

nicht beeinträchtigt. Sie macht eben, wie auf allen Gebieten, so auch hier eine scharfe Controle darüber erforderlich, dass ein Missbrauch dieser Freiheit nicht statt gefunden hat und das gewünschte Erziehungsresultat erreicht worden ist.

Mit Einführung des Examens verbessern wir aber auch indirect den Unterricht selbst, denn derjenige, den nicht das gelehrt worden ist, und der nicht das gelernt hat, was im Examen verlangt wird, kann das von uns gewünschte Examen nicht bestehen.

Vorbedingung für die Absolvierung dieses Examens ist in erster Linie der Nachweis einer umfassenden allgemeinen Bildung durch Vorlegung des Abiturientenzeugnisses einer 9klassigen Schule. Damit beseitigen wir den Übelstand, dass, wie dies leider heute so oft der Fall ist, Jeder, der es auf der Schule nicht bis zum Schlussexamen bringen wollte oder konnte, sich unserem Beruf widmet, was bekanntlich den Stand der Chemiker bei den anderen academisch gebildeten Ständen am meisten discreditirt hat. Durch Einführung des von uns geforderten Zwischenexamens zwingen wir aber auch die Abiturienten der Gymnasien, auf denen naturwissenschaftliche Fächer nur selten in genügendem Maasse betrieben werden, und der anderen Anstalten sich ebenso, wie dies beim Studium der Medicin vorgeschrieben ist, in erster Linie die fehlende naturwissenschaftliche Bildung anzueignen. Wir beseitigen den heutigen Brauch, dass die Chemiker ausschliesslich Chemie betreiben und sich um die anderen verwandten Fächer, die schon in den ersten Semestern absolviert werden sollten, erst dann kümmern, wenn deren Kenntniss im 6. oder 8. Semester beim Doctorexamen von ihnen verlangt wird. Wer nun aber, wie jener von Ostwald citirte Vertreter der grossen Berliner Firma glaubt, dass durch das erstrebte Examen das praktische Arbeiten vernachlässigt und das Einpauken zur Hauptsache gemacht wird, der irrt gewaltig. Nach wie vor soll das praktische Arbeiten im Laboratorium und das dadurch bedingte Erlernen des Beobachtens und exacten Forschens die Hauptsache sein und bleiben. Aber mit der Pflege der praktischen Ausbildung allein ist weder der Wissenschaft noch der Technik gedient. Der goldene Mittelweg ist auch hier das Richtige. Ohne Beherrschung der theoretischen Chemie und der verwandten Nebenfächer ist ein Eindringen in den Geist der Wissenschaft unmöglich. Im Chemiker-Examen soll daher durch Vorlegung einer selbständigen wissenschaftlichen Arbeit u. s. w. und durch mündliche Prüfung der Beweis

nach beiden Richtungen hin erbracht werden. Damit erreichen wir endlich auch das von der chemischen Industrie erstrebte Ziel. Ein derartiges Examen kann dann als Kriterium dafür gelten, dass der in der Technik anzustellende Chemiker, so wie der in chemisch-technischen Streitfragen von den Gerichten zu berufende Sachverständige die dazu erforderliche allgemeine naturwissenschaftliche und speciell gründliche chemische Bildung besitzt.

Elberfeld, 15. September 1897.

Brennstoffe, Feuerungen.

Zur Bestimmung der Rauchdichte wird nach P. Fritzsche (Z. Ing. 1897 No. 31) ein Glasrohr (Fig. 193) von *a* bis etwa *b*

mit 2 g ganz weisser, lockerer, flockiger Cellulose gefüllt. Durch ein kurzes Stück Gummischlauch verbindet man es mit einem ebenso weiten Glasrohre *c*, dessen Länge so zu bemessen ist, dass es ein Stück in das Innere des Schornsteins hineinragt, wenn es durch ein Loch in dessen Wand eingeführt wird. Das verjüngte Ende *d* des Röhrchens wird mit einem Schlauch an einen Aspirator angeschlossen, der die Menge der angesaugten Luft zu messen erlaubt. Ist der Apparat zusammengestellt, so setzt man den Aspirator in Thätigkeit und saugt 10 bis 20 l Abgas durch die Cellulose. Nach Beendigung des Versuchs nimmt man die Röhren bei *e* auseinander, hebt mit einer Pincette die oberste schwarze Celluloseschicht aus dem Rohr und bringt sie in eine weithalsige Stöpselflasche von etwa 300 cc Inhalt. Mit der nur wenig gefärbten übrigen Cellulose wischt man beide Röhren unter Zuhilfenahme eines Wischstockes gut aus, sodass der gesamte Russ in die Cellulose kommt, bringt sie ebenfalls in die Stöpselflasche, giesst 200 cc Wasser darauf und schüttelt einige Minuten kräftig durch, sodass man einen gleichmässig grau gefärbten Brei erhält. Um aus der Färbung dieses Breies die darin enthaltene Russmenge beurtheilen zu können, giesst man ihn in ein 40 bis 50 mm weites Probirrohr mit rundem Boden und vergleicht die Farbe mit den Färbungen einer Scale, welche man sich zuvor angefertigt hat. Die Scale wird erhalten, indem man in verschiedenen Flaschen je 2 g Cellulose mit 5, 10,

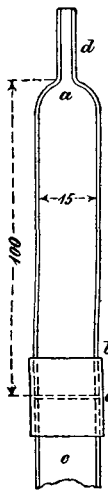


Fig. 193.

15, 20, 25 und 30 mg Russ vermisch, 200 cc Wasser zugibt, gut durchschüttelt und die Färbung des erhaltenen Breies mit der Färbung von Papierabschnitten vergleicht, welche man durch Tuschen verschieden abgetönt hat. (Auf diese Weise kann allerdings die Menge des Russes im Rauche annähernd geschätzt werden, nicht aber die beigemischten, besonders unangenehmen Theerenebel.)

Reinigung von Erdöl und Theeröl.
Nach Badische Anilin- und Soda-industrie (D.R.P. No. 93702) hat der Anwendung rauchender Schwefelsäure zur Reinigung von Erdölen oder deren Destillaten unter anderem auch der Missstand entgegengestanden, dass namentlich Schweröle und gekrackte Öle nach der Behandlung mit Oleum dunkel gefärbt waren und einen unangenehmen Geruch hatten. Die Ursache dieses Übelstandes war seither unbekannt. Es wurde nun gefunden, dass diese Missstände verursacht werden durch von der Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure herrührende Producte, welche kurz als Sulfurierungsproducte bezeichnet werden können, und die beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure im Öl gelöst zurückbleiben und beim Waschen und Laugen in Säure und sogen. Harzkörper zerfallen, und dass diese Harzkörper im Öl gelöst die dunkle Färbung und den unangenehmen Geruch erzeugen. Es wurde ferner gefunden, dass diese Sulfurierungsproducte leicht dadurch entfernt werden können, dass man das mit rauchender Schwefelsäure vorbehandelte Destillat nach dem Ablassen der gewöhnlichen ausgeschiedenen Harze noch mit einem kleinen Procentsatz gewöhnlicher Schwefelsäure (von 75 bis 100 Proc. H_2SO_4) in üblicher Weise behandelt und dann erst mit Wasser und Alkalien auswäscht. Dieser Erfolg ist um so überraschender, als hierbei durch ein schwächeres Mittel eine Wirkung erzielt wird, welche mit einem stärkeren vergeblich angestrebt wurde. Das neue Verfahren gestattet also, mit wenig Oleum und wenig gewöhnlicher Schwefelsäure die Öle bis zu einem hohen Grad der Reinheit zu raffiniren und so die bisherige Reinigung der Öle mit gewöhnlicher Schwefelsäure allein durch eine bessere und billigere Behandlungsart (mit rauchender Schwefelsäure und Nachbehandlung mit gewöhnlicher Schwefelsäure) zu ersetzen.

Es werden z. B. 10 t galizisches Rohbenzin (spec. G. 0,730), welches mit 25 k gewöhnlicher Schwefelsäure entwässert und mit 50 k rauchender Schwefelsäure von 60 Proc.

Gehalt an freiem Anhydrid behandelt worden ist, mit 25 k gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure (92 Proc. H_2SO_4) innigst gemischt und nach dem Ablassen der Säureharze gewaschen und gelaugt.

50 t gekracktes galizisches Petroleum (spec. G. 0,825), welches auf bekanntem Wege entwässert und mittels eines Düsenmischapparates innigst mit 500 k Oleum 20proc. gesäuert worden ist, werden nach dem Ablassen der Oleumharze noch mit 250 k concentrirter Schwefelsäure (94 Proc. H_2SO_4) innigst gemischt. Nachdem auf diese Weise die nach der Oleumbehandlung noch gelöst gebliebenen Sulfurierungsproducte aus dem Destillat extrahirt und in Form von Säureharz zur Abscheidung gebracht worden sind, wird gewaschen und gelaugt.

15 t amerikanisches Maschinenöl (spec. G. 0,905), welches entwässert und mit 450 k Oleum 5proc. behandelt worden ist, werden mit 300 k Schwefelsäure von 92 bis 96 Proc. H_2SO_4 durch Rühren mit Luft gemischt und nach der Entfernung der hierbei abgeschiedenen Säureharze (jener Auflösung der nach der Oleumbehandlung zurückgebliebenen Sulfurierungsproducte in concentrirter Schwefelsäure) wird die Raffination dieses Destillats durch Laugung beendet.

20 t russisches Schmieröl (spec. G. 0,930), welches nach dem Entwässern mit 800 k Oleum 5proc. behandelt worden ist, werden mit 200 k concentrirter Schwefelsäure innig gemischt und nach dem Ablassen der Harzlösung durch Laugen und Waschen fertiggestellt.

10 t galizisches Paraffinpressöl (gekracktes Destillat vom spec. G. 0,902) werden, nachdem sie im entwässerten Zustand mit 700 k Oleum 10proc. behandelt und von den ausgeschiedenen Oleumharzen getrennt worden sind, mit 200 k Schwefelsäure (85 Proc. H_2SO_4) innig gemischt, die entstandene Lösung der Harzkörper in Säure zur Abscheidung gebracht und die Raffination durch Laugen und Waschen beendet.

Das in obigen Beispielen beschriebene Reinigungsverfahren kann mit Apparaten ausgeführt werden, wie sie seither in der Petroleumindustrie üblich waren, vortheilhaft mit einem solchen Apparat, wie er in dem Patent No. 92918 beschrieben worden ist; es kann bei allen Rohölfractionen (Destillaten), gekrackt oder nicht gekrackt, angewendet werden, am vortheilhaftesten zeigt sie sich bei der Raffination von Schwerölen und von gekrackten Destillaten.

Spiritusglühlicht. Bei vergleichenden Versuchen des Vereins der Spiritusfabri-

kanten bez. M. Delbrück (Z. Spirit. Ergänzh. 1897) erwies sich die Lampe der Spiritus-Glühlicht-Gesellschaft „Phoebus“, Dresden als die beste. Bei der „Phoebus“-Lampe kommt eine Heizflamme nur zum Anwärmen in Anwendung. Wenn die Lampe angezündet ist, wird die Heizflamme ausgelöscht, und das Weiterbrennen der Lampe wird dann durch die von der Leuchtflamme erzeugte Wärme bewirkt. Der in dem Vergaser erzeugte Spiritusdampf tritt in den von der Flamme umgebenen Brennerkopf. In diesem findet eine Überhitzung der Dämpfe statt und zugleich unterhält die von ihm ausgestrahlte Wärme die weitere Verdampfung des Spiritus im Vergaser. Die überhitzten Dämpfe treten aus dem Brennerkopf durch eine abwärts führende innere Röhre in den unteren Theil des Apparates, mischen sich hier mit der durch seitliche Öffnungen eintretenden atmosphärischen Luft und werden dann nach oben zu dem Siebboden geführt, auf welchem die Flamme brennt. An der Lampe befindet sich ein seitliches Ventil, welches, solange die Lampe brennt, stets geschlossen sein muss. Dieses Ventil verschliesst eine Röhre, die vom Vergaser abwärts zum Spiritusbehälter führt. Sobald das Ventil geöffnet wird, strömt der Spiritusdampf zum Bassin zurück und es wird dadurch ein augenblickliches Verlöschen der Flamme bewirkt. Die Lampe bewährt sich beim praktischen Gebrauch sehr gut. Sie lässt sich bequem und schnell anzünden und auslöschen, und da eine Heizflamme nicht verwendet wird, fällt auch jede Regelung der Lampe beim Gebrauch fort. Die Flamme brennt ruhig auch bei Luftbewegung und beim Umhertragen. Das Einziehen neuer Saugdochte verursacht keinerlei Schwierigkeiten. Bei Verbrauch von 94,5 cc Spiritus gab sie 29,3 Hefner-Kerzen. Die Lampe kostet 10 Mark. (Vgl. d. Z. 1896, 433.)

Hüttenwesen.

Herdschmelzofen von K. Imaizumi (D.R.P. No. 93 594) will beim Siemens-Martinofen im Wärmespeicher stark erhitzten Wind über die Oberfläche des geschmolzenen Eisens blasen.

Bestimmungen von Härtings- und Carbidkohle. H. v. Jüptner (Österr. Bergh. 1897, 341) empfiehlt hierfür das colorimetrische Verfahren.

Osmond und Werth¹⁾ haben sehr ausführliche Studien über die Eggertz's-

¹⁾ „Théorie cellulaire des propriétés de l'acier.“ Mém. de l'Artill. de la Marine, 1887, S. 225.

sche Kohlenstoffbestimmungsmethode durchgeführt, welche für unsere Zwecke von besonderer Wichtigkeit sind. Eine vergleichende Untersuchung ergab:

	Methode von	
	Eggertz Proc. C	Boussignault Proc. C
Stahl, gewöhnlich	0,50	0,492
Stahl, gehärtet	0,325	0,52
Stahl, erst gehärtet, dann rasch im Schmiedefeuer ausgeglüht und in der Asche erkaltet	0,48	0,537
Stahl, geschmiedet	0,52	—

Wenn man die Erscheinungen beim Angriff eines und desselben Stahles im natürlichen und im gehärteten Zustande durch Salpetersäure von 24° B. (25 cc auf 5 g) aufmerksam verfolgt, so beobachtet man Folgendes. Die Lösungskölbchen waren zur Verringerung der Temperaturerhöhung in ein Wasserbad von 15° gesteckt. Das Eisen löste sich zuerst in 5 bis 6 Minuten unter heftiger Gasentwicklung. In diesem Augenblicke sind beide Flüssigkeiten fast ungefärbt. Der gehärtete Stahl hinterlässt auf dem Boden des Gefäßes eine intensiv schwarz gefärbte Substanz, welche sich löst, und zwar beinahe augenblicklich, wenn man sie ruhig stehen lässt; die Lösung entsteht ohne Gasentwicklung und ist dunkelbraun gefärbt. Es bleibt schliesslich ein leichter Niederschlag, braun, gallertartig, welcher sich in der Kälte nur äusserst langsam löst. Der natürliche Stahl zeigt nach Auflösung des Eisens nur einen leichten schwarzen Bodensatz, der sich gleichfalls sehr rasch löst und der Flüssigkeit eine ziemlich schwache Färbung ertheilt. Dagegen schwimmen reichliche schwarzbraune Flocken in der Flüssigkeit, welche sich nach und nach in eine gelatinöse, lichtbräunliche Masse umwandeln, die denen, welche gehärteter Stahl gibt, ähnlich, aber weit voluminöser sind. Diese Flocken enthielten, unmittelbar nach der Lösung der Härtungskohle filtrirt und bei 100° getrocknet:

Kohlenstoff	44,59
Wasser	22,50
Eisen	8,05
Sauerstoff und Stickstoff	24,86
	100,00.

Sie werden durchsichtig und gelatinös, wenn sie ihr Eisen verlieren. Wenn man diese Niederschläge in der Kälte filtrirt und bei 100° mit einer neuen Menge (25 cc) Salpetersäure behandelt, so lösen sich alle beide ohne bemerkbare Gasentwicklung und geben den braunen Flüssigkeiten ungleiche Färbung; die Farbenintensität scheint mit dem Volum des angegriffenen Niederschlages in Zusammenhang zu stehen. Erwärmt man nun die ersten braunen Flüssigkeiten (welche

durch Filtration vom unlöslichen Rückstande getrennt wurden) auf 100°, so bleichen beide unter Gasentwicklung; aber die Lösung des gehärteten Stahles bleicht relativ stärker als die des natürlichen; die Gasentwicklung ist hier heftiger und dort erscheint sie reichlicher. Wenn man die Gefässe, statt sie in kaltes Wasser zu tauchen, unmittelbar auf 100° erhitzt, so treten die nämlichen Erscheinungen in derselben Reihenfolge ein, nur rascher.

Angewandt wurde z. B. Stahl mit 0,85 Proc. Kohlenstoff.

Nennen wir L_1 die gefärbten Flüssigkeiten, welche unmittelbar nach der Auflösung des metallischen Eisens und der Härtungskohle durch Filtriren von dem unlöslichen Rückstande in der Kälte erhalten wurden; L_2 die durch wiederholtes Erwärmen des Rückstandes auf 100° erhaltenen gefärbten Flüssigkeiten²⁾, so erhalten wir nach Verdünnen auf 50 cc und Vergleichen mit Normalstahl den

scheinbaren C-Proc.-Gehalt
des Stahles

	natürlich	gehärtet ³⁾
L_1 (2 Min. auf 100° erwärmt)	0,56	0,91
L_2 (20 - - - - -)	0,56	0,26
	1,12	1,17

Vergleicht man neuerdings die Lösungen der Typen L_1 und L_2 nach 45 Minuten und 1 Stunde 45 Minuten langem Erhitzen auf 100°, so findet man:

nach 45 Minuten: scheinbarer C-Proc.-Gehalt
des Stahles

	natürlich	gehärtet
L_1 (starke Gasentwicklung)	0,28	0,39
L_2 (keine - - - - -)	0,50	0,24
	0,78	0,63

	natürlich	gehärtet
L_1 (schwache Gasentwicklung)	0,24	0,30
L_2 (keine - - - - -)	0,45	0,18
	0,69	0,48
Unter normal. Bedingungen		
gab die Eggertz-Probe	0,81	0,41.

Also unmittelbar nach dem vollständigen Angriffe gaben der natürliche und der gehärtete Stahl ganz ähnliche Färbungen. Die spätere Erhitzung von L_1 bewirkt die Unterschiede, die Lösung L_2 verblasst nur wenig und regelmässig.

Weiter zeigten Osmond und Werth, dass die Entfärbung von L_1 mit dem Entweichen gasförmiger Kohlenstoffverbindungen Hand in Hand geht. Sie erhielten in dem Stahle mit 0,85 Proc. Kohlenstoff im Mittel aus zahlreichen Versuchen:

	natürlich	Stahl gebärtet
gasförmig entwichener Kohlenstoff	0,342	0,500
in Lösg. gegangener Rest, Differenz	0,508	0,350
Summe	0,850	0,850
die Färbung der Lösung gab	0,772	0,480.

²⁾ Erfolgt die Behandlung bei 14° mit Säure von 12° B. oder bei 0° mit normaler Säure von 24° B., so wird die Flüssigkeit L_2 grünlich.

³⁾ Die gehärteten Proben waren vorher zu einem Blech von 1 mm Stärke ausgeplättet, da man im Inneren dickerer Stücke sehr abweichende Werthe erhielt.

Man sieht, dass die Färbekraft der Lösung dem wirklich darin enthaltenen Kohlenstoffe proportional zu sein scheint. Sei K der Coëfficient, mit welchem die erhaltenen Kohlenstoffgehalte multiplicirt werden müssen, um die wirkliche Menge des gelösten Kohlenstoffes zu erhalten, so hat man:

für natürlichen Stahl 0,772 $K = 0,508$
für gehärteten Stahl 0,480 $K = 0,350$

woraus man für K die Werthe 0,658 und 0,729, also im Mittel 0,694 erhält, welche eine befriedigende Übereinstimmung zeigen.

Um die Eggertz'sche Probe auch für niedere Kohlenstoffgehalte brauchbar zu machen, löst J. E. Stead (1883) 1 g Eisen- oder Stahlspähne in 12 cc Salpetersäure von 1,2 spec. G. bei einer Temperatur von 90 bis 100° (wozu ungefähr 10 Minuten erforderlich sind), setzt 30 cc heisses Wasser und 13 cc Natronlösung von 1,27 spec. G. zu, schüttelt, verdünnt auf 60 cc, mischt abermals gut, lässt 10 Minuten an einem warmen Orte stehen, filtrirt und vergleicht die Färbung mit der eines gleichbehandelten Normalstahles. Eine selbst 3 bis 4 mal so lang dauernde Erwärmung, als zur Auflösung erforderlich war, ändert die Resultate nicht wesentlich, doch scheint die Auflösung des Kohlenstoffes etwas langsamer zu erfolgen als die des Eisens. Ein Säureüberschuss bis etwa 6 cc bewirkt keine wesentliche Veränderung, ein grösserer jedoch eine Erniedrigung der Versuchsergebnisse. Die Menge der angewendeten Natronlauge darf nicht unter 13 cc sinken, da sonst zu niedere Kohlenstoffgehalte gefunden werden; ebenso wirkt ein Salzsäuregehalt der angewendeten Salpetersäure. Das Verfahren beruht darauf, dass durch den Zusatz der Natronlauge das durch seine Färbung störende Eisenoxyd aus der Lösung entfernt wird, und dass die alkalischen Lösungen der färbenden Kohlenstoffverbindungen weit dunkler gefärbt sind als die salpetersauren.

Den nachfolgenden Untersuchungen sind 4 Stahlproben zu Grunde gelegt; ihre Zusammensetzung ist folgende:

Bestandtheile Proc.	A	B	C	D
Temperkohle	—	0,17	—	—
Carbidkohle	0,64	0,90	—	—
Härtungskohle	0,14	0,13	0,22	0,55
Gesamtkohlenstoff	0,78	1,20	0,93	0,93
Silicium	0,37	0,79	0,11	0,11
Mangan	0,26	0,40	0,11	0,11
Phosphor	0,01	0,07	0,03	—

Ausserdem wurden noch solche Stahlproben benutzt, deren Gesamtkohlenstoffgehalt genau bestimmt worden war. Es wurden gewöhnlich 0,2 g der Probe einge-

wogen, mit 10 cc Salpetersäure übergossen, in ein Gefäss mit kaltem Wasser eingestellt und unter öfterem Schütteln gelöst. Nun wurde durch ein trockenes gehärtetes Filter filtrirt, 2 cc des Filtrates in eine Messröhre gebracht und so lange verdünnt, bis sie mit der Normallösung gleichgefärbt war. Hierbei zeigten jene Stahlproben, welche nur wenig (unter 0,15 Proc.) Härtungskohle enthielten, eine auffallend grünliche Färbung, so dass sie schwer zu vergleichen waren. Der grünliche Farbenton lässt die Lösungen nämlich weit lichter erscheinen, als dem Kohlenstoffgehalte entsprechen würde. Zahlreiche Versuche ergaben jedoch, dass die Resultate eine befriedigende Übereinstimmung zeigen, wenn man den für bräunliche Lösungen bestimmten Härtungskohlenstoff-Werth der Normallösung für grünliche Lösungen mit 1,3 multiplicirt.

Nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur verblasst die Lösung der Härtungskohle, wie nachfolgende Zahlen zeigen:

Probe	Volum der mit der nämlichen empirischen Normallösung verglichenen Lösung der Härtungskohle	
	gleich nach erfolgter Lösung	nach 24 stündigem Stehen
A	3,0 cc	2,5 cc
B	3,2	2,5
C	7,3	6,8
F	2,9	2,1

Die absolute Menge des bei 24 stündigem Stehen zersetzten Härtungskohlenstoffes beträgt:

	Proc. Kohlenstoff
bei Probe A: $0,14 \times 0,167 =$	0,02338
B: $0,13 \times 0,219 =$	0,02847
C: $0,22 \times 0,069 =$	0,02518
F: $0,09 \times 0,276 =$	0,02484.

Schon beim Erwärmen auf 80° verblasst die Lösung, und zwar um so stärker die Erwärmung dauert. Für gleiche Erwärmungsdauer scheint die Abnahme der Färbung, also der Kohlenstoffverlust mit der Menge der vorhandenen Härtungskohle zu wachsen.

Die Bestimmung der Härtungskohle lässt sich auch in der Weise durchführen, dass man den Stahl in verdünnter Salpetersäure in der Kälte löst, nach Aufhören jeder Gasentwicklung durch ein in Salpetersäure gehärtetes, trockenes Filter filtrirt und einen Theil des Filtrates nach Erwärmen auf 80° zur Farbenvergleicheung benutzt. Natürlich müssen sämtliche zu vergleichende Proben gleich lange und gleich stark erwärmt werden, da dieselben anderenfalls nicht vergleichbar sein würden.

Zur Bestimmung der Carbidkohle nach der ersten Methode wurde die Stahlprobe in 10 cc kalter verdünnter Salpeter-

säure gelöst, die Carbidkohle auf einem trockenen in Salpetersäure gehärteten Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und nun sammt dem Filter in verdünnter Salpetersäure bei 80° gelöst, absetzen gelassen und ein Theil der Lösungen zur Farbenvergleicheung benutzt. Wie die angegebenen Zahlen zeigen, ergeben sich bei dieser Methode der Carbidkohlenstoffbestimmung weit grössere Abweichungen als bei der Bestimmung des Härtekohlenstoffes, was theils daher rührt, dass beim Abfiltriren des Carbides Verluste Platz greifen können, hauptsächlich aber dadurch zu erklären ist, dass beim Auflösen der Stahlprobe bei einer Temperatur von 80° eine — je nach der zur Lösung erforderlichen Zeit, sowie nach der Oberfläche — verschiedene Menge an Lösungsflüssigkeit verdampft, dass also die von den Filterfasern abpipettirte Flüssigkeitsmenge nicht genau dem Quantum entspricht, welches zur Berechnung benutzt wird. Auch können Reste des Carbides, in der Masse der Papierfasern versteckt, unbemerkt zurückbleiben und so zu wenig Carbidkohle in der Lösung gefunden werden.

Zur Bestimmung der Härtungskohle werden 0,2 g Stahl eingewogen und in verdünnter Salpetersäure (2 Vol. Säure auf 3 Vol. Wasser) in der Kälte, d. i. durch Einstellen des Lösungsgefässes in kaltes Wasser, gelöst. Die Lösung wird öfter geschüttelt, und wenn sich keine Gasentwicklung mehr bemerklich macht, gut gemischt und durch ein trockenes, gehärtetes Filter (ohne auszuwaschen) filtrirt. 2 cc des Filtrates werden zur Bestimmung der Härtungskohle durch directen Vergleich mit der Normallösung benutzt, und weitere 2 cc dieser Lösung einstweilen beiseite gestellt. Indessen werden zur Bestimmung der Carbidkohle je 0,04 g der Stahlproben eingewogen, mit 10 cc obiger Salpetersäure übergossen und gleichzeitig mit den früher beiseite gestellten 2 cc der Härtungskohlenstofflösung in ein Wasserbad von 80° gebracht. Ist vollständige Lösung erzielt, so werden beide Reihen von Lösungen mit derselben Normallösung verglichen und vom verglichenen Volum der Lösung des Gesamtkohlenstoffes das verglichene Volum des auf 80° erwärmten Theiles der Härtungskohlenstofflösung abgezogen. Die Differenz gibt das der Carbidkohle entsprechende Volum, aus welchem sich der Procentgehalt einfach berechnet.

Zur Vergleichung bedient man sich unveränderlicher empirischer Normallösungen, die aus einer mit wenigen Tropfen HCl angesäuerten Lösung von Fe_2Cl_6 und Co Cl_2 bestehen. Will man möglichst genau ver-

fahren, so kann man sich zweier solcher Lösungen bedienen, die im Farbentone nur wenig von einander abweichen. Sollten die zur Farbenvergleichung dienenden Röhren nicht genau gleiche Weite besitzen, so lässt sich eine Volumscorrectur leicht anbringen, wenn man bedenkt, dass die Farbenintensität einer und derselben Lösung dem Quadrate der Dicke der Flüssigkeitsschicht gerade, also den Höhen gleicher Volumen der verglichenen Flüssigkeitssäulen verkehrt proportional ist.

Als Beispiel möge eine Versuchsreihe angeführt werden:

Gewichtsanalytisch ermittelter Kohlenstoffgehalt der Proben.

	A Proc.	B Proc.	C Proc.	G Proc.
Härtungskohle	0,14	0,13	0,22	—
Carbidkohle	0,64	0,90	0,71	—
Gesamtgeh. an Kohlenst.	0,78	1,03	0,93	1,414

a) Härtungskohlenstoffbestimmung.

Einwage 0,2 g in 10 cc verdünnter Salpetersäure gelöst und filtrirt; 2 cc des Filtrates wurden kalt, 2 cc nach gleichzeitigem Erwärmen mit der Eggertz-Probe für die Carbidbestimmung auf 80° erwärmt verglichen.

Die kalte Vergleichung mit einer empirischen Normallösung ergab:

	A cc	B cc	C cc	G cc
Vergleichenes Volum	2,0 cc	2,2 cc	4,0 cc	5,6 cc
Factor zur Correctur dieses Volums wegen ungleicher Dicke der calibrirten Röhren $\frac{47}{46} = 1,175$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$
Corrigirtes Volum	2,35 cc	2,20 cc	4,00 cc	5,6 cc

Wählt man den Stahl B als Normalstahl, so entspricht 1 cc der verglichenen Lösungen $\frac{0,13}{2,2} = 0,059$ Proc. Kohlenstoff, und man findet:

	A Proc.	B Proc.	C Proc.	G Proc.
Härtungskohle colorimetrisch	0,1378	0,1298	0,2360	0,3304
Differenz gegen die gewichts-anal. Bestimm. — 0,0013 — 0,0002 + 0,0160 —				

Die Vergleichung der auf 80° erwärmten 2 cc obiger Lösung ergab:

	A cc	B cc	C cc	G cc
Vergleichenes Volum	2,0 cc	1,9 cc	3,0 cc	3,2 cc
Correctur-Factor	1,05	0,92	1,00	1,30
Corrigirtes Volum	2,10	1,73	3,00	4,16

Der Werth eines cc obiger Lösung berechnet sich zu $\frac{0,13}{1,73} = 0,075$ Proc. Härtungskohle, und man findet:

	A Proc.	B Proc.	C Proc.	G Proc.
Härtungskohle colorimetrisch	0,1575	0,1298	0,2250	0,3120
Abweichung v. der gewichts-anal. Bestimm. + 0,0175 — 0,0002 + 0,0050 —				
Mittelwerth für die Härtungskohle (col.)	0,1481	0,1298	0,2310	0,3212
Abweichung v. der Gewichts-analyse + 0,0081 — 0,0002 + 0,0110 —				

β) Carbidkohlenstoffbestimmung.

Einwage 0,04 g in 10 cc verdünnter Salpetersäure bei 80° gelöst und mit der Normallösung verglichen, ergaben:

	A cc	B cc	C cc	G cc
Vergleichenes Volum (Gesamt-Kohlenstoff)	15,3	21,5	17,9	25,8
Correctur-Factor	1,00	0,99	1,03	1,02
Corrigirtes Volum	15,30	21,29	18,44	26,32
Ab: corrigirtes Volum der Härtungskohle	2,10	1,73	3,00	4,16

Volum d. Carbidkohlen-Lösung 13,20 19,56 15,44 22,16

Da sich der Werth von 1 cc der Carbidkohlen-Lösung zu $\frac{0,90}{19,56} = 0,046$ Proc. berechnet, findet man:

	A Proc.	B Proc.	C Proc.	G Proc.
Carbidkohle (col.)	0,6072	0,8998	0,7102	1,0194
Abweichung gegen die Gewichts-analyse — 0,0328 — 0,0002 + 0,0002 —				

Endlich ergibt sich der Gesamtgehalt an gebundenem Kohlenstoffe wie folgt:

	A Proc.	B Proc.	C Proc.	G Proc.
Härtungskohle (Mittel)	0,1481	0,1298	0,2310	0,3212
Carbidkohle	0,6072	0,8998	0,7102	1,0194
Gebundener Kohlenstoff (col.)	0,7553	1,0296	0,9412	1,3406
Gebundener Kohlenstoff (gew.-anal.)	0,7800	1,0300	0,9300	1,4140
Differenz — 0,0247 — 0,0004 + 0,0112 — 0,0734				

Die Bestimmung der Härtungs- und Carbidkohle ist auf colorimetrischem Wege bequem und rasch und mit befriedigendem Erfolge durchführbar. Immerhin stellen sich der allgemeinen Durchführung noch einige Schwierigkeiten entgegen, auf welche hier hingewiesen werden soll. Eine der wichtigsten Fehlerquellen ist die Angreifbarkeit des Carbides durch Säuren, auf welche Mylius, Foerster und Schoene (d. Z. 1897, 160) neuerdings hingewiesen haben. Dies wirkt namentlich dadurch störend, dass es ziemlich umständlich ist, sich Normalstahle mit genau bestimmtem Gehalt an Härtungs- und Carbidkohle zu verschaffen. Aber auch die Lösung der Carbidkohle in verdünnter Salpetersäure ist nicht beständig. So ergab sich bei längerem Stehen die nachfolgende Abnahme der Lösung an Carbidkohle (in Milligrammen):

Bezeichnung der Probe	Gehalt von 1 cc an Carbidkohle in mg	Abnahme des Kohlenstoffgehaltes in mg nach stündigem Stehen			
		20	24	26	45
A	0,262	—	0,014	—	—
A	0,360	0,015	—	0,013	0,007
B	0,380	—	—	0,000	—
B	0,536	0,044	—	0,052	0,020
E	0,049	—	0,015	—	—

Wie man sieht, ist diese Abnahme jedoch so klein, dass selbst ein mehrstündiges Stehenlassen keine erheblichen Fehler bewirkt.

Anders steht es mit der Zersetzbarkeit der Härtekohlenstoff-Lösung. Wie schon angedeutet, nimmt dieselbe sowohl beim Erwärmen, als bei längerem Stehen in der Kälte an Farbenstärke ab, und zwar anscheinend um so mehr, je mehr Härtungskohle vorhanden ist. Aber schon bei der Lösung selbst scheint ein mit dem Gehalte wachsender Theil des Härtungskohlenstoffes zu entweichen oder doch in farblose Verbindungen umgesetzt zu werden.

Silberhaltiges Flusseisen. A. Ledebur (Stahleisen 1897, 482) erhielt von einem mitteldeutschen Eisenwerk eine Probe der vom flüssigen Spiegeleisen abgeschöpften „Wanzen“. Ihre Untersuchung ergab nachstehende Zusammensetzung:

Manganoxydul	79,77
Eisenoxydul	5,98
Kieselsäure	12,81
Phosphorsäure	0,00
{ Mangan	0,81
{ Schwefel	0,47
Zusammen	99,84

Wie gewöhnlich, waren demnach die Gehalte an Mangan und Schwefel in diesen Ausscheidungen bedeutend grösser als im Muttereisen, welches 9,65 Proc. Mangan und nur eine Spur Schwefel enthielt. Die „Wanzen“ enthielten ferner 0,03 Proc. Silber, während das Roheisen 0,0018 Proc. Silber enthielt.

Ferrosilicium. E. Donath und M. Haissig (Stahleisen 1897, 670) zeigen, dass durch Verbrennung des vorliegenden Ferrosiliciums mit einem kochenden Gemisch von Chromsäure und Schwefelsäure ohne oder nach vorhergegangener Zersetzung mit kochender Natriumkupferchloridlösung immer für den Kohlenstoff Werthe erhalten werden, welche dem durch Flusssäurelösung ermittelten Graphitgehalt entsprechen. Der andere Theil des Kohlenstoffes aber, der auch nach vorausgegangener Zersetzung mit heisser Natriumkupferchloridlösung der energischen Einwirkung des Oxydationsgemisches von Chromsäure und Schwefelsäure gänzlich Widerstand leistet, kann demnach nicht in einer derjenigen Formen des Kohlenstoffes angenommen werden, welche man als die nicht graphitischen amorphen Kohlenstoffe, sei es nun Temperkohle, Carbidkohle oder Härtungskohle, bezeichnet. Obzwar manche Umstände dafür sprechen, dass dieser nicht als Graphit vorhandene Kohlenstoff voll-

ständig in Form von Siliciumcarbid vorhanden sein könnte, so steht dieser Anschauung wieder die Thatsache gegenüber, dass beim Auflösen des Ferrosiliciums in Flusssäure sich in der That dieser Kohlenstoff in Form von Kohlenwasserstoffen verflüchtigt, während Siliciumcarbid (Carborundum) von Flusssäure nach Mühlhäuser kaum angegriffen werden soll. Dieser Umstand führt schliesslich zu der Annahme, dass das Siliciumcarbid entweder in jener feinsten Vertheilung, wie es im technisch verwertheten Ferrosilicium etwa enthalten sein muss, bei der Auflösung in Flusssäure unter Bildung von Siliciumfluorid und Kohlenwasserstoffen zersetzt wird, oder aber, dass dieser nicht als Graphit vorhandene Kohlenstoff in Form eines Eisensiliciumcarbides enthalten sei, welche Art von Verbindung wir allerdings bisher noch nicht kennen gelernt haben.

Untersuchung eines Hochofenerzeugnisses, welches bei einer Ausbesserung am Gestelle und Herde des Ofens III der Gesellschaft Metz & Cp. in Esch gefunden wurde, ergab nach L. Franck (Stahleisen 1897, 449):

1. in Wasser lösliche Ferrocyanverbindungen im Krystallzustande;
2. verschiedenartige Sulfide, Phosphide (Mn_3P_2 und Mn_4P_2), Phosphoreisen und Arsenide;
3. verschiedenartige Carbide (FeC_4 und Fe_2C_2);
4. verschiedenartig krystallisirte SiO_2 -Verbindungen;
5. sieben verschiedenartige Graphite;
6. Cyanstickstoffitan, $Ti_{10}C_2N_8$; dasselbe enthielt unreine Diamanten, welche mit Rutil verunreinigt waren;
7. Kohlenstoffitan-Verbindungen verschiedenartiger Zusammensetzung;
8. Titanverbindungen, welche sich in Wasser und in Salzsäure lösten;
9. Stickstoffmetalle, welche unbestimmt blieben;
10. verschiedene Arten von Siliciumcarbid;
11. Diamant.

Das Hüttenproduct besteht zum grössten Theil aus Sublimationsproducten. Den Hauptbestandtheil desselben machen die Cyanbez. Stickstoffverbindungen aus. Ferner treten Kohlenstoff und Silicium ungefähr in gleicher Menge auf. Dann spielen die Verbindungen des Titans eine Hauptrolle. Franck folgert aus seinen Untersuchungen:

1. Das vorliegende Product ist ein Sublimationsproduct, es ist bei sehr hoher Temperatur entstanden und hat sich unter Druck allmählich abgesondert.
2. Kieselsäure lässt sich im Hochofen in allen Modificationen krystallinisch erhalten; bloss sind die Kryställchen mikroskopisch klein.
3. Kohlenstoff ist in allen drei Modificationen

in gewissen Hochofenproducten vorhanden. Man findet darin Graphitarten, welche schwer vom schwarzen Diamanten zu unterscheiden sind. Zur Bildung von reinem krystallinischen Graphit hängt es sehr viel von der Bildungstemperatur, noch mehr aber von der Abkühlung ab.

4. Der Graphit des Productes hat sich zum grössten Theil aus Cyanverbindungen gebildet.

5. Kohlenstoff verbindet sich mit Titan in allen möglichen Verhältnissen zu krystallisirten Titancarbiden gleichen Charakters.

6. Cyanstickstofftitan enthält öfters als Verunreinigung unreinen Diamant. Es kann Cyanstickstofftitan wahrscheinlich mit Erfolg zu Flussmittel des Diamanten benutzt werden. Diamant verdankt öfters seine Färbung Titanoxyden.

7. Silicium verbindet sich in allen Verhältnissen mit Kohlenstoff. Alle Siliciumcarbide wirken auf den polarisirten Lichtstrahl ein.

8. Diamanten treten in hellen Exemplaren in manchen Hüttenproducten auf. Sie können sich als Sublimationsproduct gebildet haben.

9. Stickstoffverbindungen, hauptsächlich Cyanverbindungen, sind wesentliche Beförderer der Krystallisation des Kohlenstoffs sowie der Carbide.

Kohlenstoffformen und Stahlhärtung. A. Ledebur (Stahleisen 1897, 436) stellt die bisherigen Ansichten hierüber zusammen. Will man annehmen, dass das auf 930° erhitzte Eisen und das langsam abgekühlte Eisen allotropisch sind, so muss man auch beim Kupfer, der Bronze und anderen Metallen und Legirungen Allotropie annehmen, denn auch diese verhalten sich abweichend, je nachdem sie rasch oder langsam abgekühlt werden. Jedenfalls darf man den Begriff des Ausdrucks nicht zu eng fassen. Eine Änderung der Eigenschaften, die sich auch oft in einer Änderung des Gefüges verräth, ist zweifellos bei verschiedener Abkühlung erreichbar; aber ein ganz ähnlicher Erfolg, wie durch das Ablöschen, wird auch durch mechanische Bearbeitung in der Kälte erreicht und durch nachfolgendes Ausglühen wieder aufgehoben. Will man aber zwei abweichende Formen des Eisens annehmen, so folgt doch daraus noch nicht, dass, wie Osmond annahm, die Ursache des Härtens (im eigentlichen Sinne) in der Behinderung der Umwandlung der Eisenform zu suchen sei und der Kohlenstoffgehalt nur eine Nebenrolle hierbei spiele.

Ferrit, d. i. reines Eisen, tritt nach mikroskopischer Untersuchung in reichlichen Mengen im kohlenstoffarmen Eisen auf und verschwindet gänzlich, wenn der Kohlenstoffgehalt über 0,80 Proc. steigt; Cementit, d. i. das reine Eisencarbid Fe_3C , ist nur im kohlenstoffreichen Stahle erkennbar; Martensit ist Eisen, welches Härtungskohle in unbestimmter Menge gelöst enthält, also zu-

nächst im hoch erhitzten kohlenstoffhaltigen Eisen auftritt, bei rascher Abkühlung seine Zusammensetzung beibehält und den harten Bestandtheil des Metalls bildet; Perlit wird als ein Gemisch oder eine gegenseitige Lösung von Ferrit und Cementit bezeichnet, ist in allem ungehärteten Stahle anwesend, mit seinem Kohlenstoffgehalte zunehmend, bis dieser etwa 0,80 Proc. beträgt, wo dann die ganze Masse aus Perlit besteht, bei noch höherem Kohlenstoffgehalte aber theilweise durch freien Cementit ersetzt. Nach Sauveur findet nun während des Erwärmens oder Abkühlens des Stahls bei jedem Haltepunkte (kritischen Punkte) eine Änderung der mikroskopischen Zusammensetzung statt, und umgekehrt treten solche Änderungen der mikroskopischen Zusammensetzung nur bei den Haltepunkten ein. Kühlt weiches Eisen ab, welches drei Haltepunkte zeigt, so wird bei dem oberen Haltepunkte eine gewisse Menge Eisen, welches vorher einen Bestandtheil des Martensits bildete, frei, und es entsteht Ferrit, der Kohlenstoffgehalt des übrigbleibenden Martensits wird grösser. Ein gleicher Vorgang vollzieht sich beim zweiten Haltepunkte: die Menge des Martensits nimmt ab, sein Kohlenstoffgehalt steigt, die Menge des Ferrits nimmt zu. Bei dem untersten Haltepunkte scheidet abermals Ferrit aus, zugleich entsteht das Carbid Fe_3C und bildet mit einem Theile des übriggebliebenen Martensits Perlit. Beim Erwärmen finden die entgegengesetzten Vorgänge statt. Wird aber der glühende Stahl abgelöscht, so hinterbleibt ein grösserer Theil des Martensits als bei langsamer Abkühlung, ohne zu zerfallen.

Mittelharter Stahl zeigt bei langsamer Abkühlung nur zwei Haltepunkte; bei dem oberen Haltepunkte wird Ferrit gebildet, die Menge des Martensits dadurch verringert, sein Kohlenstoffgehalt angereichert; bei dem unteren Haltepunkte entsteht, wie im kohlenstoffarmen Stahl, Perlit neben Martensit. Wird der Stahl aber rasch abgekühlt, so hinterbleibt nur Martensit. Stahl mit 0,80 Proc. Kohlenstoff oder darüber hat nur einen Haltepunkt; wird er langsam abgekühlt, und beträgt sein Kohlenstoffgehalt nicht mehr als 0,80 Proc., so wird bei jenem Haltepunkte die ganze Masse in Perlit verwandelt; ist der Kohlenstoffgehalt höher, so entsteht daneben Cementit. Findet die Abkühlung rasch (durch Ablöschen) statt, so besteht der Stahl bei einem Kohlenstoffgehalte von 0,80 Proc. nur aus Martensit, bei höherem Kohlenstoffgehalte aus Martensit und Cementit, welcher letzterer jedoch in weniger reichlicher Menge als bei langsamer

Abkühlung entsteht. Auch H. Le Chatelier erklärt den Vorgang in ähnlicher Weise: hoch erhitztes Eisen enthält nur Martensit; Ferrit und Cementit verschwinden um so vollständiger, je stärker das Eisen erhitzt wird. Rasche Abkühlung verhindert das Zerfallen des Martensits.

Phosphorbestimmung in Stahl und Eisen bespricht L. Schneider (Österr. Bergh. 1897, 326). Die Auflösung der Probe geschieht in Salpetersäure von verschiedener Concentration. Mehrere Autoren schlagen vor, hierzu Salpetersäure von 1,4 sp. G. zu verwenden. Stahlspäne verhalten sich gegen so concentrirte Salpetersäure anfänglich indifferent, nach dem Erwärmen erfolgt sodann eine äusserst stürmische Einwirkung, welche jedoch bald durch die Schwerlöslichkeit des entstandenen salpetersauren Eisenoxydes in so concentrirter Säure ihr Ende erreicht. Es bleibt ungelöstes Eisen zurück, welches nun schwieriger in Lösung geht. Gleichmässiger und besser geht die Auflösung in Salpetersäure von 1,2 sp. G. vor sich. Wenn man trotz der erwähnten Schwierigkeit der Auflösung so concentrirte Säure benutzt, so kann dieses nur dadurch erklärt werden, dass man hierdurch die Bildung von Phosphorwasserstoff oder niederer Oxydationsstufen des Phosphors zu verhindern trachtet. Wie folgende Versuche zeigen, wird selbst durch Salpetersäure von 1,1 sp. G. die Bildung und das Entweichen von Phosphorwasserstoff verhindert, anderseits wird selbst durch das Auflösen in concentrirter Salpetersäure die vollständige Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure nicht erreicht. Die Auflösung enthält sämmtlichen vorhandenen Phosphor, jedoch nicht vollständig zu Phosphorsäure oxydirt.

Schneider hat schon früher (a. a. O. 1886, 765) nachgewiesen, dass bei der Auflösung von phosphorhaltigem Eisen in Salpetersäure ein Theil des Phosphors nur zu phosphoriger Säure oxydirt wird und dieser Theil, wenn keine weitere energische Oxydation vorgenommen wird, bei der Fällung mit Molybdänlösung der analytischen Bestimmung entgeht. Trotzdem wird in dem neuesten „Leitfaden für Eisenhütten-Laboratorien“ von A. Ledebur, 1895 S. 81 gesagt: „Durch Auflösen des Eisens in Salpetersäure wird der Phosphorgehalt vollständig zu Phosphorsäure oxydirt. Bevor aber die Fällung bewirkt werden kann, muss der beim Auflösen des Eisens ebenfalls in Lösung gehende Carbidkohlenstoff, welcher die vollständige Ausfällung hindern würde, zerstört werden.“

Zu Schneider's neuerlichen Versuchen über die Oxydationsstufen des Phosphors, welche beim Auflösen von Phosphormetallen in Salpetersäure entstehen, wurde Phosphorkupfer verwendet, welches 15,7 Proc. Phosphor, jedoch keinerlei Kohlenstoff enthielt, es war daher die Bildung von organischen Stoffen beim Auflösen in Salpetersäure ausgeschlossen. Auch die folgenden Versuche ergaben, dass Phosphor, der an Metalle gebunden ist, durch Salpetersäure nicht vollständig zu Phosphorsäure oxydirt werden kann. Es wurden je 0,1 g Phosphorkupfer mit je 10 cc Salpetersäure von a) 1,1, b) 1,2 und c) 1,4 sp. G. gelöst, die Lösung 10 Minuten bei Kochhitze erhalten, sodann erkalten gelassen, mit 100 cc Molybdänlösung versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Der hierbei entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt und gewogen. Die Filtrate nach diesen Fällungen wurden nun mit je 10 cc einer phosphorfreien concentrirten Chamäleonlösung versetzt. Schon $\frac{1}{2}$ Stunde nach Zugabe des Chamäleons fielen aus allen 3 Filtraten bedeutende Mengen des gelben Phosphorniederschlags. Nach 24 Stunden wurde auch dieser abfiltrirt und bestimmt. Die hierbei erhaltenen Niederschlagsmengen waren folgende:

	A. Niederschlag, erhalten aus der Auflösung in Salpetersäure	B. Niederschlag, erhalten nach Zugabe von Chamäleon	Summe
a)	0,4935 g	0,3885 g	0,882 g
b)	0,624	0,261	0,885
c)	0,618	0,282	0,900

Endlich wurde 0,1 g Phosphorkupfer in 10 cc Salpetersäure von 1,2 sp. G. gelöst, sogleich mit 10 cc Chamäleon kurze Zeit gekocht und der hierbei entstandene Niederschlag von Mangansuperoxyd durch Zugabe von Eisenvitriol wieder in Lösung gebracht. Durch die Fällung mit Molybdatlösung wurden in diesem Versuche 0,9505 g Niederschlag erhalten. Aus diesen Versuchen ergibt sich: 1. dass der Phosphor des Phosphorkupfers durch Salpetersäure nicht vollständig zu Phosphorsäure oxydirt wird, und dass in dieser Hinsicht Salpetersäure von 1,2 sp. G. ebenso stark oxydirend wirkt wie solche von 1,4 sp. G.; 2. geht hervor, dass Chamäleonlösung eine weitere Oxydation schon in der Kälte verursacht, die vollständige Oxydation jedoch erst durch Kochhitze erreicht wird. Man wird mithin bei jeder Phosphorbestimmung in Metallen auf die unvollständige Oxydation des Phosphors durch Salpetersäure Rücksicht zu nehmen haben. — In neuerer Zeit wurden verschiedene Oxydationsmittel vorgeschlagen, welche jedoch nicht alle als gleich gut für diesen

Zweck bezeichnet werden können. Zur Beurtheilung des Werthes verschiedener Oxydationsmittel werden die von Bancroft (Z. phys. 10, 387) gefundenen Resultate über die Oxydationsketten angeführt:

Oxydationsmittel, geordnet nach der Grösse ihres chemischen Potentials:

1. $\text{K Mn O}_4 + \text{H}_2 \text{SO}_4$
2. $\text{Cl}_2 + \text{KCl}$
3. $\text{Mn O}_2 + \text{HCl}$
4. $\text{K JO}_3 + \text{H}_2 \text{SO}_4$
5. $\text{Br}_2 + \text{Ka Br}$
6. $\text{K Cl O}_3 + \text{H}_2 \text{SO}_4$
7. $\text{Cr}_2 \text{O}_7 \text{H}_2$
8. $\text{Br}_2 + \text{KOH}$
9. $\text{K Cl O}_4 + \text{H}_2 \text{SO}_4$
10. H NO_3
11. $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$
12. $\text{Cl}_2 + \text{KOH}$
13. $\text{KNO}_4 + \text{H}_2 \text{SO}_4$
14. $\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$
15. Ferricyankalium
16. $\text{J}_2 + \text{KJ}$
17. Kaliumferrioxalat.

Die elektromotorische Kraft (chemisches Potential) der Oxydationsketten ist eine additive Eigenschaft und ist innerhalb weiter Grenzen von der Concentration unabhängig. Man ersieht aus dieser Reihe die besondere Eignung der Übermangansäure als Oxydationsmittel in Fällen, in welchen Salpetersäure nicht ausreicht. Das bei der Oxydation durch Übermangansäure entstehende Mangansuperoxyd kann man durch verschiedene Reductionsmittel in Lösung bringen. Schneider wählt eine vorsichtige Zugabe von Oxalsäure bis zur vollständigen Auflösung, aber auch Eisenvitriol oder Weinsäure, wenn letztere in nicht allzu grossem Überschusse zugegeben wird, erfüllen diesen Zweck.

Die vollständige Fällung der Phosphorsäure ist nach R. Finkener in 2 Stunden beendet, wenn man soviel Molybdänsäurelösung zusetzt, dass dieselbe das vierfache Volumen der Phosphorlösung ausmacht und höchstens bis zu $\frac{2}{3}$ von der vorhandenen Phosphorsäure zersetzt wird, und wenn man auf je 100 cc 25 g salpetersaures Ammon auflöst. Erwärmen und häufiges Umrühren beschleunigen die Fällung, verzögert wird dieselbe durch schwefelsaures Ammon. Weinsäure, Oxalsäure und andere organische Säuren verhindern die Fällung nur, wenn sie in grosser Menge vorhanden sind. Für die Darstellung der Molybdatlösung sind 3 Punkte wesentlich: a) die Menge der gelösten Molybdänsäure, b) der Gehalt an Salpetersäure und c) der Zusatz von salpetersaurem Ammon.

Zu den folgenden Versuchen wurden 3 verschiedene Molybdatlösungen von folgender Zusammensetzung benutzt:

	Molybdänsäure	Salpetersäure	Ammonnitrat
I.	5,5 Proc.	12 Proc.	23 Proc.
II.	4,0	5	5
III.	2,5	17	6

Der Molybdänsäuregehalt schwankt nur innerhalb geringer Grenzen. Ein höherer Gehalt würde nur kurze Zeit in Lösung erhalten bleiben und sich sodann wieder allmählich ausscheiden, daher für die Fällungsflüssigkeit nicht brauchbar sein. Ein zu geringer Molybdänsäuregehalt verzögert die Fällung. Schneider fand die Angabe Finkener's, dass bei einer 3 proc. Molybdänsäurelösung die Fällung vollständig in 2 Stunden beendet ist, wenn selbst $\frac{2}{3}$ der vorhandenen Molybdänsäure in den Niederschlag übergegangen sind, nicht zutreffend. Es würde dieser Voraussetzung nach nur mehr 1 Proc. Molybdänsäure in Lösung geblieben sein. Bei so geringem Gehalte geht die Fällung langsamer vor sich. Um die Raschheit der Fällung bei verschiedenem Molybdänsäuregehalte zu prüfen, wurden je 20 cc einer Phosphorsäurelösung, welche 0,00208 g Phosphor enthielten, mit 50 cc der genannten Molybdänsäurelösungen I, II und III versetzt und nach 2 Stunden der entstandene Niederschlag abfiltrirt und gewogen. Nach weiteren 24 Stunden wurde der in den Filtraten noch entstandene Niederschlag ebenfalls abfiltrirt und bestimmt.

Mit der Molybdatlösung	Niederschlag nach 2 Std.	Niederschlag nach weiteren 24 Std.
No. I	0,1262 g	—
- II	0,1195	0,006 g
- III	0,090	0,036

Es war somit durch den Zusatz der Lösung III, wodurch in der Fällungsflüssigkeit ein Molybdänsäuregehalt von 1,8 Proc. entstanden war, die Fällung nach 2 Stunden noch sehr unvollständig. Nach 24 Stunden war die Fällung in allen 3 Versuchen gleich vollständig. Will man daher die Fällung ohne Erwärmen ausführen, so wird man den Gehalt der Molybdänsäure nicht unter 2 Proc. nehmen und zur Vorsicht 24 Stunden stehen lassen. Bei einem Gehalte von 4 Proc. Molybdänsäure in der gesammten Fällungsflüssigkeit kann die Fällung in viel kürzerer Zeit ausgeführt werden.

Der Salpetersäuregehalt schwankt in den verschiedenen Molybdatlösungen zwischen 7 bis 30 Proc. Der höhere Salpetersäuregehalt wird häufig bevorzugt, weil man dadurch das Mitfallen von Verunreinigungen zu verhindern sucht. Ein grosser Gehalt an Salpetersäure ist der Fällung nicht hinderlich. Es wurden Phosphorfällungen mit verschiedenem Salpetersäurezusatz, und zwar bis zum Gehalte von 30 Proc. H NO_3 vorgenommen und stets übereinstimmende Re-

sultate erhalten. Hingegen fällt aus einer nahezu neutralen Molybdatlösung auf Zugabe von phosphorsaurem Natron gar kein Niederschlag.

Versuche über den Einfluss von Ammonnitrat ergaben, dass bei einem geringen Gehalte an Ammonnitrat und freier Salpetersäure etwas weniger Niederschlag erhalten wurde als aus stark sauren oder Ammonnitrat reichen Lösungen.

Für die Fällung bei höherer Temperatur muss eine Molybdänlösung verwendet werden, welche auch bei höherer Temperatur keine Molybdänsäureausscheidung zeigt. Je schwieriger jedoch die Molybdänsäure fällt, desto schwieriger fällt auch der Phosphorniederschlag, und nachdem mit dem Grade der Erwärmung auch die Gefahr des Mitfallens von Molybdänsäure steigt und nachdem überdies eine vollständige Fällung bei gewöhnlicher Temperatur bei richtiger Zusammensetzung der Molybdatlösung in verhältnissmässig kurzer Zeit erzielt werden kann, so ist in allen jenen Fällen, in welchen nicht eine sehr rasche Bestimmung verlangt werden muss, die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur vorzuziehen. Jahrelange Erfahrungen sprechen jedoch dafür, dass man bei genügender Sorgfalt auch bei der Fällung aus heissen Lösungen vollkommen richtige Resultate erzielen kann. Man unterlasse jedoch nie, die zu einer bestimmten Fällungsmethode in Verwendung kommende Molybdänsäurelösung durch Fällung einer genau bekannten Phosphorsäuremenge zu prüfen. Die Lösung von bestimmtem Phosphorgehalt bereitet man sich aus reiner phosphorsaurer Magnesia, welche aus einer ammoniakalischen Magnesialösung mittels phosphorsaurem Natron gefällt und durch mehrmaliges Auflösen und Wiederfällen durch Ammon vollkommen gereinigt wurde.

Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit einer 3 proc. Salpetersäure und 10 proc. salpetersaures Ammon enthaltenden Lösung, schliesslich mit sehr wenig reinem Wasser gewaschen. Zur Überführung des Niederschlages in eine zum Wägen geeignete Verbindung von constanter Zusammensetzung wird derselbe vom Filter durch Ammoniak in einem Porzellantiegel gelöst, der Inhalt im Wasserbade eingedampft, sodann mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure angesäuert, nochmals eingedampft und endlich der Tiegel auf einer Asbestplatte $\frac{1}{4}$ Stunde lang durch einen untergestellten Gasbrenner erhitzt. Das salpetersaure Ammon wird vollständig vertrieben, während eine Zersetzung des Niederschlages auch

durch längeres Erhitzen auf der Asbestplatte nicht stattfindet. Der Niederschlag besitzt die Formel $12 \text{ MoO}_3 \cdot \text{PO}_4 (\text{NH}_3)_3$.

Nimmt man zur Berechnung des Mol.-Gew. dieser Verbindung das von Seubert und Pollard bestimmte Atomgewicht des $\text{Mo} = 96,0$, so erhält man daraus einen Gehalt von 1,65 Proc. Phosphor im Niederschlage, welche Zahl mit der von Finkener schon früher empirisch gefundenen Zahl genügend genau übereinstimmt. Im Niederschlage entsprechen 12 Mol. Molybdänsäure 1 At. Phosphor.

Die Frage der Titration der Molybdänsäure ist nicht genügend gelöst. Nachdem zuerst Macagno die Phosphorsäure aus der im Niederschlage vorhandenen Molybdänsäure durch Reduction derselben bestimmte und Schiff dagegen auf die Ungenauigkeit dieser Methode hingewiesen hatte, griff v. d. Pfordten auf's Neue diese Bestimmungsmethode auf und fand Resultate, welche durch ihre ausgezeichnete Übereinstimmung sehr befriedigen müssten, wenn nicht bei genauerer Prüfung seiner Methoden derartige Irrthümer zu Tage treten würden, welche diese ausgezeichnete Übereinstimmung geradezu unerklärlich machen.

Andere Autoren wollen gefunden haben, dass man Molybdänsäure durch Zink und Säuren überhaupt nicht bis zum Sesquioxyd reduciren kann, ja Wernke (Z. anal. 1875, 1) gab sogar festes Natriumamalgam in die Lösung, um die Reduction bis zum Sesquioxyd zu treiben. Emmerton (Z. anal. 1892, 71) fand nur eine Reduction, welche genau (!) der Formel $\text{Mo}_{12} \text{O}_{19}$ entspricht, er wendet dementsprechend diese Formel für die Berechnung bei der Titration an. Zur Aufklärung dieser Widersprüche wurden nun die folgenden Versuche ausgeführt, wonach Molybdänsäure vollkommen zu Molybdänsesquioxyd reducirt wird, dieses wird jedoch durch den Sauerstoff der Luft wieder leicht oxydirt. Zu diesen Versuchen wurde vorerst reine Molybdänsäure durch Sublimation aus reiner Säure dargestellt und diese durch Reduction im Wasserstoffstrom auf ihre Reinheit geprüft.

0,9775 g Molybdänsäure wurden in einem Platintiegel, welcher durch eine Drahtnetzähle von der directen Gasflamme geschützt war, vorsichtig erhitzt. Es konnte jedoch keine constante Reduktionsstufe erzielt werden und nach 3 Stunden war die Reduction trotz dieser Vorsicht beim Erhitzen zu weit vorgeschritten, denn der Tiegelinhalt wog nur mehr 0,7750 g, während dem Sesquioxyde ein Gewicht von 0,8146 g entsprechen würde. Durch leb-

haftes Erhitzen über dem freien Gasbrenner wurde nun die Reduction bis zum Metalle fortgeführt. Diese Reduction gelang rasch und vollkommen. Das durch die Reduction erhaltene Metall wog 0,6523 g, während die Rechnung 0,6519 ergibt, womit auch die Reinheit der Molybdänsäure bestätigt war. Diese reine Säure wurde in entsprechender Menge Ammoniak gelöst und Theile der Lösung mit Zink und Schwefelsäure sowohl, als auch mit Salzsäure reducirt. Die Reduction wurde bei verschiedenen Temperaturen und in verschieden langer Zeit ausgeführt, stets jedoch ergab die darauf folgende Titration mit Chamäleon weniger, als der Formel Mo_2O_3 entsprechen würde. Bei geringen Mengen Molybdän war der Unterschied gering, bei grösseren Mengen grösser, ebenso vergrösserte oder verringerte sich die Differenz, je nachdem man langsam oder rasch titrirte. Führt man jedoch die Reduction unter Wasserstoffgasverschluss aus und lässt nach dem Erkalten aus einem zweiten Kolben unter Vermeidung von Luftzutritt so viel Chamäleon zufließen, als der Reduction zu Sesquioxyd entspricht, so wird genau die entsprechende Menge reducirt. Es wurde dieser Versuch mehrmals mit 0,5 g Molybdänsäure und endlich selbst mit 2 g derselben ausgeführt und hierdurch die Molybdänsäure nach mehrere Stunden kochendheissem Reduciren mit Zink auch in schwefelsaurer Lösung vollkommen zu Sesquioxyd reducirt gefunden. Sobald jedoch die Titration bei Luftzutritt ausgeführt wurde, so oxydirte das Oxyd theilweise durch den Sauerstoff der Luft und man erhielt zu wenig. Beträgt die Menge des verbrauchten Chamäleons nicht mehr als 10 cc, so kann durch Titriren der Fehler selbst bis auf 0,1 cc herabgebracht werden.

Die Titration in salzsaurer Lösung ergab keine besseren Resultate, auch hier oxydirt das Sesquioxyd während der Titration durch den Sauerstoff der Luft. Bei der Titration mit Salzsäure tritt überdies der Übelstand hinzu, dass dieselbe selbst bei Zugabe von Mangansulfat nur unter Einhaltung der vorgeschriebenen Mengenverhältnisse richtig ausgeführt werden kann. In dieser Beziehung wurde gefunden, dass 5 proc. Mangansulfatlösung (200 g auf 1 l) in einer schwach salzsauren Lösung die Bildung des Chlorgeruches während der Titration verhindert; je grösser jedoch der Gehalt an Salzsäure oder an Mangansulfat ist, desto rascher verschwindet die Endreaction. Das Maximum der zulässigen Zugabe für beide Stoffe ist 10 Proc. Überdies ist noch zu bedenken, dass nur ein sehr geringer

Überschuss von Chamäleon, etwa 1 bis 3 Tropfen, durch Manganoxydulsalz in kurzer Zeit nicht verändert wird, ein grösserer Überschuss wird durch dieses Salz zersetzt, ein Umstand, welcher geeignet ist, den Fehler in v. d. Pfordten's Beobachtung nur noch zu vergrössern. Auch die jodometrische Titration von v. Dancsi gibt keine zuverlässigen Resultate.

Nach W. Knop zeigt reines Wasserglas mit Salpetersäure übersättigt und mit molybdänsaurem Ammon versetzt, dieselben Reactionen wie Flüssigkeiten, welche Spuren von Phosphorsäure enthalten. Dieser jedenfalls mit ganz besonderer Vorsicht ausgedrückten Behauptung wurde schon damals durch C. Habel widersprochen, welcher fand, dass Kieselsäure mit salpetersaurer Molybdänlösung weder Trübung noch Gelbfärbung erzeugt. Nichtsdestoweniger fand Knop's Angabe rasch Eingang in alle Lehrbücher über analytische Chemie, besonders, nachdem auch Grundmann fand, dass eine salpetersaurer gemachte Wasserglaslösung sich so verhält wie Flüssigkeiten, welche Spuren von Phosphorsäure enthalten. Diesen Beobachtungen widersprechen die Untersuchungen von Finkener u. A. In neuester Zeit haben J. Spüller und S. Kalmann gefunden, dass Wasserglaslösungen, mit Salpetersäure angesäuert und mit Molybdatlösung erwärmt und geschüttelt, Gelbfärbung und selbst geringe gelbe Niederschläge geben, also die Reactionen von Flüssigkeiten zeigen, welche Spuren von Phosphorsäure enthalten. Es wurde nun reiner Quarz, welcher fein gepulvert noch mit Säuren ausgekocht worden war, mit kohlen-saurem Natron, welches auf seine Reinheit von Phosphor geprüft war, zusammengesmolzen, die Schmelze mit Wasser aufgeweicht und mit Salpetersäure angesäuert. Man erhielt so eine salpetersaure Lösung von 250 mg Kieselsäure in 50 cc Flüssigkeit. Diese Lösung wurde mit 100 cc reiner Molybdatlösung (I) versetzt, welche erfahrungsgemäss 0,1 mg Phosphor nach wenigen Minuten zur Fällung brachte. Es trat jedoch selbst nach 24 Stunden keinerlei Reaction ein, sondern die Lösung blieb vollkommen wasserhell. Man kann daher mit Recht sagen, dass phosphorfreie Wasserglaslösungen nicht dieselben Reactionen zeigen wie Flüssigkeiten, welche Spuren Phosphorsäure enthalten.

Die Arsensäure gibt mit Molybdänsäurelösungen unter bestimmten Verhältnissen einen gelben feinpulverigen Niederschlag. Um das Verhalten dieser Säure zu Molybdatlösungen von verschiedener Zusam-

mensetzung zu prüfen, wurden je 20 cc, enthaltend 20 mg Arsensäure, mit je 50 cc Molybdatlösung I, II und III versetzt. Nach 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur war in keinem der 3 Versuche eine Fällung eingetreten. II und III blieben überdies vollkommen farblos, nur die molybdänreiche Lösung I war gelb gefärbt. Beim allmählichen Erwärmen der Proben begann in I bei 45° reichlicher Niederschlag zu fallen. Die Probe III blieb selbst bei 70° vollkommen klar. Dieses Verhalten der Arsensäure gegen Molybdatlösungen könnte zu der irrigen Annahme führen, dass ein geringer Arsengehalt die Richtigkeit der Phosphorbestimmung nicht beeinflusst, wenn man die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur vornimmt. Erzeugt man jedoch in einer Arsensäure enthaltenden Lösung einen Phosphormolybdänsäureniederschlag, so fällt auch bei gewöhnlicher Temperatur und geringem Arsengehalt ein Theil desselben, ein Arsenmolybdat bildend, mit dem Phosphorniederschlag. 4 gleiche Flüssigkeitsmengen, welche gleichen Phosphorgehalt, aber verschiedene Mengen Arsensäure enthielten, wurden mit einer Molybdatlösung gefällt, welche 5 Proc. Molybdänsäure, 20 Proc. salpetersaures Ammon und 12 Proc. Salpetersäure enthielt. Der Phosphorgehalt in den 4 Versuchen betrug 0,00104 g.

- a) enthielt keine Arsensäure;
b) 5 mg, c) 10 mg und d) 20 mg Arsensäure.

Die hierdurch erhaltenen Niederschläge wogen:

- a) 63,5 mg
b) 76
c) 82
d) 91

Schliesslich wurde noch durch Versuche gefunden, dass Titansäure, Wolframsäure und Kieselsäure, welche für sich keine Fällungen mit Molybdatlösungen geben, auch bei gleichzeitiger Fällung von Phosphorsäure die Niederschlagsmenge nicht vermehren. Bei Gegenwart von Wolfram ist jedoch zu beachten, dass die Wolframsäurefällung durch Säuren erst nach 24 Stunden beendet ist, daher die Fällung des Phosphors erst nach vollendeter Abscheidung der durch Salpetersäure fällbaren Wolframsäure vorgenommen werden soll.

Unorganische Stoffe.

Wasserstoffsuperoxyd wird nach C. Raspe (D.R.P. No. 91285) als Desinfectionsmittel z. B. für Wunden und Abscesse, wobei es sehr rasch zersetzt wird, mit anderen Desinfectionsmitteln combinirt, welche schwer oder gar nicht flüchtig sind und daher später nach der Zersetzung des

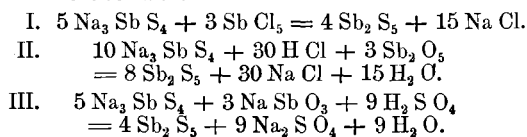
Wasserstoffsuperoxydes als Schutzmittel an der desinficirten Stelle zurückbleiben. Als derartige Mittel, welche gegen Wasserstoffsuperoxyd indifferent sein sollen, werden vorgeschlagen: Carbonsäure, Salicylsäure, Thymol, Menthol, Campher, β -Naphthol, schwefelsaures Chinin, Glycerin, Chlorzink, auch Formalin und Alkohol. Die Wirksamkeit der Gemische wurde an verschiedenen Bakterien festgestellt.

Ammoniakgewinnung. C. Pieper und Fellner & Ziegler (D.R.P. No. 93706) wollen beim Schweelen stickstoffhaltiger organischer Stoffe (entspr. Pat. 87061) die Gase aus dem Schweelprocess und andererseits die Gase aus dem stickstoffhaltigen Koks auf zwei Wegen ableiten und behandeln. Die Trennung wird dadurch bewirkt, dass nach völliger Beendigung des Schweelprocesses der Weg, den die Schweelgase genommen haben, durch ein Ventil abgesperrt und ein bis dahin mit Ventil geschlossen gehaltener zweiter Weg durch Öffnen dieses Ventils den Dämpfgasen freigemacht wird. Diese letzteren Gase sind frei von Theer und nur noch durch Koksstaub verunreinigt, der durch eine Waschvorrichtung aus den Gasen abgeschieden wird. Die das Wasser verlassenden Gase bestehen nur aus Wasserstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ammoniakgas und sind direct zur Darstellung reiner Ammoniaksalze zu verwenden. Das Gasgemenge aus dem Schweelprocess dagegen, welches über den ersten Weg abgeführt wird und nur etwa $\frac{1}{3}$ des im Rohmaterial vorhandenen Stickstoffes enthält, muss im Interesse der Reinheit des zu gewinnenden Ammoniaksalzes und nicht minder des Theeres in einem trockenen Staubsammler von Staub befreit werden, worauf der Theer mechanisch aus den Condensationsproducten abgeschieden und diese im Übrigen durch abermalige Destillation in bekannter Weise gereinigt werden.

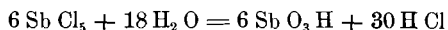
Zur Darstellung von Alkalicyaniden genügt es nach G. Petschow (D.R.P. No. 94114), wenn man Alkali, dem zur Erhöhung der Reactionstemperatur fertiges Cyanid zugesetzt werden kann, schmilzt. In diese Schmelze, die in einem bedeckten Tiegel vorgenommen wird, leitet man durch ein Gaszuführungsrohr Stickstoff, der nicht völlig von Sauerstoff befreit zu sein braucht, und (oder) Ammoniak. Gleichzeitig drückt man in die Schmelze, und zwar, um eine bessere Mischung herbeizuführen, durch dasselbe Gaszuführungsrohr Kohlenwasserstoffe,

z. B. Acetylen und (oder) Kohle. Die hierbei aus den Kohlenwasserstoffen sich ausscheidende Kohle und (oder) die als solche eingeführte Kohle wirkt sofort theilweise reducirend, theilweise cyanbildend. Die Einführung der letztgenannten Stoffe hat so zu geschehen, dass ein Überschuss derselben zu vermeiden ist, während ein Überschuss an Stickstoff und (oder) an Ammoniak nichts schadet. Zur besseren Ausnutzung schaltet man hinter den ersten Tiegel noch einen zweiten, mit geschmolzenem Alkali gefüllten ein, den die aus dem ersten Tiegel austretenden Gase zu durchstreichen haben, oder man bringt diese Gase, nachdem dieselben zur Condensation von mitverdampftem Cyanid Kühlkanäle durchzogen haben, mit Säuren, z. B. mit Schwefelsäure, in Berührung, um das überschüssige Ammoniak wiederzugewinnen. Das in der Schmelze gebildete Cyanid wird in bekannter Weise gewonnen.

Bei Darstellung von Goldschwefel lässt sich nach Bertsch & Harmsen (D.R.P. No. 94124) die Entwicklung von Schwefelwasserstoff vermeiden, wenn das Schlippe'sche Salz mit einer Flüssigkeit zersetzt wird, welche so viel Antimonsäure enthält, wie dem bei der Reaction auftretenden Schwefelwasserstoff entspricht; dieser verbindet sich mit der Antimonsäure zu Goldschwefel:



Selbstverständlich kommt es bei dieser Reaction auf die Beschaffenheit der Antimonsäure an; je körniger und je weniger hydratisch dieselbe ist, desto weniger vollkommen ist die Umsetzung. Am besten eignet sich hierzu das Antimonsäurehydrat, wie es sich beim Eintragen einer Lösung von Antimonchlorid in Wasser abscheidet. Nach der Formel



ist alsdann auch gleichzeitig so viel Salzsäure vorhanden, wie zu der Zersetzung des Schlippe'schen Salzes erforderlich ist. Der vollständigen Zersetzung nach Formel III stellt sich die Schwerlöslichkeit des antimonösen Natrons hindernd in den Weg. Dasselbe scheidet sich ebenfalls aus, wenn die Lösung des Schlippe'schen Salzes mit dem leichtlöslichen antimonösen Kali vermischt wird. Dagegen ist die Anwendung des Schlippe'schen Salzes geboten, weil es sich sehr leicht rein darstellen lässt;

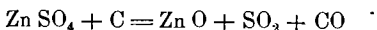
die übrigen Sulfantimoniate liefern durch Arsen und Schwefel verunreinigten Goldschwefel.

Am besten arbeitet man auf folgende Weise: 60 k gröblich gepulvertes Antimon werden in einer Mischung von 310 k Salzsäure (21° B.) und 70,5 k Salpetersäure (44° B.) unter Erwärmen aufgelöst, wobei das entweichende Stickstoffoxyd in einem Condensationsturm durch Luft und Wasser in Salpetersäure übergeführt wird. Diese Lösung lässt man unter Umrühren in einen Bottich einlaufen, welcher 10 hl Wasser enthält, und trägt nun ziemlich schnell eine Auflösung von 400 k Schlippe'schem Salz in der zehnfachen Menge Wasser ein, bis eben ein schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff auftritt. Nun verschliesst man die Bütte, lässt rühren, bis der Schwefelwasserstoff wieder verschwunden ist, und setzt so lange kleine Mengen der Auflösung des Schlippe'schen Salzes zu, bis der anfangs stets auftretende Schwefelwasserstoff nicht mehr absorbiert wird. In der Regel ist dies nach 5 k Schlippe'schem Salz der Fall. Alsdann filtrirt man den ausgeschiedenen Goldschwefel ab, wäscht aus und trocknet und mahlt denselben in bekannter Weise.

Herstellung von Sprengstoffen. A. Geserich (D.R.P. No. 93 228) will Temperaturen über 40° dadurch vermeiden, dass das Gelatiniren der Colloidumwolle bei ungefährlicher Temperatur, nämlich unter 40° erfolgt. Zu dem Zwecke wird Nitronaphtalin (Schmelzpunkt 61°) mit m-Dinitrobenzol (Schmelzpunkt 89,9°) in bestimmten kleinen Mengen bei 35° verrieben, bei welcher Temperatur die Mischung dieser beiden Bestandtheile zu einer syrupartigen Flüssigkeit schmilzt, obwohl jede derselben für sich erst bei der angegebenen wesentlich höheren Temperatur zum Schmelzen kommt. In der so erhaltenen Mischung wird dann Colloidumwolle verrieben, wodurch eine syrupdicke Flüssigkeit entsteht, welche zur Herstellung von Sprengstoffen benutzt werden kann. Die Mischung kann in der Weise hergestellt werden, dass auf 1 Th. Colloidumwolle 7,5 Th. m-Dinitrobenzol und 0,5 Th. Nitronaphtalin kommt, doch können diese Verhältnisszahlen auch mehr oder weniger geändert werden. Statt des Nitronaphtalins und m-Dinitrobenzols kann man sich auch der Gemische gewisser anderer Nitroderivate des Benzols, Naphtalins, Anthracens und deren Homologen bedienen, z. B. Mononitrotoluol im Gemisch mit Trinitrotoluol u. s. w. verwenden, welche gleichfalls einen niedri-

geren Schmelzpunkt zeigen als die Schmelzpunkte der einzelnen Bestandtheile.

Herstellung von Zinkoxyd. Um nach W. Hampe und C. Schnabel (D.R.P. No. 93 315) eine glatte Umsetzung nach der Formel



zu erzielen, ist es nothwendig, dass das Zinksulfat entwässert wird, dass die Mischung mit der Kohle, vorzugsweise Holzkohle, ausserordentlich innig ist und dass eine Temperatur von 650° möglichst annähernd innegehalten wird. Wendet man statt des wasserfreien Zinksulfats den gewöhnlichen Zinkvitriol ($\text{Zn SO}_4 + 7 \text{H}_2 \text{O}$) an, so entsteht basisches Zinksulfat, ebenso, wenn man die Kohle nicht fein vertheilt, oder statt der Kohle andere Reductionsmittel, wie Schwefelzink anwendet. Steigert man die Temperatur, so bildet sich Schwefelsäure und Kohlensäure. Das neue Verfahren ist in etwa 2 Stunden beendet und bei sorgfältiger Einhaltung der vorgenannten Bedingungen geht die Umsetzung nach der angegebenen Formel mit ganz geringen Abweichungen vollständig vor sich, was bei schlechter Mischung, z. B. durch Einbringen der Kohle in das geschmolzene Sulfat, auch nicht stattfindet. Man wendet deshalb auch nur die der Gleichung entsprechende Kohlenmenge, das heisst ungefähr 7,5 Proc. des Sulfatgewichts an, und das fertige Product enthält dann 78 bis 80 Proc. Zink und nur 0,5 bis 1 Proc. Schwefel als basisches Zinksulfat oder Schwefelzink.

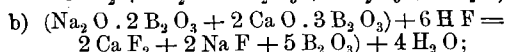
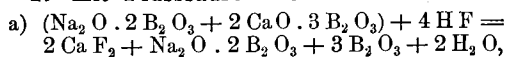
Zur Herstellung von Zündschnüren empfiehlt die Westfälisch-anhaltische Sprengstoff-Actiengesellschaft (D.R.P. No. 94 054) die Verwendung von Diazoverbindungen, besonders Para- oder Meta-Diazobenzolsulfosäure, Diazophenolsäuren bez. den Alkalisalzen derselben oder Dibromdiazophenolen.

Zur Darstellung von Borax oder Borsäure werden nach Schuster & Wilhelm (D.R.P. No. 94 050) die Borkalke, Boronatrocalcit, Colemanit, Pondermit o. dgl. feinst gepulvert und mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt. Alsdann fügt man, am besten bei 100°, je nachdem man Borsäure allein oder Borax allein oder ein Gemisch aus beiden erzielen will, Flusssäure allein oder Fluornatrium oder kohlen-saures Natron und Flusssäure in berechneten Mengen zu. Die Umsetzung verläuft schnell und vollkommen. Das gebildete Fluorcalcium sitzt leicht ab und die die sämmtliche Bor-

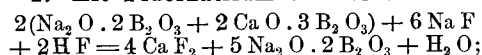
säure des Minerals enthaltende überstehende Flüssigkeit liefert nach ihrer Concentration tadelfreie Krystalle von sehr reinem Borax bez. Borsäure. Wendet man bei der Darstellung von Borax aus Boronatrocalcit nicht Fluornatrium, sondern kohlen-saures Natron und Flusssäure an, so erfolgt auch schon dann eine vollkommene Aufschliessung des Minerals, wenn bei genügendem Vorhandensein von kohlen-saurem Natron nur so viel Flusssäure zugesetzt wird, dass $\frac{1}{4}$ des in dem Mineral vorhandenen Kalkes an Fluor gebunden wird, während man durch kohlen-saures Natron allein eine vollständige Aufschliessung des Boronatrocalcits niemals erreicht.

Die Umsetzungen erfolgen nach folgenden Gleichungen, beispielsweise beim Boronatrocalcit:

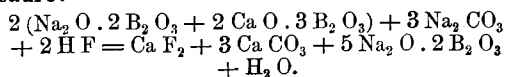
1. mit Flusssäure allein:



2. mit Fluornatrium und Flusssäure:



3. mit kohlen-saurem Natron und Flusssäure:



Zur Gewinnung von Thorerde wird nach M. Fronstein und J. Mai (D.R.P. No. 93 940) Monazitsand mit conc. Schwefelsäure aufgeschlossen, die Masse in viel Wasser gegossen, aus dem Filtrate werden die seltenen Erden als Oxalate gefällt. Dieselben werden alsdann in eisernen Tiegeln zur dunkeln Rothglut erhitzt. Das so erhaltene dunkelbraune Product wird mit conc. Salzsäure aufgenommen und zur Trockene eingedampft; der Rückstand wird so lange vorsichtig erhitzt, bis die Masse ein weisses Aussehen erhält und ein Geruch nach Salzsäure kaum mehr wahrzunehmen ist. Wird nun mit kaltem Wasser aufgenommen, so geht der weitaus grösste Theil der Cererden sehr leicht in Lösung, während der die Thorerde enthaltende Theil ungelöst zurückbleibt. Es wird nun abfiltrirt und so lange mit kaltem Wasser nachgewaschen, bis im Filtrat mit oxalsäurem Ammonium keine Trübung mehr entsteht. Der auf dem Filter befindliche Rückstand, der gegen 50 Proc. Thorerde enthält, wird mit conc. Salzsäure erhitzt und mit Wasser verdünnt. Aus dieser Lösung können alsdann in bekannter Weise die Oxalate gefällt und entweder durch

Lösen in Ammoniumoxalat oder durch Krystallisation aus conc. Salzsäure von den noch anwesenden Mengen der Cererden befreit werden.

Neue Bücher.

H. Moissan: Der elektrische Ofen. Deutsch von Th. Zettel. (Berlin, M. Krayn.)

In dem Werke werden zunächst die elektrischen Öfen, welche H. Moissan zu seinen Untersuchungen verwendete, besprochen, dann die Formen des Kohlenstoffes. Der dritte Theil behandelt die Darstellung einfacher Stoffe, besonders Chrom, Mangan, Silicium und Aluminium, der vierte Theil die Herstellung der Carbide, Silicide und Boride. Das Buch ist allen Elektrochemikern bestens zu empfehlen.

W. Nernst und W. Borchers: Jahrbuch der Elektrochemie. (Halle, W. Knapp.)

Im vorliegenden 3. Jahrgange des geschätzten Jahrbuches hat Prof. Nernst den wissenschaftlichen Theil bearbeitet, Prof. Küster die Elektroanalyse, Prof. Elbs die Erzeugung elektrischer Energie und die Accumulatoren, sowie die organischen Verbindungen; den technischen Theil lieferte Borchers.

E. de Fodor: Elektrizität direct aus Kohle. (Wien, A. Hartleben.)

Zusammenstellung der über diese Frage veröffentlichten Arbeiten, die Manchem willkommen sein wird.

C. R. Häntzschel: Reisehandbuch für Amateur-Photographen. (Halle, W. Knapp.) Pr. 1,50 M.

Die kleine Schrift ist Liebhabern der Photographie als recht praktisch zu empfehlen.

V. Villavecchia: Annali del laboratorio chimico centrale delle gabelle. (Rom, G. Bertero.)

Der vorliegende 3. Band enthält werthvolle Mittheilungen von Villavecchia und Fabris über Reactionen des Sesamöls, von Moreschini über Seifenanalyse und Wein, von Fabris über Glycerinbestimmung in Wein, von Volpi und Ruggeri über Erdölverwendung in Italien u. a.

R. Frühling: Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Producte, Nebenproducte und Hülfssubstanzen. 5. Aufl. (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn.) Pr. 12 M.

Dieses bekannte und, besonders in den Laboratorien der Zuckerfabriken, geschätzte Buch (früher von Frühling und Schulz) liegt in neuer und vermehrter Bearbeitung vor. Überall sind die in den letzten Jahren bekannt gewordenen neuen analytischen Verfahren berücksichtigt, so dass diese Anleitung durchaus dem heutigen Standpunkt der technischen Analyse entspricht; sie sei bestens empfohlen.

Ch. 97.

E. Dieterich: Erstes Dezennium der Helfenberger Annalen 1886/1895. (Berlin, Julius Springer.)

Verf. bietet hier eine übersichtliche Zusammenstellung der Arbeiten, welche in den 10 Jahrgängen der Helfenberger Annalen erschienen sind, besonders der Werthe, Methoden und Studien über die verschiedensten Rohstoffe und Präparate. Das Buch ist besonders werthvoll für pharmaceutische und analytische Laboratorien.

N. Wender: Landwirthschaftliche Chemie. (Berlin, P. Parey.)

Das Lehrbuch ist zum Gebrauche für landwirthschaftliche Lehranstalten und zum Selbstunterrichte bestimmt und hierfür auch geeignet.

L. Fajans: Einführung in die Praxis der Fettindustrie. (Leipzig, F. Deuticke.) Pr. 2 M.

In der kleinen Schrift werden beachtenswerthe Mittheilungen über die praktische Herstellung von Margarine, Stearin und Glycerin gemacht.

W. Löb: Grundzüge der Elektrochemie. (Leipzig, J. Weber.) Pr. 3 M.

Kurze aber gute Darstellung der Grundzüge der Elektrochemie.

C. Gronert: Das Gebrauchsmustergesetz in der Praxis. (Berlin, Selbstverlag.) Pr. 1 M.

M. Mansfeld: Die Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel sowie einiger Gebrauchsgegenstände. (Wien, Fr. Deuticke.) Pr. 3,40 M.

Die Schrift soll ein Leitfaden für den Unterricht und Hilfsbuch für die Ausübung der Nahrungsmittelcontrolle im Laboratorium sein. Dieser Aufgabe entspricht sie gut unter besonderer Berücksichtigung österreichischer Verhältnisse.

Verschiedenes.

Vorschriften über die Aichung von chemischen Messgeräthen.

§. 1. Als weitere Gattungen der in der Bekanntmachung vom 26. Juli 1893 (Reichs-Gesetzbl., Beilage No. 30) aufgeführten Messgeräte zum ausschliesslichen Gebrauche für chemische Analyse wässriger Flüssigkeiten werden zur Aichung zugelassen:

- a) zum Gebrauche bei Zuckeruntersuchungen Kolben mit zwei Strichen und Kolben mit einem Striche oder mit zwei Strichen für eine Temperatur von 20 Grad (§. 2);
- b) zum Gebrauche für Zähigkeitsmesser Kolben mit zwei Strichen für eine Temperatur von 20 Grad (§. 3);
- c) Kolben zu 150, 300, 350, 400, 450, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900, 950 cc (§. 4);
- d) Messgläser mit unvollständiger Eintheilung (§. 5).
- e) Überlaufpipetten (§. 6),