

eine solche, daß man 20—25% Verdickung weniger gebraucht. Die zahlreichen Patente, die zu ihrer Darstellung genommen worden sind, geben meistens Oxydationsmittel als Agenzien an. Man behandelt die Stärke mit Schwefelsäure und Borsäure<sup>63)</sup>, Aluminiumchlorid<sup>64)</sup>, Ammoniumpersulfat<sup>65)</sup>, Chloraten und Säuren<sup>66)</sup>, Ameisensäure oder Essigsäure<sup>67)</sup>, Elektrolyse<sup>68)</sup>, Druck bei 125 bis 300<sup>69)</sup>, Monocarbonsäuren<sup>70)</sup>, Bleichkalk<sup>71)</sup>.

Die Photogravure von E. Rolffs ist meines Wissens das erste in den Großbetrieb übergegangene Verfahren zur photo-mechanischen Erzeugung von Mustern auf Zeugdruckwalzen und zum Drucken photographischer Muster auf Kattun. Im Jahre 1902 wurde Rolffs die „rastrierte Tiefdruckwalze“ durch das D. R. P. 129679 geschützt. Bei einem Besuch des Rolffsschen Etablissements erklärte mir Herr Dr. Neffen dieses neueste Verfahren folgendermaßen. „Rolffs bringt das zu ätzende Muster mittels eines Films auf die mit lichtempfindlicher Schicht, nach D. R. P. 114924, überzogene Walze. Das Muster wird als Diapositiv angefertigt, dessen Bildfläche durch einen Raster in eine für den Zeugdruck passende Form gebracht wird. Raster sind bekanntlich Glasplatten, die mit einer undurchsichtigen Lineatur, entweder einer einfachen oder einer gekreuzten, versehen sind, und welche bei der Aufnahme in die Camera vor die lichtempfindliche Platte gestellt werden. Das Resultat ist ein Negativ oder ein Diapositiv, welches je nach der Natur des Rasters in Punkte oder Striche zerlegt ist. Diese Arbeitsweise findet Anwendung in der Autotypie, mittels welcher im Augenblick wohl der größte Teil aller Illustrationen in der Tagesliteratur und sonst angefertigt werden. Mit den durch das Material gebotenen Abänderungen hat Rolffs diese Reproduktionsmanier in den Zeugdruck eingeführt. Das Verfahren gestaltet sich, wie schon oben bemerkt, dann so, daß das mit Raster aufgenommene Muster als Film auf die mit lichtempfindlicher Schicht über-

<sup>63)</sup> Boult, Engl. P. 1885 (1900). Duryea, Engl. P. 2459 (1900).

<sup>64)</sup> Soc. Anon. Alliance industr., Engl. P. 8514 (1900).

<sup>65)</sup> Cerf, Amer. P. 698632 (1901), Trust Chimique, D. R. P. 134301 (1901).

<sup>66)</sup> Ashworth, Engl. P. 19720 (1901).

<sup>67)</sup> Blumer, Engl. P. 10872 (1902).

<sup>68)</sup> Engl. P. 3930 (1902).

<sup>69)</sup> Engl. P. 13353 (1902).

<sup>70)</sup> Cross and Traquair, Engl. P. 9868 (1902).

<sup>71)</sup> Engl. P. 885 (1903). Vergl. ferner die Amer. P. 11442 (1901) von Duryea und die Engl. Anmeld. von Browning and Barlow vom 10/9. 1903. Das Pfund lösliche Stärke kostet zurzeit in Manchester 2½ shilling.

zogene Walze gebracht und kopiert wird. Nach der Belichtung wird in bekannter Weise entwickelt. Dadurch, daß Rolffs nach seiner Erfindung durch ein Diapositiv belichtet, welches mit durchsichtigen gekreuzten Linien rastriert ist, erzielt er einen äußerst wichtigen Effekt. Diese hellen Linien kopieren auf die lichtempfindliche Leimschicht der Walze, bilden dort ein Netz und schützen die Walze an denen von ihnen bedeckten Stellen vor dem Angriff der Ätzflüssigkeit, so daß nach dem Ätzen das Bild aus einzelnen, getrennt stehenden Punkten besteht; dadurch erreicht Rolff den großen Vorteil, daß die Rakel beim Druck überall Auflage findet. Hierin liegt der Fortschritt gegen frühere Versuche, welche in ähnlicher Weise unter Verwendung von Linienrastern gemacht waren. Das Rolffssche Verfahren bedeutet eine große Ersparnis an Zeit und Geld. Es ist in künstlerischer Beziehung und Naturtreue der Wiedergabe mit der üblichen Gravur gar nicht zu vergleichen.“

Den Schlußsatz kann ich aus eigener Anschauung bestätigen.

Ein färbereichemischer Bericht darf nicht schließen, ohne daß auch die Publikationen über die Theorie des Färbens erwähnt werden. Da sie an allgemein zugänglicher Stelle erschienen sind, so mag der Hinweis auf sie genügen<sup>72)</sup>. Im inneren, wenn auch nicht äußerem Zusammenhang mit ihnen steht die Forschung über die Eigenschaften tierischer Stoffe und Fasern. Auch darüber hat das Berichtsjahr Neues gebracht<sup>73)</sup>.

## Fortschritte der Kunstkohlenfabrikation.

Von Dr. JULIUS ZELLNER.  
Vortrag, gehalten am 18. November 1903 vor dem Oberschlesischen Bezirksvereine des Vereins deutscher Chemiker zu Witkowitz.  
(Eingeg. d. 21./1. 1904.)

Im folgenden soll in kürze über die Fortschritte berichtet werden, welche die Fabrikation der künstlichen Kohlen für elektrotechnische und elektrochemische Zwecke in der jüngsten Zeit gemacht hat. Gegenwärtig

<sup>72)</sup> Gnehm und Kaufler, Theorie des Färbevorganges, Diese Z. 15, 345 (1902). Knecht, Theorie des Färbens, Berl. Berichte 35, (1902). Binz & Schroeter, ibid. 35, 4225 (1902).

<sup>73)</sup> Gnehm, Fleckenbildung auf Seidenstoffen, Färber-Ztg. 18, 133. 155. 170. 184 (1902). Sisley, Z. Farb. u. Textilchem. 1, 568 (1902), Fleckenbildung auf Seidenstoffen. E. Fischer und T. Doerpinghaus, Hydrolyse von Horn, Z. physiol. Chem. 1902, 462, vergl. Chem.-Ztg. 1902, 80 u. 102. E. Fischer, Über eine neue Aminosäure aus Leim, Berl. Berichte 35, 2660 (1902).

ist diese Industrie durch eine stattliche Anzahl von Fabriken vertreten, und wenn auch mehrere kleinere Unternehmungen in den letzten Jahren eingegangen sind, so ist doch infolge der Entwicklung der größeren Etablissements die Produktion im Steigen begriffen. Nach einer jüngst vorgenommenen beiläufigen Zählung existieren

in Deutschland . . . . .	11	Kunstkohlenfabriken
Österreich . . . . .	2	"
Frankreich . . . . .	7	"
England . . . . .	4—5	"
Rußland . . . . .	2(?)	"
Belgien, Holland, Schweden, Schweiz, Italien u. Spanien	je 1	"
den vereinigten Staaten . . . . .	11 (wovon 10 einen Trust bilden)	
Canada . . . . .	1.	

1. Was zunächst die Herstellung von Elektroden betrifft, so war man von Anfang an genötigt, möglichst billige Rohmaterialien<sup>1)</sup> zu verwenden. Die ursprünglich für diese Zwecke benutzte und taugliche Retortenkohle ist aber so im Preise gestiegen, daß sie vielfach dem billigen Anthrazit weichen mußte und nur dort Anwendung findet, wo die mineralischen Bestandteile des Anthrazits nachteilige Wirkungen äußern können, z. B. bei der Aluminiumfabrikation. Besonders wird englischer Anthrazit wegen seines geringen Gehaltes an Pyrit gern verwendet. Auch Holzkohle hat man in Betracht gezogen. So hat z. B. die Aktiengesellschaft für Trebertrocknung in Kassel eine Zeitlang die nach dem Bergmannschen Patente erhaltene Holzkohle (Briketts aus Holzkohlenklein) zu Elektroden verarbeitet. Im Anfang waren die so hergestellten Elektroden nicht gut (man verwandte dabei auch Holzteer statt des üblichen Steinkohlenteers, was möglicherweise von Einfluß war), später aber untersuchte ich Stücke, welche sich bei der Elektrolyse wässriger Flüssigkeiten sehr gut hielten. Dieselben zeigten einen lebhaft glänzenden hellgrauen Bruch wie Anthrazitelektroden, die Holzstruktur war in den gebrannten Kohlen mikroskopisch nicht mehr mit Sicherheit nachzuweisen. Wie ich bereits an einem anderen Orte<sup>2)</sup> betonte, könnte die Verwendung der Holzkohle von Wichtigkeit werden, sobald der Preis ein entsprechender ist, einerseits, weil die Holzkohle meist wenig Asche (bes. keine Eisenschwefelverbindungen) enthält, und

andererseits, weil die gut geglühte Holzkohle gegen chemische Einflüsse bekanntermaßen sehr widerstandsfähig ist.

Von hervorragender Wichtigkeit ist die Herstellung der im elektrischen Ofen ge-glühten Elektroden, deren Material infolge der außerordentlich hohen Temperatur teil-weise oder ganz in Graphit umgewandelt wird. Über dieses Verfahren ist schon so oft be-richtet worden<sup>3)</sup>), daß hier nur der Voll-ständigkeit wegen in kürze folgendes bemerkt sei: das Verfahren ist vor etwa zehn Jahren in Frankreich und gleichzeitig in England erfunden worden, blieb aber meist nur für kleinere Kohlenkörper (Dynamobürsten) in Verwendung. In neuerer Zeit haben die Firma Le Carbone in Savoyen und namentlich die Acheson Co. am Niagara die dort durch Wasserkraft erzeugten bedeutenden Mengen elektrischer Energie zur Herstellung des „Elektrographits“ in größerem Maßstabe benutzt. Vorteile der elektrisch ge-glühten Elektroden sind: höheres elektrisches Leitungs-vermögen, größere Widerstandsfähigkeit gegen die chemischen Einwirkungen bei der Elektro-lyse und bedeutend geringere Härte, welch letzterer Umstand eine nachträgliche mecha-nische Bearbeitung der bereits gebrannten Elektroden und das Zusammenfügen mehrerer Stücke zu einem Ganzen ohne metallische Verbindung ermöglicht („Arbeitselektroden“ im Elektrolyten und „Dauerelektroden“ zur Stromzuführung). Der letztere Umstand ist von Wichtigkeit, da bekanntlich die kapillar in den Kohlen emporsteigenden gelösten Sub-stanzen sehr häufig eine rasche Korrosion der Metallklemmen bewirken. Ein Nachteil des Elektrographits ist sein hoher Preis (etwa 26 Dollars pro 100 kg). Der Stromverbrauch bei der Herstellung ist sehr groß, und außer-dem müssen die Elektroden vorher in ge-wöhnlicher Weise gebrannt werden. Die so fabrizierten Elektroden können nur für Elektro-lyse wässriger Lösungen verwendet werden, für Elektrolyse von Schmelzflüssen und elektro-thermische Zwecke sind sie zu teuer. Die Acheson Co. erzeugt auch aus Anthrazit ungeformten Graphit auf gleiche Weise, welcher durch seine voluminöse, stellenweise holzartig faserige Beschaffenheit sowie durch seinen starken Glanz auffällt. Nebenbei sei bemerkt, daß die anderen Produkte der Acheson Co. Carborund und Siloxicon ( $\text{SiC}$  und  $\text{Si}_2\text{C}_3\text{O}^4$ ) als Rohmaterialien für manche Zwecke der Kunstkohlenfabrikation (z. B. für Docht-mischungen) in Betracht kommen können.

<sup>1)</sup> Zellner, Die künstlichen Kohlen, 1903, 107.

<sup>2)</sup> Zellner, l. c. S. 53.

<sup>3)</sup> z. B. Z. f. Elektrochem. 1903, 261. J. Am. Chem. Soc. I. 56, Zellner, l. c. S. 43 und 199.

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. 1903. Repert. 27, 135; 65, 200.

2. Auf dem Gebiete der Batteriekohlen-erzeugung sind — abgesehen von Änderungen bezüglich der Gestalt<sup>5)</sup> — keine wesentlichen Neuerungen zu berichten. Bemerkenswert wäre nur, daß man jetzt endlich mehr als früher die Kohlebraunsteinkörper (Braunstein-briketts) für Elemente nach dem Typus Leclanché bloß preßt (unter Zusatz von Harzen als Bindemittel) und nicht mehr glüht, da beim Glühprozeß eine sehr bedeutende Reduktion des Brausteins auftritt<sup>6)</sup>. Erfahrungs-gemäß ist es sehr wichtig, zur Herstellung guter Briketts möglichst hochprozentige Roh-materialien zu verwenden (Ceylongraphit mit 95—96% Kohlenstoffgehalt und 85—90% ig. Braunstein). Die Briketts der Firma Rylander & Rudolphs dürften gegenwärtig die besten im Handel vorkommenden sein.

3. Was die Fabrikation der sogen. Schleifkontakte (Bürsten) betrifft, so sind als eine neue Erscheinung die Kupferkohlenbürsten zu erwähnen. Die Vor- und Nachteile der Metall- und Kohlenbürsten sind mehrfach von elektrotechnischer Seite besprochen worden, so daß dieser Gegenstand hier nicht berührt zu werden braucht. Die Kupferkohlenbürsten stellen nun eine Kombination der bisher gebräuchlichen beiden Sorten von Schleifkontakten dar. Dr. A. Seifert<sup>7)</sup> umgibt den kreuzförmigen Metallkern der Bürste mit Kohlenmaterial, und ähnlich verfährt P. Germain<sup>8)</sup>. In eigentümlicher Weise stellt V. Löwenthal seine Kohlenkörper dar<sup>9)</sup>: er überzieht die feingekörnte Kohle auf galvanischem oder anderem Wege mit einer dünnen Metallschicht und preßt hierauf das erwärmte Material so stark zusammen, daß die Körner hierbei fest aneinander haften. Ein Bindemittel wird nicht angewendet. P. Ringsdorff in Essen preßt Gemische von Kuperpulver, Kohle (Graphit) und Teer unter starkem Drucke (über 500 Atm.) in allseitig geschlossenen Formen.

Brauchbare Mischungen sind etwa:

	I	II
Kohle	33	20
Kupfer	33	55
Teer	33	25.

Die gepreßten Stücke werden sodann kurze Zeit bei hoher Temperatur gegläut. Eine auf diese Weise hergestellte Bürste enthielt 67% Kupfer und 33% Kohle. Die fertige Ware hat eine bräunlichrote metallische Farbe und nimmt eine schöne Politur an. Die so

<sup>5)</sup> z. B. D. R. P. 121933. E. P. 4422 (1901). U. S. P. 707363 u. 710278.

<sup>6)</sup> Zellner, Centralbl. f. Akkumulatoren u. Elementenkunde Nr. 87 und 88 (1903).

<sup>7)</sup> D. R. P. 138798.

<sup>8)</sup> D. R. P. 120696.

<sup>9)</sup> Schwed. Pat. 16389 (1902).

hergestellten Bürsten bewähren sich im Betriebe gut. Ich habe vor längerer Zeit<sup>10)</sup> solche Kupferkohlenmischungen hergestellt, allein es gelang mir damals nicht, den elektrischen Widerstand der Bürsten durch Metallzusatz herabzusetzen. Ich schrieb diese Erscheinung dem Umstände zu, daß infolge der ungleichen Ausdehnungskoeffizienten die Metallkörper nach dem Erkalten keinen genügenden Kontakt mit den Kohleteilchen haben.

4. Die Erzeugung der Mikrophonkohlen hat in der letzten Zeit keine wesentlichen Neuerungen aufzuweisen. Die bewährten Typen sind unverändert im Gebrauch.

5. Den Kohlen für elektrische Schweißung hat man bisweilen Oxyde zugesetzt, um eine Kohlung der geschweißten Metallpartien zu verhindern. In neuerer Zeit erzeugen die Gebr. Siemens Schweißkohlen, welche mit einem beweglichen Docht versehen sind<sup>11)</sup>. Eine Feder hindert den Docht am Herausfallen; der Querschnitt der Kohlen ist oval.

6. Die wichtigsten und interessantesten Neuerungen sind auf dem Gebiete der Lichtkohlen-erzeugung zu verzeichnen. Sie gruppieren sich alle um das Bremerlicht. Dasselbe ist um die Wende des Jahrhunderts aufgetaucht. Der wesentliche Bestandteil der Bremerschen Kohlen<sup>12)</sup> sind die Fluoride der alkalischen Erden, denen noch verschiedene andere Salze, Wasserglas, Borate u. dgl. zugesetzt werden, um die Bildung einer leichten flüssigen Schlacke zu erleichtern. Seit Carrés Zeiten<sup>13)</sup> wußte man, daß Salzzusätze die Länge und Leuchtkraft des Lichtbogens erhöhen. Aber man wagte es nicht, höhere Prozentsätze mineralischer Substanzen in die Kohlenkörper zu bringen, weil dadurch die Ruhe des Lichtbogens gestört wird, welche man nach vielen Bemühungen endlich durch die Anwendung des sogen. Döchtes (Gebr. Siemens 1879) erreicht hatte. Ein Fehler bei diesen älteren Versuchen war wohl der, daß man meist die bereits gebrannten Kohlen mit Lösungen oder Schmelzflüssen der betreffenden Mineralzusätze imprägnierte, was zur Folge hat, daß hauptsächlich die peripheren Teile der Kohle reich an Mineralbestandteilen sind, was gerade unvorteilhaft ist. Bremer setzt nun der Kohlenmischung vor dem Glühprozeß die oben erwähnten Fluoride in der Menge von mindestens 5% zu und erzielte dadurch einen weit längeren Lichtbogen und bedeutend größere Lichtstärke bei gleichem Energieverbrauch. Es kommen

<sup>10)</sup> Zellner, I. c. 272.

<sup>11)</sup> D. R. G. M. 202951 und 202952.

<sup>12)</sup> D. R. P. 118464, 118867, 133270.

<sup>13)</sup> vgl. Zellner, I. c. S. 82.

gegenwärtig drei Sorten von Kohlen in den Handel: solche für gelbes Licht ( $\text{CaF}_2$  enthaltend), für rotes ( $\text{SrF}_2$  enthaltend) und weißes Licht (mit  $\text{BaF}_2$  imprägniert), welch letzteres aber einen bläulichgrünen Stich hat. Man hat also auch den Vorteil, ein passend gefärbtes Licht herstellen zu können. Aus Weddings systematischen Versuchen<sup>14)</sup>, bei welchen er Kohlen mit steigendem Salzgehalt (8—40%) in Anwendung brachte, ergibt sich, daß die Lichtstärke mit dem Salzgehalt zunimmt, während gleichzeitig der Verbrauch an elektrischer Energie sinkt. Jedoch ist es nicht vorteilhaft, über einen Gehalt von 15% Salz hinauszugehen, weil dann die Lichtstärke nur mehr wenig zunimmt, die Schlackenbildung hingegen lästig wird. Wedding fand auch, daß bei gelbem Licht ( $\text{CaF}_2$ ) die mittlere hemisphärische Helligkeit unter sonst gleichen Umständen am größten ist. Wichtig ist ferner seine Beobachtung, daß die Bremerkohlen eine gleichgute Ausnutzung des Wechselstroms wie des Gleichstroms gestatten, was bei gewöhnlichen Kohlen nicht der Fall ist. Diesen bedeutenden Vorteilen des Bremerlichtes stehen als Nachteile gegenüber: 1. die geringere Ruhe des Lichtbogens, bewirkt durch die Schlackenbildung der nicht verdampfenden Salze, das Abtropfen glühender Teile, das schwierige Anzünden und Regulieren der Lampe; 2. die kurze Brenndauer der Kohlenstäbe, welche einen kleineren Querschnitt haben müssen als sonst gebräuchlich<sup>15)</sup>, um das Kreiseln des Lichtbogens zu beschränken, der eine mehrere zentimeterlange halbmondförmige Lichtbrücke bildet, 3. die Entwicklung des giftigen und die Metalleile der Lampe angreifenden Stickstoffdioxyds. Die äußerst tätige Gesellschaft für Bremerlicht (Neheim) suchte durch eine Reihe von Vorrichtungen diese Übelstände zu beseitigen oder wenigstens zu mindern, und andere Firmen sind bereits in gleicher Richtung tätig. Es liegt nicht im Rahmen dieser Mitteilung, alle in Vorschlag gebrachten Vorkehrungen (meist mechanischer Art) zu besprechen, es soll nur eine kurze Übersicht gegeben und nur auf die unser Thema näher berührenden Verbesserungen etwas näher eingegangen werden.

An Stelle der meist gebräuchlichen Anordnung der Kohlenstäbe übereinander bringt man zur besseren Ausnutzung des Lichtes dieselben parallel mit nach auf- oder abwärtsgerichtetem Lichtbogen an oder stellt sie V-förmig schräg nach abwärts geneigt. Um die Schlackenbildung zu befördern, d. h. eine schmelzbare Masse zu erhalten, setzte Bremer

die oben genannten Flußmittel zu; zur Versteifung der abfließenden Schlackentropfen kann man auch an den Kohlen einen Überzug von Ca-, Mg- und tonhaltigen Stoffen anbringen<sup>16)</sup>, oder man überzieht solche Lichtkohlen mit einer Metallschicht<sup>17)</sup>. Da mitunter Schlackentropfen an der Spitze der Kohlen hängen bleiben und beim Wiederaanzünden der Lampe den Stromdurchgang erschweren oder verhindern, so hat man besondere Zündvorrichtungen (Heizdrähte, Zündstifte u. dergl.) angewendet. Um den raschen Abbrand der Kohlen zu beschränken, hat man mechanische Vorrichtungen verschiedener Art (sogen. Sparer), meistens die Kohle umschließende Hülsen aus feuerfestem Stoff und Vorrichtungen, welche die Luftzirkulation beschränken sollen, in Benutzung. Um endlich die Zerstörung des Lampenmechanismus durch das reichlich entwickelte Stickstoffdioxyd zu verhindern, trennt man den Lichtbogen von dem Regulierungsmechanismus durch eine Scheidewand, auch kann man durch Ammoniumcarbonat das  $\text{NO}_2$ -Gas absorbieren lassen. Auch die Gestalt der Kohlen hat man abgeändert, wobei man wie auch bei den oben erwähnten Vorkehrungen häufig auf alte Versuche und Vorschläge zurückgriff. So verwendet man Kohlenstäbe mit ovalem<sup>18)</sup> oder rechteckigem<sup>19)</sup> Querschnitt, ferner solche, welche Einschnürungen<sup>20)</sup> besitzen oder aus mehreren Stücken zusammengesetzt sind<sup>21)</sup>.

Derartige Kohlen erscheinen als eine Reihe oder ein Bündel parallel gestellter, runder oder eckiger mit je einem Docht versehener Kohlenstäbe, welche durch schmale Kohlenleisten miteinander verbunden sind. Es soll dadurch ein langsameres Abbrennen erreicht werden, ohne die Ruhe des Lichtes zu benachteiligen.

Angesichts der regen Tätigkeit der deutschen Gesellschaft für Bremerlicht sahen sich die anderen Firmen zu ähnlichen Versuchen veranlaßt und brachten bald Flammogenkohlen in den Handel, bei welchen jedoch nur der Docht, nicht wie bei Bremer der eigentliche Kohlenkörper die Zusätze enthält. Die bisher gebräuchlichen Dochtmassen enthalten im trockenen Zustand etwa:

10—15% Kaliwasserglas,  
90—85% reinen, gebrannten Ruß.

Die Dochtmassen werden in Teigform (mit etwa 30% Wasser) eingespritzt und dann scharf getrocknet. Nun fügt man denselben

<sup>16)</sup> D. R. P. 127333.

<sup>17)</sup> D. R. G. M. 188598, 188913, 188914.

<sup>18)</sup> D. R. G. M. 189370.

<sup>19)</sup> D. R. G. M. 188998.

<sup>20)</sup> D. R. G. M. 187357.

<sup>21)</sup> D. R. P. 133703.

noch solche Stoffe zu, welche die Leuchtkraft erhöhen sollen. Man erzielt dadurch einen doppelten Vorteil: erstens befindet sich die Mineralsubstanz im Zentrum der Kohle, wodurch man mit weniger Substanz die gleiche Wirkung ohne so große Schlackenbildung erzielt, und zweitens — was für die Fabrikation von Belang ist — man bringt nicht die aschenreichen Materialien in die Maschinen, welche zur Formung dienen, und vermeidet dadurch die eventuelle Verunreinigung aschenfreier, für andere Zwecke bestimmter Kohlenmischungen. Der Dochtprozeß wird unter allen Umständen an den fertigen Kohlenstiften in einem besonderen Raume vorgenommen.

Natürlich hat man alle möglichen Substanzen als Zusätze in Betracht gezogen. Im folgenden teile ich einige Beobachtungen über die Wirkung von verschiedenen Zusätzen auf die Farbe und Länge des Lichtbogens mit. Ich verdanke diese Daten der Firma Schiff & Co. (Schwechat):

1. Elementare Stoffe, als Pulver angewendet.

Substanz	Farbe des Lichtbogens
Mg . . .	rötlichviolett
Al . . .	fahlgrünlich
Zn . . .	weiß
Cu . . .	fahlblau
Fe . . .	blaßviolett
Si . . .	blaßviolett.

2. Oxyde. Die Färbung ist im allgemeinen dieselbe wie bei Anwendung der freien Elemente. Doch ist die Verwendung der letzteren in vielen Fällen ausgeschlossen.

Substanz	Farbe des Lichtbogens
BaO . . .	bläulich
SrO . . .	rosa
CaO . . .	rot
FeO . . .	violett
MnO . . .	grünlich.

Bemerkenswert ist, daß Oxyde den Lichtbogen intensiver färben wie Oxyde; so färbt FeO denselben violetter wie  $Fe_2O_3$ , MnO grünlicher als  $MnO_2$ .

Der Lichtbogen wird nicht verlängert.

3. Salze. Zumeist wurden Fluoride versucht.

Substanz	Farbe des Lichtbogens
$BaF_2$ . . .	bläulich
$SrF_2$ . . .	rosa
$CaF_2$ . . .	gelb
$NaF$ . . .	fahlgelb
$LiF$ . . .	fahlrot (schwächer wie Sr)
$NiF_2$ . . .	
$FeF_2$ . . .	
$CuF_2$ . . .	
$ZnF_2$ . . .	
	violett.

Der Lichtbogen wird zum Flammboegen verlängert. Kieselflußsäuresalze geben ähnliche Färbungen, nur schwächer. Ebenso verhalten

sich Chloride, Bromide und Jodide; nur das  $CaCl_2$  macht eine Ausnahme, es färbt den Flammboegen rot, während, wie erwähnt,  $CaF_2$  gelb färbt. Chloride nimmt man nicht gern, weil sie leicht löslich sind und sich mit der Wasserglaslösung chemisch umsetzen. Man ist dann genötigt, statt der letzteren Chlorzinklösung oder Sirup anzuwenden, was gewisse Nachteile hat (z. B. Hygroskopizität). Gemenge von mehreren Verbindungen scheinen sich nicht zu bewähren. Man bekommt keine Mischfarben, sondern abwechselnd die Farbe, welche der eine und der andere Gemengteil hervorruft, und infolgedessen ist es z. B. nicht möglich, ein weißes Licht durch Mischung rötlich oder grünlich färbender Salze zu erzielen. Doch haben die Gebr. Siemens (Charlottenburg) ein Gemisch von  $CaF_2$  und  $MgF_2$  zum Patent angemeldet, durch welches ein langer, ruhiger Lichtbogen von rötlicher Farbe hervorgerufen werden soll, während die Schlackenbildung gering ist.

Die Schwierigkeit, einen rein weißen Flammboegen zu erhalten, hat zu verschiedenen Versuchen geführt. Sehr naheliegend war es so wie bei der Glühlichtbeleuchtung (Nernstlampe) auch hier die Edelerden und andere seltene Elemente zu verwenden. Nach dem U. S. P. 421469 werden den Bogenlichtkohlen  $1-10\%$  schworschmelzbarer Minerale (Zirkon, Cerit u. dergl.) zugesetzt, um die Lichtausbeute zu erhöhen. Siemens & Halske<sup>22)</sup> verwenden die Nitride der seltenen Elemente, welche die wirksame Substanz (das Metall) in höherem Prozentsatz enthalten als z. B. die Oxyde und sehr feuerbeständig sind, ohne viel Schlacke zu bilden, wie sie bei Verwendung von Silikaten auftritt. Am besten eignen sich die Nitride des Thoriums und Zirkoniums sowie diejenigen des Neodyms und Praseodyms. Dem Gemisch der Nitride (z. B. von Thor und Zirkon) können Verbindungen der Ceritmetalle beigemischt werden, wobei nicht alle Elemente als Nitride angewendet werden müssen, sondern auch in Form anderer Verbindungen zugesetzt werden können. C. Conradty (Nürnberg) bringt in die Dochtmasse Oxyde oder Salze der seltenen Erden und anderer seltenen Elemente (Ti, Zr, Ur, Th) in solcher Menge, daß eine vollständige Verdampfung derselben im Lichtbogen ermöglicht wird. Die zugesetzte Menge richtet sich nach dem Docht- und Kohlenquerschnitt und beträgt 30—50% vom Dochtgewichte. Auch setzt dieselbe Firma den Kohlen sauerstoffabgebende Substanzen ( $KNO_3$ ,  $KClO_3$ ,  $BaO_2$ ,  $Na_2O_2$ ) zu, wodurch die Temperatur des Lichtbogens erhöht werden soll.

<sup>22)</sup> D. R. P. 144463.

Die Carbidkohlen Dr. H. Keysers<sup>23)</sup> (Amsterdam) bestehen aus einer Mischung von etwa gleichen Mengen Kohle und Calciumcarbid. Die Lichtfärbung ist ähnlich wie bei den mit Fluorcalcium versetzten Lichtkohlen, jedoch kommen als Übelstände in Betracht: die Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit und die Verunreinigungen des technischen Calciumcarbids. Die Kohlen für Dauerbrandlampen enthalten keine Zusätze, da solche beim Verdampfen einen das Licht schwächenden Überzug auf den kleinen Glasglocken bilden, welche den Lichtbogen umschließen.

Die Analysen der Dochte einiger im Handel befindlichen Flammbogenkohlen mögen die praktisch verwendeten Mengenverhältnisse veranschaulichen.

	Kohle für gelbes Licht		Kohle für bläulich-weißes Licht		Kohle für weißes Licht	
	I	II				
Kohlenstoff	44,0	50	44		48	
Wasserglas	8,6	6,4		7,1		9,4
Zusätze . . .	CaF <sub>2</sub> 46,5	42,8	BaF <sub>2</sub> 47,0	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 42,1		
Verunreinigungen . . .	0,9	0,8		0,8		—

Endlich sei noch bemerkt, daß man die Leuchtzusätze auch noch in anderer Weise den Lichtkohlen einverleibt. So umgibt C. Conradty<sup>24)</sup> die Kohlenstäbe mit einer Gewebeumhüllung, die den die Kohle umgebenden Mantel von Leuchtzusätzen umschließt. Auch stellt er Kohlenstäbe von kreisförmigem Querschnitt<sup>25)</sup> her, welche einen zentralen Kanal besitzen, an einem Ende verstärkt und oberhalb dieser Verstärkung mit Leuchtmasse umgeben sind, die auch in das Innere des Kohlenrohrs eingepreßt wird, so daß die Lichtkohle im Inneren und an der Peripherie mit Leuchtmasse versehen ist. Ferner<sup>26)</sup> fabriziert er auch Lichtkohlen mit ovalem Querschnitt, welche in einen massiven Kopf auslaufen und mit Leuchtmasse gefüllte Längskanäle besitzen. Dieselben reichen bis zu dem massiven Ende der Kohle, das den Zweck hat, einen Bruch der Kohle beim Einsetzen in die Klemmen zu verhüten. Endlich stellt Conradty noch röhrenförmige Lichtkohlen<sup>27)</sup> her, in welche vier „Leuchtstifte“ sowie ein runder Kohlenstab in der Weise eingeschoben werden, daß der in der Mitte befindliche Kohlenstab die Leuchtstifte im Kohlenrohr festklemmt. O. Vogel (Charlottenburg)<sup>28)</sup> stellt Lichtkohlen her, welche hohlzylindrisch sind mit

mehreren den Kohlenmantel durchziehenden, mit Leuchtmasse gefüllten Längskanälen. Statt der letzteren verwendet er auch<sup>29)</sup> einen Mantel von Leuchtsubstanz, in welchen der hohlzylindrische Kohlenkern mittels zahnförmiger Ansätze hineinragt.

Schließlich sei noch auf die Verfahren von R. Hopfelt<sup>30)</sup> (Metallzusätze), A. Blondel<sup>31)</sup>, Gebr. Siemens<sup>32)</sup> (Dochtkohle mit an der Spitze verringelter Leuchtsatzmenge), auf die Dochtkohlenstifte mit teilweise nicht leitendem oder fehlendem Docht<sup>33)</sup>, auf Ackermann's Kohlenrohre, durch welche Kohlenstaub in den Lichtbogen eingeblasen wird, auf die Lichtkohlen mit eingebetteter oder eingeschobener Metallader<sup>34)</sup> (Körting & Mathiesen) auf die Kohlen mit halbkreisförmigem Querschnitt (T. Carbone)<sup>35)</sup> und die Stäbe C. Unverdorbens hingewiesen, die mit Isoliermasse umgeben sind, über welche ein oben erweiterter Kohlenzylinder geschoben ist<sup>36)</sup>.

Die Vorgänge im Flammbogen sind auch von wissenschaftlichem Interesse: zunächst die Erscheinung, daß manche Verbindungen, z. B. die des Ba, eine andere Färbung des Lichtbogens hervorrufen wie die der Bunsenflamme. Es ist bekannt, daß Metaldämpfe bei höherer Temperatur mehr Spektrallinien zeigen, und daß die später auftretenden Linien (Lockyers kurze Linien) oft die anderen an Helligkeit übertreffen. Außerdem ist zu bemerken, daß die Lichthemission im Intensivbogenlicht jedenfalls eine sehr komplizierte ist, da zu dem Linienspektrum des Metaldämpfes das kontinuierliche Spektrum der weißglühenden Kohlenpartikelchen<sup>37)</sup> und die Spektren der Luftgase hinzutreten. Die Erscheinung, daß manche Verbindungen den Lichtbogen verlängern und andere nicht, während beide den Lichtbogen färben, läßt sich vielleicht in folgender Weise erklären. Die Färbung der Flamme kann sowohl durch verdampfende Verbindungen hervorgebracht werden, deren Moleküle nicht gespalten sind, als auch durch dissozierte Verbindungen. Im ersten Fall wird man ein dem Bandenspektrum sich näherndes, im zweiten Fall ein Linienspektrum erhalten. Da die beiden Spektren in einem genetischen Zusammenhang stehen, und vorzüglich die

<sup>23)</sup> D. R. P. 137809, 138467.

<sup>24)</sup> D. R. G. M. 201433.

<sup>25)</sup> D. R. G. M. 206649.

<sup>26)</sup> D. R. G. M. 206650, 206739.

<sup>27)</sup> D. R. P. 138384.

<sup>28)</sup> D. R. G. M. 201908.

<sup>29)</sup> D. R. G. M. 201909.

<sup>30)</sup> D. R. G. M. 182568.

<sup>31)</sup> Anmeldg. 6/3. 1903. Kl. 21 f. 31180.

<sup>32)</sup> Anmeldg. 27/12. 1901. Kl. 21 f. 15822.

<sup>33)</sup> D. R. G. M. 194907, 194908.

<sup>34)</sup> D. R. G. M. 197023, 197025.

<sup>35)</sup> D. R. G. M. 209353.

<sup>36)</sup> D. R. G. M. 188593.

<sup>37)</sup> Bezigl. der Ausdehnung dieses Spektrums über das Violett des Sonnenlichtes hinaus siehe Despretz. Compt. r. d. Acad. d. sciences 33, 1851.

metallischen Bestandteile die Färbung des Lichtes bestimmen, so kann die Farbe des ausgestrahlten Lichtes bei Körpern wie  $\text{SrO}$  und  $\text{SrF}_2$ , oder  $\text{BaO}$  und  $\text{BaF}_2$ , eine sehr ähnliche sein, obwohl die eine Verbindung vielleicht garnicht, die andere weitgehend ionisiert ist. Vor längerer Zeit hat Arrhenius<sup>38)</sup> sehr wahrscheinlich gemacht, daß gewisse Verbindungen, wie z. B. die Salze der Alkalien, in der Bunsenflamme elektrolytisch dissoziieren, wodurch erklärlich wird, daß die Flamme, durch solche verdampfende Salze elektrisch leitend wird, und andererseits die Farbe des Lichtes unabhängig ist von dem elektro-negativen Bestandteil des Salzes. Die Alkali-verbindungen dissoziieren in der Bunsenflamme vollständig, die Erdalkaliverbindungen nicht mehr ganz, daher ihr dem Bandenspektrum sich näherndes Spektrum. Die Dissoziation wird nach Arrhenius durch den Wasserdampf be-wirkt. Im Lichtbogen nun kann allerdings der Wasserdampf keine erhebliche Rolle spielen. Aber es ist doch wohl möglich, daß Körper im Gaszustande bloß infolge der hohen Tem- peratur elektrolytisch dissoziiert werden, wie es bei Schmelzflüssen und manchen festen Körpern der Fall ist. Findet sich ein Körper im Lichtbogen, welcher bei dessen Temperatur ionisiert wird, so nehmen seine Ionen an der Stromleitung teil, der Widerstand im Lichtbogen wird kleiner, und der letztere selbst infolge des Regulierungsmechanismus länger. Kommen dagegen Körper in den Lichtbogen, welche unzersetzt flüchtig oder nicht ionisierbar sind, so können sie den Lichtbogen wohl färben, aber nicht verlängern. Das letztere ist vielleicht der Fall bei manchen Oxyden ( $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ), während Salze färbend und verlängernd zugleich auf den Lichtbogen wirken. Daß gerade Fluoride sich so günstig erweisen, läßt sich daraus erklären, daß sie bei der Temperatur des Lichtbogens eben weitgehend dissoziieren. Daß im Flammabogen besondere chemische Prozesse vor sich gehen, ist wohl durch das reichliche Auftreten des Stickstoffdioxyds<sup>39)</sup> erwiesen, welches im gewöhnlichen Lichtbogen nur spurenweise gebildet wird. Vielleicht spielen hier die Fluorionen eine Rolle. Allerdings kennt man bislang weder Verbindungen des Fluors mit Stickstoff, noch mit Sauerstoff, auch gelang es Wedding nicht, Fluor oder dessen Verbindungen in den Gasen, welche aus Intensivbogenlampen abgesogen wurden, nachzuweisen. Doch ist meines Wissens der Nachweis der elektro-lytischen Spaltungsprodukte, respektive deren

sekundärer Umwandlungsprodukte auch bei den Alkaliverbindungen in der Bunsenflamme nicht erbracht worden.

Wie dem nun auch sei, jedenfalls hat die Intensivbogenlichtbeleuchtung der Technik wie der Wissenschaft eine Reihe interessanter Probleme geschaffen.

## Beiträge zur Metallurgie des Zinks.

Von H. BRANDHORST, Rybnikerhammer.

(Vortrag im Oberschlesischen Bezirksverein am 8./9. 1903.  
(Eingeg. d. 21./1. 1904.)

Die Fortschritte, welche die Zinkindustrie im Laufe der Zeit gemacht hat, betreffen wesentlich den mechanischen Teil derselben, die Öfen, Feuerungen und Herstellung der Muffeln. Die chemische Seite hat weniger Beachtung gefunden.

Infolgedessen widersprechen sich die An-gaben, welche in der Literatur über das Verhalten des Zinks und seiner Erze gefun- den werden, ebenso sehr, wie die in den Hüttenwerken ausgesprochenen Ansichten. So wird z. B. von dem in den gerösteten Blenden rückständigen Schwefel von einigen behauptet, daß derselbe für das Ausbringen sehr schädlich sei, während andere sagen, daß einige Prozente Schwefel in den gerösteten Erzen nichts schaden. Man hört sogar die Ansicht aussprechen, daß auch der Sulfat-schwefel auf das Ausbringen ungünstig ein-wirke. Nach Ansicht einzelner Hüttenleute soll in den gerösteten Blenden auch schwefelsaures Zink vorhanden sein, andererseits werden zur Gewinnung von Zinkvitriol Vor-schriften und Einrichtungen angegeben, die von der üblichen Blenderöstung sehr ab-weichen. Diese Widersprüche deuten nun darauf hin, daß viele dieser Angaben nicht auf wirklichen Beobachtungen, sondern auf bloßen Vermutungen beruhen.

Von einer einfachen analytisch-chemischen Untersuchung der Hüttenprodukte ist in die-sen Fällen kaum etwas zu erwarten. Denn, wenn eine solche auch in dem oben genann-ten Beispiele ergibt, daß die Muffelrückstände Zink und Schwefel enthalten, so wäre doch der Schluß, daß das Zink vom Schwefel zu-rückgehalten sei, etwas voreilig. Auch dürf-ten im genannten Falle Betriebsversuche (etwa mit wechselnden Schwefelmengen) nicht leicht zum Ziele führen, da sich das tägliche Ausbringen an Zink nicht genau feststellen läßt, überhaupt sehr schwankend und von einer ganzen Reihe von Nebenumständen beeinflußt ist.

Um nun zu einer unabhängigen Ent-scheidung zu kommen, habe ich eine Reihe

<sup>38)</sup> Wiedemanns Ann. 42, 18 (1891).

<sup>39)</sup> Vgl. Berl. Berichte 1903, 2677. Dr. F. Lepel, Die Bindung des atmosphär. Stickstoffs 1903. Elektrotechn. Z. 1902, 596, 871.