

„Der Gehalt des „Polysulfin“ an Schwefelnatrium ist ein sehr geringer. Wir können nicht annehmen, dass $\frac{1}{2}$ Proc. Schwefelalkali eine besonders reinigende Wirkung auf die Wäsche ausübt; die günstigen Wirkungen des „Polysulfin“ sind nur dem Umstande zuzuschreiben, dass das „Polysulfin“ eine feinpulverige Soda darstellt, welche in richtiger Verdünnung angewandt wird.“

Die „Aufklärung“ über den wahren Charakter des „Polysulfin“, welche B. Fischer in dem Gutachten der Prüfungsstation vermisst, ist also der Heidelberger Firma bereits i. J. 1894 im vollsten Maasse zu Theil geworden. Wenn nun diese Firma gleichwohl behauptet, dass die reinigenden und bleichenden Wirkungen des „Polysulfin“ durch die Eigenart der Polysulfide des Kaliums und Natriums bedingt seien, oder wenn sie im Gegensatze hierzu ferner angibt, die guten Wirkungen des „Polysulfin“ seien den — für Waschw Zwecke ganz werthlosen — „Zersetzungsproducten der Polysulfide“ zuzuschreiben, so werden derartige Behauptungen, wie aus Vorstehendem zweifellos hervorgeht, wider besseres Wissen gemacht.

Nur beiläufig sei bemerkt, dass das „Polysulfin“ nach B. Fischer (1896/97) 7,5 Proc. Natriumcarbonat weniger und 8,2 Proc. Wasser mehr enthält wie das von der Station i. J. 1894 untersuchte Muster. Es ist also in der Zwischenzeit eine nicht unerhebliche Verschlechterung dieser Waare eingetreten.

Ob es nicht möglich ist, gegen die Heidelberger Firma, welche über die Beschaffenheit und die Herstellungsart des „Polysulfin“ nachweislich unrichtige und mit der Analyse der Prüfungsstation im Widerspruch stehende Angaben thatsächlicher Art macht, auf Grund der §§ 1 und 4 des Gesetzes zur Bekämpfung des unlauteren Wettbewerbs vom 27. Mai 1896 erfolgreich vorzugehen, mag an dieser Stelle unerörtert bleiben.

Darmstadt, im Mai 1898.

Dr. W. Sonne.

Über eine Verbesserung am Soxhlet'schen Extractionsapparat.

Von

Dr. H. Weller in Darmstadt.

Im Heft 6 S. 160 d. Z. hatte Dr. Louise einen verbesserten Soxhlet'schen Apparat zur Extraction von Fetten beschrieben, welcher sich von dem gewöhnlichen Soxhlet'schen Apparat dadurch unterscheidet, dass in der Mitte des

Heberrohres ein Glashahn angebracht ist, um nach Beendigung der Extraction den Äther nach dem Schliessen des Hahnes abzudestilliren.

Schon i. J. 1890 habe ich mir von der Firma Ehrhardt & Metzger in Darmstadt eine Anzahl derartiger Apparate mit Hähnen herstellen lassen und zwar ebenfalls zuerst in der Mitte des Heberrohres, später der geringeren Zerbrechlichkeit wegen an dem unteren Theile desselben.

In dem Preisverzeichnisse von Ehrhardt & Metzger auf S. 78 No. 759 vom Jahre 1890 ist bereits der von mir eingeführte Apparat abgebildet und habe ich damals eine Beschreibung dieses Apparates unterlassen, weil ich der Ansicht bin, derartige kleine Änderungen an Apparaten in wissenschaftlichen Zeitschriften nicht besonders hervorheben zu müssen.

Zum Schlusse will ich noch bemerken, dass ich seit dieser Zeit diese Apparate in unserem Institute führe und mit denselben sehr zufrieden bin.

Darmstadt, im Juni 1898.

Über die Ertheilung von Zusatzpatenten.

Von

Dr. Edg. Odenheimer.

Durch den interessanten Aufsatz von E. Kloeppel (d. Z. Heft 18) ist darauf hingewiesen worden, mit welcher Schärfe das Patentamt in neuerer Zeit bei Ertheilung von Zusatzpatenten prüft, ob durch diesen Zusatz auch ein wirklich neuer Effect dem Hauptpatente gegenüber erzielt wird.

Schon in früheren Jahren ist dieser Standpunkt vom Patentamte ausdrücklich hervorgehoben worden, indem betont wurde, dass das Zusatzpatent nicht benutzt werden soll, um Versehen, welche bei der Abfassung des Hauptpatentes begangen sind, zu berichtigen, insbesondere nicht die Gültigkeitsgrenzen des Hauptpatentes nachträglich zu erweitern. (P.-Bl. 1881 S. 29, G. 2, 97.) S. Patentgesetz erläutert von Dr. A. Seligsohn, Bd. I S. 85.

Auch nach meiner Ansicht lässt sich eine so strenge Auffassung nicht durch den Wortlaut des Paragraphen 7 der Patentgesetzgebung begründen.

Hüttenwesen.

Bessemerbirne. Nach R. M. Daelen (D.R.P. No. 97014) muss eine Birne, welche ähnlich einer Bessemerbirne zum Vorfrischen von flüssigem, aus einem Hoch- oder Cupolofen entnommenen Roheisen dienen soll, welches dann behufs Weiterverarbeitung zu Flusseisen in einen Herdofen abgegeben wird, einen sehr grossen inneren Raum besitzen, um ein Überkochen zu verhindern; infolge

dessen erhält die Haube eine verhältnissmässig grosse Höhe. Er empfiehlt, bei solchen Birnen eine besondere, tiefer liegende Öffnung zum Ein- und Ausgiessen anzubringen, so dass die obere Öffnung nur zum Entweichen der Gase dient.

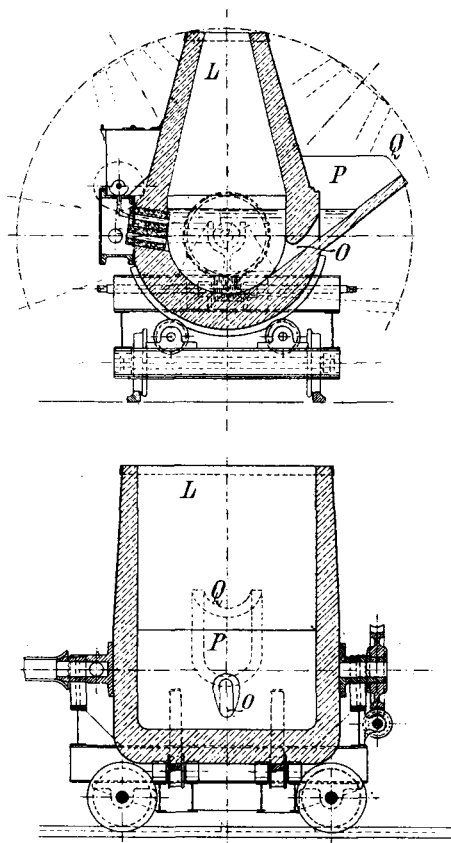


Fig. 142 und 143.

Wie aus Fig. 142 ersichtlich, ist *P* der besondere Ein- bez. Ausguss, während die Haube *L* nur das Überkochen verhindert und zum Entweichen der Gase dient. Dieser Ein- bez. Ausguss *P* besitzt eine Öffnung *O* (Fig. 142 und 143), welche in der Wand der Birne eng ist und sich nach oben stark erweitert, um endlich in einen Schnabel *Q* auszulassen. Das kochende Metall steigt im Innern der Birne höher als in diesem Aussenraum, weil es dort noch mit Gasen vermischt ist, welche hier nur in geringem Maasse eintreten und rascher entweichen, so dass das spezifische Gewicht dieses mehr entgasten Eisens also höher ist. Das durch die Bewegung im Innern hervorgerufene Auf- und Niederwogen der durch *O* verbundenen Metallbäder dient ferner dazu, ein Erstarren derselben zu verhindern.

Zur Trennung von Metallgemengen, z. B. Drehspäne aus Lagermetall und Roth-

guss, bringt P. Langen (D.R.P. No. 97737) das Gemenge in ein Gefäss mit geschmolzenem Paraffin und erhitzt auf den Schmelzpunkt der niedrigst schmelzenden Legirung.

Behandlung von Erzen, welche Schwefelblei oder Schwefelsilber oder beide enthalten, z. B. von geschwefelten Bleizinkerzen. J. Ganelin (D.R.P. No. 97943) empfiehlt die Einführung des Erzes in ein geschmolzenes Halogensalz, das durch die genannten Sulfide zersetzt werden kann, wodurch eine Doppelzersetzung zwischen den genannten Sulfiden des Erzes und dem Halogensalz des Bades bewirkt wird, in welcher die Blei- und Silbersulfide des Erzes in Halogensalze von Blei und Silber übergehen, während die Base des Halogensalzes im Bade in ein Sulfid übergeht, worauf das Bleichlorid von den Sulfiden getrennt oder auf metallisches Blei verarbeitet werden kann, indem man metallisches Zink in die geschmolzene Masse oder Bad einführt.

Eine neue Trennungsmethode von Kobalt und Nickel (Z. Elekt. 1898, 501) hat A. Coehn durch das Studium der Elektrostenolyse aufgefunden. Er bemerkte, dass die letztere, die Abscheidung von Metallen oder Metalloxyden in den Capillaren eines Diaphragmas, am besten eines mit engen Sprüngen durchzogenen Glasrohrs, nur eintritt 1. wenn das negative Radical das abgeschiedene Metall nicht angreift, z. B. bei Platinsalzen; 2. bei Bildung unlöslicher Verbindungen, insbesondere Superoxyden (von Silber, Blei u. s. w.) an der Anode; 3. bei Oxydulsalzen, deren negatives Ion auf die Lösung unter Bildung einer höheren Oxydationsstufe einwirken kann (Cuprosalze, Eisenoxydulsalze). Der Umstand, dass bei Kobaltsalzen regelmässig Stenolyse eintrat, bei Nickelsalzen dieselbe jedoch ausblieb, führte Coehn zu der Vermuthung, dass nur Kobaltsalze elektrolytisch als Superoxyd an der Anode gefällt werden können, nicht aber Nickelsalze, wie der Versuch bestätigte. Die Niederschläge sind auch bei Anwesenheit grösserer Nickelmengen völlig frei von diesen. Zu Verhinderung der Metallabscheidung an der Kathode wird das Salz eines leichter abscheidbaren Metalls, z. B. Kupfersulfat, zugesetzt. Diese so einfache und genaue Trennung der beiden Metalle dürfte sowohl für die Analyse wie für die Technik Bedeutung gewinnen.

Die Bestimmung des Mangans durch Fällung als Carbonat empfiehlt M. Austin

(Chem. N. 77, 243). Die Fällung wird nach dem Verfahren von Guyard durch Zufügung von Chlorammonium und Ammoniumcarbonat zu der kochenden Lösung vorgenommen. Die Wägung des Niederschlags als Carbonat giebt zu hohe Zahlen und ist unbrauchbar, weil, noch ehe alles Wasser entfernt ist, das Carbonat theilweise Kohlensäure abgibt und sich oxydirt; auch die Überführung durch Glühen in Mn_3O_4 bedingt noch merkliche, wenn auch kleinere Fehler; zuverlässig ist dagegen die Überführung in wasserfreies Sulfat durch Erhitzen mit einigen Tropfen Schwefelsäure.

In einer weiteren Untersuchung stellten F. A. Gooch und M. Austin (Chem. N. 77, 255) fest, dass die früheren Bedenken von Rose gegen die Bestimmung des Mangans als Sulfat unbegründet sind, wenn die Erhitzung nicht zu stark ist; ferner dass auch die Bestimmung als Mn_3O_4 ziemlich zuverlässig ist, wenn man das bereits erhitzte Oxyd mit Salpetersäure befeuchtet und nochmals erhitzt; indess ist die Bestimmung als Sulfat doch vorzuziehen.

w.

Glas, Thon, Cement.

Verhandlungen des Vereines Deutscher Portlandcement-Fabrikanten. Dem Protokoll über die Verhandlungen dieses Vereins am 23. und 24. Febr. seien folgende Mittheilungen entnommen.

Der Verein zählt z. Z. 82 Mitglieder mit einer Production von 17 Millionen Fass Cement.

Quarzsand und Cementmörtel. R. Dyckerhoff hat im Anschluss an die Untersuchung von G. Lunge (d. Z. 1897, Heft 13) folgende Versuche darüber ausgeführt, ob sehr feingemahlener Quarzsand beim Erhärten des Cements sich theilweise mit dem freiwerdenden Kalk des Cements verbinden könne. Bei dem Cementmörtel 1 : 2 und 1 : 4 Normalsand wurden 50 Proc. Cement ersetzt 1. durch Sand, welcher durch das 120-Maschensieb ging; 2. durch gemahlene Sand, zwischen 900 und 5000 Maschen liegend; 3. durch gemahlene Sand, welcher durch das 5000-Maschensieb ging.

Die erhaltenen Zahlen zeigten, dass die Festigkeit bei Ersatz von Cement durch Sand wesentlich verschlechtert wird, aber umso weniger, je feiner der verwendete Sand ist. Man könnte daher vermuthen, dass der feine Sand theilweise eine chemische Wirkung gehabt habe. Aus der Dichte der Probekörper ist indess schon zu erkennen, dass die grössere Festigkeit der Mörtel mit feinerem Sand mit der grösseren Dichte der

Probekörper zusammenfällt, indem der feinere Sand die Hohlräume im Mörtel vollständiger ausfüllt. Von dem durch 5000 Maschen gezeigten Sand, welcher die besten Resultate ergab, wurden ferner noch den Cementmörteln 1 : 4 und 1 : 6 Normalsand 20 bis 50 Proc. zugeschlagen.

Cement A.

Mörtel 1 : 4. Zugfestigkeit in k für 1 qc.

	400 Cement 1600 Normalsand	400 Cement 100 Sand 5000 M. 1600 Normalsand	400 Cement 200 Sand 5000 M. 1600 Normalsand
7 Tage	14,5	14,4	15,6
28 -	15,3	17,8	18,6
90 -	20,9	21,0	22,6
5 Proben wiegen	776 g	796 g	809 g

Mörtel 1 : 6. Zugfestigkeit in k für 1 qc.

	300 Cement 1800 Normalsand	300 Cement 225 Sand 5000 M. 1800 Normalsand	300 Cement 300 Sand 5000 M. 1800 Normalsand
7 Tage	8,2	9,4	9,6
28 -	10,6	12,6	13,4
90 -	15,1	17,5	19,2
5 Proben wiegen	751 g	795 g	805 g

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass ein Zuschlag von feingemahlenem Sand zum Cementmörtel die Dichtigkeit steigert und dadurch die Festigkeit des Mörtels erhöht. Um festzustellen, ob nicht dennoch eine geringe chemische Wirkung des feingemahlene Sandes vorhanden ist, wurde dem Cementmörtel 1 : 4 Normalsand einmal 50 Proc. feingemahlener Quarzsand und das andere Mal gleich feingemahlener Marmor zugeschlagen, beide durch das 5000 Maschensieb gehend.

Cement B. Zugfestigkeit in k für 1 qc.

	400 Cement 1000 Normalsand	400 Cement 200 Sand 5000 M. 1600 Normalsand	400 Cement 200 Marmor 5000 M. 1600 Normalsand
7 Tage	15,6	18,6	18,5
28 -	18,1	21,6	21,6
90 -	21,8	25,8	26,2
5 Proben wiegen	786 g	825 g	820 g

Daraus geht hervor, dass beide feinpulverige Stoffe die Zugfestigkeit des Mörtels in gleichem Maasse (nach 90 Tagen um 4 k) gesteigert haben. Da der kohlensaure Kalk des Marmors im Cementmörtel chemisch ganz

unwirksam ist, so folgt daraus, dass auch die Kieselsäure des feingemahlenen Sandes keine chemische Wirkung ausgeübt hat. Ob allenfalls die staubfeinen Theile des Quarzsandes in dem 5000 Maschenmehl in späterer Zeit noch eine geringe chemische Wirkung ausüben, ist für praktische Zwecke ohne Bedeutung.

Wenn nun auch ein Zusatz von feingemahlenem Sand zu magerem Cementmörtel die Dichtigkeit und Festigkeit steigert, so wird man ihn doch in der Praxis kaum anwenden, denn man kann mit gutem, gemischtkörnigem, natürlichem Sand dasselbe und sogar noch mehr erreichen. Als man z. B. bei dem Mörtel 400 Cement + 200 Sandmehl + 1600 Normalsand den Normalsand + Sandmehl durch Rheinsand ersetzte, also auf 400 Th. Cement 1800 Th. Rheinsand (mit allen Korngrößen, nur durch ein Sieb von 3 mm Maschenweite abgesiebt) nahm, so erhielt man in beiden Fällen die gleiche Festigkeit, und zwar 4 k mehr als bei 400 Cement + 1600 Normalsand, und wenn man nun bei letzterem Mörtel statt des Normalsandes Rheinsand nahm, so war die Festigkeit bei beträchtlich gesteigerter Dichte nach 90 Tagen um 8 k höher.

Cement B. Zugfestigkeit in k für 1 qc.

	400 Cement 1600 Normalsand	400 Cement 200 Sand 5000 M. 1600 Normalsand	400 Cement 1800 Rheinsand	400 Cement 1600 Rheinsand
7 Tage	15,6	18,6	17,6	20,1
28 -	18,1	21,6	20,6	24,7
90 -	21,8	25,8	25,5	30,0
5 Proben wiegen	786 g	825 g	805 g	827 g

Da es bei Seebauten sowohl auf hohe Dichte wie auf Festigkeit des Mörtels ankommt, so ist es für diese von besonderer Wichtigkeit, einen nicht zu feinkörnigen Sand mit möglichst wenig Hohlräumen anzuwenden.

Über das Calciumhydrat (CaO , H_2O) in dem erhärteten Portland-Cementmörtel sprach Schuliatschenko. Der gebrannte Portlandcement enthält, wie bekannt, 57 bis 64 Proc. Kalk (CaO). Die hohe Temperatur, bei welcher Portlandcement erbrannt wurde, lässt ausser allem Zweifel, dass dieses Calciumoxyd in dem frischen, gutgebrannten Portlandcement nicht frei, sondern chemisch gebunden vorkommt.

Bei dem Anmachen des Mörtels scheidet sich das Calciumhydrat theilweise in freiem Zustand aus. Glinka hat schon i. J. 1885 durch mikroskopische Untersuchung das freie

Kalkhydrat im erhärteten Portlandcementmörtel erkannt und beschrieben. Dagegen fehlte uns ein Mittel zur quantitativen Bestimmung dieses freien Kalkhydrates, und darum fehlte es auch an eingehenderem Verständnisse für die verwickelten Prozesse, welche bei der Erhärtung der Portlandcementmörtel stattfinden.

Bei der Wiederholung der mikroskopischen Untersuchungen von Glinka hat N. Liamin bedeutende Mengen des freien Kalkhydrates im erhärteten Portlandcementmörtel gefunden, und es gelang ihm sogar, ein mikrophotographisches Bild der Krystalle des Kalkhydrates darzustellen. Die chemische Zusammensetzung der Krystalle, das specifische Gewicht derselben (2,18), die krystallinische Form und die übrigen Eigenschaften liessen keinen Zweifel darüber, dass diese Krystalle nichts anderes sind als Kalkhydrat. Die Unzulänglichkeit der üblichen chemisch-analytischen Methoden erkennend, wendete sich Liamin den physikalischen Methoden zu, welche schon seit Jahren bei den Mineralogen und Geologen in Gebrauch sind. Er versuchte, das freie Kalkhydrat von anderen Bestandtheilen des erhärteten Portlandcementmörtels vermittlels specifisch schwerer Flüssigkeiten abzuschcheiden, bez. abzuschlämmen. Das gelang ihm vollkommen, nachdem er eine Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 2,3 anwendete. Diese Flüssigkeit stellte er dar durch geeignete Mischung der gelben Flüssigkeit von Jodmethylen (spec. Gew. 3,34) und Benzol. Diese flüssige Mischung vom spec. Gewicht 2,3 verhielt sich gegen alle Bestandtheile des erhärteten Portlandcementmörtels völlig neutral, und in derselben stieg das freie Kalkhydrat (spec. Gew. 2,18) in die Höhe. Behutsam gesammelt und mittels Benzol von den anderen leichteren Bestandtheilen befreit und getrocknet, konnte diese ausgeschiedene Masse des freien Kalkhydrates genau gewogen werden. Zur Controlle führte er Wasserbestimmungen aus. Es wird das Wasser im Calciumhydrat bei Erhitzung desselben auf 450° bis 480° frei, und bei Kalkhydrosilicaten bei Erhitzung derselben bis 160° . Bestimmen wir z. B. die Menge des Hydratwassers, welche bei 150° frei wird, und nachher die Menge des Hydratwassers, welche bei 480° frei wird, so können wir leicht die Menge des freien Kalkhydrates ermitteln, weil 18 Th. des Hydratwassers genau den 56 Th. des Kalkoxydes entsprechen. Die Zahlen, welche Liamin mittels Abschlämmen in schweren Flüssigkeiten erhalten hat, fallen mit den Zahlen, durch Bestimmung nach der zweiten Methode erhalten, vollkommen zu-

sammen. So erhielt er die Menge des freien Kalkhydrates in zwei 7 Tage erhärteten Portlandcementmörteln a und b

	nach der 1. Methode	nach der 2. Methode
a) 13,9 Proc.		13,2 Proc.
b) 16,4		16,8

Liamin untersuchte 5 verschiedene Portlandcemente von folgender Zusammensetzung:

	SiO ₂	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
1.	23,44	7,50	64,75	0,32	0,57 Proc.
2.	19,58	11,63	61,20	1,58	1,99
3.	23,70	9,46	63,50	0,47	0,20
5.	20,27	9,93	59,50	9,93	1,40
8.	22,96	8,72	62,06	2,50	2,50

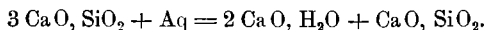
Die Mengen des freien Kalkhydrates waren in den aus diesen Portlandcementen angemachten Mörteln während verschiedener Perioden der Erhärtungsdauer folgende:

	nach 7 Tagen	28 Tagen	60 Tagen	180 Tagen	1 Jahr
1.	16,8	29,5	33,15	33,6	— Proc.
2.	20,3	32,3	—	—	—
3.	13,2	27,1	32,6	33,0	—
5.	15,1	26,3	30,9	31,6	32,0
8.	22,9	27,9	—	—	—

Angenommen, dass im frischen Portlandcement das Calciumoxyd nur in chemischer Zusammensetzung, also kein freier Kalk oder nur ganz unbedeutende Mengen desselben vorhanden sind, können wir als nachgewiesen betrachten, dass beim Anmachen des Portlandcementes mit Wasser gleich bei dem Beginne des Erhärtungsprocesses des Mörtels bedeutende Mengen von freiem Kalkhydrat ausgeschieden werden, und dass mit dem Fortschreiten des Processes die Menge desselben zunimmt bis zu zweimonatiger Erhärtungsfrist. Nach dieser Zeit wächst die Menge des ausgeschiedenen Kalkhydrates nur unbedeutend.

Bemerkenswerth ist dabei, dass dieser Zuwachs an ausgeschiedenen Mengen des freien Kalkhydrates mit dem Zuwachs an Festigkeit des Portlandcementmörtels zusammenfällt, welche in den ersten zwei Monaten sehr rasch wächst und nach dieser Zeit nur unbedeutend zunimmt. Diese Thatsache führt zu dem Gedanken, dass die Zunahme an Festigkeit des Mörtels (aus Portlandcement) und der Zuwachs an der Menge des ausgeschiedenen Kalkhydrates in sehr engem Zusammenhange stehen.

Nachdem Le Chatelier verschiedene Kalksilicate synthetisch dargestellt und nur bei einem einzigen derselben (SiO₂, 3 CaO) die Fähigkeit vorfand, mit Wasser zum Mörtel angemacht zu erhärten, versuchte er diese eigenthümliche Fähigkeit des Kalksilicates (3 CaO, SiO₂) durch folgende chemische Reaction zu erklären:



Die Richtigkeit dieser Voraussetzung konnte Le Chatelier nicht genau nachweisen. Angenommen, dass die Untersuchungen von Liamin künftig sich bestätigen werden, wären dieselben ein Beweis für die Richtigkeit der Hypothese von Le Chatelier über die Prozesse, die bei der Erhärtung des Portlandcementmörtels vor sich gehen und dieselbe bedingen. Die reichliche Menge des freien, sich bei dem Erhärtungsprocess ausscheidenden Kalkhydrates und die parallel verlaufende Zunahme an Festigkeit der Mörtel, zusammen mit der theoretischen Voraussetzung von Le Chatelier, berechtigt zu dem Schluss, dass die Ausscheidung des freien Kalkhydrates bei der Entwicklung des Erhärtungsprocesses des Portlandcementmörtels im genetischen und unumgänglichen Zusammenhange mit der fortschreitenden Festigkeit desselben steht, und dass die reichliche Ausscheidung des freien Kalkhydrates eine directe Ursache der so grossen Festigkeit der Portlandcementmörtel ist. Die grössere Festigkeit des mit Kalk überladenen Portlandcementes findet dabei auch ihre Erklärung.

Diese Behauptung stimmt auch mit der Thatsache, welche bei der Untersuchung der Romancementmörtel sich erwiesen hat, überein. Die Menge des freien Kalkhydrates im erhärteten Romancement, nach Liamin ermittelt, ergab sich nach 28 tägiger Erhärtungsdauer nur auf 1,9 Proc. und nach 2 Monaten nur auf 2,0 Proc. Die zweite Probe, aus einem anderen Romancementmörtel, zeigte nach zweimonatiger Erhärtungsdauer nur 1,2 Proc. Es folgt auch daraus, dass die Prozesse, welche bei der Erhärtung der Mörtel aus Portland- und Romancementen sich entwickeln, nicht als genau analog zu betrachten sind.

Nachdem durch die Untersuchungen Liamin's festgestellt ist, dass bedeutende Mengen des freien Kalkhydrates in allen erhärteten Portlandcementmörteln vorhanden sind und sehr wahrscheinlich ihre ausserordentlich grosse Festigkeit bedingen, was soll mit der Dauerhaftigkeit der Portlandcementmörtel geschehen, besonders im Seewasser, falls wir den theoretischen Ausführungen von Michaëlis Glauben schenken wollen, dass das freie Kalkhydrat seiner unruhigen, chemisch ungesättigten Natur nach der gefährlichste Feind der Dauerhaftigkeit der Portlandcementmörtel sei? Die hunderte der seit Jahren aus Portlandcementmörteln im Seewasser ausgeführten Bauten, welche diesen gefährlichen Wirkungen des freien Kalkhydrates jahrelang widerstehen, geben auf diese Frage Antwort.

Von Liamin und Anatol Emelianoff (Cementtechniker auf der Portlandcementfabrik Glouchovskersky) wurden einige Proben der seit 30 Jahren im Schwarzen Meere, am Potihafen, aus Portlandcementmörtel ausgeführten und sehr gut bewährten Betonquadern entnommen und untersucht. Die Proben haben auf der Oberfläche eine dünne, etwa 3 mm dicke, aber sehr feste Rinde. Die Menge der Kohlensäure in dieser 3 mm dicken Rinde war 20 Proc.; nach der Mitte der Proben weitergehend, nahm die Menge der Kohlensäure rasch ab, so dass 6 mm von der Oberfläche entfernt die Menge der Kohlensäure nur 5 bis 6 Proc. war und in 2 cm Entfernung nur Spuren von Kohlensäure zu ermitteln waren. Dagegen war freies Kalkhydrat, welches auf der Oberfläche gar nicht zu entdecken war, in der Mitte der Hauptmasse reichlich vorhanden, nämlich:

33,43 Proc.
33,10
33,62

Diese Untersuchungen bestätigen, dass die Oberfläche der alten Betonblöcke kein freies Kalkhydrat enthält, da dasselbe sich mit der Kohlensäure verbunden hat. Das Innere der Betonblöcke enthält dagegen 33 Proc. des freien Kalkhydrates, und trotzdem haben sich die Betonblöcke während so langer Anwesenheit in Seewasser ausgezeichnet bewährt. Das beweist auf das Deutlichste, dass die reichliche Menge des freien Kalkhydrates in erhärtetem Portlandcementmörtel, seine grosse Festigkeit bedingend, der Dauerhaftigkeit desselben sogar in Seewasser nicht schädlich ist.

Aus dem Angeführten kann noch der Schluss gezogen werden, dass, wenn es auch nicht ganz unwahrscheinlich ist, dass der Zusatz der Puzzolane zu den Portlandcementmörteln deren Festigkeit erhöht, doch unbestreitbar feststeht, dass dieser Zusatz in keiner Weise nothwendig ist.

Nach R. Dyckerhoff wirkt Kalk im Cement nicht schädigend im Meerwasser, sobald der Mörtel dicht ist. Er hat Cement-sandmörtel mit Kalk dicht gemacht; dieser Mörtel wurde in der ersten Zeit vom Seewasser angegriffen. Die Probekörper, nachdem sie 2 Jahre erhärtet und zerrissen waren, wurden wieder ins Meerwasser gelegt. Nach weiteren 3 Jahren zeigten sich die Oberflächen nicht weiter angegriffen, und die Bruchflächen waren nach Verlauf dieser 3 Jahre dem Ansehen nach unverändert geblieben trotz des Kalkzusatzes. Durch den Erhärtungsprocess war der Mörtel mit der Zeit so dicht geworden, dass das Meerwasser nicht mehr eindringen konnte. Man muss

streben, für Seebauten dichten Mörtel zu erzielen. Auch die natürlichen Steine widerstehen den Witterungseinflüssen um so besser, je dichter sie sind.

Volumbeständigkeitsproben und Bestimmung der Bindezeit von Portlandcement. Schumann berichtet über bez. Arbeiten einer Commission. Er selbst hat Versuche mit 12 Cementen ausgeführt, von welchen 8 die Darr- und Kochprobe nicht bestanden, während 4 Cemente beide Proben ausgehalten haben. Die Normenprobe wurde von allen Cementen bestanden. Die Versuche erstrecken sich auf die Prüfung der Zugfestigkeit von Fetten und mageren Mörteln, welche in der Regel eingeschlagen, zum Theil aber auch mörtelgerecht eingefüllt wurden, beim Erhärten im Wasser, und an der Luft, entweder im Zimmer oder im Freien und auf die Dauer von 3 Jahren. Sie sind in umstehender Tabelle zusammengestellt.

Alle Cemente zeigen, gleichviel, ob sie die beschleunigten Proben bestanden haben oder nicht, eine regelrechte Zunahme der Festigkeit, im Wasser sowohl wie an der Luft. Auch bei diesen Versuchsreihen ergaben sich zwar beim Erhärten an der Luft zeitweise Rückgänge in der Festigkeit, doch wurden sie später wieder ausgeglichen. Die Rückgänge wurden ferner bei den Cementen, welche die beschleunigten Proben bestanden, ebenso oft beobachtet, wie bei den Cementen, welche diese Proben nicht bestanden, und ein Cement (No. 8 der Tabelle), welcher frisch geprüft wurde, wobei er die beschleunigten Proben nicht bestand und dann nach viermonatigem Ablagern, als er die Darr- und Kochprobe bestand, zeigte in beiden Fällen keine nennenswerthen Unterschiede in Bezug auf seine Erhärtungsfähigkeit an der Luft. Daraus folgt, dass, im Fall ein Cement die beschleunigten Proben nicht besteht, daraus nicht gefolgert werden kann, dass er an der Luft weniger gut erhärtet, immer vorausgesetzt natürlich, dass er die Normenprobe bestanden hat.

Einfluss der Kohlensäure auf Portlandcement- und Trassmörtel. Schiffner hat im Anschluss an die früheren Versuche (d. Z. 1897, 387) eine grössere Anzahl Zugprobekörper hergestellt, und zwar zuerst in drei Mischungen, nämlich:

1. 1 Trass + 1 Kalk + 1 Normalsand
(Volumtheile)
2. 1 Cement + 1 Trassmehl + 2 Normalsand
(Gewichtstheile)
3. 1 Cement + 1 Sandmehl + 2 Normalsand
(Gewichtstheile)

(Trassmehl und Sandmehl
durch das 5000-Maschensieb abgeseiht.)

Prüfung auf Volumbeständigkeit und Festigkeit.

Cement	Normen- probe	Darr- probe bei 100°	Koch- probe	Mörtel	Erhärtungsart	Zugfestigkeit in k auf 1 qc							Bemer- kungen
						1 Woeh.	4 Woeh.	13 Woeh.	26 Woeh.	1 Jahr	2 Jahre	3 Jahre	
1	Bestanden	Rissig	Stark- rissig	1:3	Im Wasser	15,120,5	23,727,6	29,831,9	33,7				Zu sämtlichen Festigkeitsprob. wurde Rhein- sand verwendet, der ein Sieb von 3 mm Maschen- weite passiert hatte. Die Pro- ben wurden, wenn nichts an- deres bemerkt, normengemäss eingeschlagen.
				1:3	Nur an der Luft im Zimmer	18,326,3	35,335,3	41,447,4	48,4				
				1:3	3 Tage Wasser, dann Luft i. Zimmer	16,730,9	38,239,6	48,549,8	55,2				
				1:3	1 Woche Wasser, dann Luft i. Zimmer	15,132,2	38,941,5	51,051,0	57,4				
2	Bestanden	Kanten- rissig	Rissig	1:3	Im Wasser	14,417,9	25,828,9	31,835,6	36,2				
				1:3	Nur an der Luft im Zimmer	18,129,8	37,938,4	47,952,3	51,3				
				1:3	3 Tage Wasser, dann Luft i. Zimmer	17,732,3	40,841,7	53,356,5	62,3				
				1:3	1 Woche Wasser, dann Luft i. Zimmer	14,634,3	42,843,4	55,357,6	66,3				
3	Bestanden	Bestanden	Rissig	1:3	Im Wasser	18,422,6	26,430,1	33,635,2	35,8				
				1:3	Nur an der Luft im Zimmer	18,629,9	30,831,6	34,438,6	42,4				
				1:3	1 Woche Wasser, dann Luft i. Zimmer	18,540,3	38,939,8	47,948,5	47,9				
				1:3	Im Wasser	8,013,5	17,622,4	24,427,4	29,7				
4	Bestanden	Bestanden	Rissig	1:3	3 Tage Wasser, dann Luft i. Zimmer	10,717,7	21,230,6	27,433,9	35,4				
				1:3	3 Tage Wasser, dann im Freien	9,422,6	18,034,1	38,946,7	55,3				
				1:3	Im Wasser	17,121,5	22,326,6	30,732,0	35,4				
				1:3	3 Tage Wasser, dann Luft i. Zimmer	16,625,4	31,239,2	39,346,4	51,1				
5	Bestanden	Bestanden	Rissig	1:3	3 Tage Wasser, dann im Freien	14,527,3	25,442,4	42,457,9	62,2				Mörtelgerecht eingefüllt.
				1:1	Im Wasser	—	17,924,7	26,628,4	32,335,1				
				1:3	Im Wasser	—	11,116,6	17,618,6	21,422,9				
				1:1	Nur an der Luft im Zimmer	—	22,225,0	25,728,6	32,836,4				
				1:3	Nur an der Luft im Zimmer	—	9,613,6	12,614,4	17,620,6				Mörtelgerecht eingefüllt.
				1:1	3 Tage Wasser, dann Luft i. Zimmer	—	30,730,1	31,132,8	38,342,3				
				1:3	3 Tage Wasser, dann Luft i. Zimmer	—	16,818,9	18,721,3	24,828,7				
				1:1	Im Wasser	—	20,727,5	31,033,4	35,637,9				
7	Bestanden	Bestanden	Rissig	1:3	Im Wasser	—	10,615,2	17,418,6	20,222,1				Mörtelgerecht eingefüllt.
				1:1	Nur an der Luft im Zimmer	—	28,031,2	32,534,9	40,546,1				
				1:3	Nur an der Luft im Zimmer	—	14,820,4	21,823,5	25,527,4				
				1:1	3 Tage Wasser, dann Luft i. Zimmer	—	31,936,1	37,643,0	46,250,4				
				1:3	3 Tage Wasser, dann Luft i. Zimmer	—	18,924,4	26,629,7	31,635,4				
				1:1	Im Wasser	24,431,4	35,938,6	43,446,2	48,9				
				1:3	Im Wasser	17,522,7	27,630,2	34,435,6	37,4				
				1:1	Nur an der Luft im Zimmer	25,133,7	38,440,8	42,844,9	48,6				
				1:3	Nur an der Luft im Zimmer	17,625,6	27,432,8	33,439,9	42,5				
				1:1	3 Tage Wasser, dann Luft i. Zimmer	25,733,4	41,043,5	44,447,6	52,3				
				1:3	3 Tage Wasser, dann Luft i. Zimmer	18,625,4	30,734,8	35,543,4	47,9				
8a	Bestanden	Bestanden	Bestanden	1:1	Im Wasser	23,432,6	38,740,6	45,047,2	50,7				
				1:3	Im Wasser	17,522,6	28,230,6	34,436,8	39,3				Cement 8, 4 Monate gelagert.
				1:1	Nur an der Luft im Zimmer	25,828,4	35,440,8	42,244,8	48,4				
				1:3	Nur an der Luft im Zimmer	17,924,0	29,332,1	32,440,1	44,3				
				1:1	3 Tage Wasser, dann Luft i. Zimmer	27,236,4	42,045,0	46,748,4	51,4				
				1:3	3 Tage Wasser, dann Luft i. Zimmer	20,130,3	31,436,1	36,844,4	48,9				
				1:3	Im Wasser	4,9	8,415,4	20,323,4	27,234,2				
				1:3	3 Tage Wasser, dann Luft i. Zimmer	7,611,5	15,115,3	18,126,2	30,0				
				1:3	3 Tage Wasser, dann im Freien	7,3	9,711,5	21,121,7	41,845,3				
10	Bestanden	Bestanden	Bestanden	1:3	Im Wasser	14,820,8	23,425,9	28,425,5	28,9				
				1:3	3 Tage Wasser, dann Luft i. Zimmer	13,725,9	33,034,1	33,441,0	45,4				
				1:3	3 Tage Wasser, dann im Freien	13,918,0	30,841,3	39,645,6	49,9				
				1:3	Im Wasser	10,115,5	18,522,8	24,824,5	28,0				
				1:3	3 Tage Wasser, dann Luft i. Zimmer	10,919,2	24,526,4	32,336,2	40,1				
				1:3	3 Tage Wasser, dann im Freien	10,415,3	27,836,4	35,545,9	49,7				
				1:3	Im Wasser	17,924,8	24,128,2	30,633,5	36,4				
				1:3	3 Tage Wasser, dann Luft i. Zimmer	17,028,1	34,637,8	40,346,4	44,4				
12	Bestanden	Bestanden	Bestanden	1:3	3 Tage Wasser, dann im Freien	15,422,9	31,046,0	48,953,3	55,4				

Die Probekörper verblieben sämtlich nach der Anfertigung 24 Stunden im bedeckten Kasten an der Luft und wurden dann im Laboratorium 3 bez. 6 Wochen lang unter Wasser aufbewahrt. Hierauf wurde die Hälfte der Probekörper in Körben in den Brunnen der Pumpstation des Bonner Wasserwerkes eingehangen, während

die andere Hälfte im Laboratorium im Wasserkasten verblieb. Der Brunnen hat einen Durchmesser von 6 m und wurden aus demselben im Jahre 1897 zwei Millionen vierhundertachtzigtausend Cubikmeter Wasser entnommen. Die Einhängung der Cement- und Cement-Trasskörper (Mischungen 3 und 2) geschah am 25. Juli 1896, die der Trass-

kalkkörper (Mischung 1) am 17. September 1896. Die Proben zeigen nach 16- bez. 18 monatiger Einwirkung des Brunnenwassers deutlich die zerstörende Wirkung desselben. Während die im Laboratorium unter Wasser aufbewahrten, auch die Trasskalkkörper, vollständig erhärtet sind, zeigen die im Brunnen der Pumpstation mehr oder minder grosse Abnahme des Volumens und der Festigkeit, am allermeisten trotz der viel fetteren Mischung und kürzeren Einwirkung des Wassers die Trasskalkkörper. Der Volumenverlust derselben, also der Körper 1, beträgt nämlich, wie in der Tabelle angegeben ist, durchschnittlich 13,76 Proc., während die Körper der Mischung 2 (1 C. + 1 T. + 2 N.-S.) 8,9 Proc. und die der Mischung 3 (1 C. + 1 Sandmehl + 2 N.-S.) 7,78 Proc. Volumverlust aufweisen. Es hat also bis jetzt wenigstens der Zusatz von Trass zum Cementmörtel keine bessere Wirkung gehabt als der Zusatz von gemahlenem Sand; im Gegentheil ist die Abnahme bei den letzteren Körpern bis jetzt noch etwas geringer.

nahme von durchschnittlich 1,77 Proc. erlitten.

Um ferner noch die Wirkung eines schützenden Anstrichs des Cementmörtels zu erproben, wurde eine Anzahl Probekörper in der Mischung 1 Cement + 3 Normalsand (Gewichtstheile) mit Magnesia-, Zink- und Bleifluat behandelt, und zwar wurden alle Körper 24 Stunden im bedeckten Kasten an der Luft erhärten gelassen, dann je 10 Stück zweimal innerhalb eines Tages je $\frac{1}{2}$ Stunde lang in Magnesia- bez. Zinkfluatlösung gelegt und 10 Stück 3×24 Stunden in Bleifluatlösung liegen gelassen, dann alle nach gutem Abtrocknen an der Luft im Laboratorium im Wasserkasten verwahrt. Am 14. April vorigen Jahres wurde dann die eine Hälfte dieser Körper (also etwa vier Wochen nach der Anfertigung) in den Brunnen der Pumpstation des Bonner Wasserwerkes eingehängt. Dieselben wurden ebenfalls anfangs dieses Monats herausgenommen und sind also rund $9\frac{1}{2}$ Monate der Einwirkung des Brunnenwassers ausgesetzt

Einwirkung von kohlenensäurehaltigem Wasser (und Kochsalzlösung) auf Cement- und Trass-Probekörper in verschiedener Mischung nach längerer Zeit.

Mischung der Probekörper	1 Trass 1 Trierer Kalk 1 Normalsand (Raumtheile)	1 Cement 1 Trassmehl 2 Normalsand (Gewichtstheile)	1 Cement 1 Sandmehl 2 Normalsand (Gewichtstheile)	1 Cement 1 Normalsand (Gewichtstheile)	1 Cement 3 Normalsand (Gewichtstheile)	1 Cement 3 Normalsand Magnesia-Fluat (Gewichtstheile)	1 Cement 3 Normalsand Zink-Fluat (Gewichtstheile)	1 Cement 3 Normalsand Blei-Fluat (Gewichtstheile)	1 Cement 3 Normalsand (Gewichtstheile)
Anzahl der Probekörper	8	28	28	10	5	5	5	5 (dest. Wass.)	
In dem Brunnen gelegen (Monate)	16	18	18	3	$9\frac{1}{2}$	$9\frac{1}{2}$	$9\frac{1}{2}$	5 (Kochsalzl.)	
Volumen-Durchschnitt der Probekörper im Laboratorium (cc)	69,264	70,373	70,593	69,584	68,721	68,552	69,153	68,491	
Volumen-Durchschnitt der Probekörper in der Pumpstation (cc)	58,732	64,100	65,103	68,403	65,836	65,866	69,112	68,260	
Also Abnahme der letzteren (cc)	9,532	6,273	54,90	1,181	2,885	2,686	0,041	0,231	
Oder in Proc.	13,76	8,91	7,78	1,70	4,20	3,92	0,06	0,34	

Da bei der Herstellung eines wasser-dichten Verputzes, wie solcher für Hochwasserbehälter erforderlich ist, gewöhnlich die Mischung 1 Cement + 1 Sand angewendet wird, also die Mischung 3 (1 C. + 1 Sandmehl + 2 N.-S.) nicht der Praxis entspricht, sondern viel zu mager ist, so wurden noch nachträglich Probekörper der Mischung 1 Cement + 1 Normalsand (Gewichtstheile) angefertigt, welche genau so behandelt wurden, wie die früher angefertigten (24 Stunden an der Luft im bedeckten Kasten, dann 3 Wochen im Laboratorium unter Wasser, dann zur Hälfte am 29. October vorigen Jahres in den Brunnen der Pumpstation eingehängt). Diese wurden ebenfalls anfangs Februar aus dem Brunnen zur Messung entnommen und haben in dieser Zeit von etwas über 3 Monaten eine Ab-

gewesen. Von diesen Körpern zeigten die mit Magnesiafluat getränkten 4,20 Proc. die mit Zinkfluat 3,92 Proc., die mit Bleifluat dagegen nur 0,06 Proc. Abnahme. Demnach scheint es, dass die Fluatwirklich die Einwirkung des Wassers verringern. Aus einer Broschüre von S. Stein vom Jahre 1892: „Die Vorzüglichkeit des Bonner Wasserleitungswassers“ folgt, dass zuerst am 18. Juni 1875 gleichzeitig aus dem Hauptbrunnen des Wasserwerkes und aus dem Rheine nahe dem Brunnen Wasserproben entnommen und untersucht worden sind. Der Brunnen ist so hergestellt und so tief geteuf, dass das Eindringen von Flusswasser in denselben ausgeschlossen ist. Die Analysen der beiden Wässer, die auch noch später wiederholt wurden, zeigen nun, dass das Leitungswasser ein ganz anderes Wasser

als das Rheinwasser ist. 1 l Wasser enthielt:

	Rhein	Brunnen
Chlornatrium	9 mg	124 mg
Schwefelsaures Natron	6	68
Kohlensaures Natron	—	47
Schwefelsaurer Kalk ¹⁾	36	—
Kohlensaurer Kalk	93	240
Kohlensaure Magnesia	26	60
Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd	7	16
Organische Substanz	6	4
Freie Kohlensäure (als Gas gelöst)	47	398

Demnach hat also das Leitungswasser 8mal so viel gelöste freie Kohlensäure als das Rheinwasser (0,3985 gegen 0,0479). Bei Gelegenheit des Einsetzens der Probekörper in den Brunnen wurden ebenfalls Proben des Wassers entnommen und der Gehalt an freier Kohlensäure noch wesentlich höher gefunden, als in vorstehender Analyse angegeben ist. Danach dürfte es wahrscheinlich sein, dass die freie Kohlensäure zum grössten Theile und daneben auch das Glaubersalz die Zersetzung des Cement- bez. Trassmörtels bewirken. Chlornatrium ist ohne Einfluss.

Unorganische Stoffe.

Füllkörper für Reactionsthürme. Nach M. Kypke (D.R.P. No. 97 208) zeigen Fig. 144 und 145 Querschnitte des unteren Theiles eines Condensationsthurmes, während in den Fig. 146, 147 und 148 die neue Einlage selbst in Vorderansicht, Hinteransicht und einem Querschnitt zur Darstellung gebracht ist. *i* ist der Eintrittsstutzen für die Gase und *k* der Ablauf für die im oberen Theil des Condensationsthurmes zugeführte Flüssigkeit. Der innere Ausbau des Condensationsthurmes kann durch Ringe *a b c* gebildet werden, welche über einander gelagert und in passender Weise mit einander verbunden sind, um ihre richtige gegenseitige Lage zu sichern. Diese Ringe dienen zur Aufnahme eigenthümlich geformter Platten *e*, diese sind in den einzelnen Ringen parallel zu einander schräg derart angeordnet, dass ihre Richtung in den einzelnen Ringen wechselt; die Platten haben in dem Ringe bez. in der Schicht *b* entgegengesetzte Richtung wie in dem Ringe *a*, während ihre Richtung in dem Ringe oder der Schicht *c* wieder dieselbe wie in dem Ringe *a* ist. Die Einlegeplatten *e* können in ihren Ringen *a b c* durch Einschubleisten *f* gehalten sein. Es können die Ringe *a b c* auch in Fortfall kommen und alsdann die

¹⁾ Die Angabe, dass neben kohlensaurem Natrium schwefelsaures Calcium in Wasser gelöst ist, muss bestritten werden. F.

Platten *e* direct in den Thurm auf Leisten aufgelegt werden.

Jede einzelne Platte besteht aus einer geeigneten Anzahl von Etagen. Jede Etage enthält eine geeignete Anzahl von kleinen Becken *g*, und zwar sind die Becken *g*¹ der zweiten Etage gegen diejenigen der ersten und dritten Etage versetzt angeordnet. Diese Becken können rund oder eckig angeordnet werden. Von diesen Becken *g g*¹ *g*² gehen zahlreiche Kanäle aus, die so angeordnet

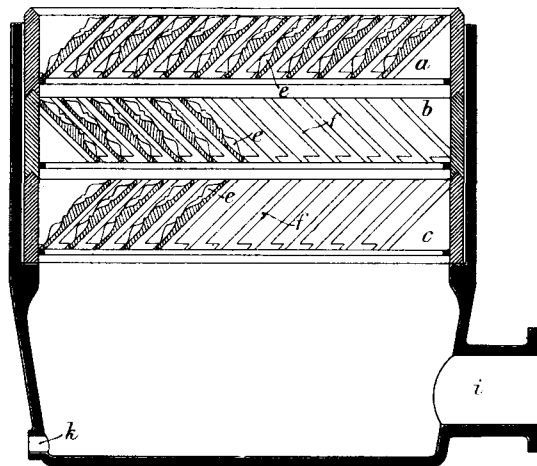


Fig. 144.

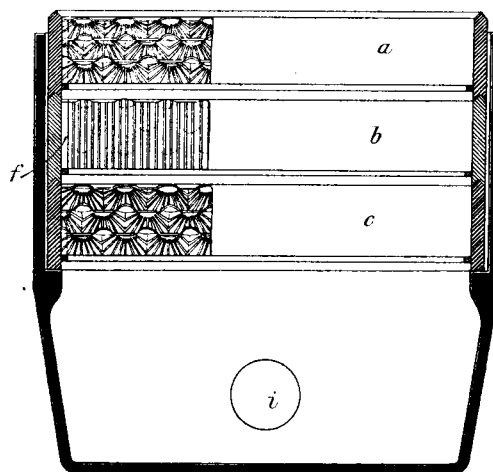


Fig. 145.

sind, dass sie die Flüssigkeit aus den Becken *g* der ersten Etage in die Becken *g*¹ der zweiten Etage und von diesen in die Becken *g*² der dritten Etage führen können. Jedes Becken ist durch diese Kanäle mit zwei Becken der unteren Etage verbunden. Daher wird die Flüssigkeit aus einem Becken der ersten Etage durch die Verbindungskanäle beim Überlaufen stets in zwei Becken der nächsten Etage geleitet, und es findet beim Übertritt in die nächste Etage eine nochmalige Thei-

lung statt, so dass die Flüssigkeit im Ganzen bei drei Etagen sechs derartige Becken passirt.

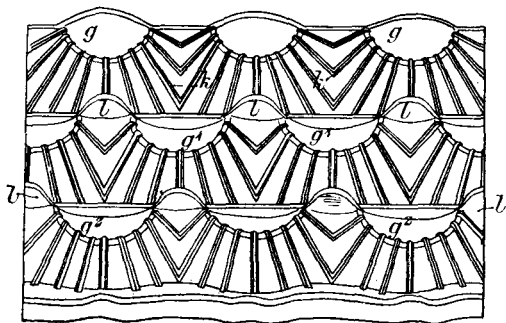


Fig. 146.

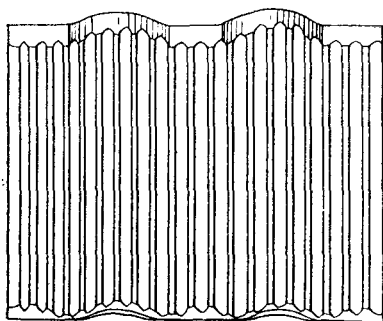


Fig. 147.



Fig. 148.

In besonderen Fällen können die Kanäle auch in Fortfall kommen, so dass die Flüssigkeit über die glatte Aussenwandung aus dem Becken in die beiden darunterliegenden niederfließen kann. In beiden Fällen jedoch ist die Anordnung besonderer Nasen l zwischen den Becken der einzelnen Etagen erforderlich, damit die Flüssigkeit nicht aus den Becken g direct nach g^2 , sondern erst zu den Becken g^1 geleitet wird. Diese Einwirkung gestaltet sich noch günstiger dadurch, dass die Platten e in dem Ringe b entgegengesetzte Richtung wie in dem Ringe a besitzen. Auch auf den Platten des Ringes b findet wieder bei Anordnung von drei Etagen eine sechsmalige Theilung der von den Platten des oberen Ringes ablaufenden Flüssigkeit statt, und dieses wiederholt sich bei jedem der nächsten Ringe mit ihren Einlegeplatten.

Auf ihren Rückenseiten sind die Platten e mit Riefen beliebiger Anordnung versehen, durch welche Nuthen gebildet werden, in denen die etwa auf dem Rücken der Platten e sich niederschlagende Feuchtigkeit einen Abfluss findet und selbst bei schräger Lage der Platten e daran verhindert ist, bis an die Wandung des Condensationsthurmes zu gelangen und an derselben nutzlos niederzulaufen.

Nitroglycerin-Sprengstoffe der Sprengstoff-A.-G. Carbonit (D.R.P. No. 97852). In letzter Zeit sind die Ansprüche an die Sicherheit der sog. Sicherheitssprengstoffe wesentlich erhöht worden und es sind infolge dessen grosse Anstrengungen gemacht, um die Sicherheit durch Substituierung bestimmter Stoffe in den bereits bekannten explosiven Verbindungen zu erhöhen. Durch Versuche hat sich herausgestellt, dass die Chromate, Bichromate oder Permanganate der Alkalien sich dazu eignen, Nitrates in den Zumischpulvern der Nitroglycerinsprengstoffe theilweise zu ersetzen. Besonders gute Resultate werden erzielt, wenn man als theilweisen Ersatz der Nitrates etwa 5 Proc. der genannten Salze nimmt. Dadurch wird die Kraftwirkung der Nitroglycerinsicherheitssprengstoffe bei derselben höchstens bis jetzt erreichten und erreichbaren Sicherheit gegen Kohlenstaub und Schlagwetter erheblich erhöht, so dass die Sprengstoffe sich eignen zur Sprengung des Nebengesteins, des Hängenden und Liegenden in gefährlichen Kohlengruben.

Die Ersetzung der Nitrates durch die in der Wirkung sich gleich verhaltenden Chromate, Bichromate oder Permanganate der Alkalien soll bei solchen Nitroglycerinsprengstoffen erfolgen, welche Nitroglycerin, Salpeter, Holzmehl oder Kornmehl in solchem Mischungsverhältniss enthalten, dass der Sprengstoff als kohlenstaub- und wettersicher zu betrachten ist.

Es hat sich herausgestellt, dass der Zusatz der genannten Salze eine wesentliche Vermehrung des Nitroglyceringehaltes und damit zugleich eine Steigerung der Kraftäusserung des Sprengstoffes gestattet, ohne dass die Sicherheit des Sprengstoffes abnimmt. Durch Versuche ist erwiesen, dass die Nitroglycerinsprengstoffe mit Zusatz der genannten Salze mit der grössten zulässigen Lademenge bei Kohlenstaubaufwirbelung in 9proc. Schlagwettergemisch keine Zündungen geben und somit den hochgestellten Anforderungen an Sicherheit vollauf genügen. Die Sprengstoffe sind in Bezug auf Kraft dem alten Nitroglycerinsprengstoffe ohne Bichromat- u. s. w. Zusatz überlegen. Versuche im Trauzl'schen Bleicylinder erwiesen, dass ein Sprengstoff neuer Zusammensetzung mit 20 Proc. Nitroglycerin gleichwerthig ist dem Sprengstoff alter Zusammensetzung mit 25 Proc. Nitroglycerin, dass ein Sprengstoff neuer Zusammensetzung mit 25 Proc. Nitroglycerin etwa 10 bis 13 Proc. stärker, mit 30 Proc. 20 bis 24 Proc. stärker ist als der Sprengstoff alter Zusammensetzung mit 25 Proc. Nitroglycerin, aber ohne die oben angeführten Salze.

Die Einführung der Chromate u. s. w. in nitroglycerinhaltige Sprengstoffe geschieht demnach mit der Wirkung, dass bei gleicher höchst erreichbarer Wettersicherheit die Kraft des Sprengstoffes wesentlich erhöht wird, während bei den Ammoniaksalpetersprengstoffen die Einführung dieser Salze lediglich zum Zwecke der leichteren Initialzündung erfolgte.

Als Beispiel eines solchen Sprengstoffes wird eine Zusammensetzung angegeben, in welcher das Kaliumbichromat durch Kaliumchromat oder Kaliumpermanganat ersetzt werden kann; der Procentgehalt an Natronsalpeter und Holz- oder Kornmehl kann in geringen Grenzen schwanken, je nach den gewünschten Eigenschaften des Sprengstoffes: 30 Proc. Nitroglycerin, 28,5 Proc. Natronsalpeter, 36,5 Proc. Holz- oder Kornmehl, 5 Proc. Kaliumbichromat, Kaliumchromat oder Kaliumpermanganat.

Jahresbericht der Atomgewichtscommission. Resultate von 1897, von F. W. Clarke (Chem. N. 77, 239). Nach Scott ist an den Atomgewichtsbestimmungen für Kohlenstoff eine Correction für die Volumänderung der Kalilauge infolge Kohlensäureabsorption anzubringen, da dies auf die Reduction der Wägungen auf die Luftleere von Einfluss ist. Der corrigirte Werth ist im Mittel $C = 12,0008$ ($O = 16$).

Nach Leduc enthalten die Stas'schen Bestimmungen eine Fehlerquelle infolge Absorption von Sauerstoff durch Silber. Die corrigirten Werthe sollen sein ($H = 1,0076$, $Cl = 35,470$, $Ag = 107,916$ ($O = 16$)). Die Correction von Leduc erscheint etwas unsicher.

Nach Thomsen hat Aluminium das Atomgewicht 26,992 ($O = 16$). Nach Richards und Cushmann hat Nickel das Atomgewicht 58,69 ($O = 16$). Nach Richards und Baxter hat Kobalt das Atomgewicht 58,99. Nach den Bestimmungen von Hardin hat Wolfram das Atomgewicht 184,106. Die einzelnen Bestimmungen weichen aber, je nach dem angewendeten Material, stark von einander ab. Nach Wyruboff und Verneuil hat Cer ein mittleres Atomgewicht von 138,35; jedoch haben dieselben wahrscheinlich ihre Wägungen nicht auf den luftleeren Raum reducirt. Boudouard erhielt durch Fällung verschiedener Cersalze verschiedene Zahlen und kam zu dem Schluss, dass das Ceroyd von kleinen Mengen einer andern Erde von niedrigerem Atomgewicht begleitet sei. Thatsächlich war Boudouard's Material offenbar ein Gemisch, und seine Bestimmungen sind

daher für das Atomgewicht des Cers werthlos. Rayleigh hat eine Reihe von Gasdichten bestimmt:

Sauerstoff	1,10535
Atmosphär. Stickstoff,	
plus Argon	0,97209
Stickstoff	0,96737
Argon	1,37752
Kohlensäure	1,52909
Kohlenoxyd	0,96716
Stickoxyd	1,52951

Aus der Dichte für Kohlenoxyd folgt Kohlenstoff = 11,9989 ($O = 16$). Rummel hat aus den Spectren der Alkalien nach mathematischen Formeln, unter Annahme von $Na = 23$, folgende Atomgewichte abgeleitet: $He = 3,64$, $K = 39,05$, $Rb = 85,15$, $Cs = 133,47$. Diese Werthe kommen den experimentellen so nahe, dass offenbar diese mathematischen Betrachtungen Beachtung verdienen.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration verfährt man nach A. Hedbrand (Z. anal. 1898, 217) bei Untersuchung von Düngemitteln folgendermaassen: Den nach den bekannten Methoden erhaltenen Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat sammelt man auf einem gewöhnlichen Filter. Darauf spült man mit $2\frac{1}{2}$ proc. Ammoniak genügend nach und setzt den Trichter auf ein mit einer Marke versehenes Gefäss. Nachdem man Becherglas und Filter dann mit etwa 30 cc Alkohol (von 96 Proc.) bis zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaks nachgewaschen hat, spült man das noch alkoholfleuchte Doppelsalz in das Becherglas zurück, was leicht von statten geht. Auf Zusatz einer gemessenen, überschüssigen Menge von $\frac{1}{5}$ N.-Salzsäure löst sich der Niederschlag leicht auf. Man gibt nun 5—10 Tropfen einer $\frac{1}{2}$ proc. alkoholischen Carminsäurelösung zu und tröpfelt zu der lichten gelbbraunen Lösung so lange $\frac{1}{5}$ N.-Natronlauge, bis die violette Farbe eben eintritt. Die Anzahl der zurücktitrirten cc Lauge zieht man von der angewandten Menge Säure ab und multiplicirt die Differenz bei Anwendung von 1 g Substanz mit 0,71. Diese Methode ist mit der im Jahre 1877 von Stolba (Z. anal. 16, 100) beschriebenen ziemlich identisch.

Bestimmung der Dissociation der Elektrolyte nach der Siedemethode. H. C. Jones und S. H. King (Chem. N. 77, 243) empfehlen, zu Dissociationsbestimmungen von Elektrolyten in andern Lösungsmitteln als Wasser die bisher hauptsächlich nur zu Moleculargewichtsbestimmungen benutzte

Siedepunktserhöhung nach Beckmann zu ermitteln. Zur Erzielung genauer Resultate ist es nöthig, den jeweiligen Barometerstand zu berücksichtigen und das Thermometer mit einem Platincylinder zur Verhinderung der Strahlung und der Berührung mit condensirtem Lösungsmittel zu umgeben. Auch die Methode der Gefrierpunktserniedrigung kann benutzt werden, doch ist ihre Anwendung auf Benzol, Eisessig und überhaupt solche Lösungsmittel beschränkt, deren Gefrierpunkt nicht weit unter Zimmertemperatur liegt, da sonst die Fehler zu gross werden.

w.

Die Bildung von Kaliumbleijodid, $PbJ_2 \cdot 2KJ$, beobachtete F. C. Huxley Brooks (Chem. N. 77, 191) beim Versetzen einer Bleinitratlösung (1 : 10) mit gesättigter Jodkaliumlösung, bis der anfängliche Niederschlag sich eben gelöst hat. Nach kurzer Zeit krystallisirt dann das weisse Doppelsalz aus. Dasselbe ist in starker Jodkaliumlösung leicht, in kochendem Chloroform schwer löslich, bereits durch geringe Mengen Wasser wird es unter Bildung von gelbem Bleijodid zersetzt, was die Erkennung von Spuren Wasser in Chloroform und Äther ermöglicht.

w.

Über die Zersetzung concentrirter Schwefelsäure durch Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur. C. Baskerville und F. W. Miller (Chem. N. 77, 191) bleiben gegenüber der Erwiderung von Pitman bei ihrer Behauptung, dass concentrirte Schwefelsäure bei längerem (24stündigem) Stehen durch Quecksilber unter Bildung kleiner Mengen schwefliger Säure zersetzt wird, geben jedoch zu, dass dies nur für Säure über 99,5 Proc. gilt, während die gewöhnlich im Nitrometer benutzte Säure von 94 bis 95 Proc. nicht einwirkt.

w.

Verflüssigung von Wasserstoff und Helium. J. Dewar (Chem. N. 77, 257) liess Wasserstoff, abgekühlt auf -205° , und unter einem Druck von 180 Atm., im ununterbrochenen Strom von 300 bis 400 l die Minute aus einem Schlangenrohr in ein doppelt versilbertes Vacuumgefäss eintreten, welches von einem unter -200° abgekühlten Raum umgeben war. Flüssiger Wasserstoff begann nun in ein zweites doppelt isolirtes Vacuumgefäss zu tropfen. So wurden 50 cc flüssiger Wasserstoff, etwa 1 Proc., erhalten, bevor die Luft in den Röhren fest wurde. Der flüssige Wasserstoff war klar und farblos, zeigte kein Absorptionsspectrum, und sein Meniscus war ebenso scharf wie

der flüssiger Luft. Derselbe muss einen verhältnissmässig hohen Refraktionsindex und Dispersion besitzen, und die Dichte scheint über die theoretischen Werthe 0,18 und 0,12, welche aus dem Atomvolumen organischer Verbindungen und aus dem von Amagat gefundenen Grenzwert der Dichte für Wasserstoffgas bei starkem Druck berechnet wurden, hinauszugehen. Dewar's Versuche über die Dichte von Wasserstoff in Palladium hatten den Werth 0,62 ergeben. Beim Eintauchen einer unten zugeschmolzenen Glasröhre in den flüssigen Wasserstoff sammelte sich in derselben feste Luft an, beim Eintauchen eines mit Helium gefüllten Rohres verflüssigte sich dessen Inhalt, während beim Eintauchen dieses Rohres in flüssige Luft keine Verflüssigung eintrat. Danach liegen die Siedepunkte des Heliums und des Wasserstoffs ziemlich benachbart. Dewar dürfte bei seinen Experimenten dem absoluten Nullpunkt auf 20 bis 30° nahe gekommen sein.

w.

Organische Verbindungen.

Darstellung von Hydroxylaminderivaten des Phorons der chemischen Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) (D.R.P. No. 97501).

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Hydroxylaminderivaten des Phorons, darin bestehend, dass man freies Hydroxylamin auf Phoron entweder in der Wärme oder in der Kälte einwirken lässt, wobei im ersten Falle eine Base vom Schmelzpunkt 105° , im zweiten Falle eine Base vom Schmelzpunkt 110 bis 111° erhalten wird.

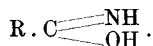
2. Überführung des nach Anspruch 1 erhaltenen, bei 110 bis 111° schmelzenden Hydroxylaminderivats des Phorons in das bei 105° schmelzende Hydroxylaminderivat durch Kochen des ersteren in alkoholischer Lösung.

Darstellung von Acidylderivaten des Vinylacetonalkamins vom Schmp. 138° derselben Fabrik (D.R.P. No. 97672).

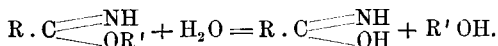
Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Acidylderivaten des Vinylacetonalkamins vom Schmp. 138° gemäss D.R.P. No. 90069 bezw. 97 009, darin bestehend, dass man in genanntem Alkamin das Hydroxylwasserstoffatom durch anästhesiophore Gruppen, wie z. B. die Benzoyl-, Toluy-, Phenylacet- und Cinnamylgruppe, ersetzt.

2. Verfahren zur Darstellung von n-Alkylderivaten des in Anspruch 1 genannten Benzoylvinyldiacetonalkamins, darin bestehend, dass man in den n-Alkylderivaten des Vinylacetonalkamins vom Schmp. 138° das Hydroxylwasserstoffatom gemäss Anspruch 1 durch den Benzoylrest ersetzt oder das Benzoylvinyldiacetonalkamin alkylirt.

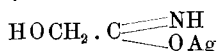
Darstellung von Imidohydrinen aus den entsprechenden Imidoäthern. W. Eschweiler (D.R.P. No. 97 558) bezweckt die Darstellung der bisher unbekannten Isomeren der Säureamide, der Imidohydrine von der allgemeinen Structurformel



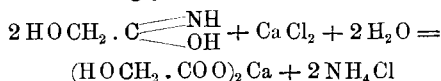
Dieselben werden durch Einwirkung von Wasser auf die freien Imidoäther gebildet:



Ebenfalls erhält man Imidohydrin, wenn man auf die Salze der Imidoäther gleichzeitig mit dem Wasser eine zur Bindung der Säure geeignete Base (Silberoxyd) oder ein hierzu geeignetes Salz (Potasche) einwirken lässt. Man erhält z. B., wenn man Glycolimidohydrin in wässriger Lösung mit der äquivalenten Menge Silbernitrat und hiernach mit der äquivalenten Menge Natronlauge versetzt, das Silbersalz



als schwerlöslichen Niederschlag; durch Zerlegung mit Salzsäure oder Schwefelwasserstoff wird Imidohydrin unverändert wiedergewonnen. Das Glycolsäureamid bildet bei gleicher Behandlung kein Silbersalz. Als weiterer Beweis für die angegebene Structur ist die Umwandlung der Imidohydrine in Salze der ihnen entsprechenden Säuren anzusehen, welche eintritt, wenn man eine wässrige Lösung des Imidohydrins mit der wässrigen Lösung eines Salzes versetzt, dessen Base mit der betr. Säure ein schwerlösliches Salz bildet. Glycolimidohydrinlösung mit Chlorcalciumlösung scheidet schon in der Kälte glycolsäuren Kalk aus:



Lactimidohydrin bildet in analoger Weise mit Chlorzink milchsaures Zink.

Von den Säureamiden unterscheiden sich die Imidohydrine auch durch ihren weit höheren Schmelzpunkt und durch andere Löslichkeitsverhältnisse; ferner dadurch, dass sie mit Säuren selbst in wässriger Lösung beständige Salze bilden. Diese Salze (z. B. salzsaure, schwefelsaure, salpetersaure) werden dargestellt durch Mischen einer wässrigen Imidohydrinlösung mit der äquivalenten Menge Säure und Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbad.

Überführung der C_3H_5 -Gruppe ($CH=CH.CH_3$ oder $CH_2.CH=CH_2$) aromatischer Kohlenstoffverbindungen in

die Aldehydgruppe mittels Ozon, von M. Otto und A. Verley. (D.R.P. No. 97 620.)

Patentansprüche: 1. Das Verfahren der Darstellung aromatischer Aldehyde durch Oxydation von Phenolen mit Allyl- oder Propenylseitengruppen mittels Ozons.

2. Die Darstellung von Vanillin, Piperonal, (Heliotropin) und Anisal (Aubepin) aus Eugenol oder Isoeugenol, Safrol oder Isosafrol, Estragol oder Anethol nach dem Verfahren des Patentanspruchs 1 durch Einwirkenlassen von Ozon auf diese letzteren Körper in essigsaurer Lösung.

Darstellung von Theobromin, von Böhringer & Söhne in Waldhof. (D.R.P. No. 97 577.)

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Theobromin, darin bestehend, dass aus (3,7)-Dimethyl-(6)-amino-(2,8)-dioxypurin durch Behandlung mit Phosphoroxychlorid (3,7)-Dimethyl-(6)-amino-(2)-oxy-(8)-chlorpurin dargestellt, dieses durch Reduction in (3,7)-Dimethyl-(6)-amino-(2)-oxypurin übergeführt und letzteres endlich durch Behandlung mit salpetriger Säure in Theobromin verwandelt wird.

Darstellung von Mono- und Dioxypurin und deren Alkylderivaten aus Trichlorpurin, von denselben. (D.R.P. No. 97 673.)

Patentansprüche: 1. Die Darstellung von Mono- und Dioxypurin und deren Alkylderivaten aus Trichlorpurin durch Einwirkung von alkoholischer Alkalilauge mit nachheriger Verseifung und Reduction der so erhaltenen Producte, wobei vor der Reduction noch eine Alkylierung der freien Imidogruppen stattfinden kann.

2. Anwendung des durch vorstehenden Anspruch gekennzeichneten Verfahrens zur Darstellung von (6)-Oxypurin (Hypoxanthin) dadurch, dass man alkoholische Kalilauge bei Zimmertemperatur auf Trichlorpurin einwirken lässt und das so erhaltene (6)-Äthoxy-(2,8)-Dichlorpurin mit Jodwasserstoffsäure reducirt.

3. Anwendung des durch Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens zur Darstellung von (2,6)-Dioxypurin (Xanthin) dadurch, dass man alkoholische Kalilauge bei erhöhter Temperatur auf Trichlorpurin einwirken lässt und das so erhaltene (2,6)-Diäthoxy-(8)-chlorpurin mit Jodwasserstoffsäure reducirt.

4. Anwendung des durch Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens zur Darstellung von (1,7)-Dialkyl-(6)-oxypurin [(1,7)-Dialkylhypoxanthin] dadurch, dass man in dem Verfahren nach Anspruch 2 das (6)-Äthoxy-(2,8)-dichlorpurin zu (6)-Oxy-(2,8)-dichlorpurin verseift und dieses durch Alkylierung und darauffolgende Reduction in Dialkylhypoxanthin überführt.

5. Anwendung des durch Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens zur Darstellung von Alkyl-(2,6)-dioxypurinen dadurch, dass man in dem Verfahren nach Anspruch 3 das (2,6)-Diäthoxy-(8)-Chlorpurin zu (2,6)-Dioxy-(8)-chlorpurin (Chlorxanthin) verseift und dieses dann alkyliert und reducirt.