

für die Dampfbildung nicht mit einge-rechnet.

Dem aufmerksamen Leser obenstehender Ausführungen wird wahrscheinlich alle Lust benommen sein, auf den zweiten Vorschlag von Clauss einzugehen.

Clauss bringt noch einige Gedanken vor, zu einem continuirlichen System zu gelangen, nämlich durch gleichzeitige Zufuhr von Sauerstoff unter verschiedener Form. Sind diese Gedanken auch neu, so ist ihre Durchführung bei den bestehenden Mitteln doch unmöglich oder unvortheilhaft, wie ich bei einer anderen Gelegenheit noch darzulegen gedenke.

Ueber Fortschritte auf dem Gebiete der Reductionsversilberung.

Von Prof. Christian Göttig.

Die älteren Methoden zur Versilberung von Metallen mittels des galvanischen Stroms sowie durch Zinkcontact und Amalgamirung erscheinen nicht zweckmässig, wenn es sich darum handelt, partiell abgenutzte versilberte Sachen durch Neuversilberung des blossgelegten Grundmetalls zu renoviren, und begegnen besonders technischen Schwierigkeiten bei der Versilberung einzelner Theile umfangreicher Metallgegenstände.

Aus diesem Grunde stellte sich das Bedürfniss heraus, durch Anreiben silberhaltiger Substanzen, welche jetzt in flüssiger und salbenartiger Beschaffenheit in den Handel gebracht werden, mittels selbstthätiger Reduction, namentlich auf Kupferlegirungen, eine Versilberung zu bewirken. Aber die bisher zu diesem Zwecke verwendeten, theilweise patentirten bez. patentirt gewesenen Mittel entsprachen nicht für alle Zwecke den Anforderungen der Praxis. Vielmehr sind in dieser Beziehung Übelstände zweierlei Art hervorgetreten:

1. Das zur Versilberung verwendete Chlorsilber büsste mit der Zeit an Wirksamkeit ein, weil die Löslichkeit in den bekannten Alkalisalzen durch Schwärzung am Licht allmählich herabgemindert wird. Man kann sich von dieser Thatsache leicht überzeugen, wenn man Chlorsilber, welches unter Bildung eines Subchlorides oder Oxychlorürs¹⁾ durch das Licht geschwärzt ist, mit auflösend wirkenden Salzlösungen, wie z. B. von Chlornatrium, unterschwefligsaurem Natrium etc. behandelt. Hierbei wird nur

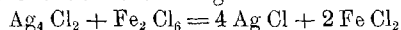
¹⁾ Für die Annahme theilweiser Oxychloridbildung spricht die Thatsache, dass beim Erhitzen geschwärzten Chlorsilbers mit Alkalichloridlösung sich Kaliumhydroxyd bildet.

ein Theil der Substanz, nämlich das unveränderte Chlorsilber, allmählich gelöst, während ein schwarzer metallähnlicher Rückstand verbleibt, der vielleicht auf gleichzeitige Gegenwart metallischen Silbers in der durch Licht geschwärzten Verbindung schliessen lässt.

2. Es zeigte sich bei Verwendung von Chloralkalien zur Auflösung des zu verreibenden Chlorsilbers der Mangel, dass infolge des trägen Auflösungsvorganges in diesen Alkalisalzen die Versilberung in gewissen Gemischen, namentlich Pasten, nur langsam von Statten ging, wenn man nicht das durch starke Giftigkeit gefährliche Cyankalium oder Stoffe wie z. B. Ammoniak, welche das zu überziehende kupferhaltige Metall angreifen, benutzen wollte.

Den hier erörterten Übelständen habe ich versucht, durch die in folgenden Zeilen mitgetheilten Abänderungsvorschläge entgegenzutreten:

Um den ad 1 erwähnten Fehlern abzu-helfen, kann der Veränderung des Chlorsilbers durch Zusatz von Eisenchlorid und Kupferchlorid in ähnlicher Weise wie unter Einwirkung von Chlorwasser vorgebeugt werden. In Gegenwart dieser Stoffe wird das Chlorsilber durch Abgabe von Chlor an das entstandene Subchlorid, etwa im Sinne nachstehender Gleichung



weiss und lösungsfähig erhalten²⁾, was durch folgenden Versuch bewiesen wird: Man über-giesse frisch gefälltes Chlorsilber einerseits mit Chloralkalilösung und andererseits mit einem Gemisch dieser Lösung und Eisenchlorid oder Kupferchlorid. Es wird bald erkenntlich, dass die erste Probe sich schwärzt, während die zweite unverändert weiss bleibt.

Was die ad 2 erwähnte Trägheit des Reductionsvorganges betrifft, so wird die versilbernde Wirkung des Chlorsilbers scheinbar dadurch beschleunigt, dass an Stelle der bisher benutzten Alkalisalze gewisse Chloride der Erdalkalimetalle oder Metalle der Magnesium- bez. der Aluminiumgruppe — Metalle der II. und III. Gruppe des periodischen Systems — treten, durch welche eine schnellere Auflösung des Chlorsilbers und beschleunigtere Versilberung bewirkt wird.

Diese Stoffe sind allerdings theilweise schon in einem alten englischen Patent

²⁾ Diese schützende Wirkung kann natürlich nur bei solchen Versilberungsgemischen in Betracht kommen, wo die erwähnten Chloride intact bleiben, und ist naturgemäss in einer Flüssigkeit erheblich stärker, als in einer festen Salbe, wo sie zum Theil sehr wenig erkennbar ist. Bei Verwendung von Zinnchloridlösungen bis zu einer Concentration von etwa 60 Proc. habe ich merkwürdiger Weise eine lichtschützende Wirkung nicht wahrnehmen können.

No. 8064 vom 15. August 1840 als zur Versilberung mit benutzbar genannt, jedoch habe ich keinen Hinweis auf die erwähnten Vorzüge vor den bekannten Alkalisalzen gefunden.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Verbesserungsvorschläge sind in Deutschland durch folgenden Patentanspruch geschützt³⁾:

„Verfahren zur Versilberung durch Eintauchen oder Anreiben unter Anwendung eines Gemisches, das neben den bekannten wirksamen Bestandtheilen, das ist Chlorsilber oder dessen Erzeuger, z. B. Silbernitrat und Kochsalz, zusammen mit den bekannten Alkalisalzen, noch gewisse reducirbare Metallchloride, wie z. B. Eisen-, Kupfer- oder Zinnchlorid⁴⁾ enthält.“

Die Carbidindustrie und ihre Beziehungen zur technischen Chemie.¹⁾

Von Dr. O. Sandmann.

Selten wohl hat eine Industrie einen solchen Aufschwung erlebt wie die Carbidindustrie. In der Hoffnung, dass das Acetylen den übrigen Beleuchtungsarten eine siegreiche Concurrenz machen könnte, wurden in schneller Folge zahlreiche und grosse Carbidfabriken gebaut, sodass auf dem Continent zur Zeit ca. 120 000 PS. für diese Production nutzbar gemacht sind, die — rechnet man man pro 1 PS. und Jahr 1 t Carbid — rund 120 000 t Carbid produciren können. Bald jedoch kam der Rückschlag. Zahlreiche Explosionen, die fast ausnahmslos auf mangelhafte Acetylenapparate zurückzuführen sind, von der Tagespresse jedoch dem an und für sich harmlosen Acetylen zur Last gelegt wurden, brachten Letzteres beim Publikum immer mehr in Misscredit. Die Folge waren scharfe Polizeiverordnungen, die theilweise hemmend auf die Acetylenbeleuchtungen einwirkten. Während in den ersten Jahren die Production den Consum nicht decken konnte und infolgedessen der Preis des Carbids sich bis auf 600 M. pro 1 t belief, sank letzterer im verflossenen Herbst infolge der entstandenen colossalen Überproduction auf 200 M. und noch tiefer herab, — ein Preis, der kaum die Herstellungskosten deckte. Um diesen unhaltbaren Zuständen, die über kurz oder lang den Ruin der ganzen Carbidindustrie herbeiführen mussten, entgegenzuarbeiten und den Carbidmarkt zu saniren, schlossen sich Ende November vorigen Jahres fast sämtliche deutsche, schweizer, österreichische, norwegische und schwedische Carbidwerke — die zahlreichen französischen Fabriken haben ein Syndicat für sich gebildet²⁾ — zu einer Convention zusammen³⁾. Dieselbe bezweckt in erster Linie, die Carbid-

vorräthe der beigetretenen Mitglieder zu verkaufen unter Beibehaltung einer ganz minimalen Neuproduction derjenigen Werke, welche mit Rücksicht auf bestehende Verträge nicht in der Lage sind, ihre Betriebe ganz einzustellen. Als alleinige Verkaufsstelle wurde die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. bestimmt. Steigt der Consum, so werden auch die stillzulegenden Fabriken eine nach der andern wieder ihren Betrieb aufnehmen, ohne dass sie in der Zwischenzeit auf Betheiligung am erzielten Verkaufsreingewinn verzichten müssen⁴⁾. Wie verhältnissmässig gering der Consum von Carbid sich in dem letzten Jahre gehoben hat, zeigt die Statistik der Ein- und Ausfuhr. Im Jahre 1899 belief sich die erstere auf 6374 t, letztere 636,3 t, während im verflossenen Jahre die Einfuhr auf 7680,7 t stieg, die Ausfuhr aber auf 224,1 t sank.

Zweifellos dürfte sich aber die augenblicklich schlechte Lage der Carbidindustrie mit einem Schlage bessern, wenn es gelingt, eine brauchbare Tischlampe zu construiren, denn nur dem Petroleum kann das Acetylen in Wirklichkeit eine siegreiche Concurrenz machen, da sein Licht schöner und billiger ist. Von welcher enorm volkswirtschaftlicher Bedeutung diese Erfindung wäre, beweist die Thatsache, dass der Verbrauch von Petroleum sich jährlich auf über 11 Mill. hl beläuft, das fast ausschliesslich importirt wird. Wollte man diese Menge Petroleum durch Carbid ersetzen, so bedarf man nach einer Berechnung⁵⁾ nicht weniger als 600 000 t Carbid. Da man in jüngster Zeit die Hochofengase für motorische Zwecke mit Erfolg nutzbar zu machen sucht, so würde man also gegebenen Falls in Deutschland in der Lage sein, einen grossen Theil des nöthigen Carbids im Lande selbst darzustellen. In richtiger Würdigung der Bedeutung dieser Frage hat der Deutsche Acetylenverein einen Preis von 1000 M. für die Lösung derselben durch Construction einer wirklich brauchbaren Tischlampe ausgesetzt, ohne jedoch irgend welche bestimmte Anforderungen an dieselbe zu stellen. Unbedingt müsste dieselbe aber folgende Eigenschaften besitzen: eine mindestens sechsstündige Brenndauer mit einer Leuchtkraft von mindestens 20 NK bei nicht zu grosser Dimension der Lampe, keine Nachentwicklung beim Auslöschen, ferner muss sie geruchlos arbeiten, weder schwierig zu beschicken noch zu reinigen sein, ausserdem muss sie mit einer Reinigung versehen sein, da alle Carbidsorten mehr oder weniger mit Phosphorcalcium verunreinigt sind und das daraus entwickelte Acetylen beim Verbrennen Nebel von Phosphorsäure giebt. Die Schwierigkeiten, alle diese Mängel zu vermeiden, sind jedoch so gross, dass der ausgesetzte Preis wohl kaum jemals zur Auszahlung gelangen wird.

Es liegt auf der Hand, dass bei dieser Lage des Carbidmarktes, bei der das Carbid

³⁾ D.R.P. 118922; auch im Auslande geschützt.

⁴⁾ Vergl. Anmerkung 2.

¹⁾ Eingelaufen im Februar 1901.

²⁾ Journal de l'Electrolyse 1901, No. 110, S. 8.

³⁾ Acetylen in Wissenschaft u. Industrie 1900, S. 535.

⁴⁾ Zeitschrift für Calciumcarbidfabrikation und Acetylen 1901, S. 433.

⁵⁾ Acetylen in Wissenschaft und Industrie 1899, S. 301.