

Aufbereitung möglichst einzuschränken. Zur Lösung dieser Aufgaben traten im Jahre 1903 21 Graphitgrubenbesitzer zu einer Genossenschaft zusammen, die jedoch nach siebenjährigem Bestehen wieder aufgelöst wurde. Indessen wurde die Aufgabe, den kleinflinsigen bayerischen Graphit künstlich in großflinsigen umzuwandeln, durch ein patentiertes Verfahren gelöst, das seit 1903 in Anwendung ist. Dieser komprimierte Graphit führte sich gut ein und wurde in großen Mengen namentlich an die Firma *Krupp* geliefert.

Durch die Auflösung der erwähnten Genossenschaft wurde das Patent für jedermann frei, und so konnten die Tiegelfabriken von da an die Umwandlung des kleinflinsigen in großflinsigen Graphit mit geringen Kosten (20—40 Pfg. für 100 kg) selbst vornehmen. Infolgedessen hatte es auch keine Berechtigung mehr, den Graphit nach der Flinsgröße zu bewerten, vielmehr richtet sich der Preis heute nach dem Kohlenstoffgehalt. Somit dürfte es sich für die Graphitproduzenten empfehlen, eine Einheitsmarke aus allen Sorten herzustellen und selbst die Tiegelherstellung aufzunehmen.

Die Aufbereitung des Graphitneises besteht in einer Zerkleinerung des vorgetrockneten Gutes in Mahlgingen oder Walzenstühlen und in nachfolgendem Sieben mittels Trommeln, die mit Seidengaze bespannt sind. Die Graphitblättchen bleiben hierbei auf dem Sieb zurück, während die fein zerriebenen Mineralien durchfallen. Durch wiederholte Behandlung gelingt es, die Flinse mehr und mehr zu reinigen und den Kohlenstoffgehalt auf 85—90 % zu erhöhen. Bei dieser Aufbereitung wird je nach der Härte der begleitenden Mineralien auch ein mehr oder weniger großer Teil des an und für sich weichen Graphits so weit zerkleinert, daß er durch die Siebe fällt. Der Kraftaufwand ist hierbei nicht unbedeutend, die Aufbereitungskosten für 100 kg Graphitflins betragen im allgemeinen für kleine Wasserradanlagen 8—10 M. Hierzu kommen noch die Förderkosten, die infolge des unregelmäßigen, zerstreuten Vorkommens der Graphitadern im Gneis sehr wechseln. Der Graphitgehalt des bei der Aufbereitung entstehenden Mühlensstaubes beträgt etwa 25 % des gewonnenen Flinses, die möglichste Herabminderung dieses Verlustes ist somit sehr wesentlich. Man hat mit Erfolg versucht, den Staubgraphit ebenfalls zu komprimieren, und hat ferner in jüngster Zeit auch mit der Anwendung des bei der Erzaufbereitung benutzten Stoßherdes bei gewissen Graphitsorten gute Ergebnisse erzielt.

Im Kriege ist der bayerische Graphit ein sehr begehrter Stoff geworden und der Preis für 100 kg ist von 40 auf 175 M. gestiegen. In Zukunft wird aber die bayerische Graphitindustrie, um dem Wettbewerb des ausländischen Graphits begegnen zu können, mit allen Mitteln eine Kräftigung erstreben müssen, so wird sie auf die Verwertung ihrer Abfälle Bedacht sein und neue Verwendungsgebiete für den Flinsgraphit (galvanische Elemente, Graphitschmierung) schaffen müssen.

Über Reduktionen mittels Chromoxydulsalzen machen *W. Traube* und *W. Passarge* interessante Mitteilungen in den Berichten der Deutschen Chem. Gesellsch., Bd. 49, S. 1692—1700. Die Chromoxydulsalze

sind starke Reduktionsmittel, sie vermögen Wasser direkt in seine Moleküle zu zerlegen und ferner an ungesättigte organische Verbindungen bei Gegenwart von Wasser oder Säure leicht Wasserstoff anzulagern. Schon *Berthelot* beobachtete gelegentlich seiner bekannten Untersuchungen über das Verhalten des Azetylens zu Metallsalzlösungen, daß eine ammoniakalische Lösung von Chromoxydulsulfat Azetylen absorbiert und daß sich aus dieser Lösung nach einiger Zeit ein anderes Gas, und zwar Äthylen, entwickelt. Im Gegensatz zu den Angaben *Berthelots* fanden die Verfasser nun, daß auch saure Chromoxydulsalzlösungen Azetylen sehr glatt in Äthylen überführen. Wenn Azetylen in einer Mariotteschen Flasche eine Stunde lang mit Chromchlorürlösung geschüttelt wurde, so war nach dieser Zeit, bisweilen auch schon erheblich früher, alles Azetylen in Äthylen verwandelt. Auch wenn man das Azetylen 1—2 Tage lang über der Chromchlorürlösung ruhig stehen läßt, wird es ebenfalls vollständig reduziert, doch entstehen hierbei auch nicht unbedeutliche Mengen Wasserstoff; dagegen war Äthan in beiden Fällen nicht nachweisbar. Weiter fanden die Verfasser, daß die Menge des Chromchlorürs erheblich geringer sein kann, als der Theorie entspricht, wenn man das bei der Reduktion gebildete Chlorid mittels naszierenden Wasserstoffs (durch Zusatz von Zink und Salzsäure) stets wieder in Chlorür überführt. Ja man hat in diesem Falle sogar überhaupt nicht nötig, vom Chlorür auszugehen, sondern kann direkt das Chlorid anwenden, das durch den naszierenden Wasserstoff sofort in Chlorür verwandelt wird. Auch bei dieser Versuchsanordnung wurde alles Azetylen in Äthylen verwandelt und Äthan war auch in diesem Falle nicht nachzuweisen. Diese Tatsache ist recht bemerkenswert, weil bei allen anderen Reduktionsverfahren ein Teil des gebildeten Äthylens weiter zu Äthan reduziert wird, während unter der Wirkung von Chromoxydulsalzen die Reduktion bei dem Äthylen stehen bleibt. Diese Erscheinung ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß das Azetylen in wässrigen Lösungen viel leichter löslich ist als das Äthylen, vielleicht entstehen aber auch noch unbekannte Zwischenprodukte, wie *Berthelot* seinerzeit annahm. Es dürfte nach dieser Methode auch die Herstellung von Äthylen aus Azetylen im Großen durchführbar sein, wobei jedoch zur Rückbildung des Chromchlorürs anstelle von Zink und Salzsäure die elektrolitische Reduktion des Chromchlorids zu treten hätte. Durch einen „blinden“ Versuch wurde der Nachweis erbracht, daß die Reduktion des Azetylens nicht etwa durch den aus dem Zink und der Salzsäure gebildeten Wasserstoff bewirkt wird, sondern lediglich durch das Chromchlorür; dieses läßt sich auch nicht durch andere Chloride, wie Eisen- oder Manganchlorür, ersetzen.

Sehr energisch wirken die Chromoxydulsalze ferner auf die Stickstoff-Sauerstoffverbindungen ein. *Kohl-schütter* hat bereits im Jahre 1904 gezeigt, daß Stickoxyd auf diese Weise in Ammoniak und Hydroxylamin verwandelt wird. Die Verfasser beobachteten weiter die Reduktion von Stickoxydul zu Stickstoff, von Salpetersäure und von Hydroxylamin zu Ammoniak. Alle diese Reduktionen verlaufen bei Anwendung von alkalischer Chromchlorürlösung quantitativ, wogegen salpetrige Säure nur teilweise zu Ammoniak reduziert werden konnte.

A. Sander.