

Chemisch-technische Bibliothek. Band 243.

Das Gasglühlicht.

Die Fabrikation der Glühneze („Strümpfe“).

Von

Prof. Dr. T. Castellani.

Autorisirte Uebersetzung und Bearbeitung

von

Dr. M. L. Baczewski.

Mit 32 Abbildungen.

Wien. Pest. Leipzig.

A. Hartleben's Verlag.

Das Gasglühlicht.

Die Fabrikation der Glühneze („Strümpfe“).

Von

Prof. Dr. L. Castellani.

Autorisirte Uebersetzung und Bearbeitung

von

Dr. M. L. Baczewski.

Mit 32 Abbildungen.



Wien. Pest. Leipzig.
A. Hartleben's Verlag.
1901.

(Alle Rechte vorbehalten.)

Vorwort.

Der Verfasser beabsichtigte, im vorliegenden Werke eine vollständige Anleitung zur Herstellung von Gasglühnetzen („Glühstrümpfen“) zu geben, nach welcher es Jedermann möglich sein soll, auf rationelle Weise, mit den geringsten Kosten gute Netze anzufertigen. Dieser Bestimmung entsprechend, werden alle bei der Herstellung der Netze vorkommenden Operationen genau beschrieben, die Eigenschaften und die Prüfung der Materialien und auch Bezugsquellen für dieselben angegeben. Allen diesen Angaben liegen die Erfahrungen zu Grunde, welche der Verfasser in einer langjährigen Praxis gesammelt hat.

Bei der Uebersetzung wurden die italienischen Quellenangaben durch die entsprechenden deutschen ersetzt und auf die Nachprüfung der Preisangaben besondere Sorgfalt verwendet, womit den Bedürfnissen des deutschen Industriellen Rechnung getragen erscheint.

Der Uebersetzer.

Inhalt.

	Seite
Historisches über Gasglühlicht	1
Die Auer'schen Patente	17
Reaktionen der Thoriumsalze	19
Reaktionen der Cersalze	22
Reaktionen der Lanthansalze	24
Reaktionen der Didymsalze	25
Reaktionen der Yttriumsalze	27
Reaktionen der Zirkoniumsalze	28
Chemisches Verhalten der in der Gasglühlichtfabrikation benützten Erden (Tabelle)	nach 30
Der Monazit	31
Angaben über die thoriumhaltigen seltenen Mineralien	35
Analyse von Monazit und Monazitjanden	38
Analyse des Thorits	41
Die Salze, welche in der Gasglühlicht-Industrie angewendet werden	45
Ueber die Fabrikation des Thoriumnitrats	57
Die unbearbeiteten Netze	60
Bereitung des „Fluid“	66
Das Imprägniren der Netze und die darauffolgenden Operationen	71
Flüssigkeiten zum Verstärken des Kopfes	75
Die Asbestöse	77
Verpackung der Netze	78
Fehler der imprägnirten und nicht abgebrannten Netze, wie sie in den Schachteln aufbewahrt werden	79
Personal und Material für kleine Betriebe	80
Herstellungskosten der Netze	81

	Seite
Das Abbrennen der Netze	82
Der Schirm von Corradi beim Ausglühen der Netze	92
Mißerfolge bei der Fabrikation der Netze	95
Collodionifiren der Netze	96
Verpackung der collodionifirten Netze	100
Abbrennen der collodionifirten Netze	101
Fehler der collodionifirten Netze	102
Analyse der Netze	103
Netze mit Selbstzündung	106
Aufarbeitung der Bruchstücke von Netzen	107
Einwirkung von Metallen aus der Platingruppe auf Thoriumoxyd	110
Änderung der Lichtstärke	112
Diagramme I, II	113—117
Register	119

Historisches über Gasglühlicht.

Derjenige, welcher glauben würde, daß der Gedanke, die Gasflamme dadurch stärker leuchtend zu machen, daß man in ihr einen feuerbeständigen Körper zum Glühen bringt, von Auer herrührt, würde sehr irren.

Das Gasglühlicht, welches wir nunmehr überall dort in Anwendung finden, wo Gaswerke bestehen, ist nicht mit einem Schlage entstanden, sondern es hat seine Vorgänger gehabt, und der Gedanke hat sich mit der Zeit langsam entwickelt und vervollkommnet. Die Entwicklung des Gasglühlichtes zu kennen, ist, glaube ich, heutzutage unerläßlich, um die Behauptungen Jener wirksam zu bekämpfen, welche ein Monopol schaffen möchten, um sich von einer bereits drohenden und unvermeidlichen Concurrrenz zu befreien. Die Gasglühlicht-Industrie ist jetzt eine freie Industrie geworden, und es eröffnet sich so thätigen und intelligenten Personen ein neues Feld des Gewinnes.

Schon im Jahre 1826 erfand der Engländer Drummond das sogenannte Kalklicht oder Siderallicht oder Hydroxygenlicht, welches durch eine einfache Incandescenzerscheinung erhalten wurde.

Es wurde nämlich ein Wasserstoffstrom, welcher auf einen Kalk- oder Magnesiastift gerichtet war, mit Sauerstoff im Verhältnisse 2 : 1 verbrannt. Wegen der Feuerbeständigkeit

der genannten festen Körper und der äußerst hohen Temperatur, welche bei der Verbrennung des Wasserstoffs durch Sauerstoff entwickelt wird, wurden jene Substanzen zur Weißgluth gebracht und verbreiteten so ein sehr kräftiges Licht.

Dieses Licht hat zu optischen Signalen auf der See Anwendung gefunden. Es spielte im amerikanischen Seecessionskriege eine wichtige Rolle und wird gegenwärtig noch in der italienischen Genietruppe bei einigen optisch=telegraphischen Apparaten benutzt.

Im Jahre 1867 ersetzte Tessié du Motay den Wasserstoff durch Leuchtgas, und diente dann der derart abgeänderte Proceß zur Beleuchtung der Höfe der Tuileries sowie des Hofes des Hôtel de Ville in Paris. Der erhaltene Effect war außerordentlich schön, doch wurde diese Beleuchtungsart aufgegeben, weil sie zu kostspielig war.

Da man beobachtet hatte, daß die Kalk- oder Magnesia-cylinderchen, welche man angewendet hatte, rasch zerbröckelten, so wurden sie von Linne mann¹⁾ durch Cylinderchen aus Zirkonerde²⁾ ersetzt. Durch diese Abänderung war das Verfahren praktischer, bequemer und die erzielte Lichtstärke größer geworden.

Nach Versuchen, über welche das Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung berichtet (1886, Seite 633), wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Leuchtgas	Sauerstoff	Kerzen
24 Liter	15 Liter	60
37 "	26 "	120
48 "	44 "	200

¹⁾ Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften 92 (1885), 1248.

²⁾ Das hohe Lichtemissionsvermögen derselben wurde schon im Jahre 1825 von Berzelius beobachtet.

Der Druck betrug beim Leuchtgas 60 mm und beim Sauerstoff 900 mm.¹⁾

Das Drummond'sche Licht wurde von Kochs bei einem medicinischen Apparate angewendet, und Droßbach gibt uns die Beschreibung einer Finneemann'schen Lampe, bei welcher der zum Glühen zu bringende Körper aus mit calcinirter Bor säure (8%) gemischter Zirkonerde bestand.²⁾

Droßbach, der bestrebt war, das Hydroxygenlicht zu verbessern, versuchte Mischungen aus Zirkonerde und Cer-oxid, welche aber wegen des Umstandes, daß letzteres bei sehr hohen Temperaturen schmilzt, praktisch nicht brauchbar waren.³⁾

Im Jahre 1834 fand Talbot, der sich mit dem Studium des Lichtes befaßte, daß man, wenn man Papier mit der Lösung eines Kalzsalzes tränkt und es dann verbrennt, eine weiße Asche erhält, welche die Form des verbrannten Papiers bewahrt und ein kräftiges Licht verbreitet, wenn sie in die schwach leuchtende Flamme des Methylalkohols eingeführt wird. Durch diesen so einfachen Versuch ist die ganze Grundlage der gegenwärtigen Fabrikation der Glühnetze (Strümpfe) gegeben.

1) Man hat zu berücksichtigen, daß der Zahlenwerth der Ergebnisse von der Zusammensetzung des Leuchtgases stark beeinflusst wird, welche letztere nicht constant ist. Die besten Resultate erhält man mit Leuchtgas, das sehr reich an Wasserstoff ist.

2) Bor säure $B(OH)_3$ verwandelt sich beim Glühen (Calciniren) in Bor säureanhydrid (B_2O_3), welches erst bei sehr hoher Temperatur flüchtig ist.

3) Dieser Versuch wurde von Talbot beschrieben in einer Abhandlung „Die Natur des Lichtes“, erschienen im Philosophical Magazine 1834, Bd. III, Seite 114. Der erwähnte Versuch wurde auch — und dies ist ein Beweis seiner Wichtigkeit — von Gmelin in sein Handbuch der Chemie aufgenommen.

Talbot verstand es nicht, eine gewerbliche Anwendung seiner Versuche zu machen, aber jener Gedanke, welcher später Wurzel fassen und große Vervollkommnungen erfahren sollte, war durch ihn in die Welt gesetzt worden.¹⁾

Im Jahre 1839 erschienen die Studien Cruikshank's, welche dem Gebiete des Gasglühlichtes wieder eine neue Idee zuführten, die wir im gegenwärtigen Systeme ebenfalls ausgebildet und angewendet finden. Cruikshank verfertigte nämlich aus dünnem Platindraht²⁾ ein kegelförmiges Netz, das er über einer Gasflamme anbrachte, indem er hierbei von der Annahme ausging, daß das Netz glühend werden und unter dieser Bedingung lebhaftes Licht ausstrahlen würde. Er erkannte ganz richtig, daß das glühende Platindrahtnetz weniger Licht aussendet als Kalk oder andere Erden und versuchte, den Platindraht des Netzes mit einer dünnen Schichte erdiger Dryde zu überziehen. Die Ergebnisse waren nicht zufriedenstellend, denn, da der Unterschied zwischen dem Ausdehnungscoefficienten des Platins und dem der Erden zu groß ist, wurde die erdige Schichte rissig und löste sich vom Metall ab.³⁾

Was man auch immer einwenden möge, so kann man nicht leugnen, daß der Talbot'sche Versuch und das Cruikshank'sche Netz genau jene Principien enthalten, auf welchen das gegenwärtige Gasglühlicht fußt. Dies soll später bewiesen werden.

1) Engl. Pat. Nr. 8141.

2) Platin kann, wegen seiner großen Geschmeidigkeit, zu äußerst dünnen Drähten ausgezogen werden. Es nimmt in der Scala von Wertheim die vierte Stelle ein. (Ann. de Chimie et de Physique, Serie 3a, Bd. XII, Seite 385.)

3) Dieser Gedanke wurde von Nernst bei seiner neuen elektrischen Glühlampe nutzbar gemacht.

Ein glühend gemachtes Platinnetz wurde auch von Gillard benutzt, um ein Gas leuchtend zu machen, welches dadurch erhalten wurde, daß man Wasserdampf durch Leitern über glühendes Eisen zersetzte — was später zur Fabrikation des Wassergases führte.¹⁾ Nach diesem System wurde in den Jahren 1856—1865 zeitweise die Stadt Narbonne in der Ganguedoc und das Etablissement Christofle in Paris beleuchtet.

Im Jahre 1848/49 ersann Frankenstein²⁾ die sogenannte Solarlampe, in welcher ein über die Flamme gestülptes Gewebe die Leuchtkraft erhöht. Man beachte, daß das Gewebe kegelförmig war, aus Metall bestand und einen Ueberzug aus Magnesiumoxyd und Kalk trug.

Ich finde nicht viele Angaben über diese Glühkörper von Frankenstein, aber alles spricht dafür, daß es sich um eine vielleicht zweckmäßigere Abänderung von Cruikshank's Gedanken handelt.

Im Jahre 1862 finden wir ein Patent von Jacques Galaffer und Willy³⁾ in St. Gallen (Schweiz), in welchem von einer feuerbeständigen Haube gesprochen wird, die über die Gasbrenner zu stülpen ist, um die Leuchtkraft der Flamme zu erhöhen. Das Gewebe, heißt es, soll ein metallisches sein, aber da die Autoren gewiß die Idee festhielten, daß man auch andere Stoffe anwenden könne, so suchen sie in das Patent jede beliebige Substanz einzubeziehen, welche in Netzform gebracht werden kann. Es handelt sich dabei um ein schlecht umschriebenes Patent, ähnlich den Patenten, welche die

¹⁾ Bezüglich Wassergas siehe die Arbeiten von Dr. Strache, Wien, im Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung.

²⁾ Angaben hierüber enthält „Le technologiste“, Bd. X, Seite 247 und Dingler's Journal, Bd. III, S. 234.

³⁾ Franz. Pat. Nr. 52794.

„Società Italiana per l'Incandescenza a Gas“ in Italien genommen hat und welche keine gesetzliche Gültigkeit haben können.

Es genügt dies, um erkennen zu lassen, daß der Gedanke, ein feuerbeständiges nicht metallisches Netz zu erhalten, auch zu jener Zeit bestand.

Diese Autoren machen eine sehr richtige Beobachtung über den Gebrauch mehr oder weniger dichter Netze, eine Beobachtung, welcher auch in der heutigen Gasglühlicht-Industrie Rechnung getragen wird; nämlich, daß das metallische oder andersartige Netz mehr oder weniger dicht sein soll, je nach der Stärke der Brenner, und zwar derart, daß die dichteren Netze bei den stärkeren und mit größerem Druck arbeitenden Brennern anzuwenden seien.

Im Jahre 1878 will Edison, indem er Cruikshank's Gedanken modificirt, ein Platinnetz mit Oxiden des Zirkoniums und des Cers überziehen.

So sind wir auf dem Gebiete der seltenen Erden angelangt.

Im Jahre 1881 finden wir Clamond's Patent,¹⁾ durch welches noch neue Vervollkommnungen auf dem Felde des Glühlichtes geschaffen werden. Clamond ging, nachdem er den Gedanken des metallischen Netzes verlassen hatte, genau von denselben Grundideen aus, welche wir in den heutigen Systemen angewendet finden.

1. Die Gasflamme durch Einführung eines Luftstromes heißer zu machen.

2. Auf die Flamme ein feuerbeständiges Netz zu setzen, welches durch die erhöhte Hitze der Flamme leichter zum Glühen kommen und dabei ein lebhaftes Licht aussenden wird.

¹⁾ D. R. P. Nr. 16640, 21205, 25360, 26397, 26204.

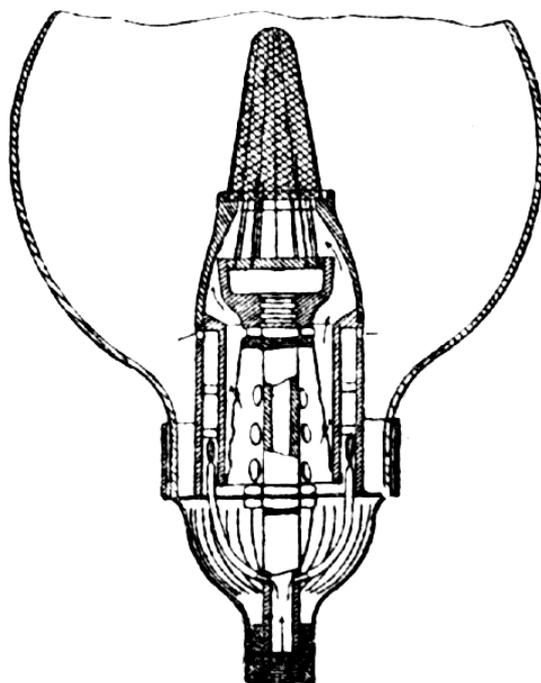
Betrachtet man den Clamond'schen Brenner, welchen die untenstehende Zeichnung darstellt, die dem Werke „Gasglühlicht, dessen Geschichte, Wesen und Wirkung“ des Ingenieurs Wilhelm Gentsch vom kaiserlich deutschen Patentamt entnommen ist, so findet man ein Netz, welches in seiner Form ziemlich den gegenwärtigen Netzen ähnelt, sowie ferner eine Einrichtung des Brenners, durch welche in die Flamme ein Luftstrom eingeführt wird.

Indem Clamond die Zerbrechlichkeit der Netze, welche auch bei den gegenwärtig angewendeten in höchstem Grade vorhanden ist, beobachtet hatte, rath er an, sie mit Papier zu füttern, welches nach dem Verbrennen das mineralische Skelett zurückläßt.

Kurz nachher erscheint der Somzée'sche Brenner, patentirt in Deutschland mit Nr. 26988, bei welchem ein Platinnetz von der Form einer Kugelcalotte, das mit Magnesiumoxyd bedeckt ist, zum Leuchten gebracht wird.

Die Neuheit dieses Brenners besteht, meines Erachtens, in einer Anordnung, welche gute und innige Mischung von Gas und Luft hervorbringt. In vielen der modernen sogenannten Gasluft-Mischungsbrennern ist der Gedanke Somzée's angewendet. ¹⁾

Fig. 1.

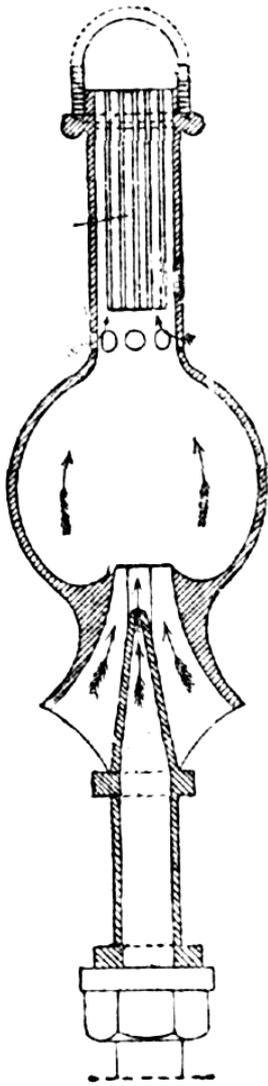


Brenner von Clamond.

¹⁾ Wie z. B. beim Brenner von A. Lecompte und J. Loeser. Engl. Pat. Nr. 8385.

Chaimsonowitz,¹⁾ welcher sich damit befaßte, durch die Verbrennung des Alkohols und der leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffe ein lebhaftes Licht zu erhalten, erfand kleine Apparate, um diese Stoffe zu vergasen, ihren Dampf mit Luft zu mischen und das Gemenge unter einem Platin- oder Iridiumnetz zu verbrennen.²⁾ Auch dieses war ein Gasglühlichtverfahren.

Fig. 2.

Brenner
von Comzée.

Im Jahre 1880/81 finden wir ein Patent von Jean Dixon in Liverpool,³⁾ mit welchem er die Erfindung eines neuen Gases schützen will. Indem er in Betracht zog, daß die Leuchtkraft der Flamme eines kohlenstoffhaltigen Körpers größtentheils von den glühenden Kohlenstofftheilchen abhängt, welche in der Flamme suspendirt sind, dachte Dixon in die Flamme Theilchen anderer Stoffe, und zwar besonders Metalle, erdmetallische Legirungen oder Mischungen von Erden einzuführen. Es lag hier also ein inneres Glühlicht vor. Dieser Gedanke kann niemals in der Praxis ausgedehntere Anwendung finden, denn es würden bei dieser Beleuchtungsart Verbrennungsproducte der Atmosphäre beige-mengt, welche dieselbe verunreinigen und der Gesundheit schädlich sein würden.

1) D. R. P. Nr. 27519.

2) Wahrscheinlich meinte er nicht reines Iridium, sondern eine Platin-Iridium-Legirung.

3) Ital. Pat. 13. August 1881, Vol. 26, Nr. 296.

In demselben Jahre finden wir ein Patent von Jacques Lewis¹⁾ in London, in welchem von einem aus metallischen oder mineralischen Stoffen — wie Graphit, Asbest, Thon, feuerbeständigen Erden oder Mischung solcher — bestehenden Netz gesprochen wird, welches über der Flamme eines „Bunsenbrenners“ anzubringen ist. Der Gedanke, kein metallisches Netz, sondern ein Netz aus feuerbeständigen Erden anzuwenden, ist kein anderer als der jetzt befolgte.

Wenn es in einem Patente auch nicht ganz bestimmte Ausdrücke gäbe und diesen Werth beigemessen würde, so wären unter der Bezeichnung „Erden“ des Lewis'schen Patentes auch die Erden des Thoriums, Cers, Yttriums, Ytterbiums u. s. w. zu verstehen, und müßte daher das Lewis'sche Patent geeignet sein, alle später auf demselben Gebiete ertheilten Patente ungültig zu machen.

Das Patent von Achilles Schotinsky²⁾ in Petersburg bedeutet einen weiteren bemerkenswerthen Fortschritt und enthält alle jene Principien, auf welche sich die heutige Gasglühlichtbeleuchtung gründet.

Es heißt in demselben: ³⁾

„Toute substance réfractaire qui n'éprouve pas d'altération et ne se gerce pas sous l'action de la flamme peut être employée dans ces appareils.

Comme substance réfractaire, on peut employer les terres en général, et les terres alcalines comme les oxydes de Strontium, de Magnésium, d'Aluminium, de Zirconium et d'autres métaux analogues, cette substance réfractaire

¹⁾ D. R. P. Nr. 21323, 30174.

²⁾ D. R. P. Nr. 14689.

³⁾ Im französischen Originaltext des ital. Pat. 31. December 1881, Vol. 27, Nr. 243.

peut consister en une matière quelconque employée seule ou bien se composer d'un mélange de deux ou plusieurs substances.“

In diesen Apparaten kann jede feuerbeständige Substanz angewendet werden, welche unter der Einwirkung der Flamme keine Veränderung erleidet und nicht rissig wird.

Als feuerbeständige Substanz können angewendet werden: die Erden im allgemeinen sowie die alkalischen Erden, wie die Oxide des Strontiums, des Magnesiums, des Aluminiums, des Zirkoniums und anderer ähnlicher Metalle; diese feuerbeständige Substanz kann aus irgend einem Stoffe, der für sich allein angewendet wird, bestehen oder sich aus einer Mischung zweier oder mehrerer Stoffe zusammensetzen.

Weiter heißt es:

„Suivant la forme de la flamme, la masse peut être de forme cylindrique, tronconique, pyramidale ou prismatique et limitée par des surfaces planes ou courbes.“

Der Form der Flamme entsprechend, kann die Masse die Form eines Cylinders, eines Kegeltumpfes, einer Pyramide oder eines Prismas besitzen und von ebenen oder gekrümmten Flächen begrenzt sein.

Im Schotinsky'schen Patent sind — im Gegensatz zum Lewis'schen — die Ideen viel genauer umschrieben, und man kann nicht leugnen, daß bezüglich der Form des feuerbeständigen Körpers absolute Bestimmtheit herrscht. Gleichzeitig ist man aber gezwungen anzuerkennen, daß in der Aufzählung der anzuwendenden feuerbeständigen Stoffe viele Unbestimmtheit und Ungenauigkeit vorkommt.

Wenn es im Geiste des Gesetzes läge, auf allgemeine Gedanken Patente zu erteilen, so würde das Patent Schot-

tin'sky den Auer'schen Patenten und allen anderen ähnlichen jede Giltigkeit benehmen.

Thatsächlich könnte dort, wo der Gedanke ausgedrückt erscheint, daß man das Oxyd des Zirkoniums oder anderer ähnlicher Metalle anwenden könne, auch der Gebrauch aller jener Metalle verstanden werden, welche in ihrem Verhalten dem Zirkonium ähneln.

Diese Metalle sind ziemlich zahlreich, wie dies aus dem periodischen System der Elemente, welches von Mendeleeff vorgeschlagen wurde und jetzt allgemein angenommen ist, folgt.

Zur Gruppe des Zirkoniums, welches durch die Typen RH_4 und RO_2 charakterisirt ist, gehören:

Kohlenstoff	Zinn
Silicium	Cer
Titan	Blei
Germanium	Thorium
Zirkonium	

In der 5. Reihe, wo das Zirkonium figurirt, finden wir:

Rubidium	Molybdän
Strontium	Ruthenium
Yttrium	Rhodium
Zirkonium	Palladium
Niobium	

und würden daher Cer, Thorium und Yttrium, welche wir in den Auer'schen Patenten wieder finden, in Rhotinsky's Patent hineingehören.

Das Rhotinsky'sche Patent zeigt, zum Unterschiede von vielen anderen, daß sein Autor ziemlich viel über seinen Gegenstand gearbeitet hat. Da er feuerbeständige Stoffe anwendet, welche sich unter der Einwirkung der Flamme nicht deformiren (*qui ne se gercent pas*), so

beweist dies indirect, daß er bei seinen Studien Stoffe gefunden hat, die sich deformiren, und solche gibt es thatsächlich.

Rhotinsky's Verfahren war ein praktisch anwendbares, was daraus folgt, daß später die Londoner Sunlight-Netze aufkamen, welche aus Zirkonium- und Aluminiumoxyd bestanden.

Im Jahre 1882 finden wir ein von S. Williams¹⁾ in New-Jersey erdachtes und an Gaselline Lark & Cie. übertragenes Verfahren der Gasglühlichtbeleuchtung. Hierbei wird ein Netz erwähnt, welches aus einem Gewebe besteht, das mit Metallsalzen getränkt ist, die durch Erhitzen in Oxyde überführt werden sollen. Damit sind wir bei einem Vorgange angelangt, der sich in nichts von dem heute bei der Herstellung der Netze befolgten unterscheidet.

Im Jahre 1882—1883 sehen wir in der Ausstellung, welche im Krystallpalast zu London abgehalten wurde, einen Gasbeleuchtungsapparat von Popp,²⁾ wo ein aus Metall und feuerfestem Stoffe bestehendes Gewebe zum Leuchten gebracht wird. Der Apparat wird durch die Thatsache charakterisirt, daß der Gasdruck durch herabfallendes Wasser vergrößert wird. Das Princip, den Gasdruck durch herabfallendes Wasser zu vergrößern, wird gegenwärtig auch von der Hydro-Preß-Gaslicht-Gesellschaft in Berlin (Schützenstraße 14) benützt.

1884 finden wir die Fahnehjelm'schen Patente,³⁾ welche sich auf Glühlichtbeleuchtung mittelst Wassergas beziehen.

Fahnehjelm's Glühkörper sind Fransen (siehe Fig. 3), welche, der Patentbeschreibung nach, aus feuerbeständigen Fäden

¹⁾ Engl. Pat. 225 (1885).

²⁾ D. R. P. Nr. 23408.

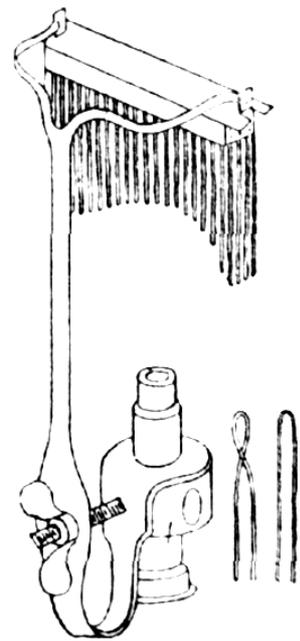
³⁾ D. R. P. Nr. 29498, 34807, 62020.

von Kaolin, Quarz, Magnesia, Kalk, Zirkoniumoxyd bestehen. Die Herstellung derartiger Fäden geschieht nach demselben Verfahren, nach welchem die dünnen Suppenmehlspeisen, wie Nudeln u. s. w., fabricirt werden. Man zwingt nämlich den Teig mittelst Druck, durch enge Löcher durchzugehen; hiedurch wird er in Form von Fäden gebracht. — Der Mineralstoff wird mit Gummiwasser zu einem Teige angerührt und in vorbezeichneter Weise zu Fäden gezogen.

So gelangen wir denn zum Jahre 1885, in welchem in Oesterreich die ersten Patente des Dr. Carl Auer von Welsbach erschienen, die sich auf lichtausstrahlende, feuerbeständige Körper für die Gasbeleuchtung bezogen. Auer, der schon damals ein hervorragender Chemiker war, beschäftigte sich mit der Trennung der sogenannten seltenen Erden.¹⁾ — Von diesen außerordentlich schönen Studien machte er eine geniale Anwendung, indem er ohne Zweifel alle Gedanken jener, welche ihm auf dem Gebiete des Gasglühlichtes vorangegangen waren, verwerthete. Er setzte solche Mischungen von

Oxyden zusammen, welche, wenn sie zum Glühen gebracht werden, äußerst lebhaftes Licht geben. Auer's Verfahren besteht — im Grundgedanken ähnlich jenem von Williams — darin, daß ein aus Baumwollgarn gestrickter Schlauch in eine Lösung von Salzen seltener Metalle getaucht wird, daß durch Erhitzen

Fig. 3.

Brenner
von Fahnehjelm.

¹⁾ Wer sich über Auer's klassische Studien Rechenschaft geben will, lese seine Arbeiten: Ueber die Erden des Gadolinitz von Ytterby, Monatshefte für Chemie, Juli 1883, Januar 1884.

die Fäden zerstört und die Salze in die bezüglichen Dryde verwandelt werden.

Diese Drydmischungen, welche, wenn sie in kegelförmige Gestalt gebracht werden, wie dies Cruikshank angab, unter lebhafter Lichtausstrahlung glühend werden, bilden den Abschluß der Studien von Auer's sämtlichen Vorgängern. Auer konnte, zu Folge seiner eigenen Studien, endlich jenen Stoff finden, welcher, nachdem er in schon bekannte Formen gebracht wurde, die Gasglühlichtbeleuchtung endgiltig für das praktische Leben brauchbar machte.

Nun tritt Auer, welcher in genialer Combination die Versuche und die unvollkommenen Resultate seiner Vorgänger praktisch ausgestaltet hatte, in den Hintergrund, und an seine Stelle treten Handelsgesellschaften, die seine Patente erworben haben. Hier beginnt der berühmte Kampf, in dem die Gewinnsucht über all die Arbeiten der Vorgänger einen Schleier wirft und das Glühlichtverfahren als etwas ganz Neues, das auf einen Schlag in einem Genieblitz erfunden wurde, hinstellt. Und all dies, um den größten Gewinn zu erzielen, um den Wettbewerb um jeden Preis unmöglich zu machen, um Jedermann vom Studium dieses Gegenstandes fernzuhalten. Der unbestrittene Gewinn hat lange genug gedauert, lange genug blieben Chemiker und Gelehrte dem Studium des Glühlichtproblems ferne, aber dann änderte sich Alles, und die Studien, welche so lange Zeit eingeschränkt waren, und welche heute von jeder Fessel frei sind, entwickeln sich und machen muntere Fortschritte. ¹⁾ Von diesen Studien

¹⁾ „Die großen Patentproceffe über diesen Gegenstand haben die überraschende Enthüllung gebracht, daß Auer's Erfindung eine große Anzahl von Vorläufern hat, und andererseits hat sich der Eifer der

erhoffen wir vertrauensvoll die widerstandsfähigen Netze¹⁾, um das Gasglühlicht bequemer anwendbar zu machen, um für jeden beliebigen Ort das Petroleumglühlicht zu ermöglichen und um das Spiritusglühlicht zu schaffen. Letzteres würde jene Länder, in welchen kein Petroleum vorkommt, vom Import dieses Stoffes befreien und zur Entstehung einer großen Zahl von Spiritusfabriken Anlaß geben, woraus sowohl Landwirthschaft wie Industrie reichlichen Gewinn zögen.

Den Auer-Gesellschaften mögen jene Patente verbleiben, welche mit der chemischen Zusammensetzung der Netze enge verbunden sind, und auf welche sie ein Aurrecht besitzen, aber es kann ihnen niemals das Recht zugestanden werden, das Netz als Form als patentirt zu betrachten, da ja der bezügliche Gedanke in vielen Patenten, welche den Auer'schen vorausgingen, aufs Klarste ausgedrückt ist.

Aus den bereits unzähligen Streitfragen zwischen den Auer-Gesellschaften und ihren Concurrenten geht folgender Gedanke als endgiltig angenommen hervor: Die Auer-Patente werden nicht verletzt, wenn chemische Verbindungen angewendet werden, welche von den dort aufgeführten verschieden sind.

Die Form des Netzes ist nicht patentirt — dieser Gedanke faßte bei den Richtern Wurzel nach dem berühmten Proceß, den die englische Auer-Gesellschaft gegen die Sunlight-Gesellschaft und gegen die De Mare-Gesellschaft anstrebte.

Erfinder aufs Neue diesem Gebiete zugewendet.“ D. N. Witt in „Die chemische Industrie“ 1899, S. 340. Siehe ferner das folgende Capitel.

¹⁾ Siehe u. A. D. R. P. Nr. 104668. G. Kobl, A. Bergl und B. N. v. Theumer, Wien. Verfahren zur Herstellung von festen, elastischen und gleichzeitig leuchtkräftigen Glühkörpern. 6. Jänner 1898.

Die De Mare-Gesellschaft, welche Glühkörper herstellte, die sich der Form nach von den gewöhnlichen stark unterschieden, wurde verurtheilt, weil die Zusammensetzung besagter Glühkörper mit der in einem Auer'schen Patente aufgeführten für gleich erachtet wurde.¹⁾ Die Sunlight-Gesellschaft, welche Netze herstellte und noch herstellt, die in der Form den Auer'schen gleichen, aber eine etwas andere Zusammensetzung aufweisen, wurde freigesprochen und arbeitet fort.

Weitere Thatsachen, welche bezeugen, daß die Form des Netzes keinen Patentanspruch bildet, sind die chemischen Begutachtungen, welche das Gericht in den Auer-Fragen vornehmen läßt. Wäre die Form des Netzes als solche patentirt, so verstünde es sich von selbst, daß man die chemische Zusammensetzung nicht kennen müßte, um das Vorliegen einer Verfälschung zu constatiren.

Zu diesen historischen Angaben wurden die folgenden Arbeiten benützt.

Avv. Abramo Levi, I brevetti Auer dinanzi alla legge sulle privative industriali.

Wilhelm Gentich, Gasglühlicht, dessen Geschichte, Wesen und Wirkung.

B. B. Lewis, Vortrag in der Incorporated Institution of Gas Engineers.

Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung, München.

¹⁾ Die Zusammensetzung des Bades von De Mare in Paris war:

Magnesiumsulfat	4
Erbiumsulfat	8
Zirkoniumsulfat	8
Wasser	100

Die Auer'schen Patente.¹⁾

Stehen dieselben auch heute der freien Ausübung der Gasglühnekerzeugung nicht mehr im Wege, so lohnt es doch, einen Blick auf jene Patente zu werfen, durch welche die genannte Industrie begründet worden ist.

In seinem ersten Patente auf „Leuchtkörper für Incandescenzgasbrenner“ läßt sich Auer das Verfahren schützen, durch Combination von Magnesium- oder Zirkoniumoxyd einerseits, mit den Oxyden des Lanthans, des Yttriums, des Didyms u. s. f. andererseits größeren Lichteffect zu erzielen, als irgend eines dieser Oxyde für sich zu erreichen gestattet. Auer betont, daß Verbindung jener Oxyde eintritt, daß es aber nicht nöthig ist, ganz bestimmte Gewichtsverhältnisse einzuhalten. Ferner erkennt er, daß je nach der Art und der Menge der einzelnen Oxyde die Farbe des Lichtes sich ändert. Die drei Zusatzpatente betreffen dann die Verwendung von Thoriumoxyd für sich oder mit anderen seltenen Erden, oder auch mit Zirkonerde oder Magnesia. Im letzten Zusatzpatente ließ sich Auer den Zusatz von Uranoxyd schützen.²⁾ — Von Bedeutung für die Gasglühlichtbeleuchtung wurde auch das Patent von Julius Pintsch in Berlin³⁾ auf einen Brenner, der in der Folge beim Auer'schen Glühlicht in allgemeine Anwendung kam. Das so störende Geräusch, welches früher das Gasglühlicht verursachte, ist durch Anwendung jenes Brenners in Wegfall gekommen.

¹⁾ D. R. P. Nr. 39162, 41945, 44016, 74745.

²⁾ Knorre, Ueber die Entwicklungsgeschichte des Gasglühlichtes, Sitzungsberichte des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes, 1896, S. 156.

³⁾ D. R. P. Nr. 43991.

An dieser Stelle mag es auch gestattet sein, einige Worte über die Prozesse zu sagen, welche die Deutsche Gasglühlichtgesellschaft im Laufe der Zeit gegen Concurrenzunternehmungen angestrengt hat, und welche Prozesse das Interesse der Oeffentlichkeit in ungewöhnlichem Maße erregt haben.¹⁾

In diesen Patentprocessen handelte es sich hauptsächlich darum, ob die Auer-Gesellschaft ein ausschließliches Recht auf Erzeugung und Vertrieb von Thorium-Cer-Glühkörpern habe oder nicht. Im Jahre 1896 entschied das Reichsgericht zu Gunsten der Genannten, indem festgelegt wurde, daß Anspruch 3 des Zusatzpatentes aus dem Jahre 1886, welches die Verwendung von „reinem Thoriumoxyd“ schützt, zu Recht bestehe. Freilich gebe reines Thoriumoxyd keinen brauchbaren Glühkörper, aber was Auer 1886 als reines Thoriumoxyd angesprochen hat, hat sich als mit Ceroxyd verunreinigt erwiesen, und eben diese geringe natürliche Beimengung von Ceroxyd erklärt den günstigen technischen Effect.

Bei den folgenden Processen kam in Frage, ob die absichtliche Beimengung einer geringen Menge Cers (ca. 1%) zum Thoriumoxyde, wodurch ein helles weißes Leuchten der Glühneze bewirkt wird, patentrechtlich geschützt sei. Da Versuche ergeben haben, daß durch diese Beimengung etwas wesentlich anderes erreicht wird, als bei Verwendung von Thoriumoxyd, das Ceroxyd bloß als Verunreinigung enthält, so wurde genanntes Verfahren als nicht in Anspruch 3 enthalten angesehen und die Klage der Auer-Gesellschaft abgewiesen. Zwar ist die Beimengung von Cer-

¹⁾ Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung, 1896, Seite 506, 516; 1898, Seite 474, 562, 798, 816. Jahrbuch der Chemie, 1898, Seite 324. Chemiker-Zeitung, 1898, Seite 751.

oxyd von Auer seinerzeit zum Patente angemeldet worden, doch hatte das Patentamt die Anmeldung abgewiesen, da es damals die Bedeutung dieser Verbesserung nicht erkannt hat.

Durch diese Entscheidung des Reichsgerichtes vom 14. Juli 1898 ist also die Herstellung von Glühnetzen aus Thorium-Ceroryd-Mischungen freigegeben worden. Ferner wurden auch die Klagen der Deutschen Gasglühlichtgesellschaft betreffs Verletzung des Pintsch'schen Brennerpatentes abgewiesen.

Am 23. September 1900 liefen übrigens sämtliche Auer'sche deutsche Reichspatente ab.¹⁾

Reaktionen der Thoriumsalze.

Das Thoriumoxyd (ThO_2) löst sich in der Wärme in einer Mischung aus concentrirter Schwefelsäure und Wasser (ein Theil Säure auf einen Theil Wasser). — Es ist unlöslich in den anderen Säuren, auch wenn es vorher mit Alkalien geschmolzen wurde.

Das Thoriumhydroxyd $\text{Th}(\text{OH})_4$ löst sich in Säuren leicht, wenn es feucht, schwieriger, wenn es trocken ist.

Schwefelwasserstoff wirkt nicht ein.

Ammoniumsulfhydrat gibt einen weißen, gallertigen Hydroxydniederschlag, welcher im Ueberschusse des Reagens unlöslich ist. Gegenwart von Weinsäure hindert die Fällung.

Ammoniak, Natriumkali und Natriumnatron geben weißen, gallertigen Hydroxydniederschlag, der im Ueberschusse der

¹⁾ In Oesterreich wurden die Auer'schen Patentansprüche anerkannt und festgelegt durch eine Entscheidung des Handelsministeriums vom 1. November 1896.

Reagentien unlöslich ist. (Aluminiumhydroxyd löst sich im Ueberschuß von Aetzkali oder Aetznatron.)

Ammoniumcarbonat und Kaliumcarbonat geben einen weißen Niederschlag, welcher in einem Ueberschusse des Reagens, wenn dieses concentrirt ist, sich leicht löst. Ist das Reagens verdünnt, so geht besagte Lösung schwierig vor sich. Wird die Lösung in Ammoniumcarbonat erwärmt, so entsteht ein Niederschlag, der aus einem basischen Carbonat besteht.

Bariumcarbonat fällt Thoriumoxyd vollständig.

Fluorwasserstoffsäure (Flußsäure) fällt ein Thoriumfluorid, welches anfangs gallertig ist, aber bald pulverig wird. (Unterschied von Aluminium, Beryllium, [Glycium, Glucinium], Zirkonium, Titan.)

Oxalsäure bringt einen sehr feinen, weißen Niederschlag hervor, welcher in Oxalsäure und in verdünnten Mineralsäuren unlöslich ist. (Unterschied von Aluminium und Beryllium.) Dieser Niederschlag löst sich leicht beim Kochen mit einer (kaltgesättigten) Lösung von Ammoniumoxalat unter Bildung des Doppelsalzes:



Verdünnt man die Lösung und läßt man erkalten, so scheidet sich kein Thoriumoxalat aus. Die Löslichkeit des Thoriumoxalats in Ammoniumoxalat wird erhöht, wenn man Ammoniumacetat zufügt.

Behandelt man die Lösung des Thoriumoxalats in Ammoniumoxalat mit Salzsäure, so wird das Thoriumoxalat quantitativ ausgefällt. — Das so gefällte Thoriumoxalat besteht nicht aus so kleinen Theilchen wie jenes, das man durch Fällung der Lösung eines Thoriumsalzes mit Oxalsäure erhält. Es geht daher auch nicht durchs Filter.

Thoriumoxalat löst sich in einer Ammoniumacetatlösung, welche ein wenig freie Essigsäure enthält. (Unterschied von Yttriumoxyd und Ceroxyd.)

Kaliumsulfat fällt in concentrirter Lösung Thoriumoxyd langsam, aber vollständig unter Bildung eines Thorium-Kalium-Doppelsulfats, das sich in concentrirter Kaliumsulfatlösung nicht löst, und welches langsam löslich ist in kaltem Wasser, rasch in kochendem. (Unterschied von Aluminium und Beryllium.)

Wird eine kalt bereitete Lösung von Thoriumsulfat erwärmt, so entsteht ein weißer, käsiger, schwerer Niederschlag, bestehend aus einem basischen Sulfate. (Unterschied von Aluminium und von Beryllium.) Dieser Niederschlag löst sich beim Abkühlen wieder auf.

Natriumsulfat gibt in concentrirten Lösungen eine nadelförmige Fällung, welche im Wasser und in gesättigten Natriumsulfatlösungen löslich ist.

Natriumhyposulfit bringt in schwach sauren Lösungen eine Fällung von Thoriumoxyd hervor, sobald die Flüssigkeit gekocht wird. Der Niederschlag enthält Schwefel, welcher von der Zersetzung des Hyposulfits herrührt.

Kaliumferrocyanid (gelbes Blutlaugensalz) gibt einen weißen Niederschlag.

Kaliumnitrid fällt das Thorium quantitativ. Dieses Reagens wurde von V. M. Dennis und J. L. Kortright¹⁾ vorgeschlagen, aber die Schwierigkeit seiner Darstellung hinderte seine Einführung.

¹⁾ Amer. Chem. Journ., 1894, 21, Nr. 2.

Reactionen der Cersalze.

Cerosalze (Ceresquioxidsalze, Ce_2O_3).

Cerochlorid ($CeCl_3$) ist nicht flüchtig, wie die Chloride des Aluminiums, Berylliums und Zirkoniums dies sind.

Wird Cerosulfatlösung zum Kochen gebracht, so setzt sich eine gewisse Menge des Salzes ab, die sich beim Erkalten wieder löst.

Kaliumhydroxyd (Aetzkali) fällt weißes Cerohydroxyd, welches an der Luft gelb wird, indem es Sauerstoff aufnimmt. Es ist im Ueberschuß des Reagens unlöslich. (Unterschied von Aluminium und Beryllium.)

Ammoniak fällt ein im Ueberschuß unlösliches basisches Salz. Die Fällung tritt auch bei Gegenwart von Weinsäure ein. (Unterschied von Yttriumoxyd.)

Ammoniumcarbonat gibt einen amorphen, weißen Niederschlag, welcher später krystallinisch wird und in einem Ueberschusse des Reagens etwas löslich ist.

Oxalsäure bringt einen weißen amorphen Niederschlag von Cerooxalat hervor, welches später krystallinisch wird. — Die Fällung geht auch in schwach sauren Lösungen vollständig vor sich. (Unterschied von Aluminium und von Beryllium.)

Dieser Niederschlag besteht aus viel größeren Theilchen als das unter denselben Bedingungen gefällte Thoriumoxalat. Darum geht er auch nicht durch das Filter. Dieses Cerooxalat löst sich nicht in Oxalsäure, wohl aber in viel Salzsäure. Etwas löst es sich auch in concentrirter kochender Ammoniumoxalatlösung, aber beim Abkühlen der Flüssigkeit fällt wieder Alles heraus. (Unterschied vom Thoriumoxalat.)

Kaliumsulfat fällt in gesättigter Lösung — auch in sauren Flüssigkeiten — Cer als Doppelsulfat. (Unterschied von Aluminium und von Beryllium.) Dieses Doppelsulfat löst sich im Wasser, viel in heißem, wenig in kaltem. Es ist in einer gesättigten Kaliumsulfatlösung ganz unlöslich (Unterschied vom Yttriumoxyd).

Baryumcarbonat fällt Cer kalt nicht, in der Wärme aber vollständig.

Natriumhyposulfit fällt Lösungen von Cersalzen nicht.

Alkalihypochlorite geben einen hellgelben Niederschlag von Cerhydroxyd.

Schwefelwasserstoff wirkt nicht ein.

Ammoniumsulfhydrat bringt einen weißen Niederschlag von Cerhydroxyd hervor, wie ein solcher auch von Ammoniak, von Neskali und Neginatron erzeugt wird.

Blugge'sche Reaction. Wenn Cersalze mit einer verdünnten Strychuinsulfatlösung befeuchtet werden, so nehmen sie eine bläustichige violette Färbung an.

Die Lösung darf keine flüchtigen Säuren enthalten und muß mit Neskali schwach basisch gemacht werden.

Wasserstoffsuperoxyd. Die neutrale oder schwach saure Lösung eines Cersalzes, welche mit Ammoniumacetat versetzt wurde, gibt bei Zufügung von Wasserstoffsuperoxyd eine rostbraune Färbung und dann einen gallertigen Niederschlag.

Mittels dieser Reaction kann nach Hartley Ein Theil Cer in 100.000 Theilen Wasser nachgewiesen werden.

Wird zur Lösung eines Cersalzes Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd gesetzt, so erhält man einen orangegelben Niederschlag von Cerhydroxyd. Mit Hilfe dieser Reaction,

welche von Lecoq de Boisbaudran entdeckt wurde, gelingt der Nachweis von Einem Theil Ceroxyd in einer Million Theilen Wasser. Es ist dies die empfindlichste Reaction auf Cer.

Cerisalze (Cerdioxyd, CeO_2)

Die Cerisalze sind im Allgemeinen gelb oder roth, ihre Lösungen sind orangegelb; durch reducirende Stoffe werden sie leicht in Cerosalze übergeführt.

Alkalien fällen gelbes Cerihydroxyd, welches in einem Ueberschuß des Reagens unlöslich ist.

Alkalicarbonate geben einen gelben, im Ueberschuß des Reagens etwas löslichen Niederschlag.

Bariumcarbonat fällt Cerisalze langsam in der Kälte. (Unterschied von den Cerosalzen).

Schweflige Säure entfärbt die Cerisalzlösungen.

Borax und Phosphorsalz geben in der Oxydationsflamme eine rothe Perle (Unterschied vom Ceroxyd), welche sich beim Erkalten entfärbt. — In der Reductionsflamme wird eine farblose Perle erhalten.

Reactionen der Lanthansalze.

Lanthanoxyd (La_2O_3) und Lanthanhydroxyd [$La(OH)_3$] färben rothes Lackmuspapier blau.

Beide lösen sich in Salmiaklösung.

Kaltgesättigte Lanthansulfatlösung setzt schon bei 30° einen Theil des Salzes ab. (Unterschied von Cersulfat.)

Kaliumsulfat, Oxalsäure, Ammoniumoxalat geben dieselben Reactionen wie mit den Cersalzen.

Kaliumhydroxyd fällt ein Hydroxyd aus, welches im Ueberschuß des Reagens unlöslich ist und sich an der Luft nicht bräunt. (Unterschied von den Cerosalzen.)

Ammoniak gibt einen sehr feinen Niederschlag von basischem Hydrat, welcher leicht durch das Filter geht.

Ammoniumcarbonat gibt einen im Ueberschuß des Reagens völlig unlöslichen Niederschlag. (Unterschied von den Salzen des Cers.)

Fügt man zu einer kalten und verdünnten Lanthanacetat-lösung Ammoniak, so erhält man einen gallertigen Niederschlag. Wird dieser Niederschlag mehrere Male mit kaltem Wasser ausgewaschen und fügt man ein wenig Jod in Pulverform hinzu, so färbt sich die Masse nach und nach blau. (Charakteristischer Unterschied von den Oxyden aller anderen seltenen Metalle.)

Baryumcarbonat fällt alle Lanthansalzlösungen in der Kälte vollständig.

Schwefelwasserstoff bringt keine Reaction hervor.

Ammoniumsulfhydrat wirkt wie die Alkalien.

Natriumhyposulfit fällt Lanthansalzlösungen nicht.

Die Borax- und die Phosphorsalzperlen sind farblos; gesättigt sind sie undurchsichtig und weiß.

Reactionen der Didymsalze.

(Praseodym und Neodym.)

Didymoxyd ist weiß; bei nicht allzu starkem Erhitzen verwandelt es sich in braunes Didymsuperoxyd.

Mit Wasser zusammengebracht verwandelt es sich langsam in Hydroxyd und nimmt Kohlensäure auf. Es besitzt

nicht alkalische Reaction. (Unterschied vom Lanthanoxyd und -hydroxyd.)

In Säuren und in kochender Salmiaklösung ist es leicht löslich.

Didymnitrat geht beim Erhitzen in ein basisches Nitrat über, welches in der Kälte und in der Wärme grau gefärbt ist. (Unterschied vom Lanthan.)

Gesättigte Didymsulfatlösung scheidet beim Erhitzen auf 30° kein Salz aus, wohl aber beim Kochen.

Kaliumhydroxyd fällt ein Hydroxyd aus, das im Ueberschuß des Reagens unlöslich ist.

Ammoniak gibt einen Niederschlag, welcher im Ueberschuß des Reagens nicht, wohl aber in Salmiaklösung etwas löslich ist.

Die Alkalicarbonate geben Fällungen, welche weder im Ueberschuß des Reagens noch in Ammoniumcarbonat löslich sind. Hingegen lösen sie sich etwas in concentrirter Salmiaklösung.

Weinsäure verhindert die Fällung durch die Alkalien.

Oxalsäure fällt Didym fast vollständig, der erhaltene Niederschlag löst sich kalt schwer, warm leicht in Salzsäure.

Gegen Ammoniumoxalat verhält es sich wie Cer.

Bariumcarbonat fällt Didym langsam aber vollständig aus seinen Lösungen.

Kaliumsulfat in concentrirter Lösung fällt Didym langsam und unvollständig. Der so erhaltene Niederschlag löst sich weder in Wasser noch in Kaliumsulfatlösung. Von kalter Salzsäure wird er langsam aufgenommen.

Natriumhyposulfit fällt Didymsalzlösungen nicht.

Die Boraxperle, welche in der Reductionsflamme erhalten wird, ist ebenso wie die in der Oxydationsflamme

erhaltene, fast ungefärbt. Sie nimmt erst durch große Mengen von Didymsalzen eine blasse, amethystrothe Färbung an.

Die Phosphorsalzperle, welche in der Oxydationsflamme erhalten wird, ist bläulich oder amethystroth. In der Reductionsflamme verschwindet die Färbung.

Das Spectrum des Didyms ist charakteristisch.¹⁾

Reaktionen der Yttriumsalze (Y_2O_3).

Yttriumoxyd ist in reinem Zustande weiß und vollkommen feuerbeständig.

Kalt löst es sich schwer in verdünnter Schwefelsäure, in Salzsäure und in Salpetersäure. In der Wärme geht die Lösung langsam aber vollständig vor sich.

Kaliumhydroxyd ruft in Yttriumsalzlösungen einen weißen, im Ueberschuß des Reagens unlöslichen Niederschlag hervor. (Unterschied von Aluminium und Beryllium.)

Ammoniak und Schwefelammon geben dieselbe Reaction.

Die Alkalicarbonate geben einen weißen Niederschlag.

Dieser löst sich schwer in Kaliumcarbonat, leichter in Kaliumbicarbonat und in Ammoniumcarbonat.

Wird die Lösung in Ammoniumcarbonat gekocht, so findet vollständige Ausscheidung statt. Diese unterbleibt, wenn gleichzeitig Salmiak zugesetzt wurde.

¹⁾ Ueber das Spectrum des Didym siehe: Demarcay, Sur le spectre et la nature du Néodyme. (Comptes Rendus, t. 107, pag. 1039.) — Thalén, Sur les spectres brillants du Didyme et du Samarium. (Journal de Physique (2), t. II, pag. 446. — 1883.)

Oxalsäure gibt einen weißen Niederschlag von Yttriumoxalat (Unterschied von Aluminium und Beryllium), welcher sich in Oxalsäure nicht, in verdünnter Salzsäure wenig und in kochendem Ammoniumoxalat theilweise löst.

Yttrium-Kalium-Doppelsulfat ist im Wasser leicht löslich. (Unterschied von den Dryden des Thoriums, des Zirkoniums und des Cers.)

Baryumcarbonat fällt auch beim Kochen Yttrium nicht vollständig. (Unterschied vom Aluminium, Beryllium, Thorium, Cer, Vanthan und Didym.)

Curcuma gibt beim Versetzen mit angesäuerten Yttriumsalzlösungen keinen Farbenwechsel. (Unterschied vom Zirkonium.)

Weinsäure verhindert die Fällung mit Alkalien nicht. (Charakteristischer Unterschied gegenüber Aluminium, Beryllium, Thorium und Zirkonium.) Der Niederschlag, der sich bildet, ist ein Tartrat. Manchmal entsteht er nicht sofort, aber mit der Zeit wird die Fällung des Yttriums vollständig.

Natriumhyposulfit bringt keinen Niederschlag hervor (Unterschied vom Aluminium, Thorium, Zirkonium, Titan.)

Reactionen der Zirkoniumsalze.

Zirkoniumoxyd ist ein weißes Pulver, welches sich beim Erwärmen mit einer Mischung aus zwei Theilen Schwefelsäure und einem Theil Wasser auflöst.

Die Lösung geht sehr langsam vor sich. Zirkoniumoxyd löst sich nicht in Salzsäure. Lösliche Zirkoniumderivate werden auch durch Schmelzen seines Dryds mit saurem Kalium- oder Natriumsulfat erhalten.

Kaltgefälltes feuchtes Zirkoniumhydroxyd löst sich leicht in Salzsäure.

Die löslichen Zirkoniumsalze röthen Lackmustrinctur. Die Zirkoniumsilicate können durch Schmelzen mit Alkalicarbonaten oder auch mit Bor säure aufgeschlossen werden.

Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Ammoniak, Schwefelammon fallen ein flockiges Hydroxyd, welches im Ueberschuß des Reagens unlöslich ist. (Unterschied gegen Aluminium und Beryllium). Das Hydroxyd löst sich auch nicht in siedender Salmiaklösung (Unterschied vom Beryllium) Weinsäure hindert die Fällung mit den Alkalien.

Ammonium-, Kalium- und Natriumcarbonat geben einen flockigen Niederschlag, welcher ein basisches Zirkoniumcarbonat ist. Es löst sich in einem großen Ueberschuß von Kaliumcarbonat, leichter in Ammoniumcarbonat. (Unterschied vom Aluminium). Bringt man diese Lösung zum Sieden, so wird gallertiges Zirkoniumhydroxyd ausgeschieden.

Oxalsäure fällt Zirkoniumoxalat (Unterschied von Aluminium und vom Beryllium) welches in Salzsäure löslich ist (Unterschied vom Thoriumoxalat) sowie auch in einem großen Ueberschuß von Ammoniumoxalat.

Concentrirte Kaliumsulfatlösung fällt aus Zirkoniumsalzlösungen ein Zirkonium-Kalium-Doppelsulfat, welches in überschüssiger Kaliumsulfatlösung unlöslich ist.

In der Kälte gefällt, löst sich dieser Niederschlag in viel Salzsäure, warm gefällt löst er sich weder in Wasser noch in Salzsäure (Unterschied von Thorium und Cer.)

Bariumcarbonat fällt auch in Siedehitze Zirkoniumsalzlösungen nicht vollständig.

Flußsäure gibt keinen Niederschlag (Unterschied von Thorium und Yttrium.)

Natriumhyposulfit gibt in der Wärme einen Niederschlag.

Curcumapapier bräunt sich, wenn man es in mit Salz- oder Schwefelsäure schwach angesäuerte Zirkoniumsalzlösungen taucht und es nachher trocknet.

Titansäure gibt auf Curcumapapier die gleiche Reaction. Bei Gegenwart dieser Säure ist die Lösung mit Zink zu behandeln, um die Titansäure zu Sesquioxyd zu reduciren, welches auf Curcuma nicht einwirkt.

Bernsteinsäure und benzoësaure Alkalien geben einen weißen Niederschlag von bernstein-, beziehungsweise benzoësaurem Zirkonium.

Concentriertes Wasserstoffsuperoxyd fällt Zirkonium als weißes, voluminöses Sesquioxyd, welches in 5%iger Schwefelsäure und in verdünnter Essigsäure unlöslich ist.

Kaliumjodat fällt aus neutralen oder schwach sauren Lösungen Zirkoniumjodat aus.

Citronensaures Ammon in wässriger Lösung (1:5) gibt mit Zirkoniumchloridlösungen einen weißen, im Ueberschuß des Reagens leicht löslichen Niederschlag. Derselbe ist als Doppelsalz aus Zirkonium- und Ammoniumcitrat anzusprechen.

Zur Bequemlichkeit jener, welche Verbindungen seltener Erden zc. verwenden, sind in der folgenden Tabelle nach Arbeiten von Glasfer¹⁾ einige ihrer wichtigsten Reactionen zusammengestellt.

¹⁾ Chemiker-Zeitung, 1896, Seite 612.

Der Monazit.

Das wichtigste thoriumhaltige Mineral vom industriellen Standpunkte aus ist der Monazit, welcher als ein Cerphosphat zu betrachten ist. In reinem Zustande kommt ihm die Formel $Ce_3(PO_4)_2$ zu.¹⁾ Sein Gehalt an Thoriumoxyd (ThO_2) schwankt zwischen 0·8—18%. Obwohl sein procentueller Gehalt an Thoriumoxyd nicht sehr hoch ist, so bewirkt sein verhältnismäßig reichliches Vorkommen, daß er allen anderen thoriumhaltigen Mineralien vorgezogen wird. Er wurde von Sourceuz in schiefrigen Formationen Brasiliens entdeckt und später in vielen anderen Formationen und Gegenden gefunden. Er kommt vor in Nordcarolina (Vereinigte Staaten von Nordamerika) und in den Grafschaften Cleveland, Mac Dowell, Burke, Rutheford und in Südcarolina. Die wichtigsten Lager, jene, welche ein riesiges Sinken des Preises des Monazits bewirkt haben, befinden sich im Staate Bahia (Brasilien) gegen den 17. Grad südlicher Breite. Diese Lager sind an der Meeresküste, der Monazitsand liegt an der Oberfläche, und ist darum die Gewinnung mit geringen Kosten verbunden. Die Spesen des Transports vom Lager zur Schiffsstation sind null.

Auch Australien liefert heute guten Monazit.

Es ist bemerkenswerth, daß Monazit fast immer in denselben Formationen wie Gold und die Diamanten vorkommt. Wer weiß, wie viel Monazit — also werthvolles Material — in dem Sande enthalten ist, welcher bei der Goldgewinnung fortgeschwemmt wird. Der Monazit findet sich gewöhnlich in Körnern von gelber, gelbbrauner, braunrother, hyacinthrother,

¹⁾ Handwörterbuch der Chemie, IV. Bd. (1886), Seite 517.

fleischrother, olivengrüner und dunkelgrüner, fast schwarzer Farbe. Mitunter findet er sich in ziemlich großen monoclinen Krystallen. Er besitzt Fettglanz, seine Dichte schwankt zwischen 4·9 bis 5·3.

Der Monazit, besonders jener aus Nordamerika, wird fast immer von leichteren Stoffen und von Magneteisenstein begleitet. Von den ersteren befreit man ihn durch Waschen, wie dies bei goldhaltigem Sande geschieht, von letzterem, indem man ihn über Magnete gehen läßt.

Um eine Vorstellung von der chemischen Zusammensetzung des Monazits zu geben, folgen hier einige Analysen.

Analyse von Waldron Shapleigh, Chemiker der Walsbach Light Co. in Gloucester City, New-York.

Monazit aus der Grafschaft Mac Dowell (Nordcarolina), Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Ceroryd	28·30%
Didymoryd	15·77 "
Yanthanoryd	13·29 "
Thoriumoryd	5·62 "
Phosphorsäure	26·03 "
Titansäure	3·23 "
Eisenoryd	1·67 "
Kieselsäure	1·42 "
Audere Oxide	4·19 "
	<hr/>
	99·52%

Analyse von S. B. C. Nixé. — Monazit aus Shelby (Nordcarolina).

Kieselsäure	3·20%
Titansäure	0·61 "
	<hr/>
Fürtrag	3·81%

Uebertrag . . .	3·81 ⁰ / ₀
Ceroryde (als Cerfesquiorhd berechnet) . .	63·80 „
Phosphorsäure	28·16 „
Thoriumoxyd	2·32 „
Zirkonium-, Beryllium-, Yttriumoxyd . .	1·52 „
Mangan	Spuren
Eisen-, Aluminium-, Calciumoxyd	—
	<hr/>
	99·61 ⁰ / ₀

Analyse desselben Chemikers. — Monazit aus Bellewood (Nordcarolina).

Kieselsäure	1·45 ⁰ / ₀
Titansäure	1·40 „
Ceroryde (siehe oben)	59·09 „
Phosphorsäure	26·05 „
Thoriumoxyd	1·19 „
Zirkonium-, Beryllium-, Yttriumoxyd . .	2·68 „
Tantalsäure	6·39 „
Eisen- und Manganoxyde	0·65 „
Thonerde	0·15 „
	<hr/>
	99·05 ⁰ / ₀

Analyse von G. Glaser in Baltimore. (Monazit aus Nordcarolina)

Kieselsäure	6·40 ⁰ / ₀
Titansäure	4·67 „
Tantalsäure	0·66 „
Phosphorsäure	18·38 „
Blei	Spuren
Thonerde	1·62 „
Kalk	1·20 „
	<hr/>
Fürtrag . .	32·93 ⁰ / ₀

	Uebertrag	32·93%
Cer als Sesquioxyd		32·93 "
Lanthan- und Didymoxyd		7·93 "
Thoriumoxyd		1·43 "
Eisenoxyd		7·83 "
Zirkonium- und Yttriumoxyd		13·98 "
Berylliumoxyd		1·25 "
Differenz		1·72 "
		<hr/> 100·00%

Weiterer Monazit aus Nordcarolina.

Kieselsäure	2·58%
Titansäure	19·89 "
Tantalsäure und V. Gruppe	11·30 "
Phosphorsäure	12·85 "
Ceroryde (als Sesquioxyd berechnet) . . .	36·92 "
Thoriumoxyd	2·01 "
Zirkonium-, Beryllium-, Yttriumoxyd . .	5·25 "
Eisenoxyd	8·43 "
Kalk	0·54 "
Thonerde	0·18 "
	<hr/> 99·95%

Nicht alle Monazite enthalten Thoriumoxyd. Es gibt solche aus Kararfoet (Schweden), Arendal (Norwegen), Johannisborg (Schweden), welche gar keines enthalten. Einige Monazite aus Sibirien (vom Berge Ilmen), welche von C. Blomstrand analysirt wurden, enthalten bis zu 17, 18% Thoriumoxyd.

In Europa geschieht die ganze Monaziteinfuhr über Hamburg. Die dortige Firma Kalkmann treibt ausgedehnten Monazithandel. Der Monazit wird in Ballen zu 50 kg verkauft.

Bald nach der Entdeckung der brasilianischen Lager sank der Preis von 500 Mark per Tonne auf 375 Mark und fällt noch immer.

Hat man zur Fabrikation von Thoriumnitrat Monazit einzukaufen, so wende man sich immer an ein renommirtes Geschäftshaus und calculire den Preis auf Thoriumoxyd-gehalt, indem dies die einzige werthvolle Substanz des Monazits ist. Dies ist ein sicheres Mittel, um peinliche Enttäuschungen zu vermeiden.

Monazit-Lieferanten.

Firma Kalkmann & Co., Hamburg.

Dr. E. Marcus, Herstal bei Lüttich.

Fr. Wiechel, Harburg a. E.

Lieferant von Mineralien, welche seltene Erden enthalten.

L. Schmelt, Kemiske Bureau, Kristiania.

Angaben über die thoriumhaltigen seltenen Mineralien.

Das einzige ziemlich häufige thoriumhaltige Mineral ist der Monazit. Die anderen, wie der Meschnit, der Allanit, der Euxenit, der Pyrochlor, der Samarskit, der Drangit und der Thorit sind äußerst selten, und existiren bloß vom Thorit und vom Drangit eigentliche Lager. Das einzige bis jetzt bekannte Lager dieser letzten beiden Mineralien befindet sich bei Langesundfjord zwischen Arendal und Christiania.

Die folgenden Beispiele geben eine Vorstellung von der Zusammensetzung des Meschnits, des Gadolinit, des Drangits, des Thorits und thoriumhaltiger Cerite.

Analyse von Aeschynit.

Niobsäure	}	51·45%
Titansäure		
Yttrium- und Erbiumoxyd		1·12 "
Ceroryd		18·49 "
Thoriumoxyd		15·75 "
Didym- und Lanthanoxyd		5·60 "
Zinnoxyd		0·18 "
Eisenoxyd		3·17 "
Kalk		2·75 "
Wasser		1·07 "
		<hr/> 99·58%

Analyse eines Cerits.

Wasser	3·43%
Kieselsäure	6·57 "
Ceroryd	34·20 "
Lanthanoxyd	6·73 "
Didymoxyd	2·27 "
Yttriumoxyd	6·97 "
Erbiumoxyd	0·67 "
Zirkoniumoxyd	11·67 "
Titansäure	14·73 "
Thoriumoxyd	0·73 "
Uranoxyd	0·03 "
Phosphorsäure	3·30 "
Kalk	2·33 "
Eisenoxyd	3·70 "
Kupferoxyd	0·67 "
Schwefelsäureanhydrid	0·97 "
	<hr/> 98·97%

Analyse eines Gadolinites aus Lano (Dichte 4.24).

Kieselsäure	23.79%
Thoriumoxyd	0.58 „
Yttriumoxyd	41.55 „
Ceroxyd	2.62 „
Lanthanoxyd	} 5.22 „
Didymoxyd	
Eisenoxyd	0.96 „
Eisenoxydul	12.42 „
Berylliumoxyd	11.33 „
Kalk	0.74 „
Magnesia	—
Natron	Spuren
Wasser	1.03 „
	<hr/> 100.24%

Analysen von Orangiten und Thoriten.

	Orangit	Thorit	Thorit
Kieselsäure	17.52	18.98	17.04%
Thoriumoxyd	71.65	57.91	50.06 „
Uranoxyd	1.13	1.58	9.78 „
Bleioxyd	0.88	0.80	1.67 „
Eisenoxyd	0.59	5.79	7.60 „
Thonerde	0.17	0.06	—
Ceroxyd	—	—	1.39 „
Kalk	1.59	2.58	1.99 „
Magnesia	Spuren	0.36	0.28 „
Alkalien	0.47	0.24	—
Wasser	6.14	9.50	9.46 „
Unlösliches	—	1.70	—
	<hr/> 100.14	99.50	99.27%

Aus diesen analytischen Daten geht hervor, daß Orangit und Thorit die an Thoriumoxyd reichsten Mineralien sind. Sie können als wasserhaltige Thoriumsilicate angesprochen werden.

Analyse von Monazit und Monazitsanden.

Bis vor wenigen Jahren war die Analyse dieser Mineralien sehr wenig ausgebildet. Um den Monazitgehalt eines Monazitsandes zu finden, bestimmte man Eisen als Oxyd, Titan als Titansäure (Ti O_2), ferner die Kieselsäure (Si O_2) und betrachtete den Rest als Monazit. Ein Monazitsand aus Nordcarolina, welcher in dieser Art probiert worden war, zeigte folgende Zusammensetzung:

Eisenoxyd	3·50%
Titansäure	4·67 „
Kieselsäure	6·40 „
Monazit	85·43 „
	100·—%

Eine derart ausgeführte Analyse ist heute fast werthlos, denn es ist vor Allem wichtig, den Thoriumgehalt eines Monazits genau zu kennen. Zu diesem Zwecke schlugen E. W. Dennis und J. E. Kortright die Bestimmung des Thoriums mit Kaliumnitrit (K_3N) vor. Dies Reagens entspricht vorzüglich seinem Zwecke, aber die Schwierigkeiten, welche seine Darstellung bietet, verhinderten seine praktische Anwendung.

Die praktisch brauchbarste Methode für eine gute Monazit-analyse ist jene von Glaser,¹⁾ welche hier angeführt werden soll, indem wir uns auf jenen Theil derselben beschränken,

¹⁾ Chemiker-Zeitung, 1896, S. 612.

der die Bestimmung des Thoriums zum Gegenstande hat, da nur dieser Bestandtheil des Monazits für uns von Werth ist.

Vor Allem ist es nöthig, den Monazit aufs Feinste zu pulvern; zu dieser Operation benützt man Mörser und Pistille aus Achat. Um das so erhaltene feine Pulver in Lösung zu bringen, kann man es mit concentrirter Schwefelsäure kochen, oder auch mit Kalium- oder Natriumbisulfat schmelzen. Zur Lösung des Monazits in Schwefelsäure bedarf es eines langen Zeitraumes und es gelingt fast nie, Alles in Lösung zu bringen. Durch Behandlung mit Alkalibisulfaten erfolgt die Aufschließung wohl viel leichter, aber diese Art des Vorgehens hat den Nachtheil, daß man viel Sulfate in die Lösung bringt, wodurch die Analyse etwas complicirter wird. Wendet man die Methode der Alkalibisulfatschmelze an, so übe man die Vorsicht, die Substanz, nachdem sie geschmolzen und erkaltet ist, neuerdings mit ein wenig Schwefelsäure zu erwärmen. Thut man dies, so löst sich nämlich die Masse nach dem Erkalten leichter vom Tiegel los.

Das Beste ist, zuerst mit Schwefelsäure zu behandeln und das darin Unlösliche mit Kaliumbisulfat zu schmelzen.

Ist der ganze Tiegelinhalt geschmolzen und wieder erkaltet, so bringt man langsam in sehr kaltes Wasser und läßt damit längere Zeit in Berührung. In kaltem Wasser löst sich Alles auf, ausgenommen die Kieselsäure und die Tantalssäure. Der unlösliche Rückstand wird getrocknet, gewogen und mit Flußsäure behandelt. Das hiebei Zurückbleibende wird mit Schwefelsäure befeuchtet, getrocknet und stark geglüht. Man wägt und findet so den Gehalt an Tantalssäure, während der Gewichtsunterschied gegen die vorige Wägung der Kieselsäure entspricht.

Die beiden Lösungen — jene, welche durch Behandlung mit Schwefelsäure, und jene, welche nach dem Schmelzen

mit Bismulfat erhalten wurde — werden vereinigt und in der Kälte mit Schwefelwasserstoff behandelt. Man filtrirt, verjagt den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Kochen, neutralisirt mit Ammoniak und versetzt mit kochender Ammoniumoxalatlösung. Auf 2 g Monazit braucht man durchschnittlich 100 cm³ kaltgesättigter Ammoniumoxalatlösung. Nun läßt man erkalten und über Nacht absetzen.

Durch diesen Vorgang werden die Oxide der Cergruppe und das Thoriumoxyd gefällt.

Um das Thoriumoxalat von den Oxalaten der Cermetalle zu trennen, werden die Oxalate stark geglüht, um sie in Oxide überzuführen. Diese werden dann in Schwefelsäure gelöst, worauf man mit Ammoniak neutralisirt und mit kochender, kaltgesättigter Ammoniumoxalatlösung versetzt. Nach einigen Augenblicken, wenn die Fällung kaum begonnen hat, füge man einige Cubikcentimeter einer Ammoniumacetatlösung hinzu. Während des Abkühlens scheiden sich die Oxalate der Cermetalle vollständig aus, während Thorium als Oxalat gelöst bleibt. Nachdem man über Nacht hat absetzen lassen, filtrirt man und versetzt die Lösung mit Ammoniak.

Das Thorium wird so als Hydroxyd gefällt. Es wird bis zu constantem Gewicht geglüht und das erhaltene Gewicht stellt die in dem Monazit oder Monazitsande enthaltene Menge Thoriumoxyd dar.

Will man sämtliche Bestandtheile des Monazits bestimmen, was für die Industrie, welche uns hier beschäftigt, nicht nöthig ist, so hat man besondere Methoden in Anwendung zu bringen.¹⁾

¹⁾ Vollständiger analytischer Gang für Monazit siehe: D. Boudouard, Chem.-Ztg. Rep., 1898, S. 18. Bull. soc. chim., 1898, 3. sér. 19, 10.

Analyse des Thorits.

Da sich in der Praxis immerhin die Gelegenheit bieten kann, einen Thoriteinkauf vorzunehmen — wenn dies auch selten vorkommt — so sei im Folgenden der analytische Gang¹⁾ für dieses an Thorium so reiche Mineral angeführt. (Siehe Zusammensetzung der Thorite, Seite 37.)

Man pulvert im Achatmörser aufs Feinste, erwärmt mit Salzsäure und verdampft bis zur Trockne; den Rückstand befeuchtet man mit Salzsäure und nimmt mit heißem Wasser auf. Die Schwermetalle werden mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und der Niederschlag abfiltrirt. Das Filtrat behandelt man mit Ammoniak, decantirt, wäscht die Fällung mit Wasser, löst in verdünnter Salzsäure und fällt mit Oxalsäure.

Den erhaltenen Niederschlag wäscht man mit kochendem Wasser, kocht ihn einige Minuten, decantirt, trocknet und glüht, um die Oxalate in Oxide überzuführen.

Diese bestehen hauptsächlich aus Thoriumoxyd mit kleinen Mengen Ceroxyd und Yttererden.

Man vermischt mit Schwefelsäure, verjagt den Säureüberschuß und trocknet die gebildeten Sulfate.

Das Ganze wird nun in sehr kaltem Wasser gelöst und auf Zimmertemperatur erkalten gelassen. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein krystallinisches Thoriumsalz ab, während die Sulfate des Cers und des Yttriums in Lösung bleiben. Man decantirt und trocknet bei mäßiger Wärme.

Das Thoriumsulfat wird löslich. Es wird in Wasser aufgelöst und die Lösung mit Ammoniak gefällt. Der erhaltene

¹⁾ Medicus, Kurze Anleitung zur quantitativen Analyse, 1898, S. 157.

Niederschlag ist Thoriumhydroxyd. Er wird getrocknet, geglüht und als Thoriumoxyd berechnet.

Ein längeres aber genaueres Verfahren ist das folgende von Weber und Hinz.¹⁾

Ungefähr ein Gramm des Minerals wird fein gepulvert, mit concentrirter Salzsäure erwärmt, die ausgeschiedene gallertige Kieselsäure abfiltrirt und die Schwermetalle mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Man filtrirt ab, vertreibt den Schwefelwasserstoff durch Erhitzen, fügt ein Gramm Oxalsäure zu, das in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst ist, läßt zwei Tage ruhig stehen und filtrirt dann. (Das lange ruhige Stehenlassen ist dazu erforderlich, daß sich die Thoriumoxalattheilchen, welche vermöge ihrer Kleinheit durch das Filter gingen, zu größeren Aggregaten vereinigen.) Dieser Niederschlag wird gut ausgewaschen und während mehreren Stunden auf dem Wasserbade mit einer (kaltgesättigten) Ammoniumoxalatlösung digerirt. Man verdünnt auf 300 cm³ und filtrirt nach zweitägigem Absitzen. Der Niederschlag wird ausgewaschen, die Waschwässer mit der Hauptlösung vereint und das Ganze mit Salzsäure von der Dichte 1.17 zersetzt. Die Behandlung mit Ammoniumoxalat kann, so oft als nöthig, wiederholt werden. Der Niederschlag, welcher nach Zufügung von Salzsäure erhalten wurde und der aus unreinem Thoriumoxalat besteht, wird in concentrirter Salzsäure in der Wärme gelöst, die Lösung eingedampft, der Rückstand getrocknet, geglüht und gewogen; das so erhaltene Oxyd wird mit Kaliumbisulfat geschmolzen bis zum ruhigen Fließen der Masse. Die erkaltete Masse wird dann mit Wasser und mit Salzsäure in Lösung gebracht und mit Ammoniak gefällt.

¹⁾ Zeitschrift für analytische Chemie, Bd. 36, Seite 27.

A. Tabellarische Zusammenfassung der äquivalenten Mengen der Nitrate und Oxide, welche in der Gasglühlicht-Industrie Anwendung finden.

100 Gram m	sind äquivalent
Magnesiumnitrat $Mg(NO_3)_2 + 6 H_2O$	15.62 g Magnesiumoxyd MgO
Aluminiumnitrat $Al(NO_3)_3 + 9 H_2O$	13.73 „ Aluminiumoxyd Al_2O_3
Lanthaninitrat $La(NO_3)_3 + 6 H_2O$	37.61 „ Lanthanoxyd La_2O_3
Yttriumnitrat $Y(NO_3)_3 + 6 H_2O$	29.64 „ Yttriumoxyd Y_2O_3
Zirkoniumnitrat (lösliches, mit 62% ZrO_2 , von der Firma Schuchardt in Görlic)	ca. 62 „ Zirkoniumoxyd ZrO_2
Cerinitrat $Ce(NO_3)_3 + 6 H_2O$	38 „ Ceroxyd Ce_2O_3
Thoriumnitrat $Th(NO_3)_4 + 4 H_2O$ mit 49% ThO_2	ca. 49 „ Thoriumoxyd ThO_2
Erbiumnitrat $Er_2(NO_3)_6 + 10 H_2O$	42.98 „ Erbiumoxyd Er_2O_3

B. Tabellarische Zusammenstellung der äquivalenten Mengen der Oxide und Nitrate, welche in der Gasflüssig-Industrie Anwendung finden.

1 Gramm	ist äquivalent
Magnesiumoxyd MgO	6.400 g Magnesiumnitrat $Mg(NO_3)_2 + 6 H_2O$
Aluminiumoxyd Al_2O_3	7.283 „ Aluminiumnitrat $Al(NO_3)_3 + 9 H_2O$
Lanthanoxyd La_2O_3	2.658 „ Lanthannitrat $La(NO_3)_3 + 9 H_2O$
Yttriumoxyd Y_2O_3	3.374 „ Yttriumnitrat $Y(NO_3)_3 + 6 H_2O$
Zirkoniumoxyd ZrO_2	1.613 „ Zirkoniumnitrat (lösliches, von der Firma Schuchardt in Böhlig)
Ceroxid Ce_2O_3	2.631 g Cernitrat $Ce(NO_3)_3 + 6 H_2O$
Thoriumoxyd ThO_2	2.041 „ Thoriumnitrat $Th(NO_3)_4 + 4 H_2O$ mit 49% ThO_2
Erbiumoxyd Er_2O_3	2.326 g Erbiumnitrat $Er_2(NO_3)_3 + 10 H_2O$

Der so erhaltene Hydroxyniederschlag wird in Salzsäure gelöst und auf dem Wasserbade zum Trocknen gebracht. — Man nimmt auf mit Wasser, das mit wenigen Tropfen Salzsäure angesäuert wurde, gießt das Ganze in eine Lösung von 3 g Natriumhyposulfit in 300 cm³ Wasser und bringt zum Kochen. Hiedurch wird Thorium ausgefällt, während Cer und Yttrium in Lösung bleiben. Nach dem Filtriren fällt man letztere Metalle durch Zusatz von Ammoniumoxalat. Die derart erhaltenen Oxalate werden gewaschen, bis zu constantem Gewicht geglüht und ihr Gewicht notirt. Zieht man dieses von dem bei der ersten Wägung erhaltenen ab, so erhält man den Thoriumgehalt des untersuchten Thorits. Zur Analyse der Drangite kann ein ähnliches Verfahren dienen.

Die Salze, welche in der Gasglühlicht-Industrie angewendet werden.

Thoriumnitrat.

Das Thoriumnitrat, welches heutzutage der Handel liefert, ist ziemlich rein, und entspricht, wenn es aus Fabriken ersten Ranges stammt, vollkommen den Anforderungen der Industrie.

Es findet sich im Handel in Form von Körnern und entspricht in seiner Zusammensetzung ungefähr der Formel: $\text{Th}(\text{N O}_3)_4 + 4 \text{H}_2 \text{O}$, welche annähernd folgende percentuelle Gehalte ausdrückt:

Thorium	41·84
Stickstoff	10·14
Sauerstoff	34·74

Wasser	13·04
Wasserfreies Thoriumnitrat	86·94
Wasser	13·04

Die Farbe des Thoriumnitrats soll weiß sein. Eine schwache gelbliche Färbung, wenn sie nicht von Eisen herrührt, schadet nicht. Sie kann dadurch entstanden sein, daß das Salz bei etwas zu hoher Temperatur getrocknet wurde.

Manchmal kommt im Handel ein Thoriumnitrat vor, welches das Gefäß, wo es aufbewahrt wird, mit gelben Dämpfen erfüllt. In diesem Falle enthält das Salz einen Ueberschuß an Salpetersäure, was bei der Bereitung des „Fluids“ schadet, weil letzteres dann zu stark sauer wird. Die aus derartigem Thoriumnitrat hergestellten Netze werden rasch gelb, und das Garn, aus dem sie bestehen, verliert seine Zähigkeit, da eine theilweise Nitrirung desselben erfolgt.

Ehe man das Fluid herstellt, macht man die folgenden Proben, um sich von der Reinheit des Thoriumnitrats zu überzeugen.

Bestimmung des Oxyds. — Gutes Thoriumnitrat soll 48—49 % Thoriumoxyd enthalten. Um selbes zu bestimmen, wägt man 300 mg Salz in einem tarierten Porzellan- oder besser Platintiegel ein. Das Ganze wird unter einem Dunstabzug bis zu constantem Gewicht erhitzt, indem man darauf achtet, daß bei dem Aufblähen der Masse nichts verloren geht. Die Differenz aus dem erhaltenen Gewicht und dem Gewicht des Tiegels wird als Thoriumoxyd betrachtet und mit Hilfe einer einfachen Proportion auf Percente gerechnet.¹⁾

¹⁾ Steht keine sehr empfindliche Wage zur Verfügung, so muß die Probe mit einer größeren Gewichtsmenge von Thoriumnitrat angestellt werden.

Ein Thoriumnitrat, welches weniger als 47·5 % festen Rückstand gibt, kann als mit anderen Oxiden gemischt angesehen werden.

Wo viele Muster von Thoriumnitrat auf ihren Gehalt an Oxid geprüft werden, empfiehlt es sich, das folgende kleine Schema anzulegen.

Tara 10 g.

	Probe: Schuchardt Gefäß Nr. 10	Probe:	Probe:
Tiegel + Thoriumnitrat	2·290 g
Leerer Tiegel	1·848 „
Thoriumnitrat	0·442 g		
Tiegel + Thoriumoxyd	2·063 g
Leerer Tiegel	1·848 „
Thoriumoxyd	0·215 g		
Procente Thoriumoxyd .	48·46		

Thoriumnitrat, welches weniger als 47·5% Oxid enthält, ist gewöhnlich mit Oxiden von Metallen verunreinigt, deren Atomgewicht niedriger ist als jenes des Thoriums, wie dieses sind: die Oxide des Calciums, des Eisens, des Cers, des Yttriums, des Lanthans, des Erbiums, des Neodyms, des Praseodyms etc.

Die Wahrheit dieser Behauptung geht aus den folgenden Analysen klar hervor.

I.

0·3255	{	Thoriumoxyd	47·2600%
		Ceroryd	0·0885 "
		Neodymoryd }	0·0940 "
		Lanthanoryd }	
		Yttriumoxyd	0·1430 "
		Salpetersäure, Wasser und nicht be-	
stimmte Säuren	52·4145 "		
		100·0000	

II.

0·2211	{	Thoriumoxyd	46·2066%
		Ceroryd	0·0465 "
		Neodymoryd }	0·0521 "
		Lanthanoryd }	
		Yttriumoxyd	0·0521 "
		Zirkoniumoxyd	Spuren
		Kalk	0·0110%
		Magnesia	0·0113 "
		Eisenoxyd	0·0123 "
		Kieselsäure	0·0508 "
Salpetersäure, Wasser und nicht be-			
stimmte Säuren	53·5723 "		
		100·0000 "	

Behandlung mit Sodalösung. Man löst 5 g Thoriumnitrat in 20 cm³ Wasser und fügt Sodalösung zu. Man erhält so einen weißen Niederschlag von Thoriumcarbonat, welcher sich, wenn ein reines Product vorliegt, in der Kälte in einem Ueberschuß des Reagens vollständig lösen muß.

Behandlung mit Pottaschelösung. Es wird eine Probe wie die obige angestellt; die Ergebnisse müssen die gleichen sein.

Behandlung mit Ammoniumcarbonat. Siehe die Vorigen.

Behandlung mit Ammoniumoxalat. Man erhält einen weißen Niederschlag von Thoriumoxalat, welcher sich beim Kochen leicht und vollständig lösen soll. Bleibt ein unlöslicher Rückstand, so enthält das Salz wahrscheinlich Erverbindungen als Verunreinigung.

Wenn Ammoniumoxalat nicht in großem Ueberschuß vorhanden ist, so scheidet sich, bei Erkalten der Lösung, krystallinisches Thoriumoxalat aus.

Wurde aber dem Ammoniumoxalat ein wenig Ammoniumacetat zugesetzt, so tritt die erwähnte Ausscheidung nicht ein.

Behandlung mit Ferrocyankalium (gelbem Blutlaugensalz). Enthält das Thoriumnitrat kein Eisen, so entsteht ein weißer, enthält es aber solches, ein blauer Niederschlag oder eine blaue Färbung der Flüssigkeit.

Schwefelcyankalium (Rhodankalium). Bei reinen Präparaten keine Reaction, bei eisenhaltigen Rothfärbung.

Salzsäure und Chlorbaryum. Man fügt zu einer wässerigen Thoriumnitratlösung einige Tropfen reiner Salzsäure. Hierauf setzt man wässerige Chlorbaryumlösung zu. Entsteht ein weißer Niederschlag, so enthält das untersuchte Thoriumnitrat Schwefelsäure oder Alkalisulfate — höchstwahrscheinlich Kalium- oder Natriumsulfat — als Verunreinigung. Diese Sulfate sind äußerst schädlich, denn indem sich die Alkalien mit der Kieselsäure, welche die Baumwollneze immer enthalten, verbinden, bilden sich leicht schmelzbare Alkalisilicate, durch welche das Netz rasch deformirt wird.

Einige deutsche Firmen bringen zwei Sorten Thoriumnitrat in den Handel: I^a und II^a. II^a ist immer mit Sulfaten

50 Salze, welche in der Gasglühlicht-Industrie angewendet werden.

Proben	Herkunft N. N.
Löslichkeit binnen welcher Zeit ist es möglich, 50% ige Lösung zu erhalten?	sofort ja
10 cm ³ 40% ige Thoriumsalzlösung werden mit Sodaaflösung behandelt.	Niederschlag, im Ueberschuß in der Kälte löslich
10 cm ³ Salzlösung werden mit Baryumnitrat und 10 cm ³ mit Silbernitrat behandelt. Niederschlag mit Ba-Salz: Gegenwart von Sulfaten; Nieder- schlag mit Ag-Salz: Gegenwart von Chloriden.	Gegenwart von Sulfaten Gegenwart von Chloriden
10 cm ³ Salzlösung werden mit Natriumkali im Ueber- schuß behandelt und der Niederschlag abfiltrirt. Zum Filtrat setzt man Salmiak. Entstehen eines Niederschlags weist auf Aluminium hin.	Gegenwart von Aluminium
5 cm ³ Salzlösung werden bei Gegenwart von Salzsäure mit Oxalsäure gefällt. Man filtrirt, concentrirt das Filtrat und bringt einen Tropfen desselben auf einen Objectträger. Man fügt saures Kaliumoxalat zu. Anschließen von Krystallen im Gesichtsfeld: Zirkonium.	Gegenwart von Zirkonium

Herkunft Dr. Th. Schuchardt, Görlitz	Herkunft	Herkunft	Herkunft
sofort ja			
Niederschlag, im Ueberschuß löslich			
Abwesenheit von Sulfaten Abwesenheit von Chloriden			
Abwesenheit von Aluminium			
Abwesenheit von Zirkonium			

Proben	Herkunft N. N.
10 cm ³ Salzlösung werden mit Oxalsäure gefällt; der Niederschlag wird mit Ammoniumoxalat, das Ammoniumacetat enthält, gekocht. Bleibt Unge- löstes: Verunreinigung mit Cer oder mit Erden der Cergruppe.	Gegenwart von Cer
10 cm ³ werden mit wässriger gelber Blutlaugen- salzlösung versetzt. Entsteht ein blauer Niederschlag: Anwesenheit von Eisen (FeO).	Gegenwart von Eisen
10 cm ³ Lösung mit wässriger Rhodankalium- oder -Ammoniumlösung versetzt. Rothe Färbung: Gegenwart von Eisen (Fe ₂ O ₃).	Gegenwart von Eisen
Man wägt ca. 1 g Thoriumnitrat genau ab und erhitzt im Porzellan- oder Platintiegel bis zu constantem Gewicht. Beträgt der Rückstand weniger als 47.5%: Anwesenheit von Erden der Cergruppe wahrscheinlich. Die Asche soll weiß sein.	46.3% Zu wenig Thorium. Asche ist gelb
Man taucht ein unbearbeitetes Baumwollnetz in die 30% ige Thoriumsalzlösung und drückt es derart aus, daß 4.5 g Lösung aufgesaugt bleiben. Man trocknet, brennt ab und steckt auf einen Glühlichtbrenner. Ist das Licht sehr schwach und himmelblau, so ist das Salz gut. Ist das Licht stark und gelb: Gegenwart von Cer oder Yttrium.	Gelbes Licht
Schlußfolgerung:	Salz ist zurück- zuweisen

Herkunft Dr. Th. Schuchardt, Görlitz	Herkunft	Herkunft	Herkunft
Abwesenheit von Cer			
Abwesenheit von Eisen			
Abwesenheit von Eisen			
49% Thoriumoxyd			
Licht himmelblau, sehr schwach			
Salz ist gut			

verunreinigt und soll daher von solchen, welche tadellose Netze herstellen wollen, nicht verwendet werden.

Probe mit wässriger Silbernitratlösung. Man fügt ein wenig von dieser Lösung zu wässriger Thoriumnitratlösung. Trübt sich die Lösung, so ist Salzsäure oder es sind lösliche Chloride als Verunreinigung vorhanden. Es muß bemerkt werden, daß sich diese Verunreinigungen in Thoriumnitrat, welches von renommierten Geschäftshäusern geliefert wird, selten finden.

Eine Verunreinigung, welche fast ständig das Thoriumnitrat begleitet, ist das Cernitrat. Die Gegenwart dieses Salzes ist mißlich, denn sie erschwert die Einhaltung des richtigen Cergehaltes bei Bereitung des Fluids.

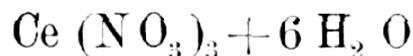
Um Thoriumnitrat nach dieser Richtung zu untersuchen, werden 10 g in 30 cm³ destillirtem Wasser gelöst und mit Oxalsäurelösung gefällt. Der gebildete Niederschlag wird gewaschen und in einer Ammoniumoxalatlösung, die einige Cubikcentimeter Ammoniumacetat enthält, gekocht. Löst sich der ganze Niederschlag und scheidet sich beim Abkühlen nichts aus, so kann das untersuchte Thoriumnitrat ohne weiteres verwendet werden. Löst sich der Niederschlag aber beim Kochen mit einer mit Ammoniumacetat versetzten Ammoniumoxalatlösung nicht, oder scheidet die erhaltene Lösung beim Erkalten eine weiße Substanz ab, so ist das Thoriumnitrat mit Cer oder mit Metallen der Cergruppe verunreinigt.

Eine andere einfache Methode zum Nachweise des Cers ist die folgende: 3 g Thoriumnitrat werden in 10 cm³ Wasser gelöst, in die Lösung wird ein Baumwollnetz getaucht, ausgedrückt, getrocknet und auf einen Glühlichtbrenner angebracht, den man anzündet. Wenn das Thoriumnitrat frei von Cer ist, so gibt das Netz ein himmelblaues Licht, in welchem die

von ihm beleuchteten Gegenstände grau erscheinen, wenn jedoch Cer darin enthalten ist, so ist das Licht entweder weiß oder hellgelb und in allen Fällen viel intensiver. Die Ergebnisse der Prüfung des Thoriumnitrats trägt man in eine Tabelle ein. (Siehe Seite 50—53).

Cernitrat.

Es kommt im Handel fast immer krystallisirt vor und nähert sich dann in seiner Zusammensetzung der durch die Formel:



ausgedrückten, welche folgende Percentgehalte verlangt:

Wasserfreies Cernitrat.....	76·56
Wasser.....	24·43
	99·99

Einige Firmen bringen amorphes Cernitrat auf den Markt, welches durch Erhitzen des krystallisirten Cernitrats erhalten wurde und den Vortheil bietet, daß es weniger hygroskopisch ist, wogegen es aber nicht schon durch die Form seine Reinheit erkennen läßt.

Das krystallisirte Cernitrat ist äußerst wasseranziehend und muß daher in mit eingeschliffenem Stöpsel und mit Paraffin luftdicht verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden. Wegen seiner Hygroskopicität ist es äußerst schwer, bestimmte Mengen abzuwägen. Wenn von der Bereitung des Fluids die Rede sein wird, wird auch angegeben werden, wie der Zusatz an Cernitrat zu bewerkstelligen ist, damit Fehler, welche seine Hygroskopicität verursachen können, möglichst vermieden werden.

Die Verunreinigungen, welche das Cernitrat zumeist begleiten, sind Lanthan- und Didymnitrat.

Um diese Verunreinigungen nachzuweisen, verfährt man, wie Sainte-Claire-Deville¹⁾ dies angab. Man löst ein wenig Cernitrat in destillirtem Wasser und fällt mit Natriumalkali. Dadurch fallen Cer, Lanthan und Didym als Hydroxyde. Der Niederschlag wird mit destillirtem Wasser gewaschen und durch Bewegung in Suspension gehalten. Nun leitet man einen Strom Chlorgas ein, welcher Lanthan und Didym löst, während Cer ungelöst bleibt. Die Flüssigkeit wird abfiltrirt und mit Ammoniumoxalat behandelt. Dieses Reagens gibt bei Anwesenheit von Lanthan und Didym einen weißen Niederschlag.

Die Anwesenheit des Didyms kann leicht durch Spectralanalyse bestätigt werden.²⁾

Lieferanten von Thoriumnitrat und von Cernitrat.

Dr. Theodor Schuchardt, Görlitz.

E. Merck, Darmstadt.

E. de Haën, List vor Hannover.

B. Matusch, Röttschenbroda i. S.

Runheim & Co., Berlin NW.

H. L. Kaufmann, Harburg a. E.

J. D. Kiedel, Berlin N. 39.

Königswarter & Ebell, Linden, Hannover.

Dr. F. Frank, Bonn a. Rh.

¹⁾ Comptes rendus, t. 59, p. 272.

²⁾ Demarçay, Sur le spectre et la nature du Néodyme. (Comptes rendus, t. 107, p. 1039.) — Gladstone, Journal für praktische Chemie, Bd. 73, S. 380. — Soret, Sur les spectres d'absorption du Didyme et des métaux de la Samarskite. (Comptes rendus, t. 88, p. 422.) — Thalén, Sur les spectres brillants du Didyme et du Samarium. (Journal de physique [2], t. II, p. 446, 1883.)

Dr. E. Marcus, Herstal bei Lüttich (Belgien).

Dr. G. P. Drosbach & Co., Freiberg i. S.

Sthamer, Noack & Co., Hamburg.

Dr. Moscheles, Berlin-Friedenau.

Dr. L. D. Marquardt, Beuel a. Rh. (Bonn).

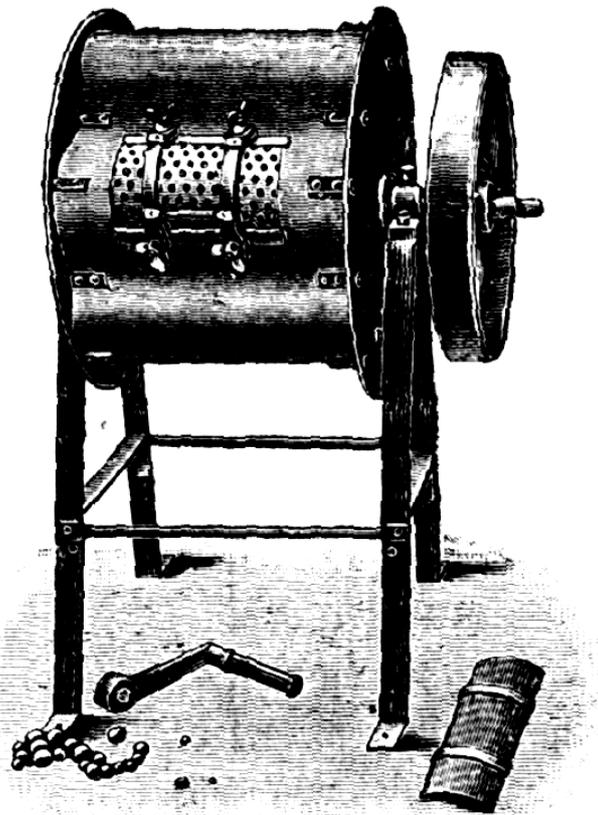
Ueber die Fabrikation des Thoriumnitrats.

Zur Herstellung dieses Salzes kann man unmittelbar von Monazit ausgehen oder auch von rohem Thoriumoxalat, welches einige deutsche Firmen auf den Markt bringen.

Die Herstellung dieses Artikels ist geradezu zu einer industriellen geworden, die in den Handel gebrachten Mengen sind ziemlich beträchtlich, und man wird vielleicht dahin gelangen, daß das Angebot die Nachfrage übersteigt. Der Preis, welcher vor zwei Jahren 80 Mark per Kilogramm betrug, ist heute kaum 30! Hauptproducent ist Deutschland.

Dort wird es dargestellt, indem man äußerst fein gepulverten Monazit mit Kalium- oder Natriumbisulfat schmilzt. Das

Fig. 4.



Kugelmühle.

feine Pulvern geschieht mittels Kugelmühlen.¹⁾ Die Schmelze wird in Wasser gelöst und mit Oxalsäurelösung gefällt.

Die so erhaltenen Oxalate werden mit kaltgesättigter Ammoniumoxalatlösung gekocht, dann decantirt man und versetzt die klare Flüssigkeit mit Salzsäure, welche ein Thoriumoxalat ausfällt, das immer etwas mit Ceroxalat verunreinigt ist.

Das Thoriumoxalat ist das Zwischenproduct, das den Uebergang vom Monazit zu den Thoriumsalzen vermittelt. Viele Fabriken bringen dieses feuchte, teigartige, im Mittel 32% Thoriumoxyd enthaltende Oxalat in den Handel. Der Wert dieses Handelsoxalats hängt einzig und allein von seinem Thoriumoxydgehalte ab, daher derjenige, welcher solches einkaufen will, um Thoriumnitrat daraus darzustellen, nicht für das ganze Gewicht, sondern nur den Preis des Thoriumoxyds festsetzen und laut Analyse zahlen soll. Die Firma B. Matusch in Norderan, welche Specialistin für Thoriumpräparate ist, verkauft Thoriumoxalat unter diesen Bedingungen.

Im Jahre 1897 stand der Preis des Thoriumoxalats auf 50 Mark per 1 kg Thoriumoxyd. Nimmt man einen Oxydgehalt von 32% an, so war 1 kg Oxyd im Werte von 50 Mark in 3.125 kg rohem, teigartigen Oxalat enthalten.

Um vom rohen Thoriumoxalat zum Nitrat zu gelangen, kocht man das Oxalat mit (kaltgesättigter) Ammoniumoxalatlösung und fällt dann mit Salzsäure. Der Niederschlag wird ausgewaschen und mit Ammoniumoxalatlösung gekocht, welche einige Cubikcentimeter Ammoniumacetat enthält. Letzteres vermehrt die Löslichkeit des Thoriumoxalats und hindert Ceroxalat, in Lösung zu gehen.

¹⁾ Diese werden von Fr. Reber, Maschinenfabrik Bonn a. Rh. gebaut. Preis 200 Mark bei einer Leistungsfähigkeit von 10—20 kg Mehl per Stunde.

Das so behandelte, in Lösung gebrachte Thoriumoxyd, welches sich auch während des Erhaltens der Flüssigkeit nicht ausscheidet, wird mit Ammoniak im Ueberschuß versetzt. Man rührt die Flüssigkeit gut um und erhält das Thorium als Hydroxyd in Gestalt eines weißen, gallertartigen Niederschlages.

Man filtrirt ab und verdampft einen Tropfen der Flüssigkeit auf dem Platinbleche. Bleibt kein Rückstand, so ist das ganze Thorium ausgefällt, bleibt ein solcher, so behandelt man nochmals mit Ammoniak und vereinigt die Niederschläge. Das Thoriumhydroxyd wird mit siedendem destillirtem Wasser gewaschen, und mit dem Waschwasser werden folgende Proben angestellt:

1. Man fügt einige Tropfen Salpetersäure und Silbernitratlösung zu. Trübung — man hat mit dem Waschen fortzufahren. Keine Erscheinung — man stellt die folgenden Proben an:

2. Zufügung einiger Tropfen Salpetersäure und Baryumchlorid- oder Nitratlösung. Trübung — Fortsetzung des Auswaschens. Keine Trübung — so geht man zu Probe 3 über.

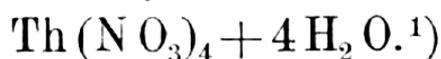
3. Zusatz von Chlorkaliumlösung und von Essigsäure. Trübung: man fährt mit dem Auswaschen fort, bis sich kein derartiger Niederschlag mehr bildet.

Das so gereinigte Thoriumhydroxyd wird in concentrirter kochender Salpetersäure gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade verdampft. Ehe man die Lösung vornimmt, hat man zu verhindern, daß das Thoriumhydroxyd trocken wird; zu diesem Ende schwemmt man es in sehr wenig Wasser auf, so daß eine milchartige Flüssigkeit entsteht, und diese wird in kleinen Portionen langsam in die concentrirte Salpetersäure eingegossen, während man mit einem Glasstabe umrührt.

Wenn die verschiedenen Operationen richtig ausgeführt wurden, so muß das erhaltene Thoriumnitrat körnig, schön

milchweiß und in Wasser vollständig löslich sein. Ist das Salz gelblich und nicht vollkommen löslich, so ist dies ein Zeichen, daß das Austrocknen zu weit getrieben und im Erhitzen zu hoch gegangen wurde.

Ein derart dargestelltes Salz soll 48—49% Thoriumoxyd enthalten und entspricht in seiner Zusammensetzung ungefähr der Formel:



Die unbearbeiteten Netze.

Die unbearbeiteten Netze sind aus Baumwollgarn²⁾ gestrickte Röhren von ungefähr 20 cm Länge und mit 96 Maschen am Umfange.³⁾ Die sogenannten „Piliput“ sind 12 cm lang und haben 72 Maschen am Umfang.

An einem Ende tragen sie einen Rand aus Tüll. Jetzt gibt es übrigens auch solche ohne Tüll. Dann besteht das Ende aus kürzeren und dichteren Maschen.

¹⁾ Anlagen für die Fabrikation vom Thoriumnitrat werden von Folgenden ausgeführt:

F. Daub, techn. Chemiker, Amsterdam.

Dr. Kosmann, Charlottenburg, Pestalozzistraße 41.

Dr. E. Marcus, Herstal bei Lüttich (Belgien).

Dr. L. Röder, Wien, VIII., Kochgasse 3.

Dr. Willy Saulmann, Berlin W., Königin Augustastraße 41.

²⁾ Auch aus Ramiefaser (Rhea, Chinagrass) werden Netze verfertigt. Ferner wurde künstliche Seide (Chardonnetseide) vorgeschlagen. Siehe Russ. Priv. 2121 vom 26. Februar 1896. S. Halgren. Chem.-Ztg. 1899, Seite 1032.

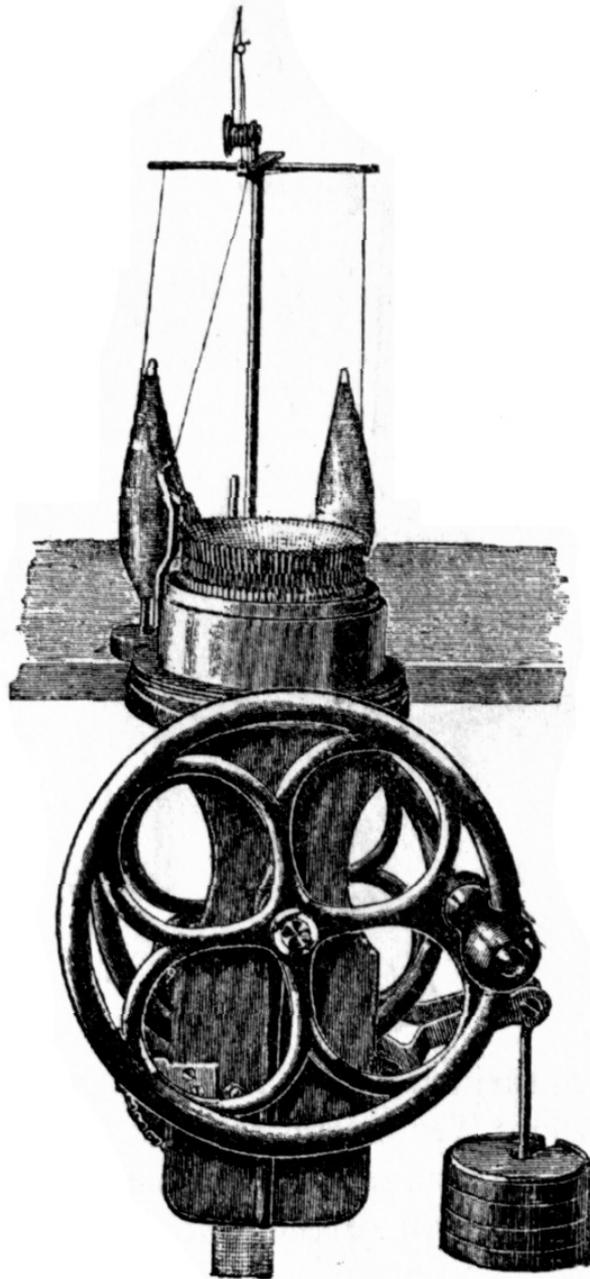
³⁾ Der Baumwollfaden zu einem Netze dieser Größe ist etwa 70 m lang.

Die gestrickten Röhren, aus denen die Netze bestehen, werden mittelst Maschinen angefertigt, welche ununterbrochenen Betrieb gestatten. Die Fig. 5, 6, 7 und 8 geben eine Vorstellung von diesen Maschinen.

Am besten geeignet für die Herstellung der Netze ist die Mako-Baumwolle, welche aber erst aufs Sorgfältigste gereinigt werden muß. Von dieser Reinigung hängt — dies ist wohl zu beachten — zum großen Theil die Güte der Netze ab. Man vergesse nicht, daß die zur Fabrikation der Netze dienende Baumwolle umso besser sein wird, je weniger Asche sie nach dem Verbrennen hinterläßt. Die ideale Baumwolle wäre eine solche, welche gar keine Asche gibt. Diesem Zustande können wir uns zwar nähern, ohne ihn jedoch zu erreichen, denn dazu müßte die Baumwolle derart stark saueren Bädern durch so lange Zeit unterworfen werden, daß die Fasern darunter leiden würden.

Jene Stoffe, welche am meisten schaden, sind das Eisen, die Kieselsäure und der Kalk. Die letzten beiden bewirken De-

Fig. 5.

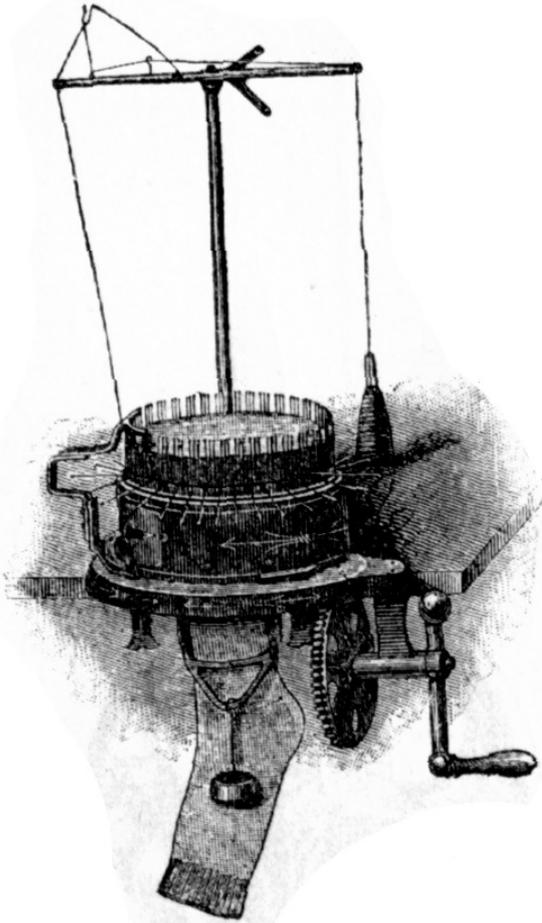


Netzstrickmaschine für Handbetrieb,
von der Firma Claes & Flentje,
Mühlhausen i. Th.

formation des Netzes. Der Kalk ruft Eingehen des Netzes beim Abbrennen hervor.¹⁾

Um Kalk im Netze nachzuweisen und in der Wolle aufzufinden, verascht man eine gewisse Menge der letzteren, nimmt

Fig. 6.



Handstrickmaschine, für die Herstellung von Netzen angepasst, von der Chemnitzer Strickmaschinenfabrik, Chemnitz i. S.

die Asche mit Essigsäure auf, verdünnt, filtrirt und fügt wässrige Oxalsäurelösung hinzu. Ist Kalk vorhanden, so erhält man einen weißen kristallinen Niederschlag. Steht ein Mikroskop zur Verfügung, so kann das entstandene Calciumoxalat durch die „briefcouvert“-ähnliche Form, welche seine Krystalle im Gesichtsfelde des Mikroskops zeigen, identifizirt werden.

Führt man die Reaction in der Kälte aus, so erhält man Krystallformen, wie sie Fig. 9a (S. 65) darstellt, arbeitet man in der Wärme, so erfolgen solche, wie 9b sie zeigt.

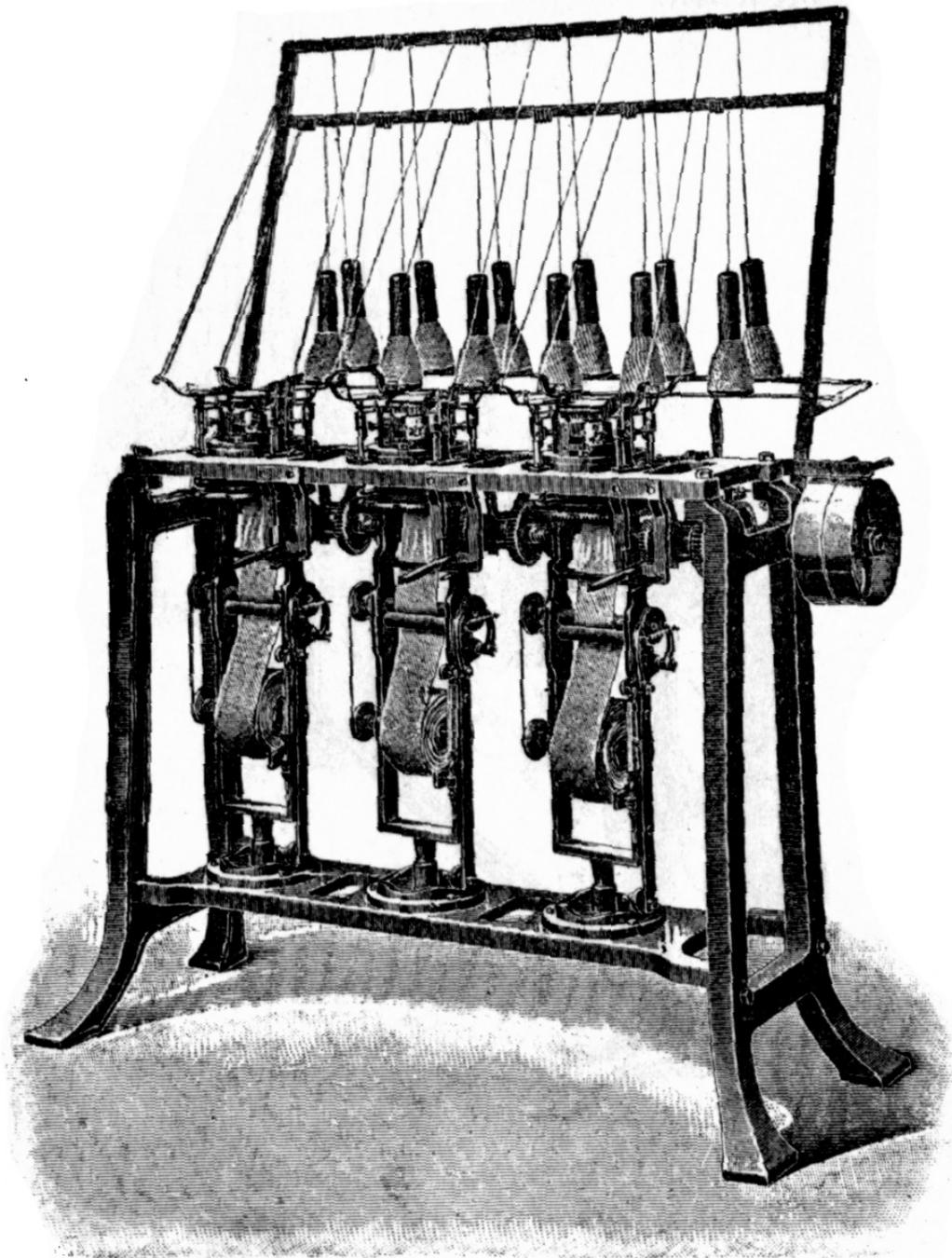
Die Reinigung der Baumwolle wird folgendermaßen bewerkstelligt:

1. Waschen mit ammoniakhaltigem Wasser, um der Baumwolle die Fettstoffe zu entziehen.

¹⁾ Dies kann man leicht beweisen, indem man ein Netz mit einer Thoriumlösung tränkt, welcher man eine kleine Menge Calciumnitratlösung zugelegt hat.

2. Waschen mit destillirtem Wasser.
3. Waschen mit Wasser, das mit Salzsäure angesäuert

Fig. 7.



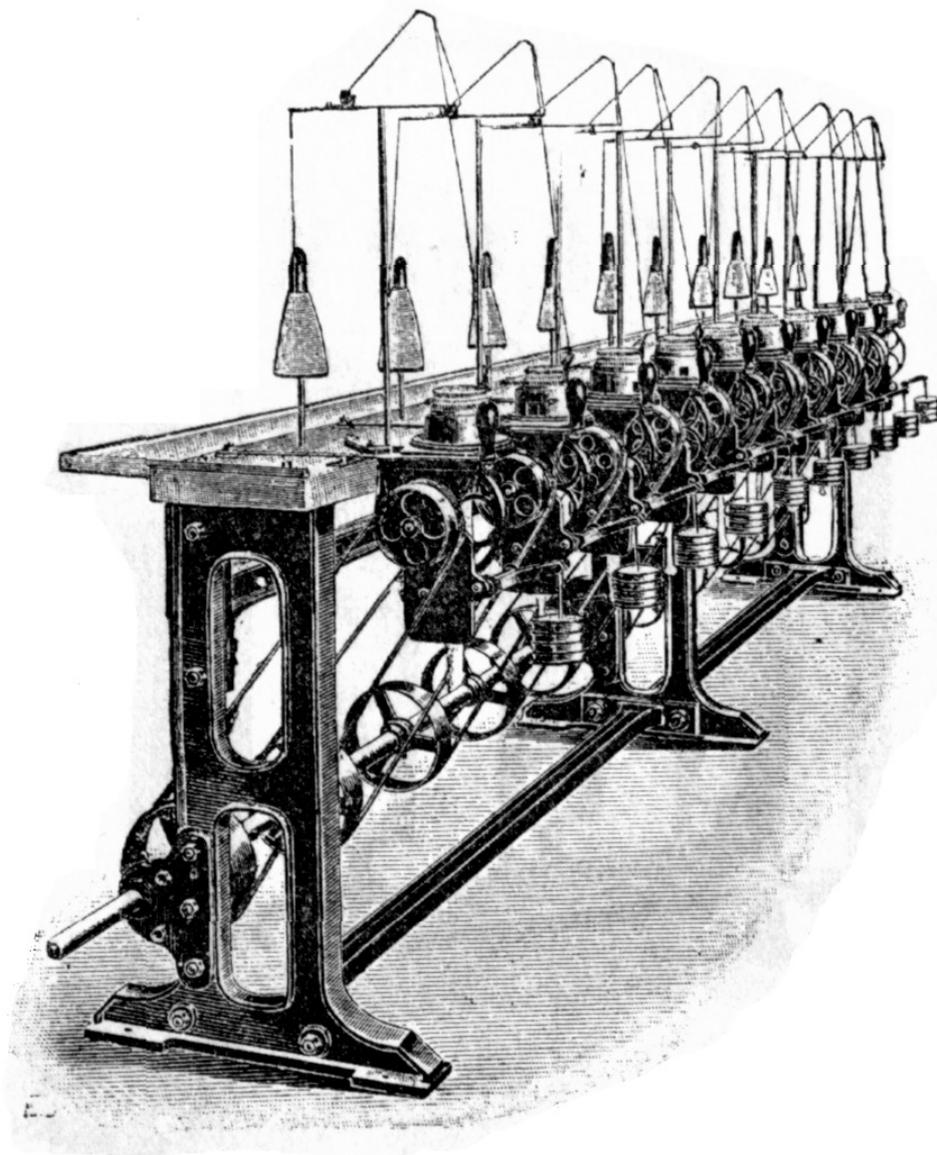
Netzstrickmaschine für Motorbetrieb,
von der Chemnitzer Strickmaschinenfabrik, Chemnitz i. S.

wurde, um soviel wie möglich die erdigen Stoffe (Kalk und Magnesia) und Eisen zu entfernen.

4. Waschen mit sehr verdünnter Flußsäure, um Kieselsäure wegzubringen.

5. Waschen mit destillirtem Wasser bis zum Verschwinden der saueren Reaction.

Fig. 8.



Netzstrickmaschine für Motorbetrieb,
von der Firma Claes & Flentje, Mülhausen i. Th.

Die Zusammensetzung der verschiedenen Reinigungsbäder ändert sich je nach den Eigenschaften der Baumwolle. Das Beste ist, die passenden Mengen der Zusätze durch Versuch zu ermitteln.

Die Baumwolle ist als nicht genügend gereinigt anzusehen, wenn 0,5 g Asche, in Essigsäure gelöst, mit Ammoniumoxalat eine weiße Fällung geben. Nur ein schwaches Opalisieren der Flüssigkeit kann man hingehen lassen.

Geben 0,05 g Asche, in reiner verdünnter Salzsäure gelöst, beim Zufügen einiger Tropfen Salpetersäure und von gelbem Blutlaugensalz einen blauen Niederschlag, so deutet dies darauf hin, daß zuviel Eisen vorhanden ist.

Ein reichlicher Niederschlag darf nicht geduldet werden, wohl aber himmelblaue Färbung, denn es ist unmöglich, das Eisen vollständig zu entfernen, ohne die Baumwollfaser zu zerstören.¹⁾

Fig. 9 a.



Kaltgefälltes Calciumoxalat.

Fig. 9 b.



Heißgefälltes Calciumoxalat.

¹⁾ Der Glühnetzfabrikant, welcher seine Netze nicht selbst erzeugt, kann solche u. a. von folgenden Firmen beziehen: Julius Janz, Berlin O., Blumenstraße 70. Ehrlich & Co., Iglau, Mähren.

Bereitung des „Fluid“.

In der Gasglühlicht-Industrie bezeichnet man jene Flüssigkeit, welche zum Imprägniren der Netze dient, kurzweg mit dem Namen „Fluid“.

Das Fluid muß in einem sehr reinen Raume bereitet werden, in Glasgefäßen, welche oftmals mit destillirtem Wasser ausgespült werden.

Im Kleinbetriebe ist die Benützung von Fünf-Litergläsern mit eingeriebenen Stöpfeln empfehlenswerth.

Die Darstellung besteht aus zwei Operationen:

1. Bereitung der Thoriumnitratlösung.
2. Abwägen und Zusetzen des Cernitrats.

Die besten Thoriumnitratlösungen sind:

I. Körniges Thoriumnitrat mit 49% Thoriumoxyd	1500 g
Destillirtes Wasser ¹⁾	3750 cm ³
II. Thoriumnitrat, wie oben	1200 g
Destillirtes Wasser	4000 cm ³

¹⁾ Da das zur Fluidbereitung dienende Wasser weder Mineralstoffe noch Kohlensäure gelöst enthalten darf, so ist es unerläßlich, destillirtes Wasser anzuwenden.

Dieses muß folgende Proben halten:

1. Es darf sich bei Zufügung einiger Tropfen mit Salpetersäure angesäuertes Silbernitratlösung nicht trüben.
2. Es darf sich bei Zusatz von Salpetersäure und Baryumnitrat nicht trüben.
3. Es darf sich bei Zusatz von Kalk- oder von Barytwasser nicht trüben.

Da in unserer Industrie gerade die Mineralstoffe schädlich sind, so besteht die einfachste Probe darin, daß man eine kleine Menge Wassers auf einem blanken Platinbleche verdampft. Bleibt nach dem Verdampfen kein Rückstand, so kann das untersuchte Wasser verwendet werden, bleibt aber auch nur ein schwacher weißer Fleck, so ist es als ungeeignet anzusehen.

Beim Lösen dieses Salzes in Wasser erwärmt sich die Flüssigkeit. Um die Erwärmung der Flüssigkeit, welche sie trüben könnte, ohne daß es möglich wäre, sie ohne Veränderung ihrer Zusammensetzung wieder zu klären, zu vermeiden, muß das Gefäß, in welchem die Flüssigkeit bereitet wird, in ein anderes Gefäß gestellt werden, das Eis enthält.

Man rührt die Lösung gut um und läßt sie über Nacht ruhig stehen. Wurde die Lösung mit der angegebenen Vorsicht und aus reinem Thoriumnitrat hergestellt, so ist sie ganz farblos und klar.

Nun gelangt man zur Bestimmung der zuzusetzenden Menge von Cernitrat — der heikelsten Operation des ganzen Processes. Auf diese Operation kann man gar nie zuviel Sorgfalt verwenden. Es ist am bequemsten, jene Menge Cernitrat, ausgedrückt in Milligrammen, anzugeben, welche auf 1 g Thoriumnitrat kommt.

Bevor der Fabrikant an das Abwägen des Cernitrats geht, hat er sich zu entscheiden, welche Farbe das Licht seiner Netze haben soll.

Thoriumnitrat Gramm	KrySTALLISIRTES CERNITRAT VON SCHUCHARDT, GÖRLITZ Milligramme	Farbe des Lichtes
1	6	weiß
1	6.5	dauernd licht strohfarbig
1	7	hellgelb
1	8	gelb
1	9	orange gelb
1	10	rothgelb
1	11	dunkel rothgelb (nicht brauchbar)
1	12	dunkel rothgelb und schwach (nicht brauchbar).

Zu diesem Ende seien die vorstehenden Daten (Tabelle, Seite 67) angeführt, welche der Praxis des Verfassers entnommen sind.

Das beste Licht ist jenes, welches erhalten wird, wenn sich die Mengen des Thoriums und des Cers derart verhalten, daß auf 1 g Thoriumnitrat 6·5 oder 7 mg chemisch reines krystallisiertes Cernitrat kommen. Damit der Zusatz an Cer jedesmal genau ausfällt und um Irrthümer möglichst zu vermeiden, ist es bequem, eine große Menge Cernitratlösung von bestimmtem Gehalte darzustellen. Am praktischesten scheint es mir, mindestens 5 l einer 5%igen Cernitratlösung zu bereiten. Hierzu nimmt man:

Krystallisiertes Cernitrat	250 g
Destilliertes Wasser	5000 cm ³

Das Cernitrat wird auf einer auf 1 Decigramm empfindlichen Wage so genau und so rasch wie möglich abgewogen. Die Lösung tritt, wegen der leichten Löslichkeit des Cernitrats, sofort ein. Beim Gebrauch der Lösung beachte man, daß:

1 cm ³ Lösung	0·05 g Cernitrat
1 mg Cernitrat	0·02 cm ³ Lösung

entspricht.

Diese Lösung wird zur Thoriumnitratlösung zugesetzt und zwar in solcher Menge, wie dies aus dem Verhältnisse, in welchem die Quantität des Cernitrats zu der des Thoriumnitrats stehen soll, folgt. Wenn wir eine Flüssigkeit haben, welche 1500 g Thoriumnitrat enthält, und haben wir festgesetzt, daß auf jedes Gramm Thoriumnitrat 6·5 mg Cernitrat kommen sollen, so ist es klar, daß die zuzusetzende Anzahl Cubiccentimeter Cernitratlösung sein wird:

$$6·5 \times 0·02 \text{ cm}^3 \times 1500 = 195 \text{ cm}^3.$$

Liegt eine Lösung von 5000 g Thoriumnitrat vor und haben wir bestimmt, daß 7 mg Cernitrat auf 1 g Thoriumnitrat kommen sollen, so haben wir

$$7 \times 0.02 \text{ cm}^3 \times 5000 = 700 \text{ cm}^3$$

Cernitratlösung zu nehmen.

Diese beiden Beispiele beleuchten die Art und Weise, in welcher man sich dieser Cernitratlösung von bestimmtem Gehalte zu bedienen hat.

Sie wird der Thoriumnitratlösung zugefügt, man schüttelt um und kann die Mischung nach Verlauf von zwei Stunden in Verwendung nehmen.

Da es in der Praxis oft von großem Nutzen ist, zu wissen, wieviel Gramm Thoriumoxyd oder wieviel Gramm Thoriumnitrat eine gegebene Gewichtsmenge „Fluid“ von bekanntem Percentgehalt an Thoriumnitrat enthält, so lasse ich eine Tabelle folgen, mit Hilfe welcher man die gesuchten Zahlen leicht finden kann.

Mengen Thoriumnitrat und Thoriumoxyd, enthalten in Thoriumnitratlösungen.

Lösung von — %	Gehalt an Thoriumnitrat [Th(NO ₃) ₄ + 4 H ₂ O] in 100 Gewichtstheilen Flüssigkeit	Gehalt an Thoriumoxyd (ThO ₂) in 100 Gewichtstheilen Flüssigkeit, vorausgesetzt, daß das Thoriumnitrat 49% Oxyd enthält
20	16·666	8·166
21	17·355	8·504
22	18·032	8·836
23	18·699	9·162
24	19·354	9·483
25	20·000	9·800
26	20·634	9·111
27	21·259	10·417
28	21·875	10·719
29	22·480	11·015
30	23·076	11·307
31	23·664	11·595
32	24·242	11·878
33	24·812	12·158
34	25·373	12·433
35	25·925	12·703
36	26·470	12·970
37	27·007	13·233
38	27·536	13·493

Lösung von — %	Gehalt an Thoriumnitrat [Th(NO ₃) ₄ + 4 H ₂ O] in 100 Gewichtstheilen Flüssigkeit	Gehalt an Thoriumoxyd (ThO ₂) in 100 Gewichtstheilen Flüssigkeit, vorausgesetzt, daß das Thoriumnitrat 49% Oxyd enthält
39	28·057	13·748
40	28·570	13·999
41	29·078	14·247
42	29·577	14·493
43	30·069	14·734
44	30·554	14·971
45	31·034	15·201
46	31·506	15·438
47	31·972	15·666
48	32·439	15·895
49	32·885	16·114
50	33·333	16·333

Das Imprägniren der Netze und die darauffolgenden Operationen.

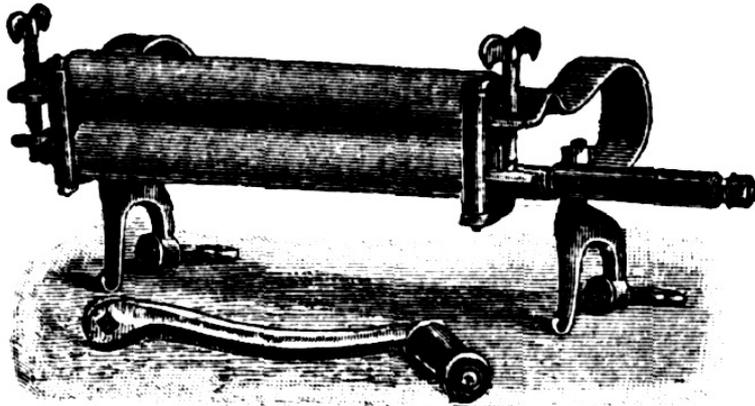
Nachdem man sich von der Reinheit der Baumwolle der unbearbeiteten Netze überzeugt und nach einem der angegebenen Gewichtsverhältnisse das Fluid hergestellt hat, nimmt man das Eintauchen vor.

Die Netze müssen mindestens während fünf Minuten im Fluid vollständig untergetaucht sein.

Dann werden sie einzeln ausgedrückt, indem man sie zwischen den Cylindern einer Quetschmaschine — wie eine solche hier abgebildet ist — durchgehen läßt. Das Functioniren dieser Vorrichtung ist aus der Abbildung ohneweiters verständlich.

Der Druck zwischen den beiden Cylindern wird mittelst Schrauben geregelt und bewirkt man durch Ausübung eines größeren oder eines geringeren Druckes, daß im Netze eine kleinere oder eine größere Menge Fluid zurückbleibt.

Fig. 10.



Die folgende kleine Tabelle gibt die Mengen Fluid an, welche in den Netzen bleiben sollen, wenn diese aus Garn Nr. 100 hergestellt werden, je nachdem sie Normalnetze mit einem mittleren Gewichte von 3·5 g oder Liliputnetze von 2 g mittlerem Gewichte sind.

Netz	40%iges Fluid	30%iges Fluid
Normal	4·5 g	5·5 g
Liliput	3·0 „	3·6 „

Um die richtige Absorption zu erzielen, controlirt man den Vorgang wie folgt:

Auf eine der Schalen einer auf Centigramme empfindlichen Wage bringt man ein trockenes, unbearbeitetes Netz und 4.5 g in Gewichtsstücken. Auf die andere Schale bringt man das Netz so, wie es aus der Presse kommt. Ist die absorbirte Menge die richtige, so bleibt die Wage im Gleichgewicht, anderenfalls werden die Schrauben der Presse angezogen oder gelockert, bis richtige Absorption erhalten wird.¹⁾

Diese Controle wiederholt man mehrmals während der Fabrikation der Netze, denn wegen des Nachlassens der elastischen Federn der Presse ändert sich während des Arbeitens der Druck zwischen den Cylindern und damit die Menge des absorbirten Fluids.²⁾

Wenn, was unmöglich ist, bei der Fabrikation keine Verluste eintreten würden, so müßte man mit einer Flasche zu 5250 g Fluid von 40% 1166 Stück Netze (von denen ein jedes 4.5 g absorbirt enthält) präpariren können. Mehrmals wiederholte Versuche haben mir gezeigt, daß man aus 5150 g 40%igem Fluid im Mittel 900 Netze bekommt, und dies nur dann, wenn man unter Beobachtung größter Vorsicht arbeitet.

¹⁾ Normale Netze ohne Asbestöse, hergestellt aus Garn Nr. 100, im Gewichte von 3.5 g, bei Absorption von 4.5 g 40%igem Fluid, wiegen nach dem Ausglühen 782 mg, wie aus folgenden Wägungen hervorgeht:

I.	0.773 g
II.	0.798 "
III.	0.795 "
IV.	0.770 "
V.	0.777 "
	<u>3.913 : 5 = 0.782.</u>

²⁾ Per Stunde werden ungefähr 300 Netze ausgepreßt.

74 Das Imprägniren der Netze und die darauffolgenden Operationen.

Um zu erfahren, wieviel normale Netze aus einer Menge 40%igen Fluids x erhalten werden können, hat man bloß x mit 0.17 zu multipliciren.

Von den zu dieser Operation verwendeten Arbeitern hat man peinlichste Reinlichkeit zu verlangen.

Ehe sie an die Arbeit gehen, besehe man ihre Hände, besonders die Nägel; man ordne an, daß sie sich mit Seife waschen und mit destillirtem Wasser abspülen. Ferner müssen

Fig. 11.



Glasformen für Normalnetze.

Höhe (von der Basis bis zum Kopf): 20 cm. Mittlerer Durchmesser: 4.5 cm.
Durchmesser der Basis: 11 cm.

die Schuhe, welche staubig oder kothig sein können, gewechselt werden; auch versehen man sie mit langen, weißen Kitteln, welche immer rein gehalten werden müssen.

Die andauernde Berührung der Hände mit dem Fluid bewirkt Aufspringen derselben, und verursachen die Sprünge, welche sich bilden, ziemlich starke Schmerzen.

Es ist empfehlenswerth, die Hände mit neutralem, entwässertem Glycerin oder mit Vaseline einzuschmieren, ehe man zu Bette geht.

Die ausgepreßten Netze werden behufs Austrocknung über gläserne Formen¹⁾ gestülpt. Fig. 11 u. 12 zeigen die besten Modelle solcher und deren Dimensionen in Centimetern.

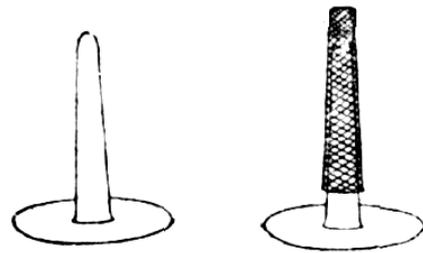
Die Formen werden nun an einem gut gelüfteten, staubfreien Orte auf Brettern aufgestellt.

Nach fünf Stunden oder mehr, je nach der Jahreszeit, sind die Netze ganz trocken, werden von den Formen abgehoben und mit der Asbestöse versehen.

Nach jedem Trocknen müssen die Formen sorgfältig gereinigt werden.

Wendet man für den Kopf des Netzes das Verstärkungsbad an, so ist darauf zu achten, daß die Verstärkungsflüssigkeit nicht auf die Formen fließt, denn ein Netz, welches über die so beschmutzte Form gezogen wird, würde sich während des Abbrennens zusammenziehen.

Fig. 12.



Glasformen für Liliputnetze.

Höhe (von der Basis bis zum Kopf): 17 cm. Mittlerer Durchmesser: 3·5 cm. Durchmesser der Basis: 7·5 cm.

Flüssigkeiten zum Verstärken des Kopfes.

Einige Fabriken pflegen den Kopf der Netze mit einer Flüssigkeit zu befeuchten, welche bewirken soll, daß derselbe nach dem Ausglühen eine größere Härte annimmt. Ich kann — aufrichtig gestanden — den Nutzen dieser Operation nicht einsehen, denn wenn es auch richtig ist, daß der so behandelte Theil des Netzes nach dem Ausglühen kurze Zeit hindurch härter ist, so ist es ebenso richtig, daß diese Härte nach wenigen Brennstunden verschwindet.

¹⁾ Jede Glasfabrik ist im Stande, sie herzustellen.

Will man der Nesspiße das Verstärkungsbad geben, so vermehrt man dadurch unverhältnißmäßig die Handarbeit und läuft Gefahr, fehlerhafte Netze zu bekommen, denn die Verstärkungsflüssigkeit bleibt leicht auf dem Netzkörper kleben und hiedurch wird die Leuchtkraft vermindert, sowie fast augenblickliche Deformation bewirkt.

Von den verschiedenen Verstärkungsbädern gehören folgende zu den besten:

- | | |
|---|-------------------|
| 1. Destillirtes Wasser | 100 g |
| Lösliches Aluminiumnitrat in Körnern..... | 15 „ |
| Magnesiumnitrat..... | 15 „ |
| Phosphorsäure (D = 1.30)..... | 1 cm ³ |
| 2. Destillirtes Wasser | 100 g |
| Magnesiumnitrat | 15 „ |
| Krystallirtes Aluminiumnitrat..... | 25 „ |
| Phosphorsäure (D = 1.30)..... | 1 cm ³ |

Bad Nr. 2 ist wegen der leichten Löslichkeit des krystallisirten Aluminiumnitrats besonders leicht zu bereiten.

Man trägt die Lösung mittelst eines Haarpinzels auf dem oberen Rande der Netze auf, wenn diese schon trocken sind und noch auf den gläsernen Formen sitzen. Um das Bad besser auftragen zu können, um zu vermeiden, daß man zuviel und an zu tiefen Stellen aufträgt, kann man die Lösung mit ein wenig Pikrinsäure gelb, oder mit Methylblau blau färben. ¹⁾)

¹⁾ Ein rasch trocknendes Verstärkungsbad, das gleich nach Bereitung verwendet werden muß, ist folgendes:

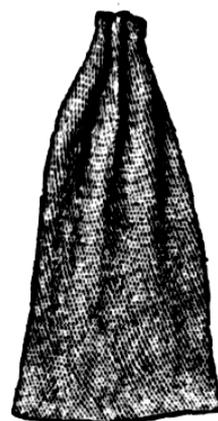
- | | |
|---------------------------------|---------------------|
| Äthylalkohol 95° | 100 cm ³ |
| Aluminiumnitrat in Körnern..... | 15 g |
| Magnesiumnitrat..... | 15 „ |
| Phosphorsäure (D = 1.30)..... | 1 cm ³ |

Man hüte sich, zuviel Phosphorsäure zuzusetzen, denn diesfalls würde der Kopf der Netze nach dem Ausglühen schwarz werden.¹⁾

Die Asbestöse.

Die Öse wird folgendermaßen hergestellt: Man fädelt einen Faden aus reinem Asbest in eine Nähnadel ein und zieht den Faden durch die Spitze des Netzes, welche zuvor in acht gleiche Falten zusammengelegt wurde. Nun zieht man die Nadel heraus und schlingt die beiden freien Enden des Asbestfadens zu einem Doppelknoten, windet eine Nige, fädelt diese ein, zieht zu dem Punkte des Fadens, der dem gemachten Knoten gegenüber liegt, und knüpft auch dort einen Doppelknoten. Man achte darauf, daß diese Knoten fest sind, denn anderenfalls kann die Öse beim Ziehen der Netze über die Holzformen aufgehen.

Fig. 13.



Um berechnen zu können, wieviel das Anbringen der Asbestöse kostet, zieht man in Betracht, daß man auf Eine Öse etwa 0.25 g Asbestfaden benötigt. Asbestfaden Marke 28 f für Glühstrumpffabrikation von Firma Metzeler & Co. in München kostet nun 5 Mark per Kilogramm. An Arbeitslohn hat man etwa 0.40 Mark per 100 Stück Ösen zu bezahlen. Daher erfordert das Anbringen der Asbestösen an Gesamtspesen ungefähr 5.25 Mark bei 1000 Stück Netzen.

¹⁾ Diese schwarze Färbung rührt von Kohlenstoff her, der in der gesinterten Mineralschicht eingeschlossen bleibt und daher nicht leicht verbrennen kann. — Die derart schwarz gefärbte Spitze wird weiß, wenn man sie in der Glasbläserlampe erhitzt.

Verpackung der Netze.

Die imprägnirten und getrockneten Netze werden in Lagen von je 5 Stück in rechteckige Pappschachteln gelegt, deren jede 50 Stück faßt.

Jede Lage wird mit einem Blatt Pergamentpapier bedeckt und werden die Spitzen der Netze einer Lage immer auf die entgegengesetzte Seite gelegt wie die Spitzen der vorhergehenden. Zwischen die einzelnen Schichten bringt man nicht Filtrirpapier, denn dieses würde wegen der Feuchtigkeit, welche die Netze immer enthalten, sie austrocknen und dadurch ihren Salzgehalt vermindern. Auch sei darauf aufmerksam gemacht, daß manche Pergamentpapiersorten des Handels die Netze bei langer Berührung braunfleckig machen. Diese Flecken wirken weder auf das Licht noch auf die Haltbarkeit der Netze schädlich ein, aber sie geben ihnen ein häßliches Aussehen, das von den Käufern beanständet wird.

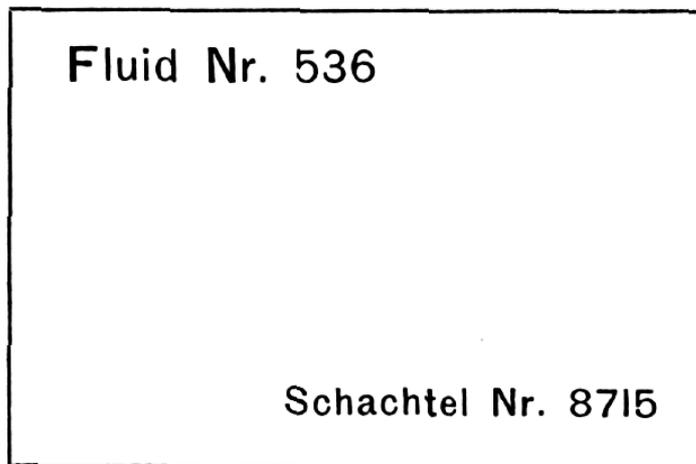
Bevor man eine Pergamentpapiersorte zu gedachtem Zwecke verwendet, nimmt man zwei Bogen davon, legt zwei Netze dazwischen und belastet das Ganze durch fünf Tage mit einem Gewicht oder legt es in eine Copirpresse. Hat man nach der angegebenen Zeit keine Spur von Flecken beobachtet, so kann man das untersuchte Pergamentpapier verwenden, im gegentheiligen Falle ist es zurückzuweisen.

Die Schachteln werden mit ihren Deckeln versehen und mit einem Papierstreifen umwickelt, der den Namen der Fabriksfirma, die Anzahl der in der Schachtel enthaltenen Netze und jene besonderen Bemerkungen trägt, welche jeder einzelne Fabrikant für angezeigt hält.

Um sich bei allenfalls einlaufenden Reclamationen Rechenschaft geben zu können, wird jede Partie Fluid

numerirt und die Schachteln für sich fortlaufend numerirt — ähnlich wie dies die Fabrikanten photographischer Platten zu thun pflegen. — Ueber alles dies wird in einem besonderen Register Buch geführt.

In Befolgung dieses Systems wird beispielsweise eine Schachtel folgende Aufschrift tragen:



Fehler der imprägnierten und nicht abgebrannten Netze, wie sie in den Schachteln aufbewahrt werden.

Sehr feuchte Netze. Sind in einem feuchten Raume aufbewahrt worden.

Netze mit braungelben Flecken. Schlechtes Pergamentpapier.

Gelbe Netze. Sehr alt. — Zu saure Thoriumsalzbäder.

Netze, welche beim Stülpen über die Holzformen brechen. Wenn die unbearbeiteten Netze zu lange in den saueren Reinigungsbädern belassen wurden, oder wenn die saueren Bäder zu concentrirt waren.

Personal und Material für kleine Betriebe.

Da die Gasglühnetz-Erzeugung auch in kleinem Maßstabe ausgeübt werden kann, weil hiezu bloß sehr wenig Capital nöthig ist, so erscheint es nützlich, einige Angaben über Personal und Material zu machen, wie solche zu einer Production von nur 2000 Netzen wöchentlich erforderlich sind.

Personal. Ein 16 bis 18jähriges Mädchen zu Mark 1.50 Taglohn.

Material. Netze und Fluid.

2 bis 4 Flaschen mit eingeriebenen Stöpfeln, jede 1 bis 2 Liter fassend.

1 graduirter Cylinder von 1 l Inhalt.

1 Pipette, welche in Zehntelcubiccentimeter getheilt ist.

2 Glasflaschen à 5 l, jede mit eingeriebenem Stöpsel versehen.

2 Pressen (Walzenmaschinen)¹⁾ mit Gummiwalzen von 30 cm Länge und 45 mm Durchmesser. (Eine in Gebrauch, eine in Reserve.)

1 Porzellan- oder Glasgefäß, um die Walzenmaschine hineinzustellen.²⁾

1 Tisch.

Eine auf 1 cg empfindliche Wage.

1000 Stück gläserne Trockner.

Holzbretter zum Aufstellen der Trockner.

¹⁾ Die besten Resultate gibt die „Hansa“-Wringmaschine der Firma Blödner & Bierichrod in Gotha. Dieselbe kostet 13 Mark franco Gotha.

²⁾ Diese wird zweckmäßig auf einer geeigneten Unterlage (Bock) aus Eisen befestigt.

Rechteckige Pappschachteln zum Aufbewahren der präparirten Netze. (Siehe Verpackung der Netze, Seite 78.)

Herstellungskosten der Netze.

Um die Gestehungskosten der imprägnirten und zum Calciniren fertigen Netze zu kennen, berücksichtige man die folgenden Daten, welchen eine langjährige persönliche Praxis des Verfassers zu Grunde liegt, und welche den deutschen Verhältnissen entsprechend abgeändert wurden.

1000 Stück Normalnetze im Mittel.	53·63
1·666 kg Thoriumnitrat à 30 Mark	49·98
Asbestfaden, 1 kg zu 5 Mark	1·25
Arbeitslohn.	5·25
Binden des Asbestfadens (Arbeitslohn)	4·00
Cernitrat und destillirtes Wasser. Ersteres zu 60 Mark per 1 kg, ¹⁾ letzteres, von dem ca. 5 l gebraucht werden, zu Mark 0·04 per Liter	0·85
	114·96

Bei der gegenwärtigen Marktlage läßt sich sagen, daß gute Netze per Stück auf ca. 12 Pfennige zu stehen kommen. Es ist begreiflich, daß die Kosten beträchtlich steigen werden, wenn man, was immer nützlich ist, einen Chemiker anstellt, und wenn man besondere Verbesserungen der Erzeugnisse wünscht. Uebrigens bleibt der Preis auch dann immer unterhalb 15 Pfennigen.

Vergleicht man die Menge Thoriumnitrat mit der Menge Fluid, welche jedes Netz aufnehmen soll, so erkennt man,

¹⁾ Der Preis des Cernitrats ist sehr veränderlich.

daß man mit 1666 g Thoriumnitrat viel mehr Netze müßte imprägniren können.

Doch nehme man die angegebene Zahl zur Basis, denn in der Praxis lassen sich empfindliche Verluste an Fluid, welche diese Verminderung der Ausbeute bewirken, durchaus nicht vermeiden.

Um rasch zu erfahren, wie viele Netze man mittelst einer gegebenen Menge Thoriumnitrat herstellen kann, genügt es, die letztere, ausgedrückt in Grammen, mit 0·6 zu multipliciren.

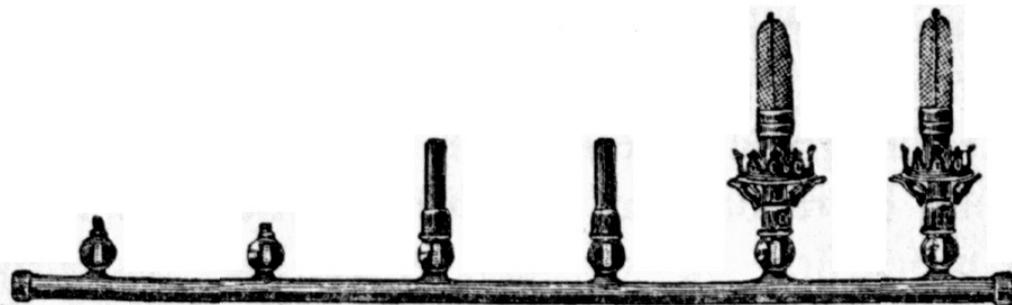
Das Abbrennen der Netze.

Das Abbrennen der Netze ist eine Operation von allergrößter Wichtigkeit: es läßt sich geradezu behaupten, daß vom Abbrennen das Leben des Netzes abhängt.

Zur Ausführung dieser Operation hat man ein geräumiges, gut gelüftetes Locale mit glatten Wänden zu wählen, welches aufs Peinlichste rein gehalten wird. Es ist gut, wenn die Fenster dieses Raumes nicht auf die Straße gehen, sondern eher auf den Hof oder einen grasbewachsenen Garten — alles dies, um soviel wie nur möglich Staub zu vermeiden. Auch der Fußboden des Locals muß derart hergestellt sein, daß er keinen Anlaß zu Staubbildung gibt.

Am besten geeignet zu diesem Zwecke sind die mit glafirten Ziegeln oder mit Marmor oder mit Mosaik ausgelegten Fußböden. Sollte man genöthigt sein, in einem mit gewöhnlichen Ziegeln gepflasterten Raume zu arbeiten, so ist es rathsam, einen zwei- oder dreifachen Anstrich von gekochtem Leinöl zu geben, welcher die Ziegel am Verstauben hindert.

Fig. 14.



Die Wände sind dann am geeignetsten, wenn sie mit Papier austapeziert oder mit Oelfarbe angestrichen sind. Sind sie aber mit solchen Stoffen getüncht, welche sich leicht als Pulver ablösen, so wird dieser Uebelstand dadurch behoben, daß man sie mit Milch oder auch mit einer schwachen Leimlösung überstreicht.

In dem Zimmer, wo das Abbrennen vorgenommen wird, ist eine Marmor- oder eine Holzplatte an der Mauer befestigt, welche als Werkstisch dient. Ferner braucht man eine Gasleitung, welche das Gas einer Reihe von Eisenrohren, die eine der Ausdehnung des Betriebes entsprechende Anzahl von Hähnen tragen, zuführt. Auf die andere Seite der Rohre werden Hähne mit Brennern aufgesteckt.

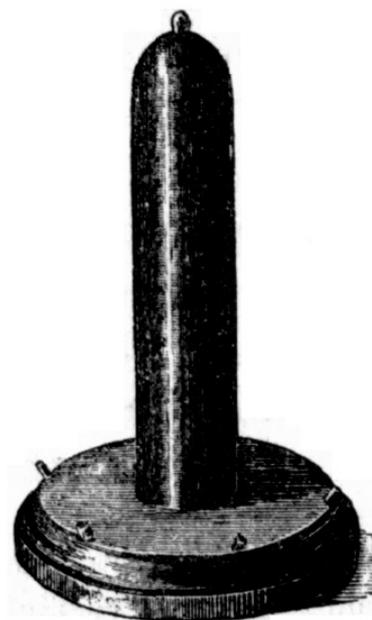
Die für einen kleinen Betrieb nöthigen Geräthe sind:

1. Kegeltumpfförmige Holzform für Normalneze. (Siehe Fig. 15.)

Eine kegeltumpfförmige Holzform für Liliputneze. Sie unterscheidet sich von jener für Normalneze nur durch ihre geringeren Dimensionen.

2. Ein Bunsenbrenner „à veilleuse“, welcher eine fast farblose, etwa 15 cm hohe Flamme gibt.

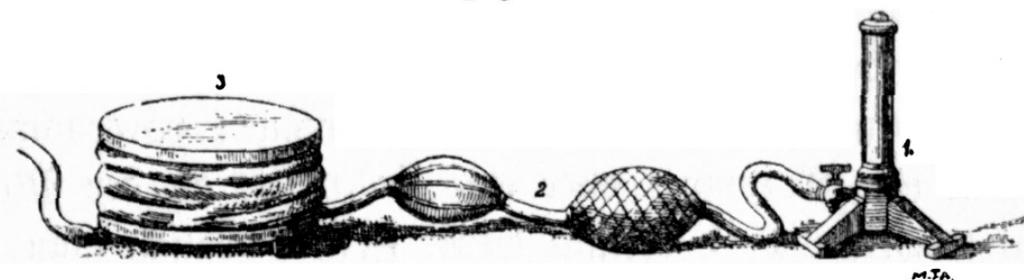
Fig. 15.



3. Ein vollständiger Apparat zum Abbrennen mittelst comprimirtes Gases, wie ihn Fig. 16 darstellt, und der folgendermaßen zusammengesetzt ist:

a) Aus einem Brenner für comprimirtes Gas. Die Mündung dieses Brenners ist mit einer kreisrunden Messingplatte verschlossen, die von zwei Reihen, in concentrischen Kreisen angeordneten Löchern, durchbohrt ist. Da dieser Theil des Brenners, wenn er aus Messing besteht, rasch zu Grunde geht, so ist es rathsam, ihn aus Platinblech herzustellen. Der Brenner muß mit einem sehr schweren Fuß versehen sein,

Fig. 16.



Apparat für das Abbrennen mittelst comprimirtes Gases.

damit er sich beim Abbrennen der Netze nicht leicht verschieben kann. Es ist gut, ihn direct auf dem Arbeitstische zu befestigen.

b) Aus einer Trommel mit elastischen Wänden aus Wachseleinwand oder aus Leder, welche als Gasreservoir dient.¹⁾

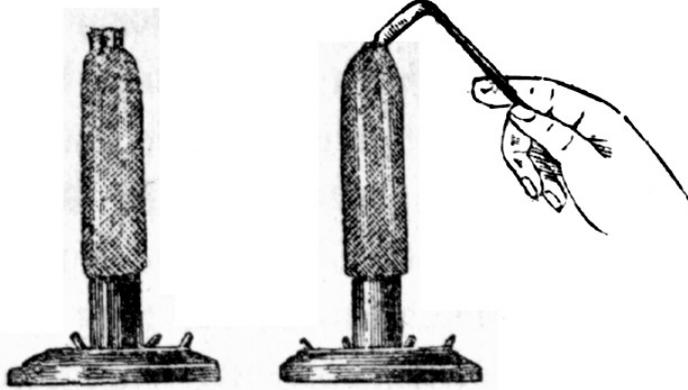
c) Aus einer Blasevorrichtung aus Gummi mit zwei Ballen. Der größere Ballen, welcher mit einem Spagatnetz umgeben ist, damit er nicht über Gebühr beansprucht werden kann, dient dazu, das Flackern der Flamme des Brenners zu verhindern.

Beim Abbrennen verfährt man wie folgt:

Mit sehr reinen Händen, an welchen sich keine Ringe befinden, bringt man ein Netz auf die Holzform, über welche

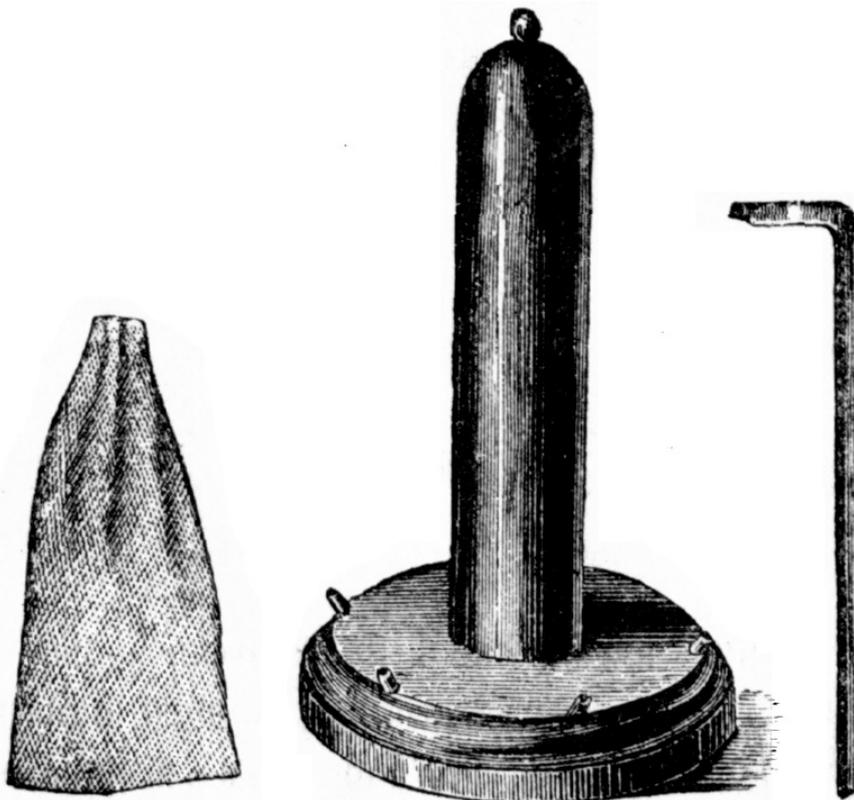
¹⁾ Alle diese Gegenstände sind erhältlich bei der Firma D. Lorenz jun., Berlin, Sebastianstraße 73.

Fig. 17.



man es so spannt, daß alle Falten verschwinden. Die Falten, welche sich in der Nähe der Spitze des Netzes befinden, werden leicht beseitigt, indem man mit der Hand darüberstreicht und eine theilweise Umdrehung des Netzes von links nach rechts und umgekehrt ausführt. Es ist darauf zu achten, daß sich auf dem Netze nicht Zonen von fester zugezogenen und von lockereren Maschen bilden. Dann würde die Spitze des Netzes aufgehen und der Rand eingedrückt werden.

Fig. 18.



Nun faßt man das Netz mit einem Haken aus Nickel an der Asbestöse und hebt es von der Form ab. Man steckt

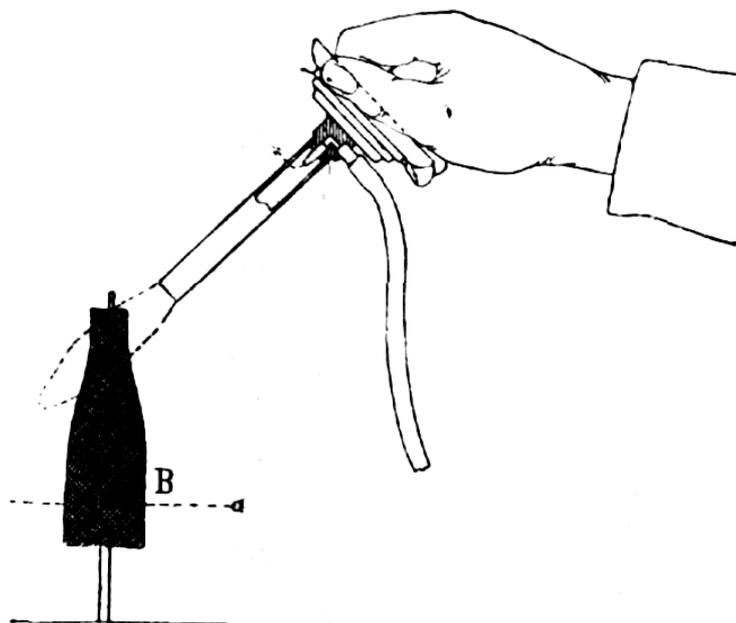
Fig. 19.



den Haken sammt dem daran hängenden Netze in ein Loch, welches in einer Holzleiste oder im Fuße der Form selbst eingelassen ist, und beginnt dann das Abbrennen, indem man gegen den Kopf des Netzes die starke Flamme eines Bunsenbrenners richtet. Man läßt die Flamme immer auf den Kopf des Netzes wirken. Binnen Kurzem bildet sich ein bren-

nender Kreis, welcher langsam zum unteren Theil des Netzes hinabsteigt. Hat dieser Kreis ungefähr das dritte Viertel der Höhe des Netzes erreicht, so stellt man die Wirkung der

Fig. 20.



Flamme ein und läßt so das erste Abbrennen von selbst zu Ende gehen. Ist man so weit gelangt, so wird man bemerken, daß das Netz die Neigung hat, sich unten zu schließen. Dem

hilft man ab, indem man die Wände des Netzes mittelst zweier ganz reiner Glasstäbe auseinanderhält.

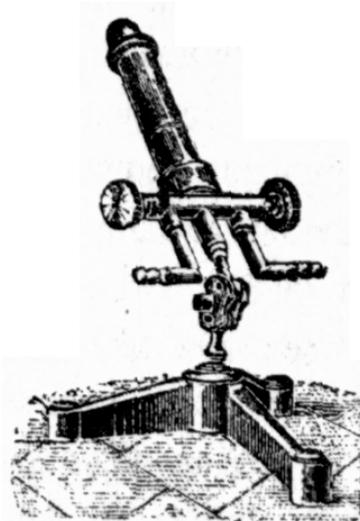
Darnach führt man das Rohr des Bunsenbrenners à veilleuse in das Netz ein, öffnet den Hahn, so daß man eine ziemlich große Flamme erhält, und bestreicht mit derselben die Innenwand des Netzes. Hiedurch verschwinden fast alle Falten, welche das Netz hatte. Durch diese Operation wird der organische Theil des Netzes, nämlich das Baumwollgewebe, zerstört, und werden Thorium- und Cernitrat in die bezüglichen Oxide verwandelt.

Wird die Bunsenflamme, wie angegeben, gegen die Spitze des Netzes gerichtet, so bringt dies den Vortheil mit sich, daß die Spitze härter wird, und daß die Producte, welche von der Zersetzung der Baumwolle herrühren, verbrannt werden, ohne viel Rauch oder unangenehmen Geruch zu verbreiten.

Wenn eine sehr große Zahl von Netzen abzubrennen ist, so muß das Local, wo dieses geschieht, gelüftet werden, denn man hat zu erwägen, daß das Thoriumnitrat und das Cernitrat, mit welchen die Netze imprägnirt sind, bei ihrem Uebergang in Oxide Stickstoffoxide entwickeln, welche saurerer Natur und gesundheitschädlich sind.¹⁾

Will man die Spitze verstärken, so erhitzt man sie in der Flamme einer Glasbläserlampe.

Fig. 21.



Gebläseebrenner.

¹⁾ Gute Ventilatoren für die Räume, wo das Abbrennen geschieht, wurden erfunden und werden in den Handel gebracht von D. Lorenz jun., Berlin, Sebastianstraße 73.

Ist man so mit dem ersten Abbrennen fertig, so geht man zum zweiten über, dessen Zweck darin besteht, dem Netze größere Festigkeit und passende Form zu ertheilen.

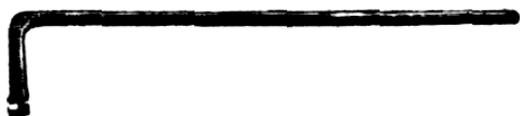
Für das zweite Abbrennen, welches mit comprimirtem Gas bewerkstelligt wird, ist die Trommel mit einem Gaszufuhrrohr in Verbindung zu setzen.

Die zweite Oeffnung wird mit dem mit Ventil versehenen Ballen der Blasevorrichtung verbunden und das Rohr des mit einem Netz überzogenen Ballens an den Brenner für comprimirtes Gas angesteckt. Der so zusammengestellte Apparat bewirkt Verdichtung des Gases und Mischung desselben mit Luft. Die Trommel füllt sich mit Gas, dieses wird von dem mit Ventil versehenen Ballen angesaugt, während er durch die Hand in intermittirende Bewegung versetzt wird. Aus dem zweiten Ballen, in welchem das Gas comprimirt wird, tritt es in den Brenner, wo es zu Folge seines Druckes durch die Löcher des Brenners Luft ansaugt, so daß an der Mündung ein Gemisch aus Gas und Luft zur Verbrennung gelangt.

Man hält den Hahn des Gasbrenners fast geschlossen und zündet an der Mündung des letzteren das Gas an, so daß man einen Kranz von ganz kurzen Flämmchen erhält. Hierauf faßt man mit einem Haken aus Platin ein Netz, welches den ersten Brand bereits überstanden hat und hält es derart über den Druckbrenner, daß das Rohr des letzteren in das Netz hineinragt.¹⁾

¹⁾ Manche deutsche Firmen bringen Eisen- oder Nickelhaken von nebenstehender Form in den Handel.

Fig. 22.

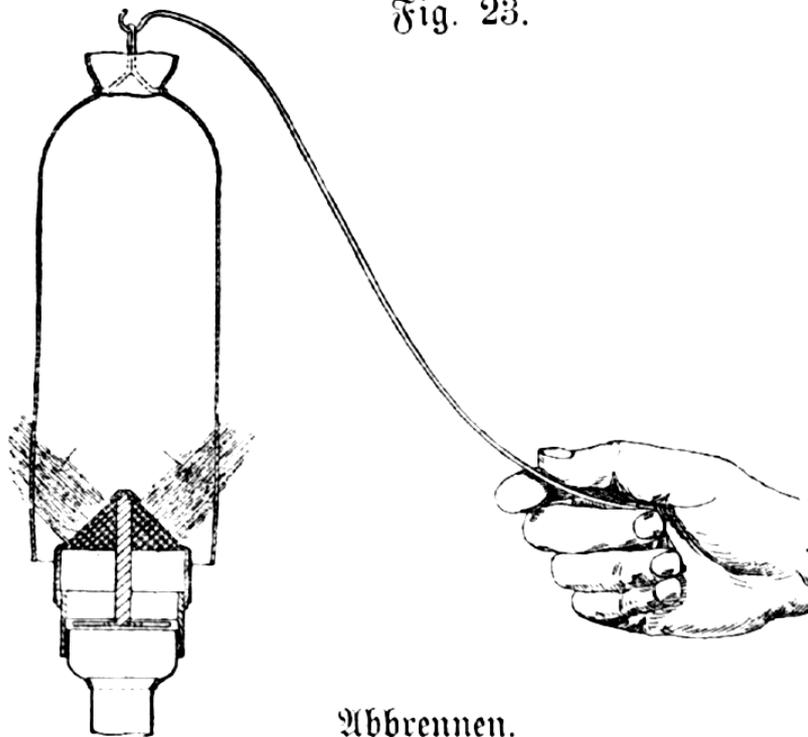


Die eisernen brauchen sich rasch ab. Sowohl die eisernen, wie auch die aus Nickel, sind im Gebrauche nicht sehr bequem.

Wenn der Kopf des Netzes der Brennermündung nahe ist, so dreht man den Gashahn stärker auf und setzt das Gebläse in Thätigkeit. Dabei erhält man das Netz ständig in Bewegung, so daß alle Theile desselben drei Minuten hindurch — welche man an einer Sanduhr abliest — gleichmäßig erhitzt werden.

Es ist nicht möglich, all die Mittel und Mittelchen zu beschreiben, welche nöthig sind, um dem Netz eine gute Form

Fig. 23.



und einen richtigen Durchmesser zu geben. Alles das lehrt nur lange Uebung; über diesen Gegenstand viele Worte zu verlieren, wäre daher unnütz.

Von den Arbeiterinnen,¹⁾ welche zur Ausführung dieser heißen Operation verwendet werden, müssen folgende Eigenschaften gefordert werden:

¹⁾ Man versuche nicht, diese Operation von männlichen Arbeitern ausführen zu lassen; die Praxis hat mir bewiesen, daß die besten Erfolge mit Arbeiterinnen erzielt werden.

Absolute Reinlichkeit;
 gute Augen;
 Geduld;
 ruhige Hand.

Wird das Abbrennen der Netze so ausgeführt, wie dies beschrieben wurde, so erhält man bei ein wenig Übung und viel Geduld immer gute Resultate.¹⁾

Man hat versucht, diese Operation expeditiver zu gestalten durch Anwendung von Maschinen, welche die Möglichkeit bieten, mehrere Netze gleichzeitig auszuglühen. Die Firma Lorenz in Berlin baut Maschinen, mittelst deren man gleichzeitig 3, 6, 10 Netze ausglühen kann.

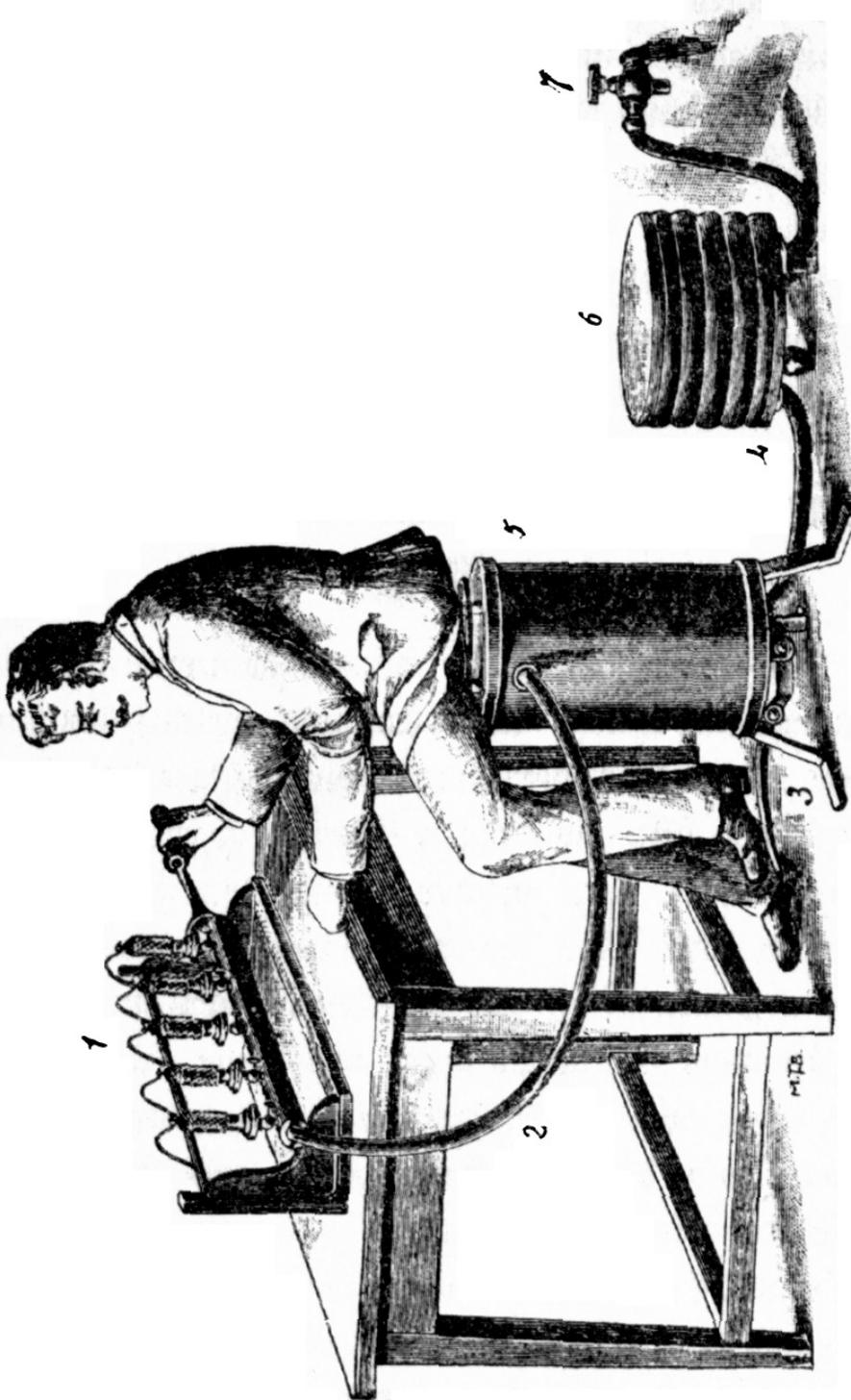
Den Typus derartiger Maschinen veranschaulicht Fig. 24 auf Seite 91, welche eine detaillirte Beschreibung überflüssig macht. Nur soviel sei erwähnt, daß man vermittelst einer Handhabe, durch welche ein Rohr, auf dem die Brenner sitzen, gehoben und gesenkt wird, die ganze Oberfläche der Netze mit der Flamme bestreichen kann.

Trotz der Bequemlichkeit, welche eine derartige Maschine darbieten würde, ziehe ich doch das einzelweise Abbrennen der Netze vor, denn da es nicht möglich ist, daß alle von gleichem Gewichte und von gleichem Feuchtigkeitsgehalte sind, so fordert jedes einzelne Stück ein besonderes Abbrennen. Gewahrt man hierbei, daß sich das Netz auf einer Seite ausbaucht, so kann man bei einiger Übung diesem Uebelstande dadurch abhelfen, daß man das Netz schräg über den Brenner herumdreht. Mit der beschriebenen Maschine ist dies offenbar nicht durchführbar.

¹⁾ Um bei Verbrennungen den Schmerz zu lindern und die Folgen zu vermeiden, halte man stets eine gesättigte 1·16%ige Pikrinsäurelösung vorrätzig. Beim Eintauchen des verbrannten Körpertheiles in diese Flüssigkeit wird der Schmerz gelindert.

Wo kein Leuchtgas zur Verfügung steht, und wo Petroleumglühlicht im Gebrauche ist, kann man die Netze über einer

Fig. 24.



1 Gestell für die Netze und für die Gasbrenner zum Abbrennen derselben. 2 Gaszuführungsrohr.
 3 Pedal, durch welches eine das Gas ansaugende Pumpe getrieben wird. 4 Verbindungsrohr. 5 Gefläße.
 6 Gasreservoir, welches das Glackern der Flamme hindert.

Flamme aus Benzindampf und Luft abbrennen. Ein hierzu geeigneter Apparat wurde von der Firma Lorenz in Berlin erfunden. Er besteht aus einem Behälter für das Benzin,

aus einem Gebläse mit zwei Gummiballen und aus einem Bunsenbrenner, welcher an seiner Mündung mit einer gelochten Metallplatte verschlossen ist. Der Brenner wird mittelst eines Gummischlauches mit dem aus zwei Ballen bestehenden Gebläse verbunden und dieses auf gleiche Art an den Benzinhälter angeschlossen.

Die Luft, welche vom Gebläse angesaugt wird, streicht über das Benzin, welches dadurch verdampft; die mit Luft gemischten Benzindämpfe gelangen dann in den Brenner.

Der Schirm von Corradi beim Ausglühen der Netze.

Beim Ausglühen der Netze mittelst comprimierten Gases wird ein äußerst intensives Licht entwickelt, welches demjenigen, welcher diese Operation vornimmt, höchst schädlich ist. Das Gesicht entzündet sich, die Augen werden gereizt und röthen sich in einer solchen Art, welcher durch kein Heilmittel abgeholfen werden kann. Um die Einwirkung des äußerst intensiven Lichtes abzuhalten, pflegte man die Augen mit schwarzen Brillen zu schützen. Dadurch war das Auge allerdings vor Lichtstrahlen, nicht aber vor Wärmestrahlen geschützt, und auch die übrigen Theile des Gesichtes zogen aus einem so beschränkten Schutz keinen Vortheil.

Dr. Cesare Corradi, Director und Eigenthümer eines angesehenen ophthalmometrischen Institutes in Florenz, hat nun einen außerordentlich einfachen Apparat erfunden, welcher folgende Vortheile bietet:

1. Schutz des Gesichtes vor Wärme- und Lichtstrahlung, welche beim Ausglühen der Netze entsteht.

2. Beliebige Milderung des Lichtes, welches bei eben diesem Ausglühen hervorgebracht wird.

3. Ergänzung des vom Netze ausgestrahlten Lichtes durch rothe Strahlen.

4. Leichtigkeit des Gebrauches und Anbringbarkeit an jedem Tische.

5. Automatische Zerstreung der Wärme mittelst Luftströmung.

Die Vorrichtung besteht aus einem eisernen Gestell mit ebenen Seiten. An der Unterseite befinden sich acht kreisrunde Löcher, welche in zwei Reihen angeordnet sind. In den Rahmen werden drei Glasscheiben eingeschoben, und zwar sind dieselben gefärbt und angeordnet wie folgt:

roth=grün=roth.

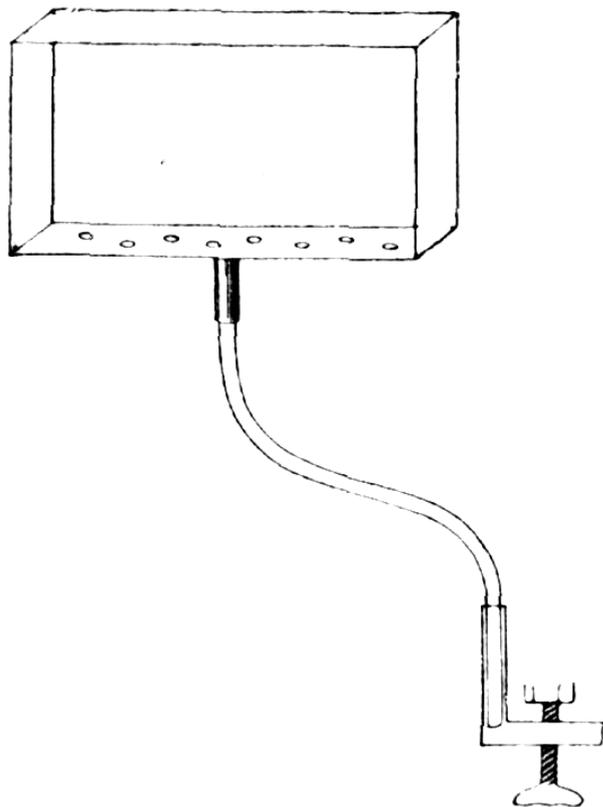
Das Auge des Arbeiters und das auszuglühende Netz sind daher in der Nähe einer rothen Scheibe.

Der Rahmen ist um einen beweglichen Arm drehbar, so daß man den Abstand zwischen Rahmen, Auge und Glühapparat beliebig verändern kann.

Um mir über die Wirksamkeit dieses Schirmes Rechenschaft zu geben, habe ich persönlich nacheinander 50 Netze, welche dem ersten Abbrennen schon unterworfen worden waren, ausgeglüht.

Nach Beendigung dieses Versuches waren die Augen nicht müde, die Haare nicht trocken, und ich empfand im

Fig. 25.



Machen nicht das Gefühl der Austrocknung, wie auch im Kopfe nicht jenes der Benommenheit, welches ich immer nach dem Arbeiten nach der gewöhnlichen Methode hatte.

Beobachtet man während des Ausglühens das Netz durch die Scheiben des Schirmes, so erscheint es braungelb gefärbt. Hält man die Stirne niedrig genug, so macht sich der frische Luftstrom, welcher aus den Löchern in der Unterseite des Rahmens kommt, angenehm fühlbar.

Um zu constatiren, in welchem Maße der Schirm den Durchgang der Wärmestrahlen vermindert, nahm ich einige thermometrische Versuche vor, welche in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

	Versuch mit Netzen mit 70 Kerzen		Versuch mit Netzen mit 35 Kerzen (Siliput)	
Abstand der Scheiben vom Glüh- apparate	13 cm		13 cm	
	14.5 cm		14.5 cm	
Zeitdauer des Versuches	10 Minuten		10 Minuten	
Anfangstemperatur der Scheiben	21°		23°	
Endtemperatur der dem Feuer benachbarten Scheibe	66°	Temper.= Erhöhung 45°	59°	Temper.= Erhöhung 36°
Endtemperatur der vom Feuer am weitesten entfernten Scheibe, die dem Auge am nächsten ist	25°	4°	25°	2°

Wurden die schwarzen Gläser einer Brille unter dieselben Bedingungen wie die erwähnten Scheiben gebracht, so erhitzen sie sich in 13.5 cm Abstand vom Glühapparate nach 10 Minuten langem Erhitzen bei einem Netze von 70 Kerzen von 20° auf 36°.

Wegen der Resultate, welche dieser Apparat gibt, verdient er in jedem Locale, wo Glühlichtbrenner abgeglüht werden, vorhanden zu sein, umsomehr als sein Preis ein mäßiger ist und durch seine Verwendung die Gesundheit der Arbeiter sehr geschützt wird.

Mißerfolge bei der Fabrikation der Netze.

Zu gelbes, röthlich-gelbes, wenig diffuses Licht. Zuviel Cernitrat im Thoriumsalzbade.

Schwaches, graues, bläuliches Licht. Wenig Cernitrat.

Grünliches Licht. Anwesenheit von Erbium im verwendeten Thoriumnitrat.

Rasche Abnahme der Lichtstärke. Wenig Cernitrat. Netze aus schlecht gereinigter Baumwolle.

Zusammenschrumpfen der Netze. Mit Alkalisulfaten verunreinigtes Thoriumsulfat. Wolle mit zuviel Asche. Anwesenheit von Kalk. Unvollständiges Abbrennen.

Faltenwerfen des Netzes. Die Asbestöse sitzt nicht vollständig auf der Einschnürung des Netzes auf.

Röthlich gefärbte Netze. Didymysalze und Spuren von Eisensalzen im Thoriumnitrat.

Braun oder rothbraun gefleckte Netze. Eisen-theilchen in den thoriumhaltigen Bädern, oft herrührend von Rost, welcher von der Presse hineingefallen ist.

Ungleiche Dicke. Schlechtes Auspressen.

Bildung von Löchern beim Ausglühen. Erdalkali-hältiger Staub.

Schwarze Punkte. Rosttheilchen im thoriumhaltigen Bade. Mangel an Reinlichkeit.

Netze, welche während des Glühens unterhalb des Kopfes brechen. Zu verdünntes Imprägnationsbad. Ungenügendes Auspressen.

Ungleichheit des Lichtes. Eingefallene Netze. Netze, die mit schmutzigen Händen berührt wurden. Auf schmutzigen Formen getrocknet. Zwischen Filtrierpapier aufbewahrt worden.

Collodionisiren der Netze.

Um die schon geglähten Netze transportfähig zu machen, pflegt man sie mit einer elastischen Schichte zu überziehen und nennt diese Operation ganz allgemein das „Collodionisiren“.

Dieser Ueberzug wird hergestellt, indem man die abgebrannten Netze in eine leichtflüchtige Flüssigkeit eintaucht, welche elastische Stoffe gelöst enthält.

Einige haben zu diesem Zwecke eine Lösung von Gummielasticum (Para) in Benzin empfohlen.¹⁾

Ich kann, auf Grund meiner Erfahrung, eine derartige Behandlung nicht anrathen, weil die so hergestellten Netze beim Abbrennen sehr leicht brechen.

Die beste Lösung, welche ich empfehlen kann, und zu deren Zusammensetzung ich durch eine große Zahl von Versuchen gelangt bin, ist die folgende:

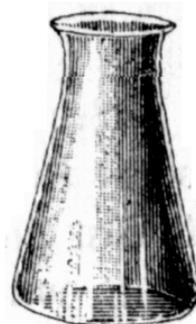
4%iges Collodium	650 g
Rectificirter Schwefeläther	270 „
Ricinusöl	64 „
Rectificirter Campher	16 „

¹⁾ Das chemische Untersuchungsamt der Stadt Breslau empfiehlt eine Flüssigkeit, erhalten durch Auflösung von 2 g Para in Blattform in 100 g Petroleumbenzin. (Journal f. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung, 27, S. 443, 1897.)

Die entstehende Lösung muß völlig klar, fast farblos sein und ist in mit eingeriebenem Stöpsel luftdicht verschlossenen Gläsern aufzubewahren, um die Verflüchtigung des Aethers zu verhindern.¹⁾

Handelt es sich darum, nur einige wenige Netze mit Ueberzug zu versehen, so gießt man die Flüssigkeit in ein Glas von kegelförmiger Gestalt mit ziemlich engem Halse (Erlenmeyerkolben) und taucht die Netze, welche man einzeln mit einem Haken aus Glas, Backfong oder Platin faßt, vollständig bis über die Asbestöje in die Flüssigkeit ein. Sind jedoch viele Netze zu behandeln, so hängt man sie mittelst Backfonghäkchen an einem Glasrohr oder an einem Glasstabe auf und taucht sie alle in die in einer Glas- oder Porcellanwanne befindliche Collodionisierungsflüssigkeit. Aus der schematischen Figur 27 wird dieser Vorgang sofort verständlich.

Fig. 26.



Nach dem Eintauchen werden die Stäbe mit den daran hängenden Netzen, auf eine Unterlage gestützt, derart zum Trocknen aufgestellt, wie dies Fig. 28 andeutet.

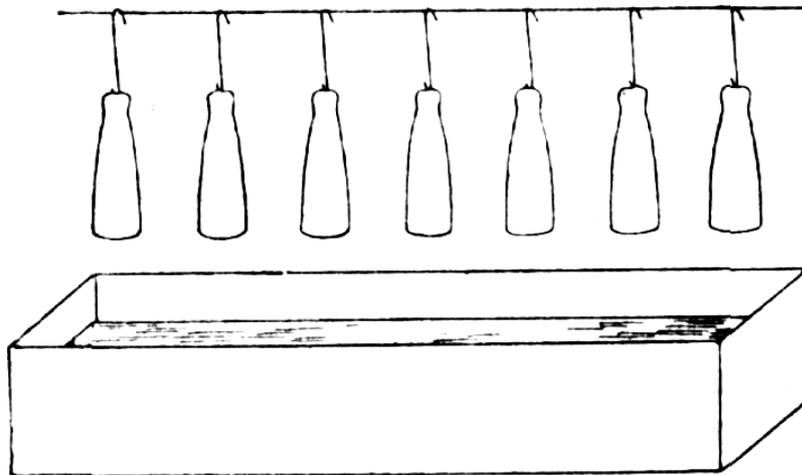
Das Trocknen geht, wegen der großen Flüchtigkeit des Aethers, sehr rasch vor sich.

Man hat darauf zu achten, daß die Netze einander nicht zu nahe hängen, denn in diesem Falle würde eine geringe Bewegung genügen, um sie zum Zusammenkleben zu bringen.

¹⁾ Diese Flüssigkeit ist bei Tage darzustellen, niemals Abends bei Beleuchtung, denn die Aetherdämpfe sind entzündlich und bilden mit der Luft ein explosives Gemenge.

Auf die Flasche, welche die Flüssigkeit enthält, klebt man einen rothen Zettel mit der Aufschrift: „Entzündlich“ und bewahrt sie in einem Zimmer auf, das man niemals Abends betritt.

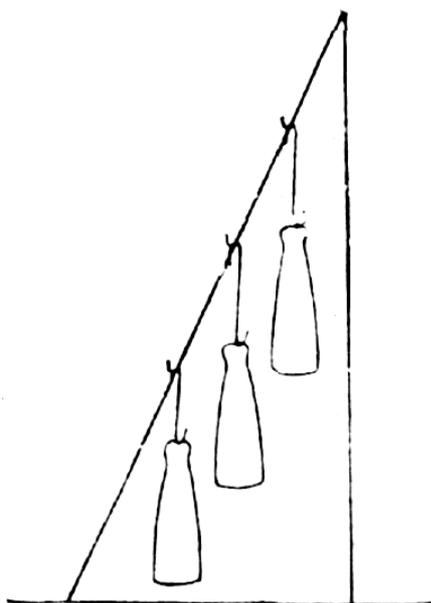
Fig. 27.



Wenn das Collodionisiren gut gelungen ist, so ist das trockene Netz elastisch, weich anzufühlen, nicht zerbrechlich; seine Maschen sind durch ein dünnes Häutchen verbunden und ausgefüllt, welches Häutchen, wenn es unter einem bestimmten Winkel betrachtet wird, Regenbogenfarben zeigt.

Wenn das Netz vollkommen trocken ist, so wird es zusammengenommen, und man schneidet seinen ganzen unteren Rand mit einer gewöhnlichen Scheere ab. Bei allen diesen Operationen muß man sich hüten, das Netz zu sehr zu drücken, noch auch

Fig. 28.



sogenannte „trockene Falten“ hineinzu-
bringen, denn diesen würden nach dem
Abbrennen ebensoviele Risse entsprechen.

Um sich die Fehler zu erklären,
welche collodionisirte Netze zeigen
können, erinnere man sich an die
folgenden Beobachtungen.

Ein Ueberschuß an Ricinusöl
macht die Netze zu weich und schwierig
trocknend.

Ein Ueberschuß an Collodium
macht die Netze unzusammenhängend

nach dem Abbrennen. Taucht man ein abgebranntes Netz in 4%ige Collodiumlösung, so zeigt es sich nach dem Trocknen, welches sehr rasch von statten geht, von einem weißen, opaken Häutchen bedeckt. Wird es abgebrannt, so bekommt es Sprünge, ja es zerfällt fast zu Pulver, und zwar durch die explosive Wirkung der Schießbaumwolle, welche das Collodium enthält, und deren Eigenschaften durch den Alkohol und den Aether nicht verändert werden.¹⁾

Ein Ueberschuß an Kampher gibt zerreibliche Netze, welche leicht brechen, auch ehe sie abgebrannt werden. Solche Netze sind nicht widerstandsfähig gegen Stoß.

Ueberschuß an Aether macht die Netze zerbrechlich, wegen der Dünne der elastischen Schichte, mit der sie bedeckt sind.

Manche pflegen die collodionisirten Netze zu färben. Ich bin sehr gegen diesen Brauch, durch welchen die Leuchtkraft der Netze herabgesetzt wird, da die angewandten Farben fast stets Alkalimetalle enthalten.

Wer collodionisirte und gefärbte Netze erzeugen will, hat nichts Anderes zu thun, als einen der folgenden (Anilin-) Farbstoffe im Collodiumbade zu lösen, und zwar:

für roth	Safranin,
„ gelb	Victoriagelb,
„ grün	Malachitgrün,
„ blau	Methylenblau,
„ violett	Methylviolett.

Um zu berechnen, um wieviel die Gesehungskosten des Netzes durch das Collodionisiren steigen, beachte man, daß

¹⁾ Das Collodionisiren darf nur bei Tageslicht geschehen, und zwar in einem genügend großen, gut ventilirten Locale, damit die Aetherdämpfe, welche die Arbeiter schläfrig machen, weggeführt werden. Das Local ist zu überwachen, um Unglücksfälle zu vermeiden.

jedes Netz ungefähr 4·5 g Collodionisierungsflüssigkeit aufnimmt. Berücksichtigt man, daß 1 kg Schwefeläther Mark 1·40 kostet, so ergibt sich, daß sich der Preis eines Netzes um etwa 1 Pfennig erhöht.

Mit einem Kilogramm Collodionisierungsflüssigkeit können ungefähr 220 Normalnetze collodionisirt werden.

Verpackung der collodionisirten Netze.

Um die collodionisirten Netze in den Handel zu bringen, steckt man sie in cylindrische Schachteln mit Doppeldeckel, welche aus so dickem Pappendeckel angefertigt sind, daß sie Stöße vertragen, ohne sich zu verbiegen.

Eine Verpackungsart, welche mir gute Resultate ergeben hat, besteht darin, an einer der beiden Oeffnungen des Cylinders zwei seitliche Einschnitte anzubringen, das Netz an einem Wollfaden aufzuhängen, diesen in die Einschnitte einzuklemmen und zu spannen. Derart hängt also das Netz. Ueber die Spitze des Netzes legt man einen kleinen Baumwollbausch. In den unteren Theil des Netzes bringt man einen Wattebausch, damit die Form des Netzes erhalten bleibt.

Fig. 29.



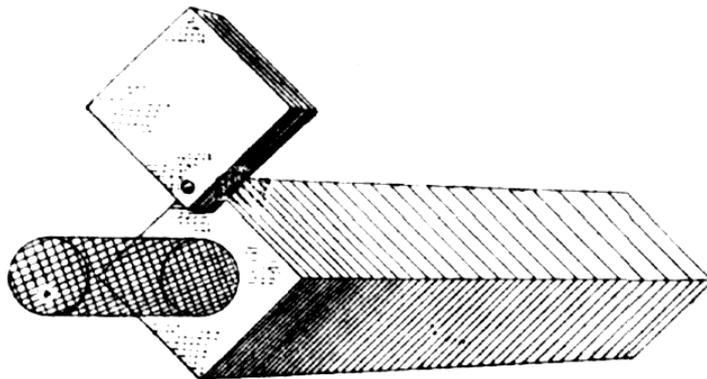
Diese cylindrischen Büchsen, welche in Schachteln aus dickem Pappendeckel eingelegt werden, bieten ein Mittel, die Netze mit einem geringen

Percentsatz an Bruch zu transportiren.¹⁾

¹⁾ Ich sah diese Art der Verpackung bei der Firma F. Meyer & Co., Berlin, in Anwendung, welche große Mengen collodionisirter Netze nach Südamerika lieferte.

Noch bequemer als die cylindrischen Pappbüchsen oder Schachteln sind parallelepipedische Holzschachteln mit cylindrisch ausgehöhltem Innern. Auf den Boden des Hohlraumes gibt man ein wenig gekrämpelte Wolle, füttert die Seitenwand der Höhlung mit Pergamentpapier aus und führt das Netz

Fig. 30.



ein. Die Oeffnung wird nun mit einem Holzdeckel geschlossen, welcher an der Wand der Schachtel drehbar angebracht ist. Eine derartige Verpackung gibt einen niedrigen Percentsatz an Bruch und eignet sich wegen der prismatischen Form der Schachteln gut zum Verpacken in Kisten, weil der Raum gut ausgefüllt wird.

Abbrennen der collodionisirten Netze.

Um das collodionisirte Netz in Arbeit zu nehmen, wird es sorgfältig aus der Schachtel herausgezogen, an einem Metalldrahte aufgehängt und von unten mittelst einer ziemlich großen Gas- oder Alkoholflamme entzündet. In Ermanglung eines Besseren kann man das Entzünden auch mit einem Streichholz vornehmen. Man beobachtet ein Auf-flammen, dann localisirt sich die Flamme an der Spitze. Ist diese Flamme von selbst erloschen, so setzt man das Netz

auf den Brenner auf, zündet an und läßt fünf Minuten lang brennen, ohne den Glaszylinder aufzusetzen. Bei derartigen Vorgehen wird das Netz nicht plötzlich hart, nimmt die Form der Flamme an und gibt ein besseres Resultat.

Das mineralische Netz, welches man nach dem Abbrennen eines collodionisirten Netzes erhält, ist wenig zusammenhängend, fühlt sich nicht rau an und zerfällt leicht zu Pulver. Nachdem es einige Minuten angezündet war, folgt eine geringe Erhärtung. Sind in einem Zimmer viele collodionisirte Netze abzubrennen, so muß man für gute Ventilation Sorge tragen, denn bei der Verbrennung der elastischen Schichte entstehen aus der Schießbaumwolle des Collodiums Stickstoffoxyde enthaltende Gase und durch Zersetzung des Ricinusöls Akrolein, welche Stoffe gesundheitschädlich sind.

Fehler der collodionisirten Netze.

Zerbrechlichkeit. Zuviel Kampher.

Schwieriges Trocknen. Zuviel Ricinusöl.

Netze, welche nach dem Trocknen zu Pulver zerfallen. Zuviel Collodium.

Sich ablösen der Asbestöse. Fehlen von collodionisirendem Material auf der Deje, herrührend von unvollständigem Eintauchen. Heftige Stöße.

Risse des Netzes nach dem Abbrennen. Bei den verschiedenen Operationen sind in das Netz Falten gemacht worden.

Geringe Leuchtkraft. Kann herrühren, außer von denselben Ursachen, welche bei den gewöhnlichen (nicht collodionisirten) Netzen geringe Leuchtkraft bewirken, von unreinem Kampher oder Ricinusöl oder auch von metallhaltigen Farben.

Analyse der Meze.

Eines der besten analytischen Verfahren zur Ermittlung der Zusammensetzung der Thorium und Cer enthaltenden Meze, welche im Handel einen großen Absatz haben, ist jenes von Hinz und Weber¹⁾ vom Laboratorium Fresenius. Im Folgenden geben wir einen Auszug aus diesem Verfahren.

Man nimmt 12 Stück nicht gebrannte Meze, schneidet die Spitze und die Basis ab, weil die erstere Substanzen enthalten kann, welche zur Verstärkung dienen, wie Aluminiumnitrat, Magnesiumnitrat, Phosphorsäure, während letztere Cernitrat im Ueberschuß, Didymnitrat, Lanthannitrat enthalten kann, welche aus den Lösungen herrühren, welche zur Herstellung der betreffenden Marke gedient haben. Die so erhaltenen mittleren Partien der Meze werden im Tiegel geglüht.

Die Meze wird mit saurem Kaliumsulfat bis zum klaren und ruhigen Fließen geschmolzen, die Masse wird dann mit Salzsäure und Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit mit Ammoniak gefällt. Der erhaltene Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst.

Hierauf fällt man mit Oxalsäure, kocht den Niederschlag mit kaltgesättigter, mit Ammoniumacetat versetzter Ammoniumoxalatlösung, so daß sich das Thorium löst. Man läßt erkalten, filtrirt den Niederschlag ab, glüht und wägt bis zu constantem Gewicht.

Man nimmt nun diesen in Ammoniumoxalat unlöslichen Theil mit Schwefelsäure in der Wärme auf, fällt mit Ammoniak löst in Salpetersäure, bringt auf 300 cm³ und theilt die Flüssigkeit in zwei Theile, A und B, jeden zu 150 cm³.

¹⁾ Zeitschrift für analytische Chemie, 37, 94.

In der Partie A nimmt man die Bestimmung des Cers nach G. Knorre vor, indem man folgendermaßen verfährt: Die Salpetersäure wird, so vollständig wie möglich, durch Kochen vertrieben¹⁾ und eine ganz geringe Menge Schwefelsäure, dann aber, nach dem Erkalten der Flüssigkeit, eine wässrige Lösung von Ammoniumpersulfat zugesetzt.

Die so behandelte Flüssigkeit kocht man 1 bis 2 Minuten lang, kühlt sie dann auf 60—40° ab, indem man das Gefäß, in welchem sie sich befindet, in kaltes Wasser stellt, setzt hierauf nochmals Ammoniumpersulfat zu und kocht von Neuem.

Man kühlt nochmals ab, fügt wieder in bezeichneter Weise Ammoniumpersulfat zu und erhält durch 15 Minuten im Sieden. Dann wird ein wenig verdünnte Schwefelsäure zugesetzt.

Ist diese Behandlung sorgfältig ausgeführt worden, so läßt man aus einer in $\frac{1}{10}$ cm³ getheilten Bürette Wasserstoffsuperoxyd von genau bekanntem Titer zufließen, bis zu beginnender Entfärbung. Der Ueberschuß an Wasserstoffsuperoxyd wird mit Kaliumpermanganat (Chamäleon-) Lösung zurücktitirt und von dem zugesetzten Wasserstoffsuperoxyd in Abzug gebracht. Um die Menge des Cers zu erhalten, ist die verbrauchte Menge Wasserstoffsuperoxyd mit 10·135 zu multipliciren.

Zum Nachweise von Neodym genügt es, einen kleinen Theil der Flüssigkeit B durch Eindampfen zu concentriren und dann spectroscopisch zu prüfen. Verhalten sich die vorhandenen Mengen von Neodym und Thorium wie 1 : 100, so läßt sich auf angegebene Art leicht der Nachweis für die Gegenwart des ersteren Elements erbringen.

¹⁾ Um sich davon zu überzeugen, ob die Salpetersäure bereits vertrieben ist, bringt man in den Dampf der Flüssigkeit ein zuvor befeuchtetes blaues Lackmuspapier.

Um Anwesenheit von Lanthan, von Yttrium und auch von Neodym nachzuweisen, benützt man Flüssigkeit B. Man verflüchtigt den Ueberschuß an Salpetersäure und setzt Oxalsäure zu. Es wird abfiltrirt und der Niederschlag mit (kaltgesättigter) Ammoniumoxalatlösung gekocht. Man läßt erkalten, verdünnt mit destillirtem Wasser und läßt ruhig stehen.

Der ungelöste Rückstand besteht aus Ceroxalat und aus den Oxalaten von Lanthan, Yttrium und Didym — vorausgesetzt, daß diese in der Ausgangssubstanz enthalten waren. Man glüht den ganzen Rückstand bis zur Gewichtsconstanz.

Da man den Cergehalt der Lösung A bereits nach Knorre bestimmt hat, so kennt man auch den Cergehalt der ebenfalls 150 cm³ betragenden salpetersauerer Lösung B. Man subtrahirt vom Gewichte der Asche das Gewicht des in B enthaltenen Cers und erhält so die Menge der in B vorhandenen Oxyde von Lanthan, Yttrium, Neodym und Praseodym. Die gleiche Gewichtsmenge an diesen Oxyden findet sich in A.

Zieht man vom Gewichte der veraschten und geglühten Netze das Gewicht des Cerdioxyds mehr dem Gewichte der Oxyde von Lanthan, Didym und Yttrium ab, so erhält man das Gewicht des Thoriumoxyds (Th O₂).

Zur Bestimmung des Cers nach Knorre benöthigt man, wie oben erwähnt, Wasserstoffsuperoxyd von bekanntem Gehalte. Ehe man jene Bestimmung vornimmt, titrirt man daher das Wasserstoffsuperoxyd mit einer Lösung bestehend aus:

Kaliumpermanganat	3·170 g
destillirtem Wasser	1000 cm ³

Ein Cubikcentimeter dieser Lösung entspricht 0·0017 g Wasserstoffsuperoxyd. Erweist sich das Wasserstoffsuperoxyd als etwa 3%ig, so wird es derart verdünnt, daß es 1%ig ist.

Netze mit Selbstzündung.

Unter Netzen mit Selbstzündung versteht man solche Netze, welche das Gas entzünden, sofort nachdem der Gas-
hahn aufgedreht wird.

Der Gedanke, durch das Netz das Gas zu entzünden und jenes glühend zu machen, ist gewiß ein sehr guter, aber die bis jetzt erhaltenen Ergebnisse sind wenig befriedigend. Die Netze mit Selbstzündung, die heute im Handel vorkommen, sind Netze, welche innen an der Spitze mit einer Verbindung bedeckt sind, deren Grundlage von Platinschwamm gebildet wird.

Kommt der Platinschwamm mit dem im Leuchtgas enthaltenen Wasserstoff in Berührung, so wird er glühend und bewirkt so die Entzündung des Gases.

Im Folgenden seien zwei Verfahren beschrieben, mittelst derer man guten Platinschwamm erhält:

1. Man nimmt eine wässrige Platinchloridlösung und setzt einen Ueberschuß an Soda zu. Hierauf fügt man Zucker oder Weingeist zu und erwärmt im Wasserbade. Man filtrirt und bewahrt den erhaltenen Platinschwamm über Schwefelsäure auf. Wenn man diese schwammige Masse mit Wasser zu einer Paste anmacht, mit derselben die Spitze eines abgebrannten Netzes bedeckt, das so präparirte Netz auf einen Glühlichtbrenner aufsteckt und den Gas-
hahn öffnet, so geräth der Platinschwamm ins Glühen, und das Gas entzündet sich.

2. Man löst 50 g Platinchlorid in 50—60 cm³ Wasser und setzt 70 cm³ Formalin (eine 40% ige wässrige Formaldehydlösung) zu. Das Gefäß wird nun in Eis gestellt und 50 g Natriumhydroxyd, gelöst in 50 g Wasser, zugesetzt. Man erhält einen reichlichen Niederschlag. Nach 12stündigem

Absetzenlassen filtrirt man und erhält so eine gelbliche Flüssigkeit, welche beim Kochen einen weiteren Niederschlag absondert. Letzterer wird so lange gewaschen, bis das Waschwasser fast schwarz ist, ein Zeichen, daß sich das Salz in Platinschwamm verwandelt. Man läßt den Niederschlag der Einwirkung der Luft ausgesetzt und wäscht ihn, wenn er ganz schwarz ist, mit destillirtem Wasser bis zum vollständigen Verschwinden von Chlornatrium im Waschwasser.

Die so erhaltene poröse Masse stellt einen sehr activen Platinschwamm dar, welcher über Schwefelsäure getrocknet werden muß. — Platinschwamm ist ein feines, schwarzes Pulver, welches Wasserstoff, Leuchtgas zc. zu entzünden vermag. Wenn er lange Zeit an der Luft liegt, so verliert er genannte Eigenschaft, die ihm aber wieder ertheilt werden kann, indem man ihn schwach erhitzt oder in Schwefelsäure taucht.

Aufarbeitung der Bruchstücke von Netzen.

In den Glühlichtnetzfabriken erhält man bei der Fabrikation eine ziemlich erhebliche Menge von Bruch, Abschnitzeln zc. Weder Bruchstücke, noch alte Netze, weder Bodensatz, noch Rückstand vom Fluid werden jemals weggeworfen.

All diese Materialien können nutzbar gemacht werden, indem man sie in Thoriumnitrat zurückverwandelt.

Die Abschnitzel von collodionisirten Netzen und die ausgemusterten imprägnirten Netze werden verbrannt und die Asche gesammelt. Auch die alten Netze und der Abfall, der beim Brennen entsteht, wird aufbewahrt.

Bei der Aufarbeitung alles dieses Materiales geht man folgendermaßen vor:

Die Abfälle 2c. werden auf einem Metallsieb zerrieben, um die Asbestfäden abzusondern, welche auf dem Siebnetze zurückbleiben.

Das erhaltene Pulver wird in einem Porzellanmörser mit dem sechsfachen seines Gewichtes an saurem Kalium- oder Natriumsulfat zusammengerieben und das Gemisch in einem feuerfesten Tiegel (Battersea¹) geschmolzen.

Das Erhitzen muß so lange fortgesetzt werden, bis die ganze Masse klar und ruhig fließt. Man hüte sich, zuviel von der Mischung in den Tiegel einzutragen, denn dieselbe schwillt an, schäumt ungemein stark und hat das Bestreben, über den Tiegelrand zu steigen.

Es ist rathsam, die Schmelzung unter einem gut ziehenden Kamine oder noch besser unter einem Dunstabzuge auszuführen, denn es entweichen dabei weiße, saure Dämpfe, welche ziemlich schädlich sind.

Wenn sich die geschmolzene Masse an ihrer Oberfläche wie mit einer dünnen, weißen Haut bedeckt, so gibt man geringere Hitze, zieht dann nach einiger Zeit den Tiegel heraus und läßt ihn langsam erkalten. Ist die Masse fast kalt, so fügt man etwas Salzsäure zu, trägt das Ganze in Wasser ein und kocht, bis vollständige Lösung eintritt. Der geringe Rückstand, welchen man oft erhält, besteht aus Kieselsäure. Um dies nachzuweisen, nimmt man einen Platindraht, biegt ihn an einem Ende zu einer kleinen kreisrunden Dese und bringt auf dieselbe ein wenig Borax. Man erhitzt, bis dieser vollständig geschmolzen ist. Die kleine Platinöse ist sodann von einer durchsichtigen und farblosen Perle erfüllt.

¹) Die Schmelzung kann in einem gewöhnlichen Kohlenofen ausgeführt werden.

Auf diese Perle bringt man eine ganz kleine Partie des unlöslichen Rückstandes und erhitzt sehr stark vor dem Löthrohr.

Beobachtet man während des Erhitzens in der Perle ein äußerst bewegliches Wölkchen, welches häufig auch Schlangenform annimmt, so ist der Schluß berechtigt, daß die Behandlung richtig ausgeführt wurde und daß der Rückstand aus Kieselsäure besteht.

Die Substanz, welche der Schmelzung unterworfen worden war, findet sich jetzt im Wasser gelöst vor.

Zu dieser Lösung setzt man eine Oxalsäurelösung (1 : 9) bis zur völligen Fällung. Man läßt die Flüssigkeit lange ruhig stehen und decantirt dann mit Hilfe eines Glasrohres. Hierauf nimmt man ein klein wenig von der klaren Flüssigkeit und behandelt mit Oxalsäurelösung (1 : 9). Ergibt diese Probe etwas Niederschlag, so setzt man zur ganzen übrigen Flüssigkeit Oxalsäure, läßt ruhig stehen und führt wieder die vorhin beschriebenen Operationen aus.

Der am Boden des Gefäßes verbliebene unlösliche Rückstand, welcher Thorium-, Cer- und Calciumoxalat enthält, wird mit kaltgesättigter Ammoniumoxalatlösung gekocht, der einige Cubiccentimeter gesättigter Ammoniumacetatlösung zugesetzt werden. Das hierbei ungelöst bleibende besteht aus Ceroxalat und aus Calciumoxalat. Man filtrirt ab und setzt zum Filtrat reine Salzsäure, welche das ganze Thoriumoxalat ausfällt.

Dieses Thoriumoxalat wird wieder gelöst, indem man es mit einem Ueberschuß an Ammoniumoxalat kocht; dann läßt man erkalten und setzt Ammoniak zu, wodurch das Thorium als weißes, gelatinöses Hydroxyd ausfällt. Man filtrirt ab und wäscht mit destillirtem Wasser bis zum vollständigen Verschwinden des Ammoniumoxalats. Man über-

zeugt sich davon dadurch, daß man einige Tropfen Waschwasser in ein Probierrohr gießt, welches mit Essigsäure angesäuerte Chlorcalciumlösung enthält. Ist das Oxalat noch nicht gänzlich gewaschen, so erhält man bei dieser Probe einen von der Bildung von Calciumoxalat herrührenden weißen krystallinischen Niederschlag.

Ist das Thoriumhydroxyd völlig ausgewaschen, so schwemmt man es in ganz wenig Wasser auf und gießt langsam in concentrirte Salpetersäure, welche sich in einer Porzellan- oder Glaschale befindet. Man bringt vorsichtig im Wasserbad zur Trockne und erhält als Product Thoriumnitrat.

Um dasselbe auf seine Reinheit zu prüfen, unterzieht man es den bekannten Proben. (Siehe Seite 46)¹⁾.

Einwirkung der Metalle aus der Platingruppe auf Thoriumoxyd.

Jedermann kann sich mit größter Leichtigkeit davon überzeugen, daß ein aus Thoriumoxyd allein bestehendes Netz kein brauchbares Licht gibt. Das so erhaltene Licht ist sehr schwach und von bläulich weißer Farbe. Die Gegenstände, welche bei diesem Lichte betrachtet werden, erscheinen grau. Es genügt, Thoriumoxyd mit Ceroxyd oder auch mit anderen Oxyden zu vermengen, um die Leuchtkraft riesig zu steigern.

¹⁾ Einige deutsche Firmen kaufen Bruch, Abschnitzel u. s. f. von Netzen, andere tauschen dieses Materiale gegen Thoriumnitrat um. Weder der Verkauf noch der Umtausch sind vortheilhaft. Gewöhnlich erhält man für 2 kg Bruch 1 kg Thoriumnitrat. Würde man bei der Umwandlung des von den Asbestösen befreiten Bruches keine Verluste erleiden, so müßte man aus 2 kg Bruch ungefähr 4 kg Thoriumnitrat erhalten.

Dr. Killing, der wichtige Studien über die Lichtstärke der Netze¹⁾ angestellt hat, hat bewiesen, daß nicht nur durch Oxyde, sondern auch durch schwerer flüchtige Metalle, wie jene aus der Platingruppe (Iridium, Ruthenium, Osmium, Rhodium), das Thoriumoxyd die Fähigkeit gewinnt, viel Licht auszustrahlen.

Die wichtigeren Versuche Killing's sollen hier mitgeteilt werden, denn sie sind für jene, welche sich mit Gasglühlicht befassen, sicher von Interesse.

Man löst 4 g körniges Thoriumnitrat in 10 cm³ destillirtem Wasser und setzt einen Tropfen Platinchloridlösung (1:19) zu. Mit dieser Flüssigkeit imprägnirt man ein baumwollenes Netz und glüht. Hierbei ergibt sich, daß man ein zehnmal stärkeres Licht bekommt, als ein aus reinem Thoriumoxyd bestehendes Netz auswendet. Das erhaltene Licht ist gelb; die Zusammensetzung des Netzes ist:

Thoriumoxyd	99·96%
Platin	0·04 „
	100·—

Ein weißes und noch stärkeres Licht, als mit den Thorium-Platin-Netzen erhalten wird, bekommt man, wenn das Platin durch Iridium ersetzt wird.

Man löst 2 g körniges Thoriumnitrat in 5 cm³ destillirtem Wasser und fügt 4 Tropfen Iridiumchloridlösung zu, welche 0·0033 g Iridium in einem Cubikcentimeter enthält. Mit dieser Flüssigkeit tränkt man ein Netz, trocknet es und glüht. Man beobachtet, daß das mit Iridium gemischte Thoriumoxyd eine starke Leuchtkraft gewinnt.

Auch durch Gold-, Osmium-, Palladium- und Rutheniumsalze, welche nach dem Erhitzen die bezüglichen freien

¹⁾ Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1896. Nr. 43.

Metalle zurücklassen, wird die Lichtstärke des Thoriumoxyds erhöht.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die größte Lichtstärke erreicht wird, wenn man das Thoriumoxyd mit einem möglichst wenig flüchtigen Metalle zusammenbringt.

Aenderung der Lichtstärke.

Die Lichtstärke der Netze bleibt nicht constant. Je nach der Art, wie die Aenderung vor sich geht, kann man die Netze in zwei Gruppen theilen.

1. Netze, deren Lichtstärke constant abnimmt.
2. Netze, deren Lichtstärke eine gewisse Zeit hindurch zunimmt, nach Ablauf derselben aber sinkt.

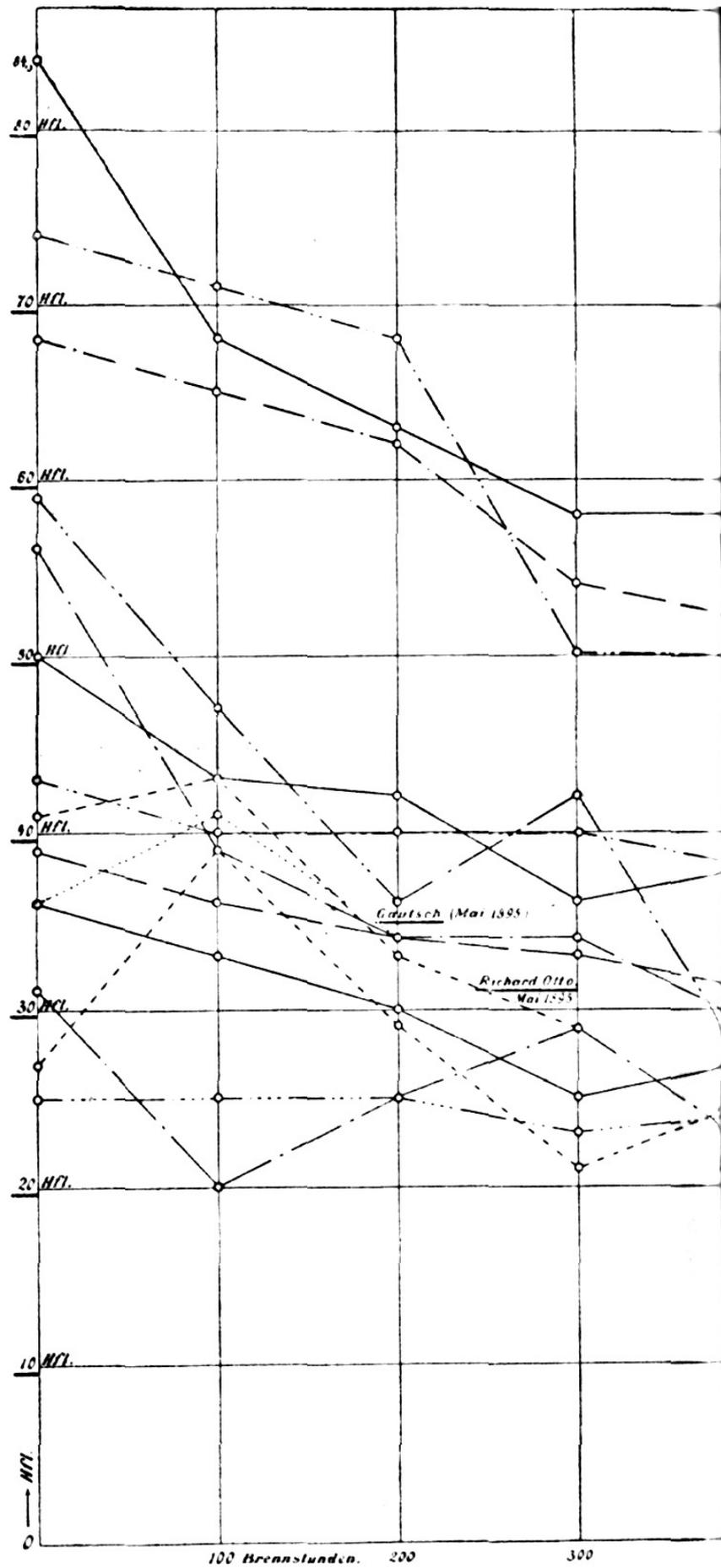
Die Aenderung der Lichtstärke geht klar hervor aus den folgenden Diagrammen, die im Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung, München,¹⁾ erschienen sind, und von welchen Nr. 1 hergestellt wurde von Söhren, Director des Bonner Gaswerkes, Nr. 2 von Joly, Director in Köln.

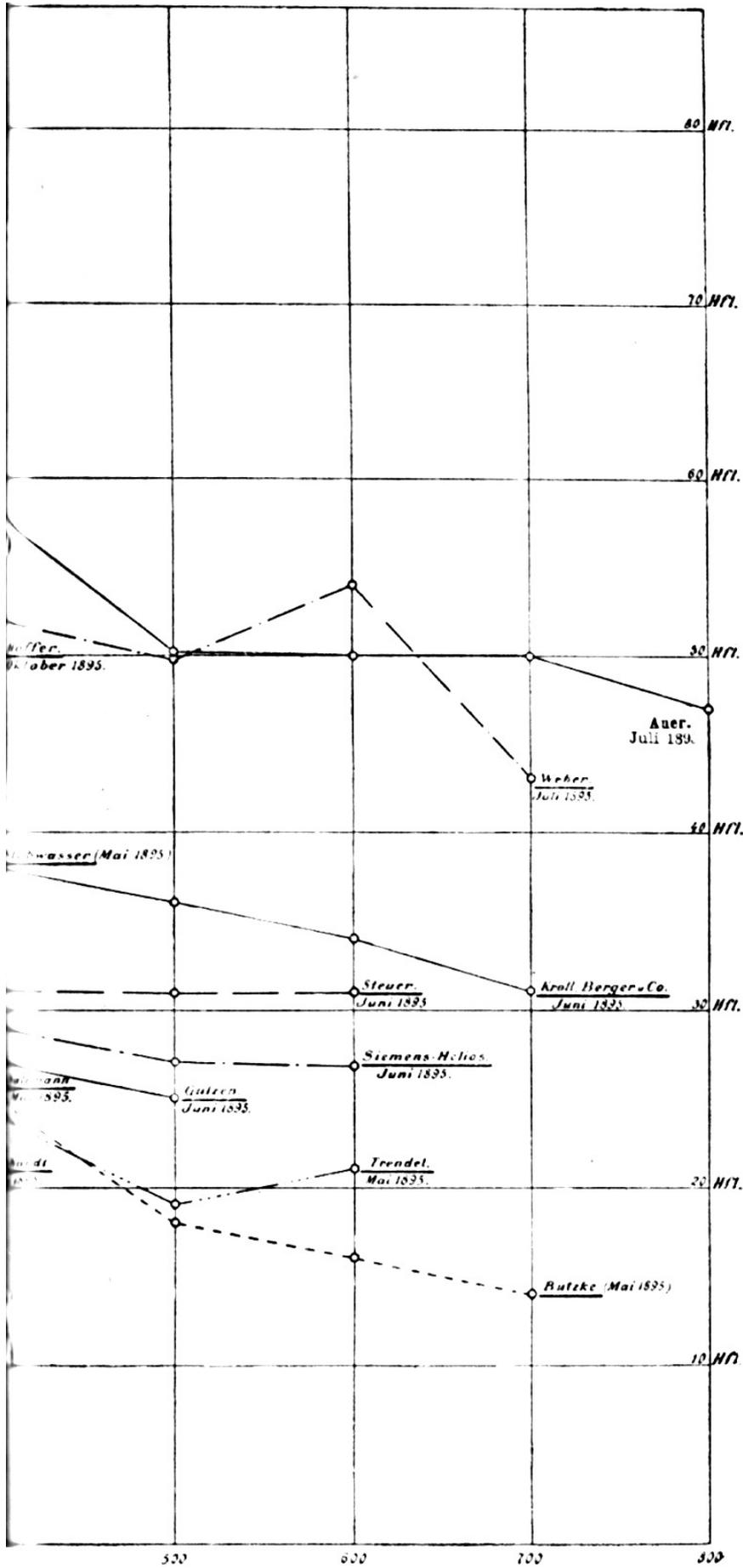
¹⁾ 1896, Seite 584, 603.



I.

Aenderung der Lichtstärke von Gasglühlichtbrennern.





II.

Leuchtkraft in Ghesnerlampen.

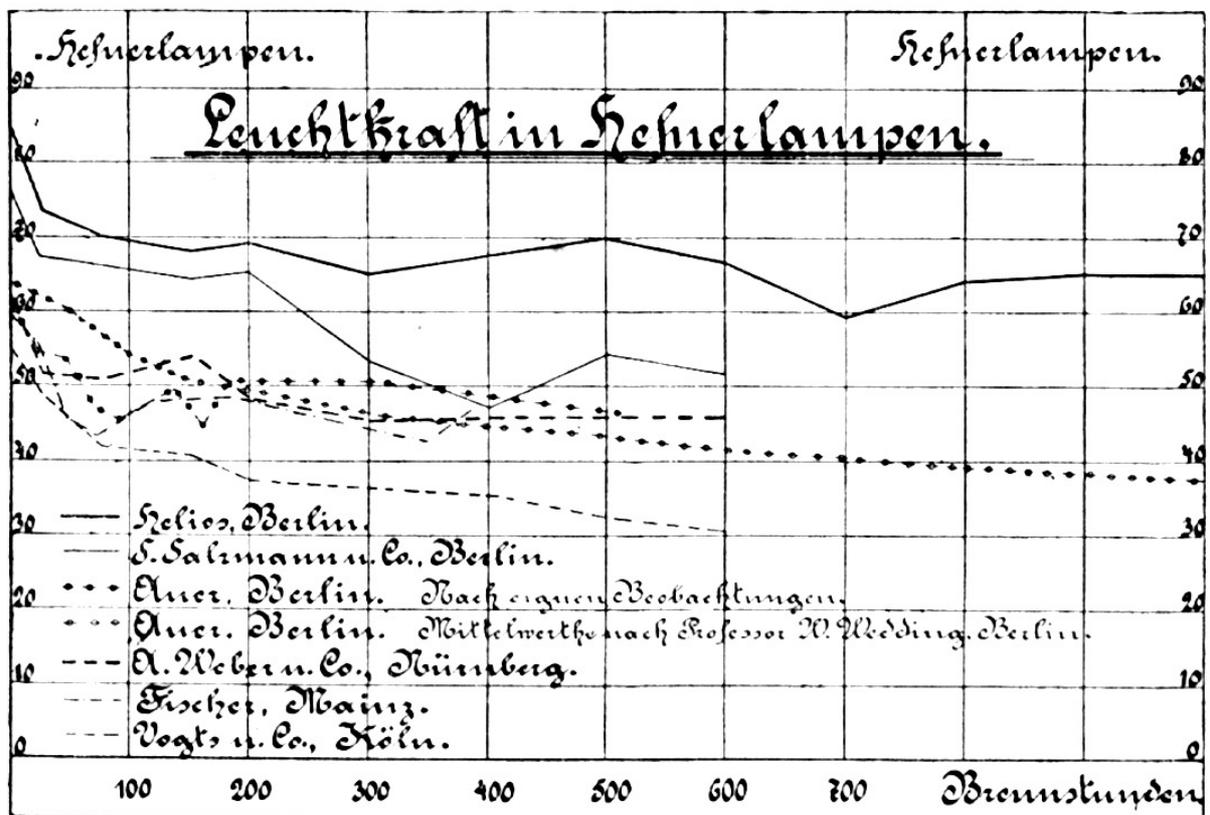


Fig. 32.

Sachregister.

- Abbrennen** 82.
 — der collodionisirten Netze 101.
Aeschynit 35, 36.
Aether 96, 97, 100.
Akrolein 102.
Allanit 35, 36.
Arbeiter 74, 89.
Asbestfaden 81.
Asbestöfe 77, 102.
Astche 61.
Auer'sche Patente 17.

Bahia 31.
Baumwolle 60, 100.
Beryllium, Reactionen des, siehe Tabelle nach 30.
Borsäure 3.
Brasilien 31.
Bunsenbrenner 9, 83, 87.

Cer 3, 6.
Cerisalze 24.
Ceritsalze 36.
Cernitrat 55.
 — Lieferanten von 56.
 — Preis von 81.
Cernitratlösung 67.
Cerosalze 22.
Cerphosphat 31.

Cersalze, Reactionen der, siehe Tabelle nach 30.
Chardonnetside 60.
Chinagrass 60.
Collodionisiren 96.
Collodium 96, 98, 99, 102.

Didym 17.
Didymoxyd, Reactionen des 30.
 Siehe Tabelle nach 30.
Didymsalze 25.

Eisen 52, 61.
Euxenit 35.

Fahnehjelmbrenner 12.
Fluid 46.
Fluidbereitung 66.
Fluidaufnahme der Netze 72.

Gadolinit 13, 35, 37.
Gadoliniterden, Reactionen der 30.
 Siehe Tabelle nach 30.
Gasglühlicht 1
Glasbläserlampe 87.
Glasformen 74, 75.
Glühkörper, feste u. j. w. 15.

Glucinium } Siehe
Glycium } Beryllium.
Gummi elasticum 96.

Hafen 86, 88.
Holzform 83.
Holzschachteln 101.
Hydroxygenlicht 1.
Hydropreßgaslicht 12.

Imprägniren der Netze 71.
Iridium 8, 111.

Kalk 1, 3, 5, 61.
Kalklicht 1.
Kampher 96, 99, 102.
Kieselsäure 61, 108.

Lanthanoxyd, Reactionen des
 siehe Tabelle nach 30.
Lanthansalze 24.
Leuchtkraft 102.
Lichtstärke 95, 112.
Liliput 60.

Magnesia 1, 17.
Makobaumwolle 61.
Malachitgrün 99.
Methylenblau 77, 99.

- Methylviolett 99.
 Monazit 31.
 Monazitanalyse 32, 38.
 — vollständige 40.
 Monazitlieferanten 35.
- Netze** 60.
 — Aufarbeitung der Bruchstücke von, 107.
 — Analyse der, 103.
 — Bezugsquellen für 66.
 — Fehler der imprägnirten u. s. w. 79.
 — Gefärbte 99.
 — Herstellungskosten der 81.
 — Mißerfolge bei der Fabrikation der 95.
- Orangit** 35, 37.
- Pappschachteln** 78, 81.
 Para 96.
 Pergamentpapier 78, 101.
 Periodisches System 11.
 Pikrinsäure 76, 90.
 Platin 4, 67.
 Platinchlorid 106.
 Platingruppe 110.
 Platinschwamm 106.
 Plugge'sche Reaction 23.
- Presse 72, 80.
 Pyrochlor 35.
- Ramie** 60.
 Rheo 60.
 Ricinusöl 96, 98, 102.
- Safranin** 99.
 Samarium 27.
 Samarskit 35.
 Schirm 92.
 Schwefeläther, siehe Aether
 Selbstentzündung 106.
 Seltene Erden 9, 13.
 Siderallicht 1.
 Stickstoffoxyde 102.
 Strickmaschinen 61.
 Strümpfe (siehe Netze).
- Thonerde**, Reactionen der, siehe Tabelle nach 30.
Thorit 35, 37.
 — Analyse des, 41.
Thorium 11, 17
 Thoriumhaltige seltene Mineralien 35.
 Thoriumnitrat 45.
 — aus Thoriumoxalat 58.
 — Bereitung der Lösung von 66.
 — Lieferanten von 56.
- Thoriumnitrat**, Mengen — und Thoriumoxyd, enthalten in Thoriumlösungen 70.
 — Preis des 81.
 Thoriumoxalat 58.
 Thoriumoxyd 18.
 — Reactionen des 30.
 Thoriumsalze, Reactionen der 19.
 siehe ferner Tabelle nach 30.
- Uran** 17.
- Verpackung der Netze** 78.
 — der collodionisirten Netze 100.
 Verstärken (des Kopfes) 75.
 Victoriagelb 99.
- Wasser** 66, 81.
 Wassergas 5.
 Watte 100.
- Yttrium** 17.
 — Reactionen des 27.
 Ferner Tabelle nach 30.
- Zirkonerde** 2, 3, 17.
 Zirkoniumsalze 28.
 Reactionen siehe Tabelle nach 30.

Chemisches Verhalten der in der Gas

	Alkali oder Natriatron	Pottasche oder Soda	Kalium- oder Natriumsulfat	Natriumhyposulfit	Ammonium
Zinnoxid (Al_2O_3)	Niederschlag, im Ueberschuß löslich.	Niederschlag.	Bildung von Alaun.	Fällt fast neutrale Lösung beim Kochen.	Niederschlag
Berylliumoxyde (Glycium- oder Gluciumoxyde) (BeO, Be_2O_3)	Niederschlag, löslich im Ueberschuß. Fällt beim Kochen oder Verdünnen wieder aus.	Niederschlag, schwer löslich auch in großem Ueberschuß, auch bei Einleiten von CO_2 .	Kein Niederschlag. Keine Bildung wenig löslicher Doppelsalze.	Fällt nicht.	Niederschlag, im Ueberschuß
Zirkoniumoxyd (ZrO_2)	Niederschlag, unlöslich im Ueberschuß.	Niederschlag, leicht löslich im Ueberschuß, durch NH_3 wieder ausfällbar.	In der Wärme lösliche Doppelsalze. Beim Abkühlen fallen basische Salze (unlöslich in HCl).	Fällt Hydroxyd, gemischt mit Schwefel.	det
Sadoliniterde	Niederschlag, unlöslich im Ueberschuß.	Niederschlag, löslich im Ueberschuß. Nach mehrstündigem Absetzen Fällung von Doppelsalzen (Y).	Fällt concentrirte Lösungen. Löslich in Wasser und in K_2SO_4 -Lösung. Y wird nicht gefällt.	?	det
Thoriumoxyd (ThO_2)	Niederschlag, unlöslich im Ueberschuß.	Niederschlag, löslich im Ueberschuß. Lösung wird kalt von NH_3 nicht gefällt, wohl aber warm.	Mit K_2SO_4 Doppelsalz, schwer löslich in Wasser, unlöslich in gesättigter K_2SO_4 -Lösung. Mit Na_2SO_4 leicht lösliches Doppelsalz.	Beim Kochen Fällung.	Niederschlag, im Ueberschuß
Ceriumoxyd (CeO)	Niederschlag, unlöslich im Ueberschuß.	Niederschlag, wenig löslich im Ueberschuß.	Doppelsalze, unlöslich in K_2SO_4 -Lösungen.	Keine Fällung.	Niederschlag (ThO_2), unlöslich im Ueberschuß
Ceriumoxyd (Ce_2O_3)	Mit großem Ueberschuß fleischfarbiger Niederschlag.	Niederschlag, im Ueberschuß fast unlöslich.	—	detto	Wie mit
Lanthanumoxyd (La_2O_3)	Niederschlag, unlöslich im Ueberschuß.	detto	Wenig lösliche Doppelsalze.	detto	detto
Dydimumoxyd (Di_2O_3)	Niederschlag, unlöslich im Ueberschuß.	detto	detto	detto	detto

sglühlichtfabrikation benutzten Erden.

oniat	Ammoniumcarbonat	Schwefelammonium	Salmiat	Ammoniumoxalat	Ammoniumacetat
ichlag.	Niederschlag.	Fällt Hydroxyd aus.	Fällt aus der Lösung in Na OH.	Fällt nicht.	Beim Kochen mit neutraler Lösung fallen basische Salze.
, unlöslich rschuß.	Niederschlag, leicht löslich im Ueberschuß, fällt beim Kochen aus.	detto	Hydroxyd löst sich bei längerem Kochen.	Kein Niederschlag. Sehr lösliche Doppelsalze.	—
to	Niederschlag, löslich im großen Ueberschuß. Fällt beim Kochen wieder aus.	detto	Keine Fällung.	Niederschlag, löslich im Ueberschuß und in Salzsäure.	—
to	Niederschlag, im Ueberschuß leicht löslich. Nach mehrstündigem Stehen Doppelsalze (Y).	detto	?	Fällt aus kochenden sauren Lösungen Erbium als hellrothes Pulver.	?
, unlöslich rschuß.	Niederschlag, im Ueberschuß löslich in der Kälte, beim Erhitzen ausfallend.	detto	Keine Fällung.	In der Kälte Niederschlag, beim Kochen im Ueberschuß löslich. Bei nicht zu großem Ueberschuß des Reagens beim Abkühlen Ausscheidung von krystallisiertem Thoriumoxalat. Durch viel HCl wird Thoriumoxalat quantitativ ausgefällt.	Kein Niederschlag, hindert Fällung mit Ammoniumoxalat.
ag (nach löslich im rschuß.	detto	detto	detto	Fällt auch saure Lösungen. Sehr wenig löslich im Ueberschuß des Reagens.	Hindert Fällung mit Ammoniumoxalat nicht
Metzkali.	Niederschlag, in großem Ueberschuß löslich, beim Kochen ausfallend.	detto	detto	detto	detto
o	Im Ueberschuß ganz unlöslicher Niederschlag.	detto	detto	Fällt in neutralen oder ammoniakalischen Lösungen?	detto
o	Lebhaft rother Niederschlag, ganz unlöslich.	detto	detto	Weißer oder blaßrother Niederschlag, in verdünnten Säuren fast unlöslich.	detto