

No. 3.	25 g	bringen	134 mg	
- 3a.	25	-	134	-
	50 g		268 mg	auf 100 g 536 mg
2 Körner	geschieden	45	45	90 (○)
				446 (○)
				auf 100 g 90 (○)

III. Partie.

No. 1.	10 g	br.	1191 mg (○)	
- 1a.	10	-	1187	(○) Mittel 1189 auf k 118,9 (○)
No. 2.	10	-	1201	(○) Mittel 1199 auf k 119,9 (○)
- 2a.	10	-	1197	(○) Mittel 1199 auf k 119,9 (○)
No. 3.	10	-	1218	(○) Mittel 1215 auf k 121,5 (○)
- 3a.	10	-	1213	(○) Mittel 1215 auf k 121,5 (○)

Die Bleikönige wogen 27,3 bis 27,5 g.

Als weiterer Versuch wurde gleichzeitig unter vorher beschriebener Anwendung der Pyrometer in der Mitte der Muffel Controlproben eingesetzt, um den Coupellenzug zu bestimmen, derart, dass genau dieselben Bleikönige wie diejenigen der Gekräztreguli züglich $\frac{2}{10}$ g Messing, entsprechend dem Kupfer- und Zinkgehalt in dem Normalmuster, mit annähernd demselben Gold- und Silbergehalte eingeschmolzen wurden. Die Bleikönige wogen 27 g. Das Abtreiben dauerte 26 Minuten. Die Proben blickten innerhalb $1\frac{1}{2}$ Minute gleichzeitig ab. Die vorderen Coupellen zeigten reichlich starken Glättekranz. Die hinteren waren ohne Glätte getrieben. Die Körner waren auch unter der Lupe fehlerfrei anzusehen.

1	1b	1a
(○)	(○)	(○)
2	2b	2a
(○)	(○)	(○)
3	3b	3a
(○)	(○)	(○)

Die Resultate der eingewogenen Proben:

No. 3.	25 g	bringen	110 $\frac{1}{2}$	
- 3a.	25	-	111	
	50 g		221 $\frac{1}{2}$	auf 100 g 443
2 Körner	geschieden	8,6 (○)	-	- 17,2 (○)
				das dazu gehörige Controlmuster 425,8 (○)
No. 3b.	eingewogen	110	(○) 3,8 (○)	
	ausgewogen	107,4	(○) 3,6 (○)	
			Differenz 2,6 (○) $\frac{2}{10}$ (○)	auf 100 g ber.
				Differenz 10,4 (○) $\frac{8}{10}$ (○)
Dennoch	stathaft	er Coupellenzug.		
No. 2.	25 g	bringen	105	
- 2a.	25	-	106	
			211	auf 100 k 422
2 Körner	geschieden	8,35	-	- 16,7 (○)
				Controlmuster 405,3 (○)
No. 2b.	eingewogen	110	(○) 3,9 (○)	
	ausgewogen	105,3	(○) 3,7 (○)	
			Differenz 4,7 (○) $\frac{2}{10}$ (○)	auf 100 g ber.
				18,8 (○) $\frac{8}{10}$ (○)
No. 1.	25 g	bringen	103	
- 1a.	25	-	102	
			205	auf 100 k 410
2 Körner	geschieden	0,8	-	- 16 (○)
				394 (○)
				Controlmuster 16 (○)

No. 1a.	eingewogen	110	(○) 3,9 (○)	
	ausgewogen	104,5	(○) 3,5 (○)	
			Differenz 5,5 (○) $\frac{4}{10}$ (○)	auf 100 k
				Differenz 22 (○) 1,6 (○)

Die Gehalte und Coupellenzugsverluste sind in den beiden Proben 1 und 2 in Folge zu hoher Temperatur zu grosse und daher zu verwerfen.

Hüttenwesen.

Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes im Eisen. Göttig (Verh. Gewerbl. 1893 S. 321) prüfte eingehend die verschiedenen Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffes. Über die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes auf nassem Wege gelangt er zu folgenden Schlüssen:

1. Bei dem Verfahren von Gmelin macht sich, da die Kühlvorrichtung fehlt, der Übelstand geltend, dass eine erhebliche Menge der Kolbenflüssigkeit in die zur Aufnahme der Feuchtigkeit bestimmte Schwefelsäure-Trockenflasche übergeht, worin auch, trotz des negativen Untersuchungsbefundes, im Hinblick auf die Möglichkeit, dass doch etwas CO_2 zurückgehalten werden kann, eine kleine Fehlerquelle liegt.

Ausserdem hat sich ergeben, dass die von Gmelin angegebene Erhitzungsdauer für graphitreiches Eisen nicht ausreicht, sondern auf etwa $1\frac{1}{4}$ Stunde zu erhöhen ist, und dass trotzdem die Resultate zum Theil etwas zu niedrig ausfallen können.

2. Die Jüptner'sche Methode gibt für graphitreiche Eisenarten mit Anwendung der 4 bis 5 fachen Menge Chromsäure im Vergleich zu der Quantität des angewendeten Eisens zu niedrige Resultate, zumal wenn eine Schwefelsäure von geringer Concentration verwendet wird, deren spec. G. sich dem von Jüptner angewendeten unteren Grenzwerte 1,4 nähert. Die Gründe hierfür liegen einmal darin, dass Kohlenwasserstoffe unoxydirt entweichen, anderntheils in der Thatssache, dass es schwer hält, bei einer geringen Menge des Sauerstoffspenders den Graphit vollständig zu oxydiren. Verwendet man aber, wie Gmelin, 10 bis 12 mal so viel Chromsäure, als die Menge der Eisenprobe beträgt, so ist diese Methode bei etwa gleicher Genauigkeit der vorigen vorzuziehen, weil die Kühlvorrichtung ein energisches Kochen gestattet und die Anwendung des Chlorcalciums anstatt der Schwefelsäure zum Trocknen eine kleine Fehlerquelle ausschliesst. Es bedarf jedoch auch hier, wenn man sicher gehen will, keinen Graphit im Rückstand zu finden, einer etwas längeren Erhitzungsdauer, als Jüptner angibt, etwa 1 Stunde, wobei immerhin die Resultate zum Theil ein wenig zu niedrig ausfallen können.

3. Die Modification des Jüptner'schen Verfahrens mit Benutzung von glühendem CuO liefert ohne erhebliche Vermehrung des Aufwandes an Zeit und Mühe ebenso gleichmässig gute Re-

sultate, wie sie, vom theoretischen Standpunkte betrachtet, einwandfrei erscheint.

4. Die Methode von Rürup liefert brauchbare Resultate und liegt keine Gefahr vor, dass durch Bildung von SO_2 , welche auch höchstens in Spuren entstehen könnte, das Resultat wesentlich beeinflusst wird. Das ausgeschiedene Kupfer, welches etwa ungelöstes Eisen einhüllt, scheint erst bei einer Temperatur gelöst zu werden, bei welcher die Chromsäure einen zur Oxydation etwa entstehender Kohlenwasserstoffe nötigen Wärmegrad besitzt. Die Menge der von Rürup verwendeten Chromsäure kann etwas herabgemindert werden.

5. Das volumetrische Verfahren von Wiborgh erfordert zur vollständigen Oxydation des Graphits eine etwas längere Erhitzungsdauer, als der Urheber dieser Methode angibt.

Über die Verfahren, bei denen der Kohlenstoff vor der Oxydation getrennt wird, spricht er sich folgendermaassen aus:

1. Die Abscheidung des Kohlenstoffs auf trocknem Wege durch Chlor, Salzsäure u. dgl. und nachherige Verbrennung gibt bei Anwendung auch der besten Methoden der organischen Elementaranalyse unsichere Resultate, weil das Ende der Verbrennung des Graphits schwer zu erkennen ist, und nimmt viel Zeit und einen grossen Aufwand von Gas in Anspruch, daher ist dies Verfahren weder für praktische, noch für theoretische Zwecke zu empfehlen.

Eine Abänderung dieser Methode durch Oxydation des mit Chlor u. s. w. behandelten grauen Roheisens mittels CrO_3 und H_2SO_4 gibt nur gute Resultate, wenn das Eisen fast kein Mangan enthält, da das im graphithaltigen Rückstande enthaltene schwer flüchtige Manganchlorür Veranlassung zur Bildung von Chlorochromsäure gibt.

2. Die ursprüngliche Ullgreen'sche Methode gibt nicht zu hohe, sondern leicht zu niedrige Resultate in graphitreichen Eisenarten, wenn man nicht die Menge der Chromsäure vermehrt. Es macht sich der Mangel eines Kühlers geltend. Die Bildung von Schwefelsäure wird den Resultaten nicht gefährlich.

3. Die Claasen'sche Änderung des Ullgreen'schen Verfahrens liefert brauchbare Resultate. Es erweist sich aber die angegebene Kochzeit ($\frac{1}{4}$ Stunde) nicht als genügend, doch ist das Ende der Kohlensäureentwicklung unschwer zu erkennen. Es empfiehlt sich auch hier, etwas mehr CrO_3 anzuwenden, als Ullgreen angibt.

4. Die von Sprenger empfohlene Abänderung der Ullgreen'schen Methode, welche darin besteht, dass das mit dem Kohlenstoff ausgeschiedene Kupfer durch Fe_2Cl_6 gelöst wird, absorbiert durch Filtriren und Auswaschen viel mehr Zeit als die beiden vorhergehenden Methoden und enthält eine Fehlerquelle mehr als jene. Die Resultate sind den unter Anwendung der ursprünglichen Ullgreen'schen Methode erhaltenen nahestehend.

Der Finkner'sche Apparat hat sich als sehr brauchbar bewährt.

5. Die Auflösung des grauen Roheisens in Metallsalzlösungen und darauf folgende Verbrennung des kohlehaltigen Rückstandes nach dem Princip der Elementaranalyse liefert, abgesehen von einem

bedeutenden Aufwand an Zeit und Gas, in keinem Falle zuverlässige Resultate, weil man bei der Unsicherheit in der Erkennung der Beendigung des Oxydationsprocesses niemals bestimmt weiß, ob der Graphit vollständig verbrannt ist.

6. Aus demselben Grunde ist auch das Boussingault'sche Verfahren — sowohl das ursprüngliche, als auch die Abänderungen, bei welchen Jodkalium oder Cyankalium zur Trennung des Quecksilberchlorürs benutzt wird, — für graues Roheisen nicht zu empfehlen. Das Boussingault'sche Verfahren ist auch in allen drei Formen ziemlich umständlich.

7. Das Berthier'sche Verfahren wird bei genügend langer Einwirkung der Rost erzeugenden Bestandtheile der Luft — wie sich mit Bestimmtheit voraussagen lässt — gute Resultate geben, wenn die zur Entfernung des Eisenhydroxydes benutzte Salzsäure gehörig ausgewaschen wird.

Doch macht die für den Rostprocess und das Auswaschen in Anspruch zu nehmende lange Zeitdauer dasselbe für die Praxis unverwendbar.

8. Die Périllon'sche Methode, welcher die durch Verschiedenheiten des Feuchtigkeitsbeschlages der Absorptionsapparate hervorgerufene Fehlerquelle nicht anhaftet und gute Resultate liefert, erscheint für die Praxis zu umständlich.

9. Das Weyl'sche Verfahren ermöglicht, in der Modification angewendet, dass man etwa 2 g des grob gepulverten Roheisens in ein in verdünnter Salzsäure befindliches, mit dem positiven Pole eines galvanischen Elementes verbundenes feines Platinnetz bringt, auch den Kohlenstoffgehalt einer Durchschnittsprobe hinreichend genau zu bestimmen, erfordert jedoch für das praktische Bedürfniss reichlich viel Zeit, Aufmerksamkeit und Übung, da, wenn der Strom zu stark ist, eine Zersetzung der Salzsäure eintritt.

10. Das volumetrische Verfahren von Parry kann bei grauem Roheisen nicht in Anwendung kommen, weil die Verbrennung graphithaltiger Rückstände unsichere Resultate liefert.

Über die Bestimmung des Kohlenstoffs im graphitfreien Eisen durch Trennung auf nassem Wege und nachfolgende Oxydation gibt Göttig folgendes Urtheil:

1. Die Bestimmung des Kohlenstoffs durch Auflösung des Eisens in Kupfervitriol und Oxydation des aus Kupfer und kohlehaltiger Substanz bestehenden Rückstandes gibt hinreichend genaue Resultate, wenn auch, nach dem Geruch eines entstehenden Gases zu urtheilen, Spuren von Kohlenwasserstoffen während des Auflösungsprocess entweichen.

Eine Bildung von Schwefeldioxyd durch Einwirkung des Kupfers auf die Schwefelsäure war nur nachzuweisen, wenn bei Verwendung sehr concentrirter Schwefelsäure wenig CrO_3 angewendet wurde.

Es empfiehlt sich also, um die Möglichkeit der SO_2 -Bildung unter allen Umständen auszuschliessen, eine grössere Menge Chromsäure zu nehmen, als Ullgreen vorschlägt, zumal hierdurch auch der Oxydationsprocess beschleunigt wird. In der Absorptionsfähigkeit der Schwefelsäure für CO_2 liegt keine nennenswerthe Fehlerquelle.

Die Ausführung mit Benutzung der von Claasen oder Finkner vorgeschlagenen Apparate mit Kühlvorrichtung ist vorzuziehen.

2. Die Methode von Berzelius gibt gute Resultate, erfordert aber, namentlich wegen der Auflösung des Eisens in Kupferchlorid, recht lange Zeit. In der Modification von Elliot, welcher, anstatt im Sauerstoff zu verbrennen, mit Chromsäure und Schwefelsäure oxydiert, lässt sie sich wenig schneller ausführen.

3. Die Sprenger'sche Methode durch Auflösung in neutralisirter Kupfervitriollösung, Lösen des Kupfers durch Eisenchlorid und Verbrennung des kohlehaltigen Rückstandes, ist fast ebenso umständlich wie die Bunsen'sche; sie lieferte ein wenig niedrigere, aber sehr brauchbare Resultate.

4. Die Methode von Pearse und Creath, bei welcher Kupferchloridchlorammonium als Lösungsmittel für das Eisen verwendet wird, hat den Vorzug, dass der Auflösungsprocess beschleunigt, auf höchstens 12 Stunden reducirt wird — und liefert im Übrigen gleich günstige Resultate, wie das Bunsen'sche Verfahren.

5. Die Methode durch Auflösung in Kupferchloridchloralkalium und spätere Verbrennung des Gesammtrückstandes im Sauerstoffstrom hat, da die Lösungsdauer ebenso gross ist, wie bei Anwendung des Ammoniumsalzes, nur vor der Anwendung dieses Salzes den Vortheil etw. grösserer Reinheit, insofern das Kupferammoniumchlorid oft kohlehaltige Substanzen enthält. Die Methode ergibt, auch bei Anwendung von Kupfersulfat als Lösungsmittel, etwas zu niedrige Resultate, weil die gründliche Oxydation durch die dem kohlehaltigen Rückstande beigemengte Kupfermasse erschwert wird.

6. Die Chlorsilbermethoden von Berzelius und Gurlt liefern zwar noch brauchbare Resultate, aber erfordern, namentlich bei Anwendung von geschmolzenem Chlorsilber, einen zu grossen Zeitaufwand, als dass sie mit den praktisch verwertbaren Bestimmungsarten in Concurrenz treten könnten.

7. Die Boussingault'sche Methode, nach welcher das Eisen in Quecksilberchlorid aufgelöst und darauf die Verbrennungsdifferenz des kohlehaltigen Rückstandes festgestellt wird, ergab ein wenig höhere Resultate als die übrigen Bestimmungsarten, was sich daraus erklärt, dass der Rückstand an verbrennlichen Bestandtheilen außer Kohlenstoff noch den Wasserstoff enthält, wodurch die mit den vielen Manipulationen und mit der Hygroskopicität des Rückstandes verbundenen Fehlerquellen in ihrer Wirkung aufgehoben werden können.

8. Die Eggertz'sche Jodmethode gab sowohl bei Anwendung weissen Roheisens mit etwa 0,5 Proc. Si, wie mit fast kieselfreiem Stahl recht gute Resultate auf der Basis, dass die bei 100° getrocknete Jodkohle 60 Proc. Kohlenstoff enthält. Für das praktische Bedürfniss erfordert sie einen etwas grossen Aufwand an Zeit, da die Auflösung des Eisens mit Jod etwa 24 Stunden erfordert.

9. Die Bestimmung des Kohlenstoffs durch Auflösung des Eisens mit Brom und Verbrennung der Bromkohle gibt zum Theil ungenaue Resultate, weil sich neben der Kohle, namentlich nach der

Verdünnung mit Wasser, ein klebriger Stoff ausscheidet.

Die Verwendung bromirter Salzsäure und spätere Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure gibt zwar brauchbare Resultate, die wegen des Bromgehalts der Masse etwas zu hoch ausfallen können, hat aber im Vergleich zu anderen Methoden, bei welchen mit Chromsäure und Schwefelsäure oxydiert wird, keine greifbaren Vortheile, sondern den Nachtheil, dass Brom angewendet werden muss und dass sie wesentlichere Umstände macht. Auch entwickeln sich leicht während des Auflösungsprocesses Kohlenwasserstoffe.

10. Die nach dem Weyl'schen Princip mit verdünnter Salzsäure ausgeführten Kohlenstoffbestimmungen liefern nur bei gehöriger Vorsicht in der Auswahl der anzuwendenden Modification und Routine in der Regulirung des elektrischen Stromes gute Resultate. Bei Anwendung eines zu starken Stromes wird die Salzsäure zersetzt, wobei das frei gemachte Chlor den ausgeschiedenen Kohlenstoff oxydiert kann; auch kommt es vor, dass bei Benutzung eines zu kräftigen galvanischen Stromes ein Theil des Eisens niederfällt und sich unter Entwicklung von Kohlenwasserstoffen löst.

Das ursprüngliche oder modifizierte ursprüngliche Weyl'sche Verfahren — mit Anwendung eines feinen Platinsiebes —, bei welchem beide Elektroden sich in einem gemeinschaftlichen Gefässen befinden, kann nur in Benutzung kommen bei Eisenarten, welche den Kohlenstoff in zusammenhängender Form abscheiden, namentlich, weil bei anderen Eisenarten sich leicht Kohlenstoff an dem die negative Elektrode bildenden Platinblech absetzt. Die Anwendung eines feinen Körbchens aus Platinnetz gewährt den Vortheil, dass auch von nicht homogenen Eisenarten Durchschnittsproben in Gestalt von grobem Pulver untersucht werden können.

Das abgeänderte Weyl'sche Verfahren, bei welchem beide Elektroden getrennt sind, ist zweckmässiger bei der Untersuchung von Eisenarten, welche den Kohlenstoff in sehr fein vertheilter Form absetzen, namentlich, weil sich die negative Elektrode leicht mit Kohlenstoff überzieht.

Da in einigen Eisenarten durch Saigerungsvorgänge, namentlich auch in Stahlgüssen, der Kohlenstoff sehr verschieden vertheilt ist, so wird die Verwendung ganzer Stücke bei Benutzung des Weyl'schen Verfahrens nur in dem Falle geboten sein, wo eine Durchschnittsprobe nicht zur Verfügung steht.

Immerhin aber bleibt, trotz der erwähnten Missstände, die Weyl'sche Methode von Bedeutung, weil es keinen anderen Weg gibt, den Kohlenstoffgehalt von solchen Eisenproben zu bestimmen, deren Zerkleinerung nicht angängig ist.

Die Benutzung von Kalumbichromatlösungen und Schwefelsäure anstatt der verdünnten Salzsäure bietet den Vortheil, dass der ausgeschiedene Kohlenstoff ohne Auswaschung mit Chromsäure und Schwefelsäure im Ullgreen-Claasen'schen Apparat oxydiert werden kann.

11. Die Parry'sche Methode hat bei theoretischer Betrachtung vor dem Wiborg'schen Verfahren den Vorzug, dass die Kohlensäure über Quecksilber aufgefangen wird, so dass also die der

Wiborgh'schen Bestimmungsart anhaftende Fehlerquelle, welche darin besteht, dass die jedesmal vom Wasser aufgenommene Kohlensäuremenge eine variable Grösse ist, welche sich nicht genauer berechnen lässt, wegfällt.

Das Verfahren involvirt aber eine andere Fehlerquelle, die nach früheren Versuchen, deren Resultate durch zwei neue Bestimmungen bekräftigt wurden, vorauszusehen waren, indem nach dieser Methode der Kohlenstoff mit dem ausgeschiedenen Kupfer zusammen verbrannt wird, wodurch nach den bei der Prüfung gemachten Erfahrungen die vollständige Verbrennung der kohlehaltigen Masse erschwert werden muss. Es ergibt sich hieraus, trotzdem die erhaltene Kohlensäure nicht nach Parry gemessen werden konnte, sondern gewogen wurde, dass auch die Resultate nach der Parry'schen volumetrischen Methode etwas niedriger sein werden, als die bei Anwendung anderer Bestimmungsarten erhaltenen Werthe.

Hiernach und in Anbetracht der grösseren Umständlichkeit des Parry'schen Verfahrens dürfte für praktische Zwecke die Wiborgh'sche volumetrische Methode vorzuziehen sein.

Für die Praxis zieht Göttig aus seinen Untersuchungen folgende Schlüsse:

Die Methoden zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes nach dem Princip der organischen Elementaranalyse sind weder für graues Roheisen, noch für graphitfreie Eisenarten verwendbar, da sie viel Zeit und Kosten erfordern und namentlich da sie, hauptsächlich wegen der Schwierigkeit, das Ende der Verbrennung zu erkennen, sowie auch, weil unverbrannter Kohlenstoff von Eisenoxyd eingeschlossen werden kann, unsichere, meistens zu niedrige Resultate geben.

Man kann von allen Eisenarten den Gesamtkohlenstoff — ohne vorherige Trennung des Eisens durch Oxydation — mittels Chromsäure und Schwefelsäure direct bestimmen, doch ist, namentlich bei Verwendung verdünnter Schwefelsäure, die Entwicklung geringer Mengen Kohlenwasserstoffe keineswegs ausgeschlossen, sofern man nicht einen grossen Überschuss von Chromsäure verwendet. Es empfiehlt sich daher, bei der directen Verbrennung eine Röhre mit glühendem Kupferoxyd und Ca Cl_2 -Apparat, oder eine gleichwerthige Vorrichtung mit angeschlossener Trockenröhre zur Oxydation etwa entwickelter Kohlenwasserstoffe einzuschalten. Auch ist es zweckmässig, bei kohlenstoffreichen Eisenarten, besonders wenn dieselben graphithaltig sind, die Chromsäure in grösserer Menge zu verwenden, als solches von den Urhebern der betreffenden Methoden theilweise (Jüptner) vorgeschlagen wurde.

Bei denjenigen Bestimmungsarten, wo das Eisen vor der Oxydation in einem Kupfersalz aufgelöst wird, ist eine Trennung des Kupfers von der ausgeschiedenen Kohle weder

nöthig noch wünschenswerth, sofern die Oxydation des Kohlenstoffs auf nassem Wege mittels Chromsäure und Schwefelsäure geschehen soll, weil durch die Einwirkung der nicht zu concentrirten Schwefelsäure auf das Kupfer Schwefeldioxyd nur in Spuren bei Gegenwart von Chromsäure entweichen kann, und weil die Fehlerquellen um so grösser werden, je mehr Manipulationen vorzunehmen sind.

Soll dagegen der durch Kupfersalz ausgeschiedene Kohlenstoff auf trockenem Wege, also durch Verbrennung nach dem Princip der Elementaranalyse oxydiert werden, so ist es zweckmässig, das Kupfer vor der Verbrennung durch geeignete Lösungsmittel von der kohlehaltigen Substanz zu trennen, weil die Resultate sonst leicht etwas zu niedrig ausfallen, indem die gründliche Oxydation durch beigemengte Kupfermasse erschwert wird.

Hiernach lassen sich für die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs in der Praxis folgende Vorschläge machen:

Schnell und sicher lässt sich in graphithaltigen Eisenarten durch directe Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure, sowie vorgelegter Oxydationsröhre nebst Trockenapparats unter Benutzung von Apparaten mit Kühlvorrichtung (Finkener, Claassen, Jüptner) der Gesamtkohlenstoff bestimmen, wenn die Menge der Chromsäure die des Eisens etwa um das 12- bis 15fache übertrifft, weshalb die einschlägigen Methoden neben der Rürup'schen, welche mehr Chromsäure fordert, aber eine eingeschaltete Röhre zur Oxydation von Kohlenwasserstoffen unnöthig macht, besonders zu empfehlen sind.

Wenn die Probe grobkörnig ist, kann das modifizierte Weyl'sche Verfahren unter Anwendung eines mit der positiven Elektrode verbundenen Kästchens aus feinem Platinnetz zur Anwendung kommen, weil der zurückgebliebene Kohlenstoff meistens fest zusammenhängend bleibt. Die Wiborgh'sche Methode kann allenfalls Verwendung finden, wo es an einer eigentlichen chemischen Waage fehlt, weil es zur Abwägung von 0,1 oder 0,2 g Eisenpulver genügend empfindliche andere Waagen gibt. Ganz auszuschliessen sind alle Verbrennungsarten nach dem Princip der Elementaranalyse, sowie die Wöhler'sche Chlormethode und alle Verbrennungsarten, bei welchen der Kohlenstoff durch Salzlösungen oder anderweitig ausgeschieden und später unter Wägung der Kohlensäure oder Bestimmung der erzielten Gewichtsdifferenz verbrannt wird, weil der Graphit im freigemachten Zustande fast

ebenso schwer verbrennt, als in Verbindung mit Eisen.

Wenn es sich für graphitfreie Eisenarten um eine Reihe nach einander auszuführender Kohlenstoffbestimmungen handelt, ist das Wöhler'sche Verfahren durch Trennung des schwach glühenden Eisens im Chlor und Verbrennung des Rückstandes im Sauerstoff besonders zu empfehlen, weil man 8 bis 10 Proben der Eisenarten gleichzeitig mit Chlor behandeln und dann die einzelnen Rückstände in ihren ursprünglichen Schiffchen bez. mittels derselben Röhre nach einander verbrennen kann.

Bei manganreichen Eisenarten, namentlich Spiegeleisen und Ferromangan dürfte die folgende Methode vorzuziehen sein, weil der Rückstand, welcher schwerflüchtiges Manganchlorür enthält, vor der Verbrennung ausgewaschen werden müsste.

Die Wöhler'sche Methode lässt sich jetzt auch an solchen Stellen verwenden, wo kein Gas zur Verfügung steht, nachdem R. Muencke einen patentirten Verbrennungsöfen mit Benzinheizung construirt hat, welcher vielleicht geeignet ist, die Verbrennungsöfen, welche Gas erfordern, zu ersetzen und auch keineswegs sich im Gebrauch sehr theuer stellt.

Hat man den Gesammtkohlenstoff in einzelnen Proben graphitfreier Eisenarten zu bestimmen, so empfiehlt es sich, die directe Behandlung mittels Chromsäure und Schwefelsäure unter Einschaltung einer Oxydationsröhre nebst Trockenapparat und Benutzung der Apparate mit Kühlvorrichtung von Jüptner, Claassen oder Finkner oder die Rürup'sche Methode bez. ohne Oxydationsröhre, in Anwendung zu bringen.

Bei Eisenarten, welche nur im unzerkleinerten Zustande oder in gröberen Stücken zur Verfügung stehen, kann, sofern dieselben homogen sind und einen fest zusammenhängenden Rückstand bilden, das Weyl'sche Verfahren mit getrennten Elektroden bez. unter Benutzung eines die positive Elektrode bildenden Kästchens aus feinem Platinnetz zweckmässig Verwendung finden. Es empfiehlt sich, den Rückstand mittels Chromsäure und Schwefelsäure zu oxydiren.

Bei allen Methoden, welche eine Trocknung der Gase durch Schwefelsäure beanspruchen, ist der Apparat durch geeignete Vorkehrungen, z. B. feuchte Watte mit anschliessender Chlorcalciumröhre, so zu konstruiren, dass das schwefelsäuretrockene Gas den Absorptionsröhren keine Feuchtigkeit entziehen kann, also die Gefahr, durch Änderungen im Feuchtigkeitsgrade des ein- und ausgehenden Gases Gewichtsdifferenzen zu veranlassen, beseitigt wird.

Zur Bestimmung des Aluminiums im Ferroaluminium löst H. v. Jüptner (Österr. Z. Bergh. 1893 S. 111) die Kieselsäure wie gewöhnlich, fällt in einer Partie der Lösung nach vorhergehender Oxydation Thonerde und Eisenoxyd und Phosphorsäure mitsammen durch Ammoniak, titriert in einer zweiten Partie das vorhandene Eisen, das als Eisenoxyd berechnet wird, bestimmt in einer dritten Partie den Phosphor (als P_2O_5 berechnet) und erhält so aus der Differenz den Aluminiumgehalt.

Bodenstein für Schachtöfen von H. Bansen (D.R.P. No. 70 906) hat zwei Gruppen versetzt über einander angeordneter, halbkreisförmiger Kanäle, welche an dem einen Ende geschlossen sind und an dem anderen in einen tiefer liegenden Querkanal einmünden, zum Zweck der Fortleitung von Blei unter Vermeidung der Oxydation.

Die gasvolumetrische Bestimmung des Kohlenstoffes im Stahl und Eisen ist nach G. Lunge (Stahleisen 1893 S. 655) nach seinem Verfahren (d. Z. 1891, 412) einfacher und genauer als das gewichtsanalytische. Es ist zu beachten, den Entwicklungskolben so gross zu machen, dass er ausser der angegebenen Menge von Reagentien noch mindestens etwa 10 cc fasst, damit man genügenden Raum zum Kochen hat. Wenn die Vorschrift, ihn 200 cc gross zu machen, wirklich erfüllt ist, so stimmt dies mehr als genügend; ist aber der Kolben etwa zu klein gerathen, so muss man an der Säure 5 bis 10 cc abrechnen. Ferner kommt es vor, dass man sich verrechnet und nicht so viel Gas in das Messrohr bekommt, um noch ablesen zu können. In diesem Falle lässt man entweder aus dem Orsatrohr etwas kohlensäurefreie Luft in die Gasbürette eintreten, oder, was sicherer ist, aber nicht immer rechtzeitig ausgeführt werden kann, man entwickelt durch Wasserstoffsuperoxyd etwas mehr Sauerstoff im Kolben. Endlich darf man das Vacuum beim Senken des Niveaurohres nicht so stark machen, dass das Kochen am Kolben zu stürmisch würde.

Zur Phosphorbestimmung im Stahl werden nach L. Schneider (Österr. Zft. Bergh. 1893 S. 15) 2 g des zerkleinerten Stahlmusters in 30 cc Salpetersäure von 1,2 sp. G. gelöst. Dann wird in die kochend heisse Flüssigkeit concentrirte Chamäleonlösung (etwa 2 cc) bis zur Trübung durch ausgeschiedenes Mangansuperoxyd zugesetzt und kurze Zeit gekocht. Die Wiederauflösung des Mangansuperoxydniederschlages

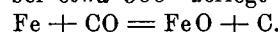
wird durch Zugabe einiger Tropfen Eisen-vitriollösung bewirkt und sodann von etwa ausgeschiedener Kieselsäure in ein Kölbchen abfiltrirt.

Die Flüssigkeitsmenge der Stahllösung beträgt etwa 30 cc. Zu derselben wird die doppelte Menge Molybdänsäurelösung gegeben, das Kölbchen in einem Wasserbade auf etwa 80° erwärmt und durch Schütteln, wobei man das Kölbchen mit einem Kautschukstöpsel verschließt, die Fällung befördert. Nach 10 Minuten ist dieselbe vollendet. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Ammonnitrat haltendem Wasser ausgewaschen, endlich vom Filter durch Ammoniak in einem Porzellantiegel gelöst, eingedampft, vorsichtig bis zum völligen Vertreiben der Ammonsalze erhitzt und gewogen. 12 mg des Niederschlages entsprechen 0,01 Proc. Phosphor im Stahle. Für die Phosphorbestimmung in Eisenerzen, Schlacken u. dgl. werden 2 g der fein gepulverten Probe mit 10 cc concentrirter Salzsäure gekocht, dann in eine Platinschale gespült und unter Zugabe von 2 cc concentrirter Schwefelsäure und etwa 10 cc Flussäure abgedampft, bis Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen. Der Rückstand wird mit 10 cc Salpetersäure, von 1,2 sp. G. und etwa 20 cc Wasser gekocht. Nach der Auflösung des Eisensalzes wird filtrirt, 60 cc Molybdänsäurelösung zugesetzt und die Fällung des Phosphors wie oben durch 10 Minuten langes Schütteln bei einer Temperatur von etwa 80° vorgenommen.

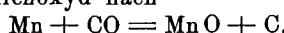
Um die zeitraubende Gewichtsbestimmung des Niederschlages zu umgehen, wurde vorgeschlagen, die in demselben enthaltene Molybdänsäure titrimetrisch zu bestimmen und daraus den Gehalt an Phosphor zu berechnen. Im Niederschlage entsprechen 24 Mol. Molybdänsäure 1 Mol. Phosphor. Während aber v. d. Pforten fand, dass durch Reduction der Molybdänsäure durch Zink sowohl in schwefelsaurer als auch salzsaurer Lösung die gesamte Menge derselben zu Molybdänoxyd reducirt wird, ergaben die Untersuchungen von F. A. Emmerton nur eine Reduction, welche einem Gemenge von Oxyd und Säure von der Formel $Mo_{12}O_{19}$ entspricht. Der Unterschied dieser Resultate ist, auf den Phosphorgehalt im Stahle berechnet, nicht sehr bedeutend. Soll der Phosphorgehalt im Stahle durch Titration der gefällten Molybdänsäure bestimmt werden, so wird der nach der obigen Methode erhaltene Niederschlag mit Ammonsulfat haltendem Wasser gewaschen und schliesslich in Ammoniak gelöst. Die Lösung wird mit Schwefelsäure oder Salzsäure an-

gesäuert und im heissen Zustande mit Zink reducirt. Nach etwa einer Stunde ist die Reduction zu Ende. Die Titration mit Chamäleon wurde bei einer Temperatur von 40° bis 50° vorgenommen, weil bei gewöhnlicher Temperatur die Oxydation des Molybdänoxyds zu Molybdänsäure etwas zu langsam vor sich geht.

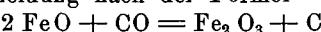
Wirkung des Kohlenoxyds auf fein vertheiltes Eisen und Mangan. Nach Guntz und Särnström (Tekn. Tidskr. 1893 S. 61) wird Kohlenoxyd durch Eisen-schwamm bei etwa 500° zerlegt nach



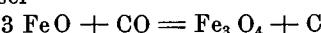
Schwammförmiges Mangan zerlegt bei 400° Kohlenoxyd nach



Bei sehr hohen Temperaturen ist die Reaction umgekehrt. Aus früheren Versuchen (Fischer's J. 1883, 53) ist zu schliessen, dass im Hochofen die Kohlenstoffabscheidung nach der Formel



oder besser



stattfindet, da metallisches Eisen in diesem Theile des Hochofens noch nicht vorhanden sein kann.

Bei Bestimmung des Kupfers als Sulfür ist nach R. Wegscheider (Monat. Chem. 1893 S. 315) Erhitzen im Wasserstoffstrom zur gelinden Rothglut vorzuschreiben. Im Schwefelwasserstoffstrom ist reines Kupfersulfür nicht zu erhalten.

Elektrolytische Trennung der Metalle der zweiten Gruppe. S. C. Schmucker (Z. anorg. 5 S. 199) trennt Kupfer von Arsen, Antimon und Zinn nach Zusatz von Weinsäure und Ammoniak. Auch Wismuth und Quecksilber können von Arsen, Antimon und Zinn in ammoniakalisch-weinsaurer Lösung elektrolytisch abgeschieden werden.

Einseitiges Härteln von Panzerplatten geschieht nach L. Grambow (D.R.P. No. 71 992 und 71 993) dadurch, dass die Platten zunächst behufs Biegung in eine falsche Form nach Pat. 63 061 auf der dem Beschuss nicht ausgesetzten Seite durch Abschrecken gehärtet, darauf in ihrer ganzen Masse angelassen und schliesslich auf der Beschussseite durch Abschrecken nochmals gehärtet werden.

Puddelofen. W. O. A. Lowe (D.R.P. No. 71 281) empfiehlt einen Flammofen mit

Generatorfeuerung an der hinteren, der Esse zugewendeten Seite, bei welchem die dem Generator entnommenen Gase behufs Vorwärmung entgegengesetzt der Richtung der Ofenflamme durch in den Seitenwandungen des Ofenherdes angeordnete, gleichzeitig zur Isolirung des letzteren dienende Kanäle zur Brenneröffnung geführt werden.

Unorganische Stoffe.

Der Apparat zur Gewinnung von Ammoniak und anderen flüchtigen, stickstoffhaltigen Basen aus Abwässern u. dgl. von H. W. Seiffert (D.R.P. No. 71 414) besteht aus einem aufrecht stehenden cylindrischen Gefäß *A* (Fig. 294), welches eine Anzahl ringsförmiger Teller *B* besitzt, die in kurzen Abständen über einander angeordnet sind. Die Teller sind abwechselnd an ihrem äusseren und an ihrem inneren Umfang mit im Kreise angeordneten Löchern *b* versehen und durch hohle Verbindungsstutzen *a* mit einander verbunden. Diese Verbindungsstutzen sind immer auf dem unteren Teller mit einem Flantsch befestigt, sind dicht über dem Flantsch mit seitlichen Öffnungen *a'* versehen und ragen in den oberen Teller bis nahe unter den oberen Rand desselben hinauf. Die Stutzen *a* dienen für den Fall einer zu grossen Füllung der Teller als Überläufe. Über dem obersten Teller *B* befindet sich ein kreisrundes, unten mit Löchern versehenes Vertheilungsrohr *c*, dem die Abwässer durch das durch den Deckel des Gefäßes *A* hindurchgehende Rohr *c'* zugeführt werden. Der Raum oberhalb der Teller *B* ist ausserdem mit einem Flüssigkeitsstand *D* und einem Vacuummeter *E* versehen. Der oberste Teller *B* ist noch mit einem sich an die mittlere Öffnung desselben anschliessenden, senkrechten Rohr *d* versehen, welches ein Übertreten der auf dem obersten Teller *B* befindlichen Flüssigkeit durch die mittlere Öffnung des Tellers verhindert.

Durch das Rohr *d* führt ein durch den Deckel des Gefäßes *A* gehendes Rohr *f* hindurch und endet in kurzem Abstande über einem in die mittlere Öffnung des zweiten Tellers *B* eingehängten kleinen Teller *H*, der nahe an seinem Umfang mit einem Kranz von Löchern *h* versehen ist. Jeder folgende Teller *B* trägt in seiner mittleren Öffnung ebenfalls einen kleinen Teller *H* und sind dieselben ähnlich wie die Teller *B* abwechselnd in der Mitte und am äusseren Umfang mit Löchern *h* versehen. Die mittleren Löcher werden aber hier vortheilhaft durch ein einziges grösseres Loch ersetzt.

Unterhalb des untersten Tellers *B* befindet sich der Sammelraum *M* für das gereinigte Wasser, das durch den Stutzen *g* mittels einer beständig laufenden Pumpe in's Freie befördert wird. In die mittlere Öffnung dieses untersten Tellers *B* ist ein Sammeltopf *H'* eingesetzt, der am Boden mit einem Abflussrohr *i* versehen ist, das in's Freie führt. Der Sammelraum *M* ist ebenfalls mit einem Flüssigkeitsstand *N* versehen.

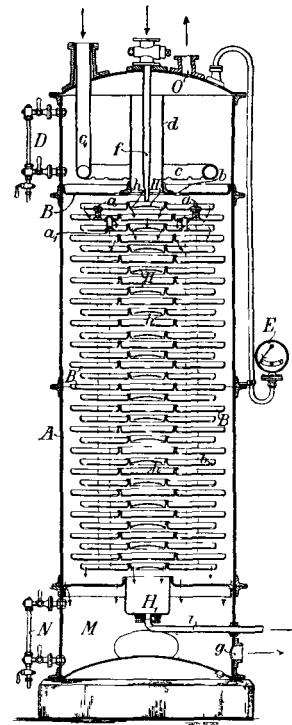


Fig. 294

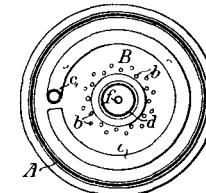


Fig. 295.

Nachdem das Gefäß *A* durch eine mit dem Stutzen *O* am Deckel zu verbindende Luftpumpe luftleer gemacht ist, treten die vorher geklärten Abwässer unter der Wirkung der Luftleere durch Rohr *c'* und *c* in den Apparat ein und tröpfeln auf den ersten Teller *B*, laufen nach der mittleren Öffnung desselben zu und tröpfeln durch die dort angeordneten Löcher *b* auf den nächsten Teller *B*. Auf diesem fliessen sie von der Mitte nach dem äusseren Umfang hin und tröpfeln dort durch die Löcher *b* auf den nächstfolgenden Teller u. s. f. Infolge der Anordnung der Löcher *b* in den

Tellern *B* müssen die Abwässer abwechselnd von der Mitte nach dem äusseren Umfang und umgekehrt von einem Teller zum andern fliessen. Gleichzeitig tritt durch das Rohr *f* verdünnte Schwefelsäure auf die Mitte des obersten Tellers *H*, fliest von dort nach dem Umfang desselben hin und durch die dort angeordneten Löcher *h* hindurch auf den darunter befindlichen Teller *H*, von hier auf die Mitte des nächsten Tellers *H*. Die verdünnte Schwefelsäure macht also ebenso wie die Abwässer einen schlangenartigen Weg über ihre Teller, abwechselnd von der Mitte nach dem Umfang und umgekehrt. Auf dem langen Wege, welchen auf diese Weise Abwässer und verdünnte Schwefelsäure zurückzulegen haben, soll letztere das in ersteren vorhandene Ammoniak und die sonstigen Basen binden. Die Abwässer gelangen dann vom untersten Teller *B* in den Sammelraum *M* und von dort durch *g* in's Freie. Die Schwefelsäure sammelt sich im unteren Sammeltopf *H¹* und gelangt durch Rohr *i* in's Freie.

Stärke, Zucker.

Den Abbau der Stärke unter dem Einfluss der Diastasewirkung untersuchten C. J. Lintner und G. Düll (Ber. deutsch. G. 1893 S. 2533); sie stellen folgende Schlussätze auf:

1. Die Hypothese von Brown und Morris über den Stärkeabbau kann nicht mehr länger aufrechterhalten werden.

2. Die sog. Amyloine oder Maltodextrine stellen sich theils als Gemenge von Dextrinen mit Isomaltose dar, theils sind sie mit diesen identisch.

3. Als einzige charakterisirbare Umwandlungsproducte der Stärke durch Diastase konnten 3 Dextrine (Amylo-, Erythro- und Achroodextrin) und 2 Zuckerarten (Isomaltose und Maltose) nachgewiesen werden.

4. Der Umstand, dass vor der Maltose stets die Isomaltose auftritt, legt die Annahme nahe, dass die Dextrine und damit die Stärke aus Isomaltosegruppen zusammengesetzt sind.

Die Bestimmung des Rohrzuckers nach Meissl in Gemischen von Maltose, Isomaltose, Dextrin und Rohrzucker, sowie in Würzen untersuchte J. Jais (Z. ges. Brauw. 1893 S. 349). Meissl wendet eine Zuckermenge an, die 10 g Invertzucker entspricht, auf 700 cc Wasser, und invertirt mit 100 cc $\frac{1}{5}$ Normal-Salzsäure $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Wasserbade, und füllt auf 1000 cc nach dem Neutralisiren auf. Er verwendet also zur Reduction eine 1 proc. Lösung; zur Inversion eine 1,4 Proc. Invertzucker entsprechende Lösung. Dementsprechend wurden bei sämmt-

lichen Versuchen weniger als 1 proc. oder 1 proc. Lösungen angewendet. Die Kochdauer vor der Inversion betrug entsprechend der Maltosebestimmung 4 Minuten und 50 cc Fehling'sche Lösung, nach der Inversion 2 Minuten und 50 cc Fehling'sche Lösung und 25 cc Wasser auf 25 cc Invertlösung. Jais gelangt so zu folgenden Ergebnissen:

1. Maltose-, Isomaltose-, Dextrin- und Rohrzuckerlösung ergeben bei Mischung derselben keine Änderung im Reductionsvermögen, sondern dasselbe ist gleich der Summe der Reduction der einzelnen Bestandtheile.

2. Lösungen von Maltose, Isomaltose und Dextrin für sich und im Gemische ergaben keine Vermehrung der Reduction beim Invertiren nach Meissl.

3. Bei Zusatz von Rohrzuckerlösung zu obigen Lösungen wurde durch die Inversion nach Meissl eine der zugesetzten Rohrzuckermenge entsprechende Vermehrung des reducirten Kupfers erhalten und zwar wird aus der Zunahme der Kupfermenge nach dem Invertiren aus der Tabelle IV von Wein und Berechnung auf Rohrzucker die quantitative Menge des Rohrzuckers gefunden.

4. Eine zugesetzte Rohrzuckermenge wurde auch in ungehopften sowie in Brauereiwürzen neben der in den Würzen bereits vorhandenen Rohrzuckermenge durch Inversion nach Meissl quantitativ gefunden.

5. Ein Neutralisiren ist für die Reduction nach der Inversion nach Meissl nicht nöthig.

6. Inversion nach Meissl, in concentrirteren als 1 proc. Extractlösungen (bis zu 8 und 9 Proc.), mit der entsprechenden Menge $\frac{1}{5}$ Normal-Salzsäure, gibt auf 100 cc Würze gleiche Resultate wie 1 proc. Lösung.

Faserstoffe, Färberei.

Uransalze als Farbstoffe. Seit langen Jahren hat sich die Glasfabrikation der Uranverbindungen als Färbemittel bedient, in neuerer Zeit aber ist denselben in Frankreich ein weiteres Gebiet eröffnet worden, wodurch vorzugsweise Uransalze mehr als seither durch ihre färbende Eigenschaft angewandt werden. In einem der Soc. Ind. Mulhausen eingesandten Aufsatze werden alle seitherigen industriellen Verwendungen der Uranverbindungen neu gesichtet und wird alsdann vorgeschlagen, auf Fasern u. s. w. mittels dieser Verbindungen ebenso wohl gelbe wie braune Farben hervorzubringen. Das Gelb erhält man durch Eintauchen in Urannitratlösung und Umwandlung derselben durch Berührung mit einer heißen Oberfläche in Hydrat. Der Farbenton wechselt vom hellsten Gelb nach Orange hin. Um braune Töne herzustellen, werden die Fasern u. s. w., nachdem sie in Urannitratlösung getaucht sind, in eine heiße Lösung von Pyrogallus-

säure oder auch von Kaliumferrocyanid gebracht. Werner, der über jenen Aufsatz berichtet, bestätigt, dass ein lebhaftes, volles Gelb auf der Seidenfaser erzielt wird.

Zur Erzeugung von Polyazofarbstoffen auf der Faser sollen von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D.R.P. No. 71 015) statt der in Pat. 65 262 und 69 155 angewandten Farbstoffe verwendet werden: diejenigen einfachen oder gemischten Tris- und Tetrazofarbstoffe aus α -Naphtylaminmonosulfosäure $\alpha_1 \beta_3$ oder $\alpha_1 \beta_4$ bez. α -Amido- β -naphtoläther- β -oder - δ -monosulfosäure und aus Tetrazodiphenyl, Tetrazophenyltolyl, o-Tetrazoditolyl, Tetrazomonalkyloxydiphenyl- oder -phenyltolyl, o-Tetrazodiphenoläther, Tetrazostilben oder dessen Disulfosäure, oder auch diejenigen vom p-Phenylendiamin bez. p-Nitroanilin abstammenden Dis-, Tris- oder Tetrazofarbstoffe, welche als Mittelglieder die Reste der folgenden Naphtylaminderivate enthalten: α -Naphtylamin oder dessen Monosulfosäuren $\alpha_1 \beta_3$ oder $\alpha_1 \beta_4$, Amidonaphtol oder dessen Mono- oder Disulfosäure, α -Amido- β -naphtoläther oder dessen β - oder δ -Monosulfosäure, α -Amido- β -naphtoxylessig- oder -essigulfosäure.

Färben von Wolle mit Sulfosäuren von Alizarinfarbstoffen. Nach Angabe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. No. 70 861) färbt man die Wolle zuerst mit den Farbstoffen im sauren Bade, am vortheilhaftesten unter Zusatz von Glaubersalz und Schwefelsäure, an und behandelt die so mit den Farbstoffsulfosäuren gebeizte Wolle nachträglich in demselben oder einem zweiten Bade in der Kochhitze mit den die Farblackbildung hervorruenden Metallsalzbeizen. Man erzielt durch diese neue Reihenfolge der üblichen Färbeoperationen selbst auf den härtesten und dicksten Stoffen (stark gewalkten Tuchen, Fez, Hutfilzen, stark geschlagenen Kammgarnstoffen) völlige Durchfärbung des Stückes, was bisher sehr schwierig war, so z. B. beim Färben von Alizarinroth auf Commisstuch.

Indigoküpe. Nach M. M. Rotten (D.R.P. No. 71 201) bringt man die Faserstoffe in einen luftdicht verschlossenen Behälter, aus dem man alsdann durch Einleiten von Wasserdampf die Luft austreibt, worauf mittels eines Pumpwerkes die Küpenflüssigkeit unter Abschluss der Luft durch das zu färbende Material hindurchgepresst wird.

Erzeugung von Gerbmitteln, Klebstoff und anderen Stoffen durch Osmose der Sulfitzellstofflaugen nach A. Mitscherlich (D.R.P. No. 72 161). Die Patentschrift lautet:

Die Verwerthung der Ablauge der Sulfitzellstofffabrikation hat, wie bekannt, jetzt nur geringen Erfolg gehabt und haben die Verunreinigungen der Wasserläufe durch diese Ablaugen wiederholt die Einstellung des Betriebes von Fabriken veranlasst.

Der Grund der geringen Verwerthung dieser Ablaugen lag darin, dass es bis jetzt nicht gelungen war, die wichtigsten Bestandtheile dieser Ablaugen von einander zu trennen. Es enthalten dieselben in der Hauptsache schweflige Säure, schweflig- und schwefelsauren Kalk mit Magnesia, ferner meist an diese Basen gebundene organische Körper, welche nach dem Trocknen stark Feuchtigkeit anziehen, ferner einen gährungsfähigen Körper u. s. w.

Die organischen Körper bestehen im Wesentlichen aus zwei Stoffen, von denen der eine stark Wasser anzieht, während der andere nicht mehr hygroskopisch ist als arabisches Gummi.

Durch Osmose ist nun eine Trennung, beruhend auf dem verschiedenen Verhalten der beiden organischen Stoffe zu Wasser, möglich geworden und hierdurch eine erfolgreiche Verwerthung der einzelnen Körper bewirkt. Die Ablauge kann zur Osmose direct ohne jeden Zusatz oder auch nach Zusatz von Basen oder Säuren verwendet werden. Die nachfolgenden Stoffe werden in der Hauptsache hierdurch gewonnen:

- ein Klebstoff, welcher in mancher Richtung das arabische Gummi ersetzt,
- ein Gerbmaterial,
- ein gährungsfähiger Körper,
- schweflige Säure,
- Gyps und andere Körper mehr.

Das besondere Verfahren zu diesen Trennungen ist folgendes:

Die Sulfitablauge, wie sie aus dem Kocher kommt, oder diese Ablauge, nachdem sie zu anderen Zwecken, z. B. zur Darstellung von Gerbstoffleim (s. die Patentschrift No. 54 206), gedient hat, wird entweder für sich oder mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction oder mit fein zertheiltem kohlensauren Kalk im Überschuss bis zur fast neutralen Reaction versetzt. Schwefelsaurer Kalk setzt sich hierbei auf dem Boden ab, welcher weiter bei der Sulfitzellstofffabrikation seine Verwendung findet.

Die ursprünglichen oder auch die erst mit Kalk behandelten Flüssigkeiten gehen nun durch einen Osmoseapparat von solcher Grösse in starkem Strome hindurch, dass die abfliessende gereinigte Ablauge etwa die Hälfte des Überschusses des spezifischen Gewichtes, über 1,00 von der aufgegebenen, besitzt. Es enthält dann die von dem Wasser herrührende, aus dem Apparat abfliessende Flüssigkeit den im trockenen Zustande an der Luft stark Wasser anziehenden Körper der Ablauge, den grössten Theil des gährungsfähigen Körpers und der anorganischen Stoffe u. s. w., aber so gut wie nichts von dem Gerbmaterial, während die nicht diffundierte Flüssigkeit den wenig

Wasser anziehenden Klebstoff, welcher zugleich die thierische Haut zu gerben vermag, in gut gereinigtem Zustande, mit Kalk verbunden, besitzt.

Der Strom des Wassers wird geregelt, je nachdem ob die diffundierte Flüssigkeit verwortheit werden soll oder nicht. In letzterem Fall geht der Strom des Wassers so schnell wie möglich. Verzichtet man nicht darauf, so lässt man das Wasser in den Apparat in der Regel doppelt so schnell fliessen wie die Ablauge.

Um die nicht diffundierte Flüssigkeit für Gerbzwecke nutzbar zu machen, wird dieselbe ganz oder theilweise durch Säuren vom Kalk befreit und meist angesäuert, am besten vermittels Schwefelsäure, welche in der Regel auf 1/7 in der Menge hinzugesetzt wird, dass auf je 0,01 Zunahme des specifischen Gewichtes über 1,00 2 cc concentrirter Schwefelsäure kommen.

Erst nach etwa 24 Stunden hat bei den concentrirten Lösungen die grösste Menge Kalk als Gyps sich abgeschieden. Statt Schwefelsäure können auch äquivalente Mengen von Oxalsäure u. s. w. verwendet werden. Bei nicht directer Verwendung der Flüssigkeit wird dieselbe erst abgedampft und dann beim Gebrauch wieder verdünnt.

Mit diesem so gewonnenen Extract wird nun unter Anwendung sehr verdünnter Lösungen in der bei der Extractgerbung üblichen Weise die Gerbung allein oder mit anderen Extracten gemischt vorgenommen.

Zur Herstellung eines gut brauchbaren Klebstoffes bez. eines Verdickungs- und Appreturmittels muss die durch Diffusion gereinigte Ablauge erst weiter verarbeitet werden.

Die Flüssigkeit als solche besitzt nach dem Eindampfen verhältnissmässig wenig Klebkraft und wird an der Luft dunkelbraun. Je nach den Eigenschaften der Basen, Säuren oder Salze, welche zugesetzt werden, ist das Product verschieden. Ein Zusatz von Säure, z. B. Schwefel- oder Oxalsäure, gibt diesem Körper für den genannten Zweck wenig vortheilhafte Eigenschaften; ein stärkerer Zusatz bewirkt sogar beim Erwärmen eine Abscheidung humusartiger Stoffe.

Ein stärkerer Zusatz von gebranntem Kalk oder dickem Kalkbrei so lange, bis sich der Kalk nicht mehr löst, gibt eine Masse, die außerordentlich schleimig und dickflüssig ist und wenig Klebkraft besitzt, aber wegen ihrer Dickflüssigkeit als Eindickungsmittel verwendet werden kann, wenn die alkalische Reaction bez. der Kalk ohne Nachtheil ist.

Ein vorzügliches Klebstoff wird hergestellt aus der Ablauge, wie sie aus dem Apparat kommt, durch Zusatz von kohlensauren Alkalien, besonders kohlensauren Natron, bis keine Fällung mehr entsteht, welch letztere wesentlich durch kohlensauren Kalk gebildet wird. Nach einiger Zeit setzt sich der Kalkniederschlag körnig ab. (Nach dem Auswaschen kann dieser fein zertheilte kohlensaure Kalk als Präparat verwendet werden.)

Die Flüssigkeit wird nach dem Abgiessen und nach dem Eindampfen, bis sich eine Haut bildet, zweckmässig mit etwas Säure, am besten Oxalsäure, versetzt oder auch mit schwefliger Säure, wodurch die dunklere Färbung des Klebstoffes in eine hellere verwandelt wird.

Die so entstandene Natronverbindung des organischen Körpers, von welcher noch etwas abgeschiedener oxalsaurer Kalk u. s. w. durch Abgiessen entfernt wird, wird am besten in diesem Zustande verwendet. Ein weiteres Eindampfen empfiehlt sich meist nicht, weil (abgesehen von den Schwierigkeiten bei demselben) die Flüssigkeit, sobald hierbei die Temperatur gesteigert wird, dunklere Färbungen annimmt.

Selbstverständlich kann bei einer etwas andren Bearbeitung die gereinigte Ablauge auch andere Verwendung finden.

Das, wie oben beschrieben, erzielte Gerbmaterial hat vor allen anderen gebräuchlichen die grosse Billigkeit voraus und zeigt nicht die Unsicherheit der Gerbung und das brüchige Erzeugniss, welches entsteht bei dem in der Patentschrift No. 4179 von demselben Erfinder angegebenen Verfahren.

Auch der, wie angegeben, gewonnene Klebstoff wird zu einem so niedrigen Preise wie kein anderes derartiges Erzeugniss gewonnen und zeigt im Wesentlichen für Klebzwecke dieselben Eigenschaften wie das arabische Gummi, abgerechnet einen besonderen Geschmack und eine etwas dunklere Färbung.

Ausser den leicht diffundirbaren gelösten anorganischen Stoffen enthält die diffundierte Flüssigkeit gleichfalls andere nutzbare Erzeugnisse, vornehmlich einen gährbaren Körper. Zum Zweck der Vergährung desselben wird die darin befindliche fällbare schweflige Säure durch vorsichtigen Zusatz von Kalk gefällt und nur durch Eindampfen (sehr zweckmässig bis zum specifischen Gewicht von 1,1) und Zusatz von Hefe in lebhafte Gährung versetzt, und ist hierdurch Alkohol zu gewinnen.

Fettindustrie, Leder u. dgl.

Verseifung. Um nach C. Katt (D.R.P. No. 71189) die fast augenblickliche Verseifung der Fette zu erzielen, mischt man sie mit Laugen mittels eines Centrifugalemulsors (d. Z. 1892, 486). Dabei tritt eine so äusserst feine Vertheilung der Flüssigkeiten und eine so innige Berühring ihrer Theilchen ein, dass sich sofort Seife bildet.

Ölfirnis aus harten Gummiarten. Nach G. H. Smith (D.R.P. No. 71245) sind die weicheren oder leichter löslichen bez. schmelzenden Gummiarten und Gummiharze in verschiedenem Grade fähig, die Lösung von härteren bez. schwerer schmelzenden oder sich lösenden Gummiarten und Gummiharzen in Leinöl und anderen Ölen zu erleichtern oder zu vervollständigen. Dieses wird benutzt, um Ölfirnis aus schwer löslichen harten Gummiarten, Gummiharzen, Mineralharzen u. dgl. Producten ohne Schmelzen derselben vor dem Zusammenbringen mit dem Lösungsmittel herzustellen, indem sie in Gegenwart einer ge-

ringen Menge der Lösung der als Lösungsanreger wirkenden weichen Gummiart (Gummiharz) unmittelbar der Einwirkung des Öles bei verhältnissmässig niederer Temperatur ausgesetzt werden. Als Lösungsanreger benutzt man Dammarharz, sowie die gewöhnlichen leicht löslichen Harze des Handels. Als harte Gummiarten bez. Gummiharze kommen in Betracht: Kauriharz, Copalharz, Animgummi, Bernstein und ähnliche. Man löst z. B. 0,45 k Dammarharz in Leinöl, mischt dazu 7 k Kauriharz und die erforderliche Menge Leinöl und erhitzt auf 150 bis 230°. Man kann auch so verfahren, dass man das weichere Harz mit dem härteren in ungelöstem Zustande vermischt, dann zunächst die zur Lösung des ersten nöthige Menge Leinöl zusetzt, die Lösung sich vollziehen lässt, dann das übrige Leinöl zugibt und erwärmt.

Leimarin, eine haltbare und geruchfreie Leimgallerte, erhält man nach E. Brand (D.R.P. No. 71488) durch Zusatz von Borax und Potasche. 60 k Borax in 100 k Wasser gelöst, werden in siedendem Zustande 4 k 90 proc. calcinirter Potasche zugesetzt, das Ganze aufgekocht und dann 1450 k siedend heissen Leimwassers, welches mittels einer Senkwaage 12° zeigt, unter stetem Umrühren zugesetzt.

Newe Bücher.

Bericht des Bundesrathes an die Bundesversammlung betreffend die Ge-

schäftsleitung und die Rechnung der Alkoholverwaltung für 1892.

Beachtenswerther Bericht über das schweiz. Spiritusmonopol.

R. Biedermann: Chemiker-Kalender 1894. (Berlin, Julius Springer.)

Derselbe ist in Fachkreisen so bekannt, dass es nur des Hinweises auf den neuen Jahrgang bedarf.

W. Nernst und A. Hesse: Siede- und Schmelzpunkt, ihre Theorie und praktische Verwerthung. (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn.) Pr. geb. 2,40 M.

Die kleine Schrift gibt eine vortreffliche Anleitung zur Ausführung bez. Untersuchungen, behandelt die Regelmässigkeiten von Siedepunkten und Schmelzpunkten besonders organischer Verbindungen, sowie Gefrierpunktsregelmässigkeiten. In erster Linie für Untersuchung organischer Stoffe bestimmt, wird es auch in analytischen Laboratorien mit Vortheil verwendet werden. Es sei bestens empfohlen.

F. Oettel: Anleitung zu elektro-chemischen Versuchen. (Freiberg, Craz u. Gerlach.) Pr. 4 M.

Verfasser bespricht die Beschaffung, Messung und Regelung des Stromes, die Zurüstung der Versuche, die Elektrolyse, Herstellung und Aichung von Tangentenbussolen u. dgl., Einrichtung zur elektrolytischen Analyse. Die Darstellung ist elementar gehalten, überall werden nur die einfachsten Hülfsmittel vorausgesetzt. Als praktisches Beispiel wird die Verarbeitung einer arsenhaltigen Kupferlauge erörtert. Besonders in der Praxis stehende Chemiker werden das Buch gerne zur Hand nehmen.

Deutsche Gesellschaft für angewandte Chemie.

Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

Hamburger Bezirksverein.

In der am 25. October gemeinsam mit dem Chemikerverein abgehaltenen Sitzung sprach Dr. R. Jones

Über Verbrennungswärme und Wasserdampfung.

Die Grundlage unserer gesammten Grossindustrie, der mechanischen sowohl wie der chemischen, ist der Dampfkessel. Durch diesen allein erzeugen wir, mit verschwindenden Ausnahmen, die Wärme, die Kraft und theilweise auch schon das Licht, durch welche wir die von der Natur uns gebotenen Rohstoffe zu den verschiedenen Formen und Verbindungen umarbeiten, in welchen sie uns in unserem verfeinerten Culturleben theils unentbehrlich, theils nützlich oder auch nur an-

genehm geworden sind. Ohne Dampfkessel wäre der industrielle Aufschwung der letzten 50 Jahre ganz undenkbar; ohne Dampfkessel könnten wir nicht in zu Beginn des Jahrhunderts ganz ungeahnter Geschwindigkeit unsere Erde durchheilen, ohne Dampfkessel könnten wir die Erzeugnisse anderer Himmelsstriche nur in unvollkommener Weise uns nutzbar machen, ohne Dampfkessel könnten nicht so viele Hundertausende von fleissigen Arbeitern ihre Existenz gründen auf die Befriedigung der Bedürfnisse von uncivilisierten Völkern, ohne Dampfkessel wäre es unserer für das tägliche Brod arbeitenden Bevölkerung ganz unmöglich, sich im Hause mit einer Bequemlichkeit zu umgeben und sich Bedürfnisse anzugehören, deren Befriedigung noch vor einem halben Jahrhundert der besser situirten Minderheit nur schwer, theilweise unerreichbar blieb.