwas gehoben. Ein fein gepulvertes (20 Maschen) Gemenge aus 168 T. Antimonglanz (47,65% Sb), 42 T. Kalk und 36 g Koks, das nach der Gleichung $2 \text{Sb}_2\text{S}_3 + 3 \text{CaO} + 12 \text{C} = 4 \text{Sb} + 3 \text{CaC}_2 + 3 \text{CS}_2 + 3 \text{CO}$ reagieren sollte, lieferte bei 40 min langem Erhitzen mit 169 Amp und 27 V 23 g Antimon in erbsengroßen Stücken an den Ofenwänden. Viele kleine Körner, die in der viel Schwefel, aber kein Kalziumkarbid enthaltenden Schlacke zerstreut blieben, konnten nicht gewonnen werden. In dem Eisenrohr, das in die eine Ofenwand als Kondensator eingesetzt war, sammelte sich nur wenig pulverförmiges Antimon in Mischung mit Oxyd. Wurde, um mehr Metall zu destillieren, 1¼ st mit 190 Amp und 35 V gearbeitet, so blieben in der Beschickung noch 23,16% Antimon zurück. Eine große Menge verbrannte. Dasselbe trat auch ein, wenn eine der Gleichung $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3 \text{CaO} + 3 \text{C} = 2 \text{Sb} + 3 \text{CaS} + 3 \text{CO}$ entsprechende Beschickung aus 336 T. Antimonglanz, 168 T. Kalk und 36 T. Koks 1 st lang durch 181 Amp und 28 V erhitzt wurde. Von der großen Menge Metall, die destillierte, konnten nur 12 g als feste Masse und einiges als Pulver verdichtet werden. In der Schlacke blieben 8,34% Antimon.

Nasse Verfahren².

Ein geeigneter und früher vielfach³ vorgeschlagener Elektrolyt ist die Sulfantimoniat- oder Sulfantimonitlösung. W. Schulte⁴ hat indessen aus einem 11,52%igen Antimonerz⁵ aus Szalonak (Eisenburger Komitat) durch 10° Be starke Natriumsulfidlösung (3 Mol. Na₂S : 1 Mol. Sb₂S₃) unter Erwärmen nur höchst schwankende Mengen Antimon (25–75% des im Erze vorhandenen) ausziehen können und selbst dann nicht annähernd vollständig, wenn eine Verdünnung der Lauge durch Kondensation des zunächst zum Rühren verwendeten Wasserdampfes dadurch vermieden wurde, daß das fein gepulverte Erz von einem hohlen Rührer an seinem untern Ende angesaugt, durch zwei seitliche Arme fortgeschleudert und so in der Flüssigkeit gut aufgewirbelt wurde. Durch

¹ Trans. Amer. Electrochem. Soc. 1906, Bd. 9, S. 113.

² Über Verfahren zur Gewinnung des Antimons aus dem Anodenschlamm der elektrolytischen Bleiraffination s. Glückauf 1915, S. 1194 und 1195.

³ vgl. Peters: Elektrometallurgie Bd. 1, S. 4 ff.

⁴ Über die Abscheidung des Antimons aus seiner Sulfantimoniatlösung, Dissertation, Berlin, Technische Hochschule 1908, S. 25.

⁵ mit Schwefel, Kieselsäure und Eisen.

den von W. Borchers¹ vorgeschlagenen Zusatz von Kochsalz zur Laugeflüssigkeit konnte eine vollständige Klärung der Flüssigkeit infolge Abscheidung des Ferrosulfids nicht erzielt werden, selbst wenn es in Mengen bis 6% zugegeben wurde. Durch Abänderung der Versuchsbedingungen wurde kein besserer Erfolg erreicht. Auch die Elektrolyse der Lösung in Eisenblechkasten führte zu keinem günstigen Ergebnis. Von den Bedingungen, die Schulte als günstig für die Fällung des Antimons zu seiner quantitativen Bestimmung ermittelt hat, kommt auch für die technische Gewinnung wohl in Betracht, daß bei zu großem Antimongehalt der Lösung (über 20 g in 1 l) in konzentrierter Natriumsulfidlauge das kathodisch abgeschiedene Antimon nicht weiß und metallglänzend, sondern schwarz und flockig wird. Von den Ergebnissen der Versuche, die N. K. Chancy² zur Klärung der Verhältnisse bei der Elektroanalyse des Antimons ausgeführt hat, sei an dieser Stelle zunächst erwähnt, daß außer der Lösung in Natriumsulfid auch die in Kalziumsulfid und beim Kochen auch die in Ammoniumsulfid ein geeigneter Elektrolyt ist. Die in Kalziumsulfid liefert, wenn die Anode sich dreht, einen Kathodenüberzug von platinartigem Aussehen. Unvollständig ist die Fällung aus den Lösungen in Weinsäure, in den Tartraten des Ammoniums, Kaliums und Natriums sowie in den Laktaten des Ammoniums, Natriums und Bariums. Das aus den Sulfosalzlösungen ausgeschiedene Antimon enthält nach J. M. M. Dormaar³ Sauerstoff, dessen Menge mit dem Metallgehalt der Lösung und mit der Stromstärke zu steigen scheint.

Außer den Sulfosalzen sind die Halogenide zur elektrolytischen Fällung des Antimons vielfach benutzt worden, und zwar sowohl zur Gewinnung des Metalls aus seinen Erzen als auch zur Raffination des unreinen. Die anodische Reinigung des Antimons verdient nach A. G. Betts⁴ deshalb Beachtung, weil mit dem gewöhnlichen Verfahren das häufig vorkommende Gold nicht gewonnen und kein einheitliches hochwertiges Produkt erhalten werden kann. Trichloridlösungen sind nur unter bestimmten Bedingungen⁵ verwendbar, wenn der kathodische Niederschlag nicht Elektrolyt einschließen und dadurch leicht explosiv werden soll. Von diesem Nachteil sind frei die Trifluoridlösungen. Sie werden nach A. G. Betts⁶ am besten⁷ bei Gegenwart von viel Flußsäure und bei Abwesenheit von Sauerstoffsäuren und deren Salzen verwendet. Enthält der Elektrolyt Sulfate, so bildet sich auf den Anoden schnell ein unlöslicher Überzug von basischem Sulfat, der für das weitere Lösen der Anode schädlich ist. Außer Spuren von Schwefelsäure⁸ beeinträchtigen auch Spuren von Kieselflußsäure die Ausbeute stark. Auf der Kathode wurde allerdings auch Arsen, das im unreinen Antimon vorhanden war, mit abgeschieden. Deshalb ging zu-

nächst der Vorschlag von Betts dahin¹, aus einer unreinen Arsenantimonlegierung mehrere reine von anderer Zusammensetzung herzustellen. Wird die erstere Legierung als Anode in einer Lösung verwendet, welche die Trifluoride des Arsens und Antimons sowie ein Alkalifluorid und Flußsäure enthält, und wird der Elektrolyt heftig bewegt, so scheidet sich Arsen schneller als Antimon ab, so daß an der Kathode eine Legierung erhalten wird, die reicher an Arsen ist als die ursprüngliche. Elektrolysiert man nun den an Arsen verarmten Elektrolyten in einer zweiten Zelle in der Ruhe, so scheidet sich eine Zeitlang eine Legierung ab, die weniger Arsen aufweist, als sich von der Anode löst. Hat sich die Lösung an Arsen wieder genügend angereichert, so kann man den ersten Teil des Verfahrens wiederholen usw. Etwa die Hälfte des Arsens bleibt im Anodenschlamm. Dieser hält außerdem² vollständig Wismut, Blei, Silber, Gold und Kupfer zurück, wenn man z. B. eine Legierung aus 74,79% Sb, 11,88 As, 3,98 Pb, 3,25 Cu, 0,16 Fe, 2,58 Bi und 0,092 Ag in einer etwa 10% Antimon enthaltenden Lösung von der Zusammensetzung Sb Fl₃, KFl. HFl mit 73 Amp/qm und einer anfänglichen Spannung von 0,6 V unter Rühren elektrolysiert. Vom Arsen geht etwa die Hälfte in den Anodenschlamm. Die Lösung nimmt eine Menge Arsen auf, die etwa 1,6% derjenigen des Antimons beträgt, während in das Kathodenmetall etwa 6,5% gelangen, so daß also Arsen schneller als Antimon fällt. Viel weicher wird der Anodenschlamm, so daß er sich besser entfernen läßt und das Lösen des darunter liegenden Metalls nicht beeinträchtigt, wenn, wie es praktisch meist der Fall sein wird, die Anode reiner ist. Ihr Kupfergehalt hat auf das Zurückhalten von Arsen im Anodenschlamm keinen Einfluß. Erhöhung der Temperatur setzt das Anodenpotential nicht so weit herab, daß es gelänge, Antimon, aber nicht Arsen zu lösen.

Die Trennung des Antimons vom Arsen wird vielleicht vollständig, wenn man in dem erwähnten Elektrolyten eine Legierung aus 87,5% Sb, 5,95 As, 2,0 Pb, 1,65 Cu, 1,3 Bi und 0,16 Fe mit rd. 70 Amp/qm unter heftigem Rühren elektrolysiert, das etwa 3% Arsen enthaltende Kathodenmetall wieder zur Anode macht und so fortfährt.

Die schnellere Abscheidung des Arsens tritt nicht ein, wenn die Anode unlöslich ist (Blei) und der Elektrolyt Schwefelsäure enthält, wie es bei der Behandlung von Bleiraffinations-Anodenschlamm zuweilen wünschenswert erscheint. Wenigstens fallen aus einer Lösung, die auf 100 T. Wasser 8,85 Sb, 0,38 As, 0,1 HFl und 4 H₂SO₄ enthält, mit 80 Amp/qm und einer in Leinwand gehüllten Anode, die nur $\frac{1}{10}$ so groß wie die Kathode ist, Arsen und Antimon etwa in dem Verhältnis, wie der Elektrolyt sie aufweist, aus, auch wenn die Lösung schnell umläuft. Gegenwart von Kupfer im Elektrolyten ändert wenig.

Durch Schmelzen und Kristallisierenlassen von Legierungen mit 3–8% Arsen zu festen und flüssigen Massen mit verschiedenem Arsengehalt zu gelangen,

¹ Chem.-Ztg. 1887, Bd. 11, S. 1021.
² J. Amer. Chem. Soc. 1913, Bd. 35, S. 1482.
³ Chem. Weekblad 1907, Bd. 4, S. 55.
⁴ Amer. Electrochem. Soc., Sitzung vom Sept. 1915; Metall. Chem. Eng. 1915, Bd. 13, S. 848.
⁵ vgl. Glückauf 1906, S. 1653, und hier S. 708.
⁶ Eng. Min. Journ. 1915, Bd. 100, S. 843.
⁷ Dem widersprechen teilweise die früher veröffentlichten (Glückauf 1906, S. 1653) Angaben.
⁸ vgl. aber Nebenspalte.

¹ Amer. P. 987 947, erteilt am 28. März 1911.
² Metall. Chem. Eng. 1915, Bd. 13, S. 848.

gelingt nicht. Die anodische Verarbeitung einer Legierung aus 84% Sb, 5,4 As, 3,6 Cu, 3,7 Pb und 1,1 Bi in einer warmen Lösung von 30 T. SbF_3 in 500 T. Natriumsulfidlösung der Dichte 1,19 lieferte eine Kathodenabscheidung, die nach 24 st 1,0% As und nach 48 st 2,1% enthielt.

Vom Antimonoxychlorid gehen J. Jones und H. S. Bohne¹ aus. M. Ruthenburg² zieht mit Ferrichloridlösung aus und elektrolysiert mit löslichen Eisenanoden, wobei unter Bildung von Ferrochlorid die Ausbeute sehr gut sein soll.

Auf die Explosivität des aus Antimontrichloridlösungen, die überschüssige Salzsäure enthalten, unter starker Rührung abgeschiedenen³ Antimons hat nach E. Cohen und W. E. Ringer⁴ die Menge der Salzsäure keinen Einfluß, ebensowenig anscheinend die Stromdichte. Erheblichern ergibt aber die Konzentration an Antimontrichlorid und die Temperatur. Das aus Lösungen mit weniger als 10% SbCl_3 bei 15° abgeschiedene Antimon ist nicht explosiv, trotzdem es, wie das explosive, Antimontrichlorid als mechanischen Gemengteil enthält. Dessen Menge steigt übrigens von 1,64 auf 10,51%, wenn der Gehalt des Elektrolyten daran von 3 auf 86% zunimmt. Aus 15,6 und 21,24%iger Lösung erhält man bei 0° metallisch glänzendes, explosives Metall. Diese beiden Eigenschaften verschwinden unter Benutzung der erstern Lösung bei 30°, der letztern bei 50°. Eine 10%ige Lösung liefert bei 16–17° explosives, bei 23° nicht explosives Antimon, beim Schwanken der Temperatur zwischen 21 und 25° explosives, das von dicken Knollen nicht explosiven Metalls überlagert ist. In 10%igen Lösungen beeinflußt auch die Stromdichte die Natur des Kathodenniederschlags stark. Außer guter Kühlung und Rührung haben H. Reckleben und J. Scheiber⁵ sowie K. Strauß⁶ Erhöhung der Stromdichte vorteilhaft gefunden. Immerhin entstehen auch bei 20° gut explodierende Produkte. An Stangen, die schon explodiert sind, scheidet sich bei Fortsetzung der Elektrolyse wieder explosives Antimon ab. E. Cohen, E. Collins und Th. Strengers⁷ haben auch aus alkoholischen Lösungen, wenn sie über 50% SbCl_3 enthielten, explosives Antimon niederschlagen können. Solches scheidet sich immer aus Antimontribromidlösungen ab. Es explodiert aber schwerer. Sein Gehalt an SbBr_3 steigt von 11 auf 14%, wenn die Konzentration des Elektrolyten von 4 auf 70% zunimmt. Nur beim Erhitzen, nicht beim Kratzen explodiert das aus Antimontrijodidlösungen abgeschiedene Metall. Aus 5%iger Lösung erhaltenes wies 17,7%, aus 50%iger Lösung niedergeschlagenes 19,14% SbJ_3 auf. Flußsaure Lösung von Antimontrifluorid liefert eine nicht explosive Kathodenabscheidung, die nur sehr wenig SbF_3 einschließt.

Nach A. Mazzucchelli⁸ macht Gegenwart von Gelatine im Elektrolyten den Kathodenniederschlag,

¹ Amer. P. 984 090, erteilt am 18. Mai 1910.

² Engl. P. 19 779 vom 24. Aug. 1910.

³ Kathode dünner Platindräht, Anode käufliches Antimon in Stabform, mit Filterpapier umwickelt.

⁴ Z. f. physik. Chem. 1904, Bd. 47, S. 1.

⁵ Z. f. anorg. Chem. 1911, Bd. 70, S. 280.

⁶ vgl. a. seine Dissertation.

⁷ Z. f. physik. Chem. 1904, Bd. 50, S. 291.

⁸ Gazz. chim. ital. 1914, Bd. 44, 2. Hälfte, S. 404.

der neben Antimontrichlorid ziemlich viel organischen Stoff enthält, heller und bröcklicher. Er explodiert durch Stoß nicht, wohl aber beim Erhitzen. Dagegen haben Stärke und Gummi auf die Natur des Niederschlags keinen wesentlichen Einfluß.

E. Cohen und Th. Strengers¹ betrachten das explosive Antimon als eine feste Lösung des Halogenids in einer metastabilen α -Form. Auch Mazzucchelli folgert aus seinen Versuchen, daß keine kolloide, sondern eine wahre Lösung des Antimontrichlorids in dem Metall vorliegt. E. Jordis² nimmt eine Legierung des Antimons mit »metallischem« Chlor an. Im explosiven Antimon haben Reckleben und Scheiber keinen festen Antimonwasserstoff und Chlorwasserstoff höchstens in Spuren finden können.

Als glatter Überzug auf der Kathode fällt Antimon nach H. E. Patten und W. Roy Mott³ aus der gesättigten Lösung seines Trichlorids in Azeton mit 0,0007–0,0023 Amp/qcm. Unter gewissen Bedingungen haben L. S. und R. C. Palmer⁴ aus solchen Lösungen die explosive Form des Metalls erhalten. Die Bedingungen sind⁵: 10–75%ige Lösungen, Abwesenheit von Chlorwasserstoff, niedrige Stromdichte (0,6 Amp/qdm) und eine Temperatur von –5 bis 0°. Der flockige Niederschlag schließt etwas Azeton ein und destomehr Antimontrichlorid, je mehr der Elektrolyt enthält.

Antimon zeigt als Anode nach Günther Schulze⁶ Ventilmwirkung in fast allen Elektrolyten, die größte (700 V) in verdünnter Kaliumchloridlösung. Sie scheint⁷ in den gleichen Elektrolyten dieselbe wahre Höchstspannung wie die des Tantals aufzuweisen.

Die Abscheidung von Kupfer-Antimon-Legierungen aus alkalisch-weinsauern oder kaliumcyanidhaltigen Kupfer-Antimon-Lösungen gelang B. Kreermann, J. Lorber und R. Maas⁸ nicht. Die kathodischen Abscheidungen zeigen Adern von grauem Antimon zwischen roten Kupfer- oder Mischkristallen. Elektrolytisch niedergeschlagene Schichten von Legierungen des Antimons mit andern Metallen will die Electro-Chemical Rubber and Manufacturing Co.⁹ benutzen, um die Haftfestigkeit von Kautschuküberzügen zu erhöhen.

Wismut.

Wismut wird an der Kathode ohne gleichzeitige Bildung von Peroxyd¹⁰ an der Anode erhalten, wenn man nach dem Vorschlag von F. J. Metzger und H. T. Beans¹¹ eine neutralisierte Wismutnitratlösung mit Essigsäure (12% der Flüssigkeitsmenge an 50%iger Säure) sowie etwas Borsäure versetzt und bei 70–80° mit etwa 0,5 Amp/qdm elektrolysiert. Ein sehr geeigneter Elektrolyt ist, wie beim Blei, die Silikofluorid-

¹ Z. f. physik. Chem. 1905, Bd. 52, S. 129.

² Z. f. angew. Chem. 1907, Bd. 20, S. 2241.

³ Trans. Amer. Electrochem. Soc. 1909, Bd. 15, S. 529.

⁴ ebenda, S. 538.

⁵ ebenda, Bd. 16, S. 79.

⁶ Ann. d. Physik 1907, 4. Reihe, Bd. 24, S. 43.

⁷ Ann. d. Physik 1911, 4. Reihe, Bd. 34, S. 657.

⁸ Monatsh. f. Chem. 1914, Bd. 35, S. 581.

⁹ D. R. P. 265 551 vom 21. Mai 1911 und Zusatz-P. 272 763 vom 21. Mai 1911.

¹⁰ Über diese vgl. u. a. A. Gutbier, Sitzungsber. der Physik.-Mediz. Sozietät Erlangen 1908, Bd. 39, S. 172.

¹¹ J. Amer. Chem. Soc. 1908, Bd. 30, S. 589.

lösung. F. Foerster und E. Schwabe¹ haben aus der Lösung von basischem Wismutkarbonat in Kieselflußsäure vom spezifischen Gewicht 1,3 mit 0,4–0,8 Amp/qdm das Metall als gleichförmigen, dichten Überzug auf der Kathode erhalten. Höhere Stromdichten machen den Niederschlag grobkristallinisch. Da das Potential des Wismuts in seiner 0,65 n-Silikofluoridlösung bei + 0,295 V, das des Bleis in der normalen bei – 0,144 V liegt, kann man beide Metalle trennen. Das Blei bleibt in Lösung. Auf diese Weise läßt sich Wismut aus dem Anodenschlamm von der elektrolytischen Bleiraffination gewinnen. Macht man silberhaltiges Wismut in seiner Silikofluoridlösung zur Anode, so bleibt Silber ungelöst.

Aus der konzentrierten Lösung von Wismuttrichlorid in Azeton haben H. E. Patten und W. Roy Mott² das Metall bei Zimmertemperatur durch 2,8 Amp/qdm niedergeschlagen.

Überzüge von Wismut (auch von Kupfer und Nickel) auf Glas lassen sich dadurch erhalten, daß man in einem auf etwa 0,02 mm verdünnten Raum eine aus dem Metall bestehende Kathode zerstäubt (Jonoplastik). Auf der Anode, z. B. einer Zinkplatte, die geerdet ist, liegt die Glasplatte. Macht man den mittlern Teil der Anode aus weichem Eisen und verbindet dieses mit einem Elektromagneten, so läßt sich nach G. Accolla³ der größte Teil des Niederschlags in der Mitte der Anode sammeln.

Der spezifische elektrische Widerstand des Wismuts ist nach K. Baedeker⁴ 0,00012, die thermoelektromotorische Kraft zwischen 20 und 200° gegen Kupfer 100 Mikrovolt für 1°. A. Stepanow⁵ ermittelte den spezifischen Widerstand bei 25° zu $\rho \times 10^8 = 114,1$, bei 100° zu 149,4. Er nimmt beim Legieren mit Magnesium erst zu bis 154 bzw. 200 bei 37,92 At.-% Mg, dann ab bis zu dem des Magnesiums (4,40 bzw. 5,627). Die Ventilwirkung einer Wismutanode fand Günther Schulze ähnlich der des Antimons. Sie ist am größten (600 V) in verdünnter Kalilauge.

Quecksilber.

Kalziumsulfidlösungen, die durch Kalk alkalisch gemacht sind, oder ihre Mischungen mit Natriumchlorid, wie sie bei der Leblanc-Sodaerzeugung abfallen, benutzt B. Szilard⁶ zum Ausziehen des Quecksilbers aus armen Erzen, die damit vorteilhaft unter 4 at Druck ausgekocht werden. Sonst bleibt das lauwarmer Gemenge zwei Tage lang stehen. Dann wird ein heißer Luftstrom von unten her durchgeblasen, wodurch das Kalziumsulfid zu Sulfat oxydiert wird. Nachdem sich dieses mit dem Rückstand der Erze abgesetzt hat, wird die Lösung abgezogen und elektrolysiert. Mit dem Quecksilber wird auch Silber gelöst und bei der Elektrolyse abgeschieden.

¹ Z. f. Elektrochem. 1910, Bd. 16, S. 279.

² Trans. Amer. Electrochem. Soc. 1909, Bd. 15, S. 530.

³ Atti Accad. dei Lincei 1908, 5. Reihe, Bd. 17, 2. Hälfte, S. 643.

⁴ J. russ. phys.-chem. Ges. Bd. 44, S. 910; Chem. Zentralbl. 1912, 2. Hälfte, S. 1005.

⁵ Ann. d. Physik 1907, 4. Reihe, Bd. 22, S. 749.

⁶ D. R. P. 223 152 vom 14. Aug. 1909; Amer. P. 980 364, erteilt am 3. Jan. 1911.

Unter dem Einfluß elektrischer Kräfte soll, so meint E. Newbery,¹ Quecksilber eine allotrope Modifikation, die aber unbeständig ist, bilden können. Braune Lösungen von kolloidem Quecksilber erhielt J. Billitzer² durch Elektrolyse sehr verdünnter Mercuronitratlösung mit hoch gespanntem Strom oder durch kathodische Zerstäubung des Quecksilbers. Bei dem letztern Verfahren will L. Egger³ die Quecksilberelektrode als feinen Strahl gegen die zweite Elektrode richten. Als Voltamerflüssigkeit bevorzugen F. C. Mathers und A. F. O. Germann⁴ das Mercurperchlorat vor dem sonst gebräuchlichen Nitrat, demgegenüber es eine Reihe von Vorzügen besitzt.

Thallium.

Wie bei der Elektrolyse vieler geschmolzener Halogenide treten auch bei der von Thallochlorid und -bromid Metallnebel auf. Ihre Natur ist von R. Lorenz und W. Eitel⁵ untersucht worden. Für die spezifische Leitfähigkeit des geschmolzenen Thallochlorids ermittelte C. Sandonini⁶ den Wert 1,224 in reziproken Ohm.

Aus der gerührten, gesättigten, schwach angesäuerten Thallosulfatlösung hat G. Zerbes⁷ Thallium mit 1,5 Amp/qdm nur in Blättchen und Nadeln abscheiden können. Diese entstehen an den Rändern und Ecken des Kathodenblechs auch aus der neutralen Lösung von Thallokarbonat in Kieselflußsäure, die 10–25% Tl_2SiFl_6 enthält, bei geringer Stromdichte, selbst bei Gegenwart von Gelatine. Im übrigen haftet der Niederschlag ziemlich gut. Bei der Elektrolyse der Thallosulfatlösung bildet sich an der Anode immer etwas Tl_2O_3 und im Elektrolyten Thallsulfat. Reduziert man dieses durch Wasserstoffperoxyd in der Wärme, so kann fast das gesamte Thallium abgeschieden werden. Das Potential von Thallium⁸ haben G. N. Lewis und C. L. von Ende⁹ bei 25° zu 0,6170 V (Normalkalomel-elektrode gleich Null) ermittelt. Als Potentialwert der Normalthalliumionenelektrode berechnet J. F. Spencer¹⁰ nach seinen Untersuchungen im Mittel 0,4194 V.

Verwendet man Thallium in Natronlauge als Anode, so geht es nach W. J. Müller¹¹ entweder ein- oder zweitwertig in Lösung. Ersteres tritt ein, wenn die Lauge 0,1 normal ist, bis zu Stromdichten von 0,35 Amp/qcm (Potential – 0,75 V gegen die Dezinormalelektrode), letzteres in normaler Lauge bei 0,15 Amp/qcm (Potential etwa 0). Diesen Zustand sieht Müller als einen passiven an. Ein zweiter passiver tritt auf, wenn die Stromdichte steigt. Die Anode bedeckt sich dann mit braunem Oxyd, während sich Sauerstoff und Ozon

¹ J. Chem. Soc. 1914, Bd. 105, S. 2419.

² Ber. D. chem. Ges. 1902, Bd. 35, S. 1929.

³ D. R. P. 218 873 vom 14. April 1909.

⁴ Indiana University 1910, Bull. 8, S. 41; Chem. Zentralbl. 1911, 2. Hälfte, S. 1576; Chem.-Ztg. 1911, Bd. 35, Repert. S. 604.

⁵ Z. f. anorg. Chem. 1915, Bd. 91, S. 61.

⁶ Atti Accad. dei Lincei 1915, 5. Reihe, Bd. 24, 1. Hälfte, S. 616.

⁷ Dissertation, Technische Hochschule, Wien 1909; Z. f. Elektrochem. 1912, Bd. 18, S. 619.

⁸ In gesättigter Lösung von $TlCl$ in Wasser, in $1/10$ und $1/1$ normal Kaliumchlorid, gegenüber dem hypothetischen normalen Thalloion.

⁹ J. Amer. Chem. Soc. 1910, Bd. 32, S. 732.

¹⁰ Z. f. physik. Chem. 1912, Bd. 80, S. 126.

¹¹ Z. f. Elektrochem. 1909, Bd. 15, S. 696; Z. f. physik. Chem. 1909, Bd. 69, Arrhenius-Festband, S. 460.

entwickeln. Ähnliche anormale Polarisationserscheinungen treten in verdünnter Schwefelsäure und in Natriumsulfatlösung auf. An Kathoden aus Thallium verlaufen nach Zerbes sonst schwer durchführbare elektrolytische Reduktionen organischer Stoffe ähnlich leicht wie bei andern Metallen, die hohe Überspannungen des Wasserstoffs zeigen.

Kadmium.

Bei der Elektrolyse von Kadmiumchlorid-Schmelzen sind noch schwieriger als bei derjenigen der Zink- und Bleiverbindungen befriedigende Stromausbeuten zu erhalten, weil, worauf R. Lorenz¹ zuerst aufmerksam gemacht hat, von der Kathode Metaldämpfe als braunschwarze, schwere Nebel ausgehen. Selbst wenig über dem bei 565° liegenden Schmelzpunkt des Kadmiumchlorids (z. B. bei 600°) besitzt² das Metall eine so hohe Dampfspannung und ist infolgedessen die Entwicklung der Metallnebel und die Ergänzung der verbrauchten so groß, daß sich auf gewöhnliche Weise kein Metall abscheiden läßt, sondern daß es dazu besonderer Kunstgriffe³ bedarf. Auf einfache Weise läßt sich nach R. Lorenz⁴ (wie auch bei andern Metallen) die Stromausbeute durch Zusatz von Alkali- oder Erdalkalichloriden zu den Schmelzen erhöhen. So steigt sie durch Beimengung von 1 Mol Natriumchlorid zu 1 Mol Kadmiumchlorid von 0 auf 3%, durch 2 Mole Natriumchlorid auf 53%, durch 2 Mole Kaliumchlorid auf 72%.

Aus Lösungen ist Kadmium nach den Untersuchungen von F. C. Mathers und H. M. Marble⁵ noch schwieriger als glatter Kathodenüberzug zu erhalten als Blei. Zusatzstoffe müssen in dem schwach sauren Bade vorhanden sein. Gute Ergebnisse liefern Fluorid-, Silikofluorid-, Borofluorid- oder Perchloratlösungen mit 4% Cd, 0,5–5% freier Säure und 0,2% Pepton, Leim oder Phloridzin oder 4 Tropfen Nelkenöl (in 1 l.) Zuweilen bilden sich schwammige Flecke oder auch rauhe Ansätze (letztere wohl durch den Anodenschlamm) auf den Kathoden. Weniger als obiges Bad geeignet ist eins, das 10% Ammoniumchlorid, 5 Vol.-% Salzsäure und 0,1% Pepton enthält. Der glatte Überzug ist feinkristallinisch. Zusatz von 10% Ferrichlorid macht den Niederschlag viel besser. Dieselbe Wirkung haben die Chloride von Mangan, Aluminium und Chrom nicht. Bromide und Jodide geben stärker kristallinische und rauhere Überzüge als die Chloride. Die Abscheidungen aus den Lösungen des Azetats, Sulfats, Phosphats und der Halogenide ohne Zusatzstoff sind rau und kristallinisch. Ammoniakalische und Alkalitartratlösungen liefern Schwamm. Diesen Feststellungen widersprechen in manchen Punkten die Ergebnisse, die Ch. P. Flora⁶ bei ihren Versuchen zur analytischen Bestimmung des Kadmiums mit sich drehender Kathode erhalten hat. Nach diesen ist eine Kadmiumsulfatlösung sehr brauch-

bar, auch wenn sie Natriumazetat, Essigsäure oder Kaliumcyanid enthält; etwas weniger bei Gegenwart von Harnstoff, Formaldehyd oder Azetaldehyd. Ebenso wie letztere sind etwa Lösungen mit Pyrophosphaten, Phosphaten, Weinsäure oder Ameisensäure unter Einhaltung gewisser Arbeitsbedingungen zu bewerten. Nicht befriedigen Lösungen mit Oxalaten, Oxalsäure, Ammoniumtartrat oder Kaliumformiat. Wenig geeignet ist Kadmiumnitrat. Gut sind Cyanidlösungen.

Aus der Sulfatlösung haben J. S. Laird und G. A. Hulet¹ das Kadmium mit niedriger Stromdichte als zusammenhängende kristallinische Schicht auf der Kathode niedergeschlagen. Dreht sich diese und beginnt man die Elektrolyse (1,5 Amp, 4,5 V) in schwach schwefelsaurer Lösung, setzt aber nach einiger Zeit Natronlauge in einer dem Kadmium äquivalenten Menge zu, so haftet nach A. Fischer² der weiße Niederschlag fest. Den Zusatz von Natriumsulfat hat schon früher A. Holland³ empfohlen. In schwach saurer oder in neutraler Lösung von Kadmiumsulfat läßt sich nach P. Denso⁴ das Kadmium aus seiner Legierung mit Kupfer, die zur Anode gemacht ist, so weit entfernen, bis die Verbindung CuCd_3 zurückbleibt, und an der Kathode niederschlagen. Beim Versuch, größere Mengen Kadmium in seiner schwefelsauren Sulfatlösung zu raffinieren, wachsen aus dem anfangs dichten Niederschlag bald Äste aus. Diese hat H. Senn⁵ durch Benutzung einer Kieselflußsauren Lösung unterdrückt. Er löst in 30 T. 20%iger Kieselfluorwasserstoffsäure 1 T. kristallisiertes Kadmiumsulfat, setzt auf 1 l 0,3 g Gelatine zu und elektrolysiert zwischen einer gegossenen Anode aus Handelskadmium und Eisenblechkathode mit einer anodischen Stromdichte von etwa 1 Amp/qdm. So lassen sich 1 mm dicke glatte Platten von so dichtem und feinem Gefüge erhalten, daß sie leicht biegsam sind. Dazu ist allerdings nötig, daß der anfängliche Kadmiumgehalt des Elektrolyten von 1,23% durch zunächst eintretendes Lösen eines Teils des Metalls auf 2,59% gestiegen ist.

Lösungen von Kaliumkadmiumcyanid sind schon frühzeitig zur analytischen Abscheidung des Metalls benutzt worden. Die Stromausbeute (unlösliche Anode?) aus kräftig bewegter Lösung von $\frac{1}{10}$ Äq. $\text{Cd}(\text{CN})_2$ und $\frac{3}{10}$ Äq. KCN in 1 l bei 18° fand A. Brunner⁶, wie auch F. Foerster⁷ mitteilt, bei 0,1 Amp/qdm zu 76%, bei 0,3 Amp zu 89,3% und bei 0,5 Amp zu 86,7%. Sie ist auch bei wachsendem Überschuß an Kaliumcyanid sehr gut, steigert sich womöglich noch. Als zinnweißen, harten Überzug auf der Kathode konnte A. Fischer⁸ Kadmium erhalten, wenn er die Lösung von 32 g des Chlorids in $\frac{1}{2}$ l Wasser mit übersättigter Sodälösung fällte, den gut ausgewaschenen, noch feuchten Niederschlag in einer warmen Lösung von 50 g Kaliumcyanid in 1 l Wasser löste und unter Verwendung von Kadmiumanoden bei 40° mit 4–5 V elektrolysierte.

¹ Z. f. anorg. Chem. 1895, Bd. 10, S. 78.

² R. Lorenz: Die Elektrolyse geschmolzener Salze, 1905, T. 2, S. 81.

³ Solche in der Apparatur s. bei O. H. Weber, Z. f. anorg. Chem. 1899, Bd. 21, S. 343, und (Einkapselung der Elektroden) bei A. Heffenstein, Z. f. anorg. Chem. 1900, Bd. 23, S. 253.

⁴ Z. f. Elektrochem. 1907, Bd. 13, S. 584.

⁵ Vortrag vor der Amer. Electrochem. Soc. in New York; Metall Chem. Eng. 1914, Bd. 12, S. 339.

⁶ Amer. J. of Science 1905, 4. Reihe, Bd. 20, S. 154; Z. f. anorg. Chem. 1915, Bd. 47, S. 1, 13 und 20.

¹ Trans. Amer. Electrochem. Soc. 1912, Bd. 22, S. 387.

² Elektroanalytische Schnellmethoden, 1908, S. 142.

³ Bull. soc. chim. de France 1903, 3. Reihe, Bd. 20, S. 217; vgl. a. A. Holland und L. Bertiaux: Analyse des métaux par électrolyse, 1909, S. 96.

⁴ Z. f. Elektrochem. 1903, Bd. 9, S. 135.

⁵ Z. f. Elektrochem. 1905, Bd. 11, S. 236.

⁶ Dissertation, Zürich 1907.

⁷ Z. f. Elektrochem. 1907, Bd. 13, S. 562.

⁸ Chem.-Ztg. 1904, Bd. 28, S. 1209.

Ganz ähnlich hat E. Blasset¹ einen weißen, weichen und so hoher Politur wie Nickel fähigen Überzug aus einer kalten Lösung von 10 g frisch gefälltem Kadmiumpkarbonat und 30 g Kaliumcyanid in 1 l Wasser durch 2 V erhalten. Kadmium kann so unmittelbar auf Eisen niedergeschlagen werden, daß es mehr als Nickel oder Zink vor Rosten schützen soll.

Auch saure und während der Elektrolyse sauer gehaltene Ammoniumdoppeloxyalatlösung, die sich für analytische Zwecke bewährt hat², dürfte galvanotechnisch verwendbar sein, ebenso die essigsäure³. Nach M. E. Holmes und M. V. Dover⁴ arbeitet man am besten mit schwachen Strömen und setzt das organische Salz (Formiat, Azetat, Laktat) zur Kadmiumsulfatlösung. Die reinen Lösungen der Formiate und Azetate sollen das Metall nicht als (analytisch) brauchbaren Niederschlag liefern, während eine mit Azetat oder Laktat versetzte Formiatlösung ebenso günstig arbeitet wie eine Sulfatlösung bei Gegenwart der organischen Elektrolyte. Balachowsky⁵ hat einen Zusatz von Harnstoff, Form- oder Azetaldehyd zur Kadmiumsulfatlösung vorteilhaft gefunden.

Aus der konzentrierten Lösung von Kadmiumchlorid in Azeton haben H. E. Patten und W. Roy Mott⁶ Kadmium bei Zimmertemperatur durch 0,1 Amp/qdm (1,5 V) als glatten Überzug auf der Kathode niedergeschlagen.

Das elektrochemische Äquivalent des Kadmiums fanden Laird und Hulett⁷ im Mittel aus 16 Bestimmungen zu $56,157 \pm 0,005$ ($Ag = 107,88$).

Ladet man eine Kadmiumanode in Kalilauge und entladet sie dann durch ein empfindliches Galvanometer mit großem Widerstand, so tritt nach R. Lorenz und E. Lauber⁸ in der Entladungskurve eine Reihe von Knickpunkten auf, deren Zahl von der Dauer und der Stärke des Ladestroms abhängt.

Den Angriff, den Kadmium (sehr reines, mit reiner Oberfläche) als Anode (die sich dreht) in verschiedenen Elektrolyten erfährt, hat G. R. White⁹ untersucht (meist für 1 st Dauer). In den 75 g Salz in 1 l enthaltenden Lösungen des Sulfats, Chlorids, Azetats und Tartrats des Natriums ist der Angriff, den die Anode erfährt, etwa derselbe, den das elektrochemische Äquivalentgewicht erwarten läßt; in Natriumnitratlösung nicht unbeträchtlich größer. Das gilt namentlich für niedrige Stromdichten (z. B. 1,7 Amp/qdm). Bei höhern (3 Amp/qdm) wird die Anode in Tartrat- und Azetat-, besonders aber in Sulfatlösung weniger, als die Theorie verlangt, angegriffen; in Nitratlösung ist der Überschub über die Theorie kleiner als bei 1,7–2,5 Amp/qdm. In allen Elektrolyten, außer im Tartrat, bedeckt sich die Anode mit einer obern Schicht von weißem Hydroxyd und weist einen ebensolchen Niederschlag auf. Der

obere Anodenüberzug kann, außer wenn er in der Sulfatlösung entstanden ist, leicht entfernt werden. Unter ihm entsteht im Sulfat-, Chlorid- und Azetatelektrolyten eine Haut von dunkelbraunem Oxyd, im Nitratelektrolyten eine graue, schwere Masse. In der Tartratlösung bleibt die Anodenfläche bis auf goldbraune Flecken rein, glatt und glänzend. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist klar und läßt an der Drahtkathode große Mengen Schwamm aus der Nitrat-, Sulfat- und Tartratlösung, kleine Mengen aus der Chlorid- und Azetatlösung fallen. In Elektrolyten, die nur 25 g Salz in 1 l enthalten, ist der Angriff wenig geringer beim Nitrat, erheblich kleiner beim Tartrat, wohl weil in der letztern Lösung die Anodenfläche nicht so blank wie in dem konzentrierten Elektrolyten bleibt. Kleinere Stromdichten (0,21–0,25 Amp/qdm) ändern das Ergebnis in der Chloridlösung kaum, verursachen in Sulfat- und Azetatlösungen sehr wenig, in Tartratlösung erheblich größern und in Nitratlösung merklich schwächern Angriff. Die starke Wirkung auf die Anode (etwa 140% der theoretischen) zeigt sich beim Kadmiumnitrat etwa ebenso wie beim Natriumnitrat, so daß sie durch das Anion verursacht wird. In Ammoniumnitratlösung wird sie erheblich größer (185–303%), größtenteils deshalb, weil sich das Kadmium, wie auch in andern Ammoniumsalzen, schon rein chemisch sehr stark löst. Die graue Masse bildet sich bei der Elektrolyse von Nitratlösung nur, wenn diese keine oder nicht zu viel Salpetersäure (auf 150 ccm Natriumnitratlösung 50 ccm einer Salpetersäure, die 25 ccm vom spezifischen Gewicht 1,4 in 1 l enthält) aufweist. Die anodische Lösbarkeit in der sauren Natriumnitratlösung sinkt von 164% auf 43%, wenn die rein chemische abgezogen wird. Der starke Angriff im Nitratelektrolyten ist nicht dem Nitrit zuzuschreiben, das sich immer bildet. Denn bei der Elektrolyse von Natriumnitritlösung (75 g in 1 l) erreicht die Einwirkung nur etwa die theoretische Höhe, ist also sehr viel kleiner als beim Nitrat. Die Anoden bedecken sich mit einem weißen Überzug, unter dem sich etwas schwarzes, nicht haftendes Oxyd findet. Die von einem weißen Niederschlag abfiltrierte Flüssigkeit ist alkalisch und riecht schwach nach Ammoniak.

Der den theoretischen übersteigende Wert der Anodenlöslichkeit ist wohl auf die Bildung von Verbindungen des einwertigen Kadmiums zurückzuführen. Allerdings gelang es nicht, wie beim Kupfer, durch Elektrolyse von 30%iger Schwefelsäure an einer Kadmiumanode mit hoher Stromdichte (Drahtanode) eine Wolke von pulverförmigem Metall, das sich durch Zersetzung des zunächst entstandenen Cd_2SO_4 hätte bilden müssen, zu erhalten¹. Jedoch ist das grauweiße Produkt, das an der Anode entsteht, schwerer als das gewöhnliche Kadmiumhydroxyd und enthält kein Metall. Arbeitet man bei 95°, bei welcher Temperatur der Angriff der Anode stärker als bei gewöhnlicher Temperatur ist, so fällt das graue Produkt von der Anode ab, ändert sich aber nicht. Bei Steigerung der Stromdichte von 0,49 auf 12,8 Amp/qdm wächst die Menge des einwertig gelösten

¹ Metal. Ind. 1911, Bd. 9, S. 509.

² vgl. z. B. A. Classen, Ber. D. chem. Ges. 1884, Bd. 17, S. 2060; H. Nissen, Z. f. Elektrochem. 1903, Bd. 9, S. 762.

³ vgl. z. B. A. Fischer: Elektroanalytische Schnellmethoden.

⁴ J. Amer. Chem. Soc. 1910, Bd. 32, S. 1251.

⁵ Compt. rend. Acad. sci. 1900, Bd. 131, S. 384.

⁶ Trans. Amer. Electrochem. Soc. 1909, Bd. 15, S. 530.

⁷ a. a. O. S. 392.

⁸ Z. f. Elektrochem. 1909, Bd. 15, S. 206.

⁹ J. of Physic. Chem. 1911, Bd. 15, S. 772.

¹ Möglicherweise gelingt dies bei andern Säurestärken und Stromdichten.

Kadmiums in dem Natriumnitratelektrolyten, weil der anodische Angriff zunimmt (von 118–126% auf 170–175%). Das graue Produkt reduziert Nitrat zu Nitrit.

Als Anode in verdünnter Kaliumkarbonatlösung zeigt Kadmium nach Günther Schulze¹ Ventil-

¹ Ann. d. Physik 1908, 1. Reihe, Bd. 26, S. 372; Z. f. Elektrochem. 1908, Bd. 11, S. 333.

wirkung¹, wenn Gleichstrom, keine, wenn Wechselstrom benutzt wird. Im erstern Fall beträgt die Höchstspannung 125 V in 1%iger Lösung, 32 V in 10%iger; im letztern 127 V bei 0°, 20–45 V bei 50°, 10–30 V bei 100°.

(Forts. f.)

¹ vgl. a. die Untersuchungen von W. Holtz, Physikal. Z. 1905, Bd. 6, S. 483.

Die Tätigkeit des Kgl. Materialprüfungsamtes im Betriebsjahr 1914¹.

Dem Jahresbericht des Amtes über die Zeit vom 1. April 1914 bis 31. März 1915 sind die nachstehenden Ausführungen entnommen.

Durch den Tod seines Direktors, des Geheimen Oberregierungsrates Professors Dr.-Ing. A. Martens am 24. Juli 1914 hat das Amt einen schweren Verlust erlitten. Drei Jahrzehnte hat Martens das Amt geleitet und es aus kleinen Anfängen heraus zu seiner jetzigen Größe geführt.

Die Geschäfte des Direktors leitete für den Rest des Berichtsjahres der inzwischen zum Direktor des Amtes ernannte Geh. Regierungsrat Professor Rudloff neben seiner Tätigkeit als Vorsteher der Abteilung für Metallprüfung.

Mit Ausbruch des Krieges wurde dem Amt ein großer Teil seines Personals entzogen. Besonders störend auf den Fortgang der Arbeiten wirkte die durch Einberufungen zum Heeresdienst entstandene Verminderung der Zahl der ständigen Mitarbeiter, Assistenten und Techniker. Unter diesen Umständen war es nicht möglich, neue Aufgaben im wissenschaftlichen Interesse aufzunehmen, und auch die Baupläne für Errichtung eines Laboratoriums zur Untersuchung der Rohmaterialien für die Ton-, Zement- und Kalkindustrie sowie für die Erweiterung der textiltechnischen und der Chemie-Abteilung mußten zurückgestellt werden.

Sehr lebhaft war dagegen die Tätigkeit des Amtes im Interesse der Landesverteidigung, und zwar sowohl durch unmittelbare Aufträge der Heeresverwaltung als auch durch Versuche für die mit Heereslieferungen beschäftigten Industrien. Die Untersuchungen betrafen teils die Prüfung von Lieferungen auf die Erfüllung der gestellten Bedingungen, teils die Erprobung neu zur Verwendung heranzuziehender Stoffe. Von nähern Mitteilungen im einzelnen muß Abstand genommen werden.

Die im Vorjahre begonnene Abgabe von Normal-Eisen- und Stahlproben zur Kohlenstoffbestimmung erfuhr im Berichtsjahr eine erhebliche Steigerung.

Der Betrieb der aus Reichsmitteln errichteten Dauerversuchsanlage mußte mit Beginn des Krieges eine Einschränkung auf 9stündige Betriebszeit, wie in den ersten Jahren des Versuchsbetriebes, erfahren; daher ist nicht die Zahl der Beanspruchungen wie in den Vorjahren erreicht worden.

In der Abteilung für Metallprüfung wurden 505 Anträge (im Vorjahr 671) erledigt, von denen 76 (106) auf Behörden und 429 (565) auf Private entfielen. Diese Anträge umfaßten etwa 9000 (11 000) Versuchsreihen.

Aus der großen Zahl der angestellten Untersuchungen seien folgende erwähnt.

Einem abgelegten Förderseil wurden an 3 Stellen, 1. am untern Ende, 2. in der Mitte und 3. von der Seil-

¹ Sonderabdruck aus den »Mitteilungen aus dem Kgl. Materialprüfungsamt zu Berlin-Lichterfelde West« 1915, H. 7 u. 8.

trommel Abschnitte und jedem dieser Abschnitte wieder 3 Proben entnommen. An ihnen ergab sich die mittlere Seilfestigkeit der Reihe nach zu 62 570, 64 930 und 65 870 kg. Den letztgenannten Wert wird man als die ursprüngliche Festigkeit des Seiles annehmen können. Dann folgt, daß die Seilfestigkeit im Betriebe nicht erheblich abgenommen hat, bei 1 um 5%, bei 2 um 1,5%. Daneben zeigen aber die Abschnitte 1 und 2 übereinstimmend erheblich geringere Dehnbarkeit als der Abschnitt 3. Hiernach erscheint nicht ausgeschlossen, daß sich der Einfluß der Seilbeanspruchung im Betrieb eher in verminderter Dehnung zu erkennen gibt als in verminderter Festigkeit.

Ein Förderseil war gebrochen, ohne daß an dem Seil und an den Drähten starke Abnutzungen oder Rosterscheinungen wahrgenommen werden konnten. Vielmehr waren die meisten Drähte, mit Ausnahme der Seelendrähte, stumpf ohne Querschnittsverminderung gebrochen. Die metallographische Untersuchung stellte fest, daß 10 von 38 Drähten Anrisse über einen beträchtlichen Teil der Querschnitte enthielten. Ob es sich hierbei um sogenannte Dauerbrüche handelte, oder ob die Anrisse bei der Vergütung der Drähte entstanden waren, ließ sich mit Sicherheit nicht mehr feststellen. Schon beim schwachen Biegen brachen die Drähte an den Anrißstellen und ebenso bei der Verwindprobe nach sehr geringer Verwindungszahl. Die Zugfestigkeit des Materials betrug statt der geforderten 180 nur 158 kg/qmm.

Druckversuche mit Grubenhölzern von rd. 160 mm Durchmesser lieferten folgende Werte:

Material	Länge	Gewicht	Druckfestigkeit
	m	kg/m	kg/qcm
Kiefer	3,87	9,36	165
	2,97	9,03	212
	2,48	8,59	218
Fichte (Winterfällung)	3,98	9,95	214
	2,91	9,72	273
Galizische Fichte (Sommerfällung)	2,48	9,53	241
	3,97	8,28	182
	2,98	8,75	228
	2,36	8,66	198

Die Prüfung von Ketten erstreckte sich im allgemeinen auf Zugversuche bei Gelenkketten, daneben auf die Ermittlung der Kugeldruckhärte und des Widerstandes der Gliederbolzen gegen Abnutzung.

Versuche mit Drähten aus zwei Aluminium-Drahtseilen, von denen das eine nicht gebraucht war, das zweite dagegen einer Freileitung entstammte, die drei Jahre lang mit 25 000 V Spannung betrieben worden war, ergaben folgende Werte, wobei immer diejenigen für das ungebrauchte Seil vorangestellt sind: Streckgrenze 14,7 und 14,9 kg/qmm, Biegefestigkeit 17,5 und 17,9 kg/qmm, Dehnung 3,8 und 4,0%, auf 1 = 35 d gemessen, Biegezahl

11,3 und 9,3, Anzahl der Verwindungen auf 150 mm Länge 24,6 und 49,8. Hiernach ist durch den dreijährigen Betrieb keinesfalls eine Verschlechterung des Aluminiums eingetreten. Auffallend ist die große Verwindefähigkeit der Drähte aus dem gebrauchten Seil. Sie schwankt aber bei acht Versuchen mit Drähten dieses Seils zwischen 18 und 80, für das ungebrauchte Seil dagegen nur zwischen 20 und 31.

Die Abteilung für Baumaterialprüfung erledigte 775 Anträge mit 24 693 Versuchen gegen 1200 Anträge mit 47 690 Versuchen im Vorjahr. Von den 24 693 Versuchen entfallen 14 570 auf Bindemittel und 10 123 auf Steine aller Art und Verschiedenes. Die starke Abnahme der Anträge gegen das Vorjahr erklärt sich ohne weiteres aus den Kriegsverhältnissen, unter denen wohl das Bauwesen in erster Linie zu leiden hat.

Die Mehrzahl der Aufträge stammte von Antragstellern, die sich als Verbraucher über die Eigenschaften (Güte) der für bestimmte Verwendungszwecke in Aussicht genommenen Baustoffe vergewissern wollten. Nur zum geringen Teil erfolgte die Prüfung auf Antrag von Erzeugern oder Vertreibern der Baustoffe, die sich entweder durch die Prüfung die Überwachung über die laufende Fabrikation sichern oder sich über die Eigenschaften neuer Baustoffe und deren praktische Verwendbarkeit Gewißheit zu verschaffen suchten. Unter den neuen Baustoffen befinden sich u. a. wieder mehrere neue Mittel, um Mörtel und Beton gegen Wasser zu dichten oder das Mauerwerk gegen aufsteigende Feuchtigkeit zu schützen.

Eine Untersuchung ließ eine Genossenschaft zu dem Zweck ausführen, Unterlagen zur Schätzung zukünftiger Bodensenkungen bei einem bergbaulichen Abbau mit Spülversatz zu gewinnen, um auf Grund der Ergebnisse Schlüsse auf die Zusammendrückbarkeit des in die ausgekohlten Grubenräume verspülten Schlackensandes aus Hochofenbetrieben zu ziehen. Das eingeschlammte Material nimmt sofort nach seiner Ablagerung eine Festigkeit an, die es äußerlich fähig erscheinen läßt, den Druck des hangenden Gebirges aufzunehmen. Dieser Annahme widersprechen aber, wie die Antragstellerin mitteilte, die Nivelierungsergebnisse und tatsächlich nachgewiesene Senkungen über dem Spülversatzraum.

Verschiedene Spülversatzproben wurden auf Druckfestigkeit und Zusammendrückbarkeit untersucht. Die Festigkeit der Proben war sehr verschieden; sie schwankte zwischen 7 und 57 kg/qcm; entsprechende Unterschiede zeigten auch Messungen der Zusammendrückbarkeit, die unter 50 kg/qcm Belastung zwischen 8 und 28% schwankte.

Natürliche Gesteine wurden vorwiegend auf Antrag von Privaten geprüft. Hierbei handelte es sich hauptsächlich um Material, das tiefen Lagen alter Brüche entnommen war, weniger um solches aus neu erschlossenen Brüchen.

Ziegelsteine wurden meist in vollem Umfang der üblichen Untersuchung auf Gewicht, Dichtigkeitsverhältnisse, Frostbeständigkeit, Druckfestigkeit und auf Auswitterung sowie in einzelnen Fällen auf Säurebeständigkeit und Abnutzbarkeit geprüft.

Deckensteine wurden nur der Druckprobe (in der Lochrichtung) unterzogen.

Ausblühungen an Ziegelsteinen. Auf Antrag einer Behörde wurden Ziegelsteine, die im Mauerwerk stark auswitterten, auf Gehalt an löslichen Salzen und Auswitterung untersucht, um festzustellen, ob durch die Auswitterung eine Zerstörung der Steine zu erwarten wäre. Die Frage wurde verneint, wenngleich die Steine beim Auswitterungsversuch mehr oder weniger starke Ausblühungen zeigten.

Zur Erlangung von Unterlagen für die Berechnung der Standsicherheit von Schornsteinen wurde mehrfach die Prüfung von Radialziegelsteinen und daraus hergestellten Mauerwerkskörpern gefordert. Zum Aufmauern wurde in allen Fällen Mörtel der Mischung 1 Raumteil Zement + 2 Raumteile Kalkpulver + 6 (oder 7) Raumteile Mauer-sand verwendet. In einem Fall ergaben z. B. Mauerwerkskörper aus Steinen mit 698 kg/qcm Druckfestigkeit nach 28 Tagen Erhärtung an der Luft eine mittlere Druckfestigkeit von 240 kg/qcm.

Feuerfeste Steine wurden auf ihre Festigkeits-eigenschaften sowie auch auf Formänderung in der Hitze geprüft. Die Messungen ergaben bei zwei Schamottestein-sorten unter 1200° C Hitze eine mittlere Längenausdehnung von 1,8 bzw. 2,4% der ursprünglichen Länge.

In einzelnen Fällen wurden auch Kalksandsteine auf ihre bautechnischen Eigenschaften untersucht.

Mehrfach wurden, wie bereits erwähnt, Dichtungs-stoffe und Schutzmittel, die den Mörtel und Beton wasser-dicht bzw. wasserabweisend machen sollen, auf diese Eigenschaft geprüft. In einzelnen Fällen wurde bei der Prüfung solcher Stoffe (Zusätze) beantragt, daß die für die Wasserdurchlaßversuche hergestellten Proben mit einer Glattschicht aus reinem Zement versehen werden sollten. Dieses Verfahren ist zu verwerfen, denn durch die Prüfung in solcher Weise hergerichteter Proben wird nicht die eigentliche Wirksamkeit und Widerstandsfähigkeit des betreffenden Stoffes gegen Wasserdruck, sondern diejenige der Glattschicht festgestellt. Eine solche Glattschicht macht bekanntlich Mörtel und Beton auch ohne irgend-welchen Zusatz wasserundurchlässig, falls nur mit der nötigen Sorgfalt gearbeitet wird. Um zu einem zuver-lässigen Urteil zu gelangen, sollen sich die Versuche in Zu-kunft auf Proben erstrecken, von denen der eine Teil ohne, der andere mit dem zu prüfenden Zusatz aus demselben Mörtel oder Beton in der gleichen Weise hergestellt ist.

Außer Dichtungsstoffen wurde auch ein sogenannter wasserdichter Zement geprüft, der sich als sehr wasser-abweisend erwies.

Wärmeschutzmassen verschiedener Arten wurden auf Wärmedurchlässigkeit (gewöhnlich im Vergleich zu Korkplatten) geprüft. Korkplatten wurden außerdem auf Zusammendrückbarkeit untersucht.

Einen verhältnismäßig großen Raum in den Unter-suchungsarbeiten nahmen die Prüfungen von Binde-mitteln, hydraulischen Zuschlagstoffen (Traß usw.) und Mörteln sowie Betonmischungen ein.

An Bindemitteln gelangten zur Untersuchung Portland-, Eisenportland- und Hochofenzemente, Luftkalk, hydrau-lische Kalk und sog. Spezialkalk. Über die Eigenschaften der im letzten Jahr geprüften Portland-, Eisenportland- und Hochofenzemente sowie von hydraulischen Binde-mitteln anderer Art gibt eine besondere Veröffentlichung Aufschluß¹.

Einzelne Zemente erreichten sehr hohe Festigkeiten, die sich z. B. bei zwei Portlandzementen im Mittel wie folgt ergaben:

Zement	Wasserlagerung		komb. Lagerung
	7 Tage	28 Tage	28 Tage
	kg/qcm	kg/qcm	kg/qcm
A	Zug	29	—
	Druck	364	450
B	Zug	29	—
	Druck	379	514

¹ Burchartz: Die Eigenschaften von Portland-, Eisenportland-, Hochofenzement sowie von hydraulischen Bindemitteln besonderer Art. Mitteilungen 1915, H. 1.

In der Abteilung für Metallographie hatte die Zahl der Anträge in den ersten Monaten des Berichtsjahres gegenüber dem vorhergehenden Jahr eine beträchtliche Zunahme aufzuweisen; sie fiel bei Beginn des Krieges zunächst stark, stieg jedoch sehr schnell wieder und erreichte am Ende des Berichtsjahres die gleiche Höhe wie im Vorjahr. Erledigt wurden insgesamt 160 Anträge gegen 166, 143 und 123 in den drei Vorjahren. Aus Mangel an Personal mußten die im rein wissenschaftlichen Interesse auszuführenden Arbeiten stark eingeschränkt werden. Zum Abschluß wurden folgende gebracht: 1. Ausarbeitung eines Verfahrens zum schnellen und sichern Nachweis der Art und Stärke der Verzinkung eiserner Gegenstände. 2. Versuche über das Rosten von Eisen in nach dem Permutit-Verfahren enthartetem Wasser sowie über Mittel zur Verhinderung des Rostangriffes. 3. Eine größere Arbeit über Aluminium-Zinklegierungen.

Aus einigen erledigten Anträgen seien folgende Mitteilungen gemacht:

Mehrfach kamen im Betrieb gebrochene Kurbelwellen zur Untersuchung. Eine nach sehr kurzer Betriebszeit gebrochene Kurbelwelle einer Dampfpluglokomotive wies zahlreiche Risse auf, die nicht nur an der Bruchstelle, sondern auch an vielen andern Stellen auftraten. Die Rißwandungen waren stellenweise mit bräunlichen und blauen Anlauffarben überzogen. Die Kerb-Schlagfestigkeit des Wellenmaterials war nur sehr gering. Die Anlauffarben auf den Rißwandungen lassen darauf schließen, daß die Risse zu einer Zeit entstanden sind, als sich das Werkstück bei höhern Temperaturen befand, also vermutlich bei der Herstellung der Welle (z. B. beim Schmieden, Glühen oder während des Anwärmens oder Abkühlens).

Bei zwei andern gebrochenen Wellen waren weder Materialfehler noch Anzeichen fehlerhafter Wärmebehandlung vorhanden. Die Festigkeitseigenschaften entsprachen den Lieferungsbedingungen. Die Bruchflächen zeigten das für Dauerbrüche kennzeichnende Gefüge. In beiden Fällen hatte der Bruch an scharf einspringenden Kanten oder Ecken eingesetzt. Das Amt hat wiederholt auf die Gefahren, die durch scharf einspringende Ecken, Kerbe usw. bedingt sind, hingewiesen.

Eine gebrochene Welle enthielt reichliche Einschlüsse von Schlacke und andern nichtmetallischen Oxydationsprodukten. Dort wo diese Einschlüsse an die Wellenoberfläche austreten, wirken sie wie Kerbe und vergrößern die Bruchgefahr.

Eine kleine Welle zeigte an der Bruchstelle alle Kennzeichen fehlerhafter Wärmebehandlung. Das Gefüge ging ziemlich unvermittelt von sehr grobkörnigem in feinkörniges Gefüge über. Der Bruch war im grobkörnigen Teil erfolgt.

Mehrfach wurden nach verschiedenen Verfahren geschweißte Bleche metallographisch auf die Art der Schweißung, etwaige Fehlstellen, Überhitzung des Materials usw. untersucht. Die Gefügeuntersuchung gestattet hierbei sehr scharf den Nachweis zu führen, ob die bei der Schweißung unvermeidliche Überhitzung des Materials durch geeignete Nachbearbeitung der geschweißten Stellen wieder herausgebracht ist oder nicht.

In zwei Fällen konnte das ungünstige Verhalten von Flußstahl beim Zereivversuch auf zahlreiche an einzelnen Stellen angereicherte nichtmetallische Einschlüsse zurückgeführt werden.

Durch Vergleichsversuche wurde festgestellt, daß die Abschreckwirkung eines Öles sehr wesentlich von seinem Zähflüssigkeitsgrad abhängt. Je zähflüssiger das Öl ist, desto weniger schroff ist die Abschreckwirkung und umgekehrt, je dünnflüssiger das Öl, desto schroffer schreckt es ab.

Zerstörung von Siederohren infolge starken, örtlichen Rostangriffes waren wiederum Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Auf die Ursachen, die zu örtlichem Rostangriff führen können, ist bereits wiederholt in den Jahresberichten des Amtes hingewiesen worden.

In einem Fall handelte es sich nicht um Rost-, sondern um Säureangriff. Der im Rohr befindliche Rückstand enthielt reichliche Mengen von Eisensulfat, das Aussehen der Rohrrinnenwandung war kennzeichnend für ein durch Säure angegriffenes Eisen.

In einem andern Fall wurde bei einem Dampfleitungsrohr chemischer Angriff vermutet. Die Untersuchung ergab, daß die Zerstörung nicht durch chemischen Angriff bedingt war, sondern daß von der Herstellung des Rohres herührende grobe Gefügefehler vorlagen.

Ein aufgeplatztes Siederrohr zeigte an der Bruchstelle die Kennzeichen der Erhitzung über 700° C mit nachfolgender schneller Abkühlung (Abschreckung). Es muß also zu irgendeiner Zeit örtliches Erglühen des Rohres stattgefunden haben, ob im Betriebe oder bereits vor Einbau des Siederrohres ließ sich nicht mehr feststellen.

Auf der Innenwandung eines Siederrohres traten Risse auf. Überall dort, wo auf den Rohrrinnenwandungen die Risse sichtbar waren, zeigten sich auf den Rohraußenwandungen schwache Einbeulungen. An den eingebeulten Stellen zeigte das Kleingefüge die Kennzeichen der Kaltreckung. Ob die Einbeulungen beim Einbau des Rohres in den Kessel (z. B. beim Versuch, etwa nicht genau passende Rohre einzupassen) oder zu anderer Zeit entstanden waren, ließ sich nicht mehr ermitteln. Zur Vermeidung der Rißbildung der beschriebenen Art dürfte es sich empfehlen, jede Beanspruchung zu vermeiden, durch die örtliche Kaltreckung entstehen kann.

Die Gefügeuntersuchung gestattet beim Gußeisen mit großer Schärfe den Nachweis zu führen, ob die Abkühlung des Gußstückes nach dem Guß an allen Stellen gleichmäßig war oder nicht. Das Erkennungsmerkmal liegt in der Größe und Gestalt der Graphitblätter.

Bei einer gußeisernen Laufbüchse wurde festgestellt, daß die eine Hälfte schneller abgekühlt war als die andere, wie sich aus dem allmählichen Anwachsen der Graphitblätter erkennen ließ.

Mehrfach wurden die verschiedensten Gußstücke auf Lunker, Hohlräume und sonstige Gußfehler untersucht.

Eine gehärtete Stahlnabe wies auf der Oberfläche rißartige Streifen auf. Die Gefügeuntersuchung zeigte, daß es sich nicht um wirkliche Risse, sondern um an die Nabenoberfläche austretende gröbere nichtmetallische Einschlüsse handelte, von denen das ganze Nabenmaterial durchsetzt war.

Ein im Betrieb rissig gewordenes Kesselblech wies keine Materialfehler auf, die die Entstehung der Risse hätten begünstigen können. Vermutlich hat Beanspruchung bei Blauwärme stattgefunden.

Verzinktes Material. Häufige Anfragen aus der Praxis nach »Art der Verzinkung (feuerverzinkt oder elektrolytisch verzinkt)« sowie über die Dicke der aufliegenden Zinkschicht gaben Veranlassung zur Ausarbeitung eines Verfahrens zur schnellen und sichern Beantwortung dieser Fragen. Das Verfahren (nach O. Bauer) beruht auf der Schwerlöslichkeit von Eisen in arsenige Säure enthaltender Schwefelsäure, während Zink (sowohl elektrolytisch gefälltes als auch geschmolzenes) unter stürmischer Wasserstoffentwicklung gelöst wird.

Über das Verhalten von Zink und Blei in verschiedenen Wässern, in Gips, Mörtel, Zement usw. wurden umfangreiche Untersuchungen ausgeführt, über die in den Mitteilungen berichtet werden soll.

Schmiederversuche mit reinem Kupfer und mit Kupfer, das verschiedene Verunreinigungen enthielt, zeigten, daß sich reines Kupfer bei 500, 700 und 900° C rißfrei aus-schmiedeten ließ, schon geringe metallische Verunreinigungen verringerten die Schmiedbarkeit erheblich.

An Kondensatorröhren aus Messing, die im Betrieb zerstört worden waren, ließen sich zwei, in ihrem Wesen völlig verschiedene Zerstörungsursachen feststellen: 1. Auf-reißen infolge starker innerer Spannungen, herrührend vom Kaltziehen der Rohre. Durch geeignetes Anlassen lassen sich die Spannungen aufheben, so daß Aufreißen nicht mehr eintritt. 2. Örtliche Anfressungen durch Stoffe und Lösungen, die Messing angreifen. Elektrische Ströme vermögen diese Angriffsart in hohem Maße zu begünstigen.

Die zinkreichen Gefügebestandteile werden hierbei zuerst herausgelöst, so daß die angegriffenen Stellen kupferrote Färbung annehmen.

An Zinndichtungen, die lange Zeit niedrigen Tem-peraturen ausgesetzt waren, war das Zinn stellenweise grau und spröde geworden. Es handelte sich hierbei um eine Modifikationsänderung des Zinns (früher Zinnpest genannt). Das silberweiße Zinn ist nur oberhalb von etwa 20° C be-ständig, unterhalb von 20° C hat es das Bestreben, in eine andere Modifikation von bleigrauer Farbe überzugehen. Beim Wiedererwärmen auf über 20° C wandelt sich die bleigraue Modifikation wieder in die silberweiße zurück.

(Schluß f.)

Volkswirtschaft und Statistik.

Gewinnung und Außenhandel Rußlands in Eisen im Jahre 1915. Von der zentralen Statistischen Abteilung für Eisenindustrie beim russischen Finanzministerium¹ sind vor kurzem die vorläufigen Berechnungen über die Ergeb-nisse der russischen Eisenerzeugung im Jahre 1915 zum Abschluß gebracht worden, die folgende wichtige, den Zahlen der beiden Vorjahre gegenübergestellte Angaben bringen.

	1913	1914	1915
	1000 Pud		
An Roheisen wurden aus-geschmolzen	282 961	264 133	224 970
An fertigem Metall her-gestellt	246 551	240 032	199 347
Zum Verkauf gebracht an Roheisen	70 465	59 827	49 904
fertigem Metall	192 258	182 344	144 419
Bestand der Werke am Jahresschluß:			
an Roheisen	32 199	31 297	32 553
an fertigem Metall . .	22 190	25 934	29 889

Die Verminderung der Erzeugung findet zum guten Teil ihre Erklärung in der Einstellung des Betriebs der polnischen Werke seit dem Beginn des Krieges. Diese Werke haben im Jahre 1913 25,6 Mill. Pud Roheisen ausgeschmolzen und im Laufe desselben Jahres 27,1 Mill. Pud fertigen Eisens und Stahls hergestellt; jedoch macht auch bei Berücksich-tigung dieses Umstandes der Rückgang in der Erzeugung von Roheisen im Vergleich zum letzten Friedensjahr noch immer etwa 30 Mill. Pud aus.

Über die Gewinnung in den zwei wichtigsten eisen-erzeugenden Gebieten Rußlands, dem Süden und dem Ural, liegen die folgenden Angaben vor:

	1913	1914	1915
	1000 Pud		
An Roheisen wurden aus-geschmolzen:			
in Südrußland	189 725	186 205	167 540
im Ural	55 766	52 443	50 273
An fertigem Metall wurden hergestellt:			
in Südrußland	141 044	144 246	125 649
im Ural	40 812	40 596	40 268

¹ Nachrichten für Handel, Industrie und Landwirtschaft 1916, Nr. 44 und 53.

Danach hat der Krieg auf die Herstellung von fertigem Metall im Ural fast gar keinen Einfluß ausgeübt, dagegen auf die Tätigkeit der Werke in Südrußland sehr wesentlich eingewirkt.

Über das Roheisengeschäft finden sich für beide Ge-biete folgende Angaben:

	1913	1914	1915
	1000 Pud		
Südrußland			
zum Verkauf gebracht . .	46 235	38 803	36 237
Bestand der Werke am Jahresschluß	8 553	9 287	10 658
Ural			
zum Verkauf gebracht . .	13 001	10 351	9 616
Bestand der Werke am Jahresschluß	12 915	13 471	12 390

Die entsprechendenden Zahlen für fertiges Metall sind folgende:

	1913	1914	1915
	1000 Pud		
Südrußland			
zum Verkauf gebracht . .	122 737	121 963	103 143
Bestand der Werke am Jahresschluß	8 997	12 943	16 627
Ural			
zum Verkauf gebracht . .	33 101	31 451	30 018
Bestand der Werke am Jahresschluß	6 826	6 903	7 378

Für die übrigen eisenerzeugenden Gebiete Rußlands seien noch folgende statistische Angaben über Herstellung und Absatz von fertigem Metall gebracht:

	1913	1914	1915
	1000 Pud		
Moskauer Gebiet			
fertiges Metall hergestellt.	11 102	11 901	11 184
zum Verkauf gestellt . .	6 210	7 022	5 998
Bestand der Werke am Jahresschluß	2 784	2 463	1 936
Wolgagebiet			
fertiges Metall hergestellt.	10 067	10 138	9 269
zum Verkauf gestellt . .	6 036	5 133	3 739
Bestand der Werke am Jahresschluß	685	772	1 193

	1913	1914	1915
	1000 Pud		
Nördliche und baltische Gebiete			
fe.tiges Metall hergestellt zum Verkauf gestellt . . .	16 439	15 820	12 967
Bestand der Werke am Jahresschluß	3 708	3 133	1 342
	1 457	1 457	1 526

Der Außenhandel Rußlands in Eisen und Eisenwaren gestaltete sich im Jahre 1915 im Vergleich zu dem Vorjahr wie folgt:

	Einfuhr		Ausfuhr (einschl. Finnland)	
	1914	1915	1914	1915
	1000 Pud		1000 Pud	
Roheisen	2 515	1 182	31,2	40,4
Eisen und Stahl	7 685	4 081	682,3	2 080,4
Gußeisenwaren	407	85	25,9	11,1
Andere Eisen- und Stahlwaren	1 721	1 617	262,6	221,8
Blech- und Drahtwaren usw.	1 535	3 268	—	—
Gußeiserne, eiserne und stählerne Maschinen und Apparate	14 751	2 820	—	—

Demnach hat sich die Einfuhr von Roheisen, Eisen und Stahl sowie von Gußeisenwaren vermindert; die Einfuhr von Eisen- und Stahlwaren ist indes nur unwesentlich zurückgegangen. Dafür ist die Einfuhr von Blech- und Drahtwaren usw. stark gestiegen. Bei der Einfuhr von Maschinen und Apparaten aus Gußeisen, Eisen und Stahl macht sich eine starke Abnahme bemerkbar. Die Ausfuhr von Roheisen hat zugenommen, noch stärker aber tritt hervor die Steigerung der Eisen- und Stahlausfuhr, während die von Eisen- und Stahlwaren sich wenig verändert hat.

Verkehrswesen.

Kohlen-, Koks- und Preßkohlenbewegung auf dem Rhein-Herne-Kanal im Juli 1916.

Hafen	Juli		Jan. bis Juli	
	1915 t	1916 t	1915 t	1916 t
Arenberg-Prosper	23 177	48 772	144 962	281 779
Bergfiskus	42 267	59 879	229 874	383 070
Bismarck	28 030	47 715	172 135	248 615
Concordia	12 600	14 483	44 781	92 606
Dortmund	1 825	1 400	22 473	4 358
Emscher-Lippe	—	—	3 600	—
Friedrich der Große	15 699	15 818	107 163	78 696
Hardenberg	—	—	1 010	1 036
Hibernia	2 180	8 460	4 842	49 164
Köln-Neuessen	7 958	19 488	9 268	109 708
König Ludwig	10 965	18 864	70 088	76 326
König Wilhelm	6 851	10 102	8 797	59 366
Mathias Stinnes	30 116	34 018	157 258	196 810
Minister Achenbach	1 669	1 118	15 341	16 217
Nordstern	3 169	5 124	19 922	41 977
Unser Fritz	—	14 605	—	45 878
Victor	2 886	1 430	8 564	8 820
Wanne-West	25 287	88 191	114 306	452 384
zus.	214 679	389 467	1 134 384	2 146 810

Amtliche Tarifveränderungen. Böhmischnorddeutscher Kohlenverkehr. Am 1. Okt. 1916 treten neue erhöhte Frachtsätze für Osterwieck (Harz), Station der Osterwieck-Wasserlebener Eisenbahn, in Kraft.

Patentbericht.

Anmeldungen.

die während zweier Monate in der Auslegchalle des Kaiserlichen Patentamtes ausliegen.

Vom 27. Juli 1916 an.

5 a. Gr. 1. W. 44 088. Wilhelm Winter, Campina, Rumänien; Vertr.: Max Mossig, Pat.-Anw., Berlin SW. 29. Tiefbohrvorrichtung mit einer auf der Turmspitze gelagerten Schwinge, an deren einem Arm das Bohrseil hängt. 7. 1. 14.

19 f. Gr. 2. S. 41 104. Siemens & Halske A.G., Siemensstadt b. Berlin. Verfahren zum Bau von Tunneln für Untergrundbahnen o. dgl. unter Verkehrswegen mittels eines Deckenschildes. 14. 1. 14.

20 a. Gr. 18. P. 34 802. J. Pohlig, A.G., Köln-Zollstock, und Wilhelm Ellingen, Köln-Lindenthal, Immermannstr. 5/9. Seilklemme für glatte und Knoten-Seile an Seilhängebahnen. 1. 5. 16.

81 e. Gr. 14. K. 61 374. Adolf Kuehl, Höchst (Main), Humboldtstr. 12. Vorrichtung zur Verminderung der Reibung von in Rohren oder Rinnen befördertem zähflüssigem, schlamm- oder breiartigem Fördergut; Zus. z. Pat. 288 083. 2. 11. 15.

81 e. Gr. 18. N. 16 014. Otto Nootbaar, Gleiwitz, Neudorfer Str. 4. Wagerecht oder geneigt liegende Förderrohrleitung. 5. 11. 15.

87 b. Gr. 3. K. 59 296. Albert Krämer, Berlin, Burggrafenstr. 2a. Schlagwerkzeug, bei dem der Hammerbär von einer unlaufenden Welle mittels einer Kurve in hin- und hergehende Bewegung versetzt wird; Zus. z. Ann. K. 59 086. 23. 6. 14.

Vom 31. Juli 1916 an.

1 a. Gr. 25. B. 73 941. Leslie Bradford, Broken Hill, Neusüdwales, Australien; Vertr.: E. W. Hopkins, Pat.-Anw., Berlin SW 11. Verfahren zur Scheidung der Zinksulfide von den Bleisulfiden eines Erzes unter Anwendung eines Schaumschwimmverfahrens. 16. 9. 13. Australien 19. 9. 12.

4 c. Gr. 27. A. 26 225. Société L'Air Liquide, Paris; Vertr.: Dr. P. Ferchland, Pat.-Anw., Berlin W 30. Verfahren und Vorrichtung zum Betriebe von Schweiß- und Schneidbrennern unter Wasser. 6. 7. 14. Frankreich 10. 3. 14.

10 a. Gr. 12. B. 81 766. A. Beien, Maschinenfabrik und Eisengießerei, Herne i. W. Windwerk mit Motor- und Handbetrieb zum Heben und Senken von Koksofenrückkabel. 26. 5. 16.

10 a. Gr. 17. G. 42 868. Gewerkschaft Schalker Eisenhütte, Maschinenfabrik und Eisengießerei, Gelsenkirchen-Schalke. Mechanische Koksverladevorrichtung für Kammeröfen zur Erzeugung von Gas und Koks; Zus. z. Pat. 286 689. 30. 4. 15.

10 b. Gr. 7. B. 80 008. Dipl.-Ing. Rudolf Behr, Kolberg, Kösliner Chaussee 5. Verfahren zum Brikettieren porösen Materials, wie Kokslein, Torf, Sägemehl, Lohe usw. 19. 8. 15.

12 r. Gr. 1. R. 42 566. Arthur Riedel, Kössern, Amtshauptm. Grimma, Sa. Verfahren zum Verarbeiten von Teerverdickungen. 8. 11. 15.

21 h. Gr. 6. B. 80 208. Bergmann-Elektrizitäts-Werke A.G., Berlin. Schaltung für den Betrieb elektrischer Ofen. 24. 9. 15.

35 a. Gr. 16. K. 60 448. Bernhard Kammering, Buer i. W. Stützriegel für Förderkörbe in Bergwerksschächten. 22. 3. 15.

35 b. Gr. 1. D. 30 873. Deutsche Maschinenfabrik A. G., Duisburg. Muldentransportkran. 14. 5. 14.

59 b. Gr. 4. W. 46 603. Weise Söhne, Halle (Saale). Hydraulisch betriebene Kreiselpumpe mit Turbinen- und Pumpenlaufrad auf gemeinsamer Welle. 3. 6. 15.

80 a. Gr. 24. L. 43 036. St. Louis Briquette Machine Company, St. Louis, Missouri, V. St. A.; Vertr.: A. Bauer, Pat.-Anw., Berlin SW 68. Walzenbrikettpresse. 21. 7. 14.

80 a. Gr. 52. G. 39 214. Dr. Adolf Gloz, Ürdingen (Rhein). Verfahren zur Behandlung von granulierten oder zerstäubten schmelzflüssigen Stoffen, z. B. Schlacke o. dgl.; Zus. z. Ann. G. 38 933. 31. 5. 13.

Zurücknahme von Anmeldungen.

Die am 6. Dezember 1915 im Reichsanzeiger bekannt gemachte Anmeldung,

21 h. D. 31 613. Elektrische Stumpfschweißmaschine, ist zurückgenommen worden.

Gebrauchsmuster-Eintragungen,

bekannt gemacht im Reichsanzeiger vom 31. Juli 1916.

5 b. 619 919. Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Siemensstadt b. Berlin. Förderschnecke, deren Gewinde aus zwei, am äußern Umfang durch ein Metallband verbundenen Gängen besteht. 8. 3. 15.

5 b. 649 920. Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Siemensstadt b. Berlin. Förderschnecke, deren Gewinde aus einem zur Schneckenachse parallel gewickelten, durch spezifisch leichte Unterstützungsstücke gehaltenen Metallbande besteht. 8. 3. 15.

19 a. 650 059. Hermann Josef Holm, Buer-Beckhausen i. W. Schienenstuhl für Grubenbahnen. 19. 6. 16.

24 c. 650 045. Emil Opderbeck, Esch (Alzette), Luxemburg; Vertr.: Adolf Pieper, Pat.-Anw., Essen (Ruhr). Gasbrenner. 29. 1. 15.

80 a. 650 029. Heinrich Siebott, Geisweid b. Siegen. Verriegelungsvorrichtung für Drehtischpressen in der Preßstellung. 10. 7. 16.

80 c. 650 100. Gebr. Teeuwen, Kaldenkirchen. Beschickungsapparat für Öfen. 3. 7. 16.

82 a. 649 996. Albert Gerlach, Nordhausen. Vorrichtung zur Verhütung der Krustierung und Klumpenbildung in trommelförmigen Salztrockenapparaten. 8. 7. 16.

Verlängerung der Schutzfrist.

Folgende Gebrauchsmuster sind an dem angegebenen Tage auf drei Jahre verlängert worden.

1 a. 560 290. Otto Schneider, Stuttgart, Im Kühnle 22. Auflöse- und Waschmaschine. 20. 6. 16.

10 a. 584 776. Hermann Jos. Limberg, Gelsenkirchen, Ückendorferstr. 306. Ofenverschluß. 19. 6. 16.

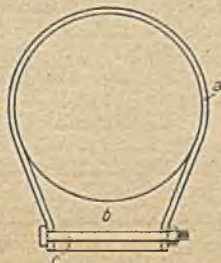
21 f. 563 479. Bochum-Lindener Zündwaren- und Wetterlampen-Fabrik C. Koch m. b. H., Linden (Ruhr). Elektrische Grubenlampe. 26. 6. 16.

81 e. 565 008. Unruh & Liebig, Abteilung der Peniger Maschinenfabrik und Eisengießerei A. G., Leipzig-Plagwitz. Rutsche für Massengüter. 26. 6. 16.

Deutsche Patente.

5 d (9). 293 155, vom 10. Januar 1911. Stephan, Frölich & Klüpfel in Scharley (Schles.). Spülversatzrohrleitung zur Verlegung in wagerechter oder geneigter Lage.

Die Rohrleitung besteht aus einer verstärkten Schleifbahn *b* aus Holz, Eisen, Eisenbeton oder einem sonstigen gegen Verschleiß widerstandsfähigen Stoff, die z. B. durch Schrauben *c*, Niete, Klammern oder durch Verschweißen auswechselbar oder fest mit einem Eisenblechmantel *a* zu einem Hohlkörper verbunden ist.



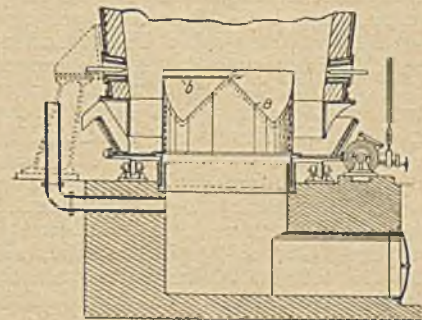
10 a (17). 287 043 vom 21. Juni 1914. Wärme-Verwertungs-Gesellschaft m. b. H. in Siemensstadt b. Berlin. Einrichtung zum Kühlen von Koks mittels indifferenten Gase.

Im Innern der zum Durchleiten der Kühlgase dienenden Kammer sind frei bewegliche Klappen angebracht, die dem Einschleichen des Kokskuchens keinen Widerstand entgegenzusetzen und sich entsprechend dessen Ausbreitung mehr oder weniger schräg einstellen. Da die Klappen dem einseitigen Druck der Kühlgase nicht ausweichen können, sind die Gase gezwungen, mehr oder weniger vollständig durch den Kokskuchen zu streichen. Durch Veränderung der Bodenform der Kammer kann der Kokskuchen gebrochen und dadurch das Durchstreichen der Gase durch den Koks begünstigt werden.

21 h (12). 291 345 vom 23. Juli 1914. Friedrich Albrecht in Charlottenburg. Elektrische Schweißmaschine mit Schutzmantel für die Primärspule des Transformators.

Der Schutzmantel des Transformators wird im wesentlichen vom Grundgestell, das aus billigem Material, beispielsweise gewöhnlichem Gußeisen, besteht, gebildet, indem mantelartige Stücke von dem Grundgestell aufwärts ragen und von aktiven Teilen des Transformators zum vollständigen Mantel ergänzt werden. Am vorteilhaftesten ist es, die mantelartigen Stücke durch die Sekundärwicklung des Transformators zum vollständigen Mantel zu ergänzen. Auf diese Weise braucht man für die Sekundärwicklung nur so viel Kupfer oder Bronzematerial aufzuwenden, wie für die elektrische Maschine notwendig ist. Da außerdem hierbei das die Wärme gut leitende Material unmittelbar mit der Außenluft in Berührung kommt, ist eine gute Kühlung gewährleistet. Je nach der Form des Transformators können die mantelartigen Stücke des Grundgestells auch durch Teile des Eisenkerns zum vollständig geschlossenen Mantel ergänzt werden. Dies wird sich im allgemeinen dann empfehlen, wenn die Sekundärspule des Transformators aus mehr als einer Wicklung besteht, die zum Schlußstück des Mantels weniger geeignet ist.

24 e (11). 293 159, vom 23. Februar 1913. Hugo Steck in Berlin-Lichterfelde. Rostaufbau für Drehrostgaserzeuger.



Der Rost besteht aus einem zylindrischen Körper, dessen Oberteil aus zwei oder mehreren einander durchdringenden Dächern *a* gebildet wird, die an den Dachschneiden, und zwar an den der Drehrichtung abgekehrten Seiten, mit Luftschlitzen *b* versehen sind. Dadurch wird erreicht, daß die Kohle auf der den Luftschlitzen abgekehrten Seite verdichtet, auf der andern Seite dagegen gelockert wird, so daß die Luft stets auf genügend gelockerte Kohle trifft, um sich innerhalb des Gaserzeugers verteilen zu können.

26 a (8). 293 064, vom 5. Januar 1915. Bunzlauer Werke Lengersdorf & Co. in Bunzlau (Schles.). Ofen mit stehenden Retorten und unter den Retorten liegenden Generatoren.

Der Generator ist seitlich unter den Rekuperatoren angelegt. Er erhält dabei auf dieser Seite einen Tiefbau von höchstens 3,5 m, während der Ofen auf den Köpfen und auf der Retortenseite die normale Form behält, die er

bei seitlicher Lage der Generatoren sonst hat. Die Mündungen der Generatoren liegen seitlich unterhalb der Retorten, so daß der Generator eine neuartige Form bekommt und mit heißem Koks aus den Retorten beschickt werden kann. Gegenüber der bisherigen seitlichen Lage der Generatoren ergibt sich außerdem der wesentliche Vorteil, daß zu jeder Retortenreihe oder -gruppe ein Rekuperator angeordnet werden kann, der als Verlängerung des Retortenraumes aufzufassen ist und die gleichmäßige Wärmewiedergewinnung für jede Retortenreihe oder -gruppe sichert.

26 d (1). 293 073, vom 21. September 1915. Dr. C. Otto & Co. G. m. b. H. in Dahlhausen (Ruhr). *Teerstrahlapparat zur Abscheidung des Teers aus heißen Destillationsgasen mit Teer, teerigem Gaswasser oder beiden.* Zus. z. Pat. 203 254. Längste Dauer: 1. November 1921.

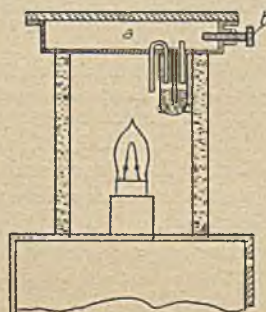
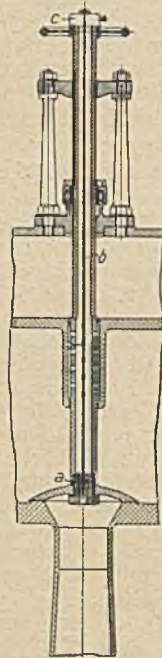
Der Einsatzkörper ist mit einer stangenförmigen Verlängerung *b* versehen, die bis nach oben durch die hohle Spindel hindurchreicht. Diese ist durch eine Kappe *c* während des Betriebes verschlossen. Öffnet man die Kappe, so kann mittels der Stange der Körper *a* nach oben herausgezogen, gereinigt und wieder eingesetzt werden.

40 a (13). 293 541, vom 6. Juni 1914. Arthur Ramen in Hälsingborg (Schweden). *Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung von geröstetem Erz mit Flüssigkeiten zwecks Erleichterung seiner nachfolgenden Auslaugung.* Für diese Anmeldung wird gemäß dem Unionsvertrage vom 2. Juni 1911 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Schweden vom 17. März 1914 für Anspruch 1, 4 und 5 beansprucht.

Gemäß dem Verfahren soll Röstgut, das heiß sein kann, in dünner Schicht auf eine bewegliche Bahn gebracht und mit einer möglichst gleichförmig über die Schicht verteilten zweckentsprechenden Flüssigkeitsmenge so bespritzt oder begossen werden, daß alle Teilchen des Gutes eine Behandlung mit ungefähr gleich großen Flüssigkeitsmengen erfahren. Als Flüssigkeit kann dabei eine von den bei der Auslaugung des Gutes erhaltenen Laugen verwendet werden. Wird eine Flüssigkeit verwendet, die durch chemische oder physikalische Einwirkung auf das Röstgut Stoffe des letztern löslich macht, so sollen diese Stoffe nacheinander ausgelaugt und auf diese Weise voneinander getrennt werden. Die durch das Patent geschützte Vorrichtung besteht aus einer in ihrer Geschwindigkeit regelbaren beweglichen Bahn, z. B. einem umlaufenden Teller, zur Aufnahme des Röstgutes, einem oberhalb dieser Bahn verstellbar angeordneten Trichter zum Aufbringen des Röstgutes auf die Bahn und aus einem in der Bewegungsrichtung der letztern vor dem Trichter liegenden gelochten Rohr, durch das die Flüssigkeit über das aus dem Trichter auf die Bahn tretende Gut verteilt wird.

74 b (4). 293 129, vom 13. Januar 1914. Schoeller & Co. in Frankfurt (Main). *Vorrichtung zur Kenntlichmachung gasiger Veränderungen in der Atmosphäre, bei welcher Druckveränderungen in einer durch eine poröse Platte abgedeckten Kammer mit Hilfe einer Druckmeßvorrichtung kenntlich gemacht werden.*

Die Veränderung des Druckes in der Meßkammer *a* erfolgt ohne Verbindung mit der gasig verunreinig-



ten Atmosphäre mit Hilfe einer Verdrängervorrichtung. Diese kann aus einem in einem Rohransatz verstellbaren Kolbenkörper *b* bestehen, der beim Rückschrauben das Volumen der Kammer vergrößert, beim Vorschrauben dagegen verkleinert. Hierdurch kann die Signalwirkung nachgeprüft oder wiederholt werden, ohne daß man dabei gezwungen ist, die gasig verunreinigte Außenluft, deren Verunreinigung gerade gemessen werden soll, in die Meßkammer eintreten zu lassen.

81 e (36). 293 388, vom 24. Mai 1913. Kaiser & Co. in Kassel. *Füllrumpfschluß mit einem untern und einem obern Verschlussteil.*

Der untere Teil des Verschlusses ist ein in der Öffnungsebene senkrecht bewegbarer Flachschieber, der obere Teil eine Klappe, deren Schwingungsachse an der Auslauföffnung liegt. Das den Schieber und die Klappe verbindende Bewegungsgestänge ist so verstellbar, daß die Klappe bei voller Öffnung des Schiebers die Zwischenstellungen, d. h. Drosselstellungen, einnehmen kann.

Löschungen.

Folgende Patente sind infolge Nichtzahlung der Gebühren usw. gelöscht oder für nichtig erklärt worden.

(Die fettgedruckte Zahl bezeichnet die Klasse, die schräge Zahl die Nummer des Patent; die folgenden Zahlen nennen mit Jahrgang und Seite der Zeitschrift die Stelle der Veröffentlichung des Patent.)

1 a. 172 033 1906 S. 960, 181 984 1907 S. 329, 211 097 1909 S. 984, 222 410 1910 S. 857, 237 770 1911 S. 446, 238 239 1911 S. 1588, 245 088 1912 S. 653, 245 796 1912 S. 772, 248 988 1912 S. 1390, 254 976 1913 S. 32, 255 531 1913 S. 151, 286 987 1915 S. 957.

1 b. 187 677 1907 S. 1058.

4 a. 211 235 1909 S. 1022, 224 064 1910 S. 1308, 242 474 1912 S. 161, 257 055 1913 S. 425, 269 990 1914 S. 316, 281 334 1915 S. 101.

5 a. 185 833 1907 S. 794, 242 339 1912 S. 123, 268 336 1914 S. 80.

5 b. 179 779 1906 S. 1732, 201 422 1908 S. 1409, 202 552 1908 S. 1548, 238 245 1911 S. 1588, 276 758 1914 S. 1350, 285 634 1915 S. 745, 287 437 1915 S. 1030.

5 c. 265 961 1913 S. 1916.

5 d. 202 788 1908 S. 1580, 207 753 1909 S. 466, 247 762 1912 S. 1180, 263 993 1913 S. 1709, 265 962 1913 S. 1916, 287 511 1915 S. 1030.

10 a. 214 946 1909 S. 1699, 243 142 1912 S. 284, 243 463 1912 S. 327, 246 163 1912 S. 891, 257 099 1913 S. 425, 261 360 1913 S. 1202, 279 015 1914 S. 1593.

10 b. 187 833 1907 S. 1091, 211 880 1909 S. 1132.

12 e. 209 826 1909 S. 757, 257 368 1913 S. 470, 263 201 1913 S. 1541, 265 637 1913 S. 1917.

12 k. 236 757 1911 S. 1315.

14 g. 282 413 1915 S. 302.

19 f. 235 146 1911 S. 968.

20 u. 194 717 1908 S. 250.

21 g. 237 944 1911 S. 1504.

26 b. 245 099 1912 S. 694, 275 393 1914 S. 1185.

26 d. 224 726 1910 S. 1427.

26 e. 190 209 1907 S. 1550, 197 729 1908 S. 723.

27 b. 172 017 1906 S. 833.

35 a. 210 869 1909 S. 908.

40 a. 149 559 1904 S. 385, 175 657 1906 S. 1401, 186 314 1907 S. 890, 193 456 1908 S. 141, 239 107 1911 S. 1745, 247 831 1912 S. 1181, 244 973 1912 S. 655, 250 284 1912 S. 1562, 250 309 1912 S. 1562, 250 774 1912 S. 1657, 251 039 1912 S. 1699, 253 892 1912 S. 2016, 256 083 1913 S. 265, 264 709 1913 S. 1751, 265 326 1913 S. 1835, 266 751 1913 S. 2001, 268 330 1914 S. 40, 271 594 1914 S. 564, 272 537 1914 S. 729, 273 775 1914 S. 905, 274 663 1914 S. 1104, 276 568 1914 S. 1351, 283 075 1915 S. 377.

40 b. 257 868 1913 S. 594, 260 484 1913 S. 1040.

50 c. 246 359 1912 S. 931, 277 247 1914 S. 1392.

59 a. 279 482 1914 S. 1617.

59 b. 185 259 1907 S. 760, 218 460 1910 S. 224, 283 009 1915 S. 353.

59 e. 252 004 1912 S. 1782, 276 594 1914 S. 1351.

- 74 b. 287 391 1915 S. 1004.
 80 a. 116 036 1903 S. 1228, 221 293 1910 S. 668, 255 195
 1913 S. 112, 274 038 1914 S. 981.
 81 e. 196 557 1908 S. 473, 236 962 1911 S. 1316, 255 848
 1913 S. 195, 282 367 1915 S. 253.
 82 a. 193 886 1908 S. 176.
 87 b. 187 581 1907 S. 1092, 235 659 1911 S. 1049,
 270 116 1914 S. 317, 289 081 1916 S. 19.

Bücherschau.

Lehrbuch der Physik für Studierende. Von Dr. H. Kayser, Professor an der Universität Bonn. 5., verb. Aufl. 566 S. mit 349 Abb. Stuttgart 1916, Ferdinand Enke. Preis geh. 13,40 *M.*

Der Verfasser wollte mit diesem Buch in erster Linie seinen Hörern ein Werk bieten, das den Stoff in derselben Weise behandelt, wie es seine Vorlesungen tun. Über den damit umgrenzten verhältnismäßig kleinen Leserkreis ist das Buch hinausgewachsen, und es verdient, neben den bekanntesten Lehrbüchern der Physik genannt und gewürdigt zu werden. Sein besonderes Merkmal ist die sehr knappe und doch genaue Art der Darstellung, die auf engem Raum eine Fülle von Material zu behandeln erlaubt. Auch in der Auswahl und Wiedergabe der Abbildungen ist diese knappe Darstellungsweise durchgeführt. Die Einteilung des Stoffes ist die übliche: Mechanik, Wärme, Akustik, Magnetismus und Elektrizität. Die Umgrenzung des Stoffes ist dagegen durch Einfügung von etwas ferner liegenden und theoretisch bemerkenswerten Problemen weiter gezogen worden, als es sonst in den elementaren Lehrbüchern der Physik geschieht. Die neue Auflage ist durch Zusätze ergänzt, die über die Ergebnisse der neuzeitlichen physikalischen Forschung unterrichten. Aus allem läßt sich die umfassende experimentelle Erfahrung des langjährigen Hochschullehrers erkennen. Wenn es richtig ist, daß man einen guten und einigermaßen vollständigen Überblick über ein Wissensgebiet nur durch das Studium einer ganzen Anzahl von Lehrbüchern erlangen kann, so wird man gut tun, in der Physik dieses hervorragende Lehrbuch nicht zu übergehen.

P. Ludewig.

Hilfsbuch für Elektropraktiker. Begr. von H. Wietz und C. Erfurth. Neu bearb. von C. Erfurth und B. Koenigsmann, Festungsbau-Hauptmann in der elektrotechnischen Abteilung des Kgl. Ingenieur-Komitees. 2 T. 16., verm. und verb. Aufl. 711 S. mit 578 Abb. und 1 Eisenbahnkarte. Leipzig 1916, Hachmeister & Thal. Preis jedes Bds. geb. 2,70 *M.*, beide Teile zus. in einem Taschenbd. geb. 4,90 *M.*

Dem Titel des Buches entsprechend wollen es die Verfasser nur als Hilfsbuch für Elektropraktiker aufgefaßt wissen, und von diesem Gesichtspunkte aus stellt es sich für denjenigen, der sich über einzelne Vorgänge in der Elektrotechnik, der Telegraphie, der Telephonie, der Minen- und Motorzündung schnell unterrichten will, als ein handliches und brauchbares Nachschlagebuch dar. Auch dem Laien, der in der einen oder anderen Frage Aufklärung aus dem umfangreichen Gebiet der Elektrizität sucht, bietet es in seiner Vielseitigkeit und seiner einfachen, klaren Darstellungsweise viel Anregendes.

Eine willkommene Erweiterung des Buches bedeutet die Aufnahme einer ganzen Reihe von Bestimmungen der verschiedenen gesetzgebenden Körperschaften, der Gebührenordnungen für beratende Ingenieure und von Vergleichsübersichten über Münzen, Gewichte usw.

Das Buch kann dem in Betracht kommenden Leserkreis empfohlen werden.

K. V.

Zeitschriftenschau.

(Eine Erklärung der hierunter vorkommenden Abkürzungen von Zeitschriftentiteln ist nebst Angabe des Erscheinungsortes, Namens des Herausgebers usw. in Nr. 1 auf den Seiten 25–27 veröffentlicht. * bedeutet Text- (oder Tafelabbildungen).)

Mineralogie und Geologie.

Erzvorkommen im Kaiserwaldgebirge. Von Frieser. B. H. Jahrb. Wien. H. 2. S. 53/120*. Einleitende Bemerkungen über die Notwendigkeit alle noch nicht in Abbau stehenden Erzfundstellen Österreichs fachmännisch zu untersuchen und nach Möglichkeit aufzuschließen. Erfolgversprechend erscheint in dieser Hinsicht der Kaiserwald im Egerland. Geologische Übersicht über das Gebiet. Vorkommen von Zinn-, Wolfram-, Kobalt-, Nickel- und Uranerzen, von Blei-, Silber-, Wismut-, Kupfer-, Antimon- und Eisenerzen.

Bergbautechnik.

Waste in coal production. Von Louis. Coll. Guard. 28. Juli. S. 162/3. Anregungen zur Ersparnis von Kohlen im Bergwerksbetrieb unter und über Tage.

Electric signalling in mines. Coll. Guard. 28. Juli. S. 157/8*. Auszug aus einem Bericht des Home Office über die Schlagwettersicherheit elektrischer Zeichengebangsanlagen.

Approved safety lamps. (Forts.) Coll. Guard. 28. Juli. S. 162*. Beschreibung weiterer Sicherheitslampen.

Eine neue Vorrichtung zum Entleeren von Grubenwagen. Von Hermes. Fördertechn. 1. Aug. S. 113/5*. Vorrichtung der Maschinenfabrik Hasenclever in Düsseldorf zum selbsttätigen Kippen und Entleeren der Förderwagen während der Fahrt. Vorzüge gegenüber Wippern. Umbau von Wipperanlagen.

British Baum coal washing plant. Coll. Guard. 28. Juli. S. 160/1*. Beschreibung einer englischen Kohlenwäsche nach Bauart Baum.

Neueres über Solevorwärmung bei den alpenländischen Salinen. Von Schramel. B. N. Jahrb. Wien. H. 2. S. 121/37*. Beschreibung der auf den verschiedenen Salinen erprobten und in Betrieb stehenden Vorwärmvorrichtungen und Mitteilung der damit erzielten Ergebnisse.

Dampfkessel- und Maschinenwesen.

Neue Patente auf dem Gebiete der Dampfkessel- feuerung. Von Pradel. Z. Dampfk. Betr. 4. Aug. S. 243/5*. Vierteljahrsbericht, der behandelt: Planrost, Bauart Blohm & Voß, Schüttelrost, Bauart Borch Reck, Treppenrost, Bauart Grosse & Co., und Staupenclplatte für Wanderroste, Bauart L. & C. Steinmüller. (Forts. f.)

Kesselbeheizung mit Kohle und Koksofengas. Von Dosch. Feuerungstechn. 15. Juli. S. 233/5. Ergebnisse eines Verdampfungsversuches, der an einem von 8 gemischt gefeuerten Kesseln in der Elektrizitätszentrale der Kaiser-Ferdinand-Nordbahn-Gruben vorgenommen worden ist. Es handelt sich um Steilrohrkessel, Bauart Burkhardt, die mit einer Feuerung zur gleichzeitigen Ver-

brennung von Kohle (hauptsächlich Abfallkohle) und Brenngas versehen sind.

Saugluft- und Hubradförderungen von Staub, Asche und Schlacken. Von Buhle. Z. Dampfk. Betr. 4. Aug. S. 241/3*. Saugluftförderanlage der Siemens-Schuckertwerke. Hubrad-Staub- und Aschenabscheider, Bauart Schwabach, der Gesellschaft für künstlichen Zug.

Beiträge zur Theorie und Berechnung der Schraubenpumpen auf Grund von Versuchen. Von Pfeiffer. (Forts.) Z. Turb. Wes. 30. Juli. S. 217/9*. Allgemeine Angaben über die Ausführung der Versuche. Ergebnisse der Versuche ohne Leiträder mit nicht zugeschärften Laufradschaufeln und mit Saugleitrad bei nicht zugeschärften Lauf- und Leitradschaufeln. (Forts. f.)

Zur Frage der Erweiterung der Düsen von Dampfturbinen. Von Baer. Z. d. Ing. 5. Aug. S. 645/50*. Feststellung der Begriffe und Werte. Einfluß der Krümmung und des Schrägabschnittes. (Schluß f.)

Über geschmierte Arbeitsräder. Von Gumbel. (Forts.) Z. Turb. Wes. 30. Juli. S. 220/3*. Beispiele zur Erläuterung der gewonnenen Ergebnisse. Besprechung der zweiten Möglichkeit, in einer Flüssigkeitsschicht Druck zu erzeugen. (Forts. f.)

Elektrotechnik.

Untersuchungen über den einphasigen Kommutatormotor mit besonderer Berücksichtigung der schweren Zugförderung. Von Ossanna. (Forts.) El. u. Masch. 6. Aug. S. 377/83*. Weitere Beurteilungspunkte: Der Raumbedarf. Das Gewicht und die Kosten. Die Freiheit in der Wahl der Drehzahl. Prozentuale Anlaufleistung. Die Regelung der Drehzahl. Die Funkenbildung im Anlauf und im Lauf. (Schluß f.)

Beanspruchung und Schutzwirkung von Spulen bei schnellen Ausgleichsvorgängen. Von Wagner. E. T. Z. 10. Aug. S. 425/9*. Allgemeines. Die Spule als reine Induktivität. Auffassung der Spule als Leitung. (Forts. f.)

Rasche Bestimmung der Durchhangsänderungen von Freileitungen. Von Wächter. E. T. Z. 10. Aug. S. 429/30*. Erörterung eines einfachen graphisch-rechnerischen Verfahrens zur Aufstellung von Durchhangstafeln für die Verlegung elektrischer Freileitungen.

Hüttenwesen, Chemische Technologie, Chemie und Physik.

Über Hochofenbetrieb mit hoch erhitztem Gebläsewind. Von Venator. (Schluß.) Feuerungstechn. 15. Juli. S. 237/8. Angaben über Wärmeerzeugung und Wärmeverbrauch für die Wärmebilanz des genannten Hochofens. Unterlagen über den Betrieb der Hochofen Nr. 4 und 5 auf den Salwerken der Illinois Steel Co.

Einiges über die Materialbewegung in Hochofenwerken, unter besonderer Berücksichtigung neuer Förderanlagen im Eisenwerk Trzynietz. Von Hermanns. Verh. Gewerbfl. Juni. S. 301/0*. Die Begehung der Hochofen. Verladung, Abfuhr und Aufstapelung der Hochofenschlacke. Die Verladung von Roh-eisenmasseln.

Herstellung metallischer Überzüge auf Flußeisen- und Stahldrähten, im besondern deren Verzinkung und Verzinnung. Von Altpeter. (Schluß.) St. u. E. 10. Aug. S. 773/81*. Die einzelnen Verfahren des Heißverzinkens. Die galvanische Verzinkung. Verzinnen und Verbleien.

Direct drive for flotation machines. Von Rosenblatt. Min. Eng. Wld. 20. Mai. S. 957/8*. Der unmittel-

bare elektromotorische Antrieb der Schwimmaufbereitmashinen.

Die Valenzforschung im Jahre 1915. Von Kauffmann. (Schluß.) Z. angew. Ch. 8. Aug. S. 308/9. Chromoisomerie. Theorien zur Erklärung der Valenz.

Über die Beziehungen von Temperatur und Druck der gesättigten Dämpfe. Von Kubierschky. Z. angew. Ch. 8. Aug. S. 305/7. Die für die Beziehung zwischen dem Druck des gesättigten Wasserdampfes und der Temperatur geltenden Formeln.

Über das Sprengluftverfahren. Von Martin. (Schluß.) Z. Schieß. Sprengst. 1. Augustheft. S. 251/3. Mitteilung von Versuchsergebnissen. Das Material der Patronen. Die Initiierung.

Einfaches Prüfungsverfahren für Sprengstoffe. Von Stettbacher. Z. Schieß. Sprengst. 1. Augustheft. S. 249/51*. Bestimmung der Brisanz. Bestimmung der Brisanz und der Energie zugleich.

Gesetzgebung und Verwaltung.

Grundeigentümerbergbau und Bergwirtschaft bei Gewinnung der Kohle durch Tagebau. Von Herwegen. (Forts.) Braunk. 4. Aug. S. 175/8. Die Vertragsform. (Forts. f.)

Kaliquote und Kohlenquote. Von Görres. (Forts.) Techn. Bl. 5. Aug. S. 121/2. Besprechung des rechtlichen Charakters der Kaliquote.

Volkswirtschaft und Statistik.

Die Grundlagen und die wirtschaftliche Bedeutung der belgischen Eisenindustrie. I. Von Ungeheuer. Kohle u. Erz. 7. Aug. Sp. 361/70*. Eisenerzförderung und -einfuhr Belgiens. Wirtschafts- und verkehrspolitische Maßnahmen.

Verkehrs- und Verladewesen.

Aufgaben für die Fördertechnik in Bulgarien. Von Goldberg. Fördertechn. 1. Aug. S. 115/7. Vermehrung der Ackerbauerzeugnisse in Bulgarien. Nachlassen der englischen Einfuhr. Steigerung der Holzindustrie und des Bergbaus. Ausbau der Bahnen und Häfen.

Ausstellungs- und Unterrichtswesen.

Zum 150jährigen Bestehen der Freiburger Bergakademie. St. u. E. 10. Aug. S. 765/8. Kurzer Überblick über die geschichtliche Entwicklung der Bergakademie und Schilderung der Jubiläumsfeier.

Die Entwicklung der technischen Physik in den letzten 20 Jahren. Von Hort. Dingl. J. 5. Aug. S. 245/7. Einleitende Bemerkungen. (Forts. f.)

Verschiedenes.

Die Ausbildung ungelerner Leute zu angelernten Arbeitern in der Metallindustrie. Von Gotter. St. u. E. 10. Aug. S. 769/73*. Mitteilung aus der Verwundetenschule in Düsseldorf.

Personalien.

Dem Bergassessor Rath (Bez. Dortmund) ist zur Fortsetzung seiner Tätigkeit als Hilfsarbeiter beim Verein für die bergbaulichen Interessen im Oberbergamtsbezirk Dortmund die nachgesuchte Entlassung aus dem Staatsdienst erteilt worden.