

die Nitrocellulose unzerkleinert oder in feingeschnittener Form verwendet. Es hat sich herausgestellt, dass der Grad der erreichbaren Stabilität, wie er sich in der Geschwindigkeit der Abspaltung von Stickstoff bei 135° darstellt, unabhängig davon ist, ob die Nitrocellulose im ungeschnittenen oder im geschnittenen Zustande gekocht wurde. Diese Thatsache stimmt nicht überein mit der allgemein verbreiteten Anschauung, dass es nicht gelingt, ungeschnittene nitrierte Wolle haltbar zu machen.

Anschliessend sind noch zahlreiche andere Reinigungsmethoden untersucht worden. Auch die verschiedenen gebräuchlichen Zusätze sind in ihrer Wirkung studirt worden. Aus den umfangreichen Resultaten soll nur hervorgehoben werden, dass sich ein geringer Sublimat- oder Quecksilberzusatz als ohne wesentlichen Einfluss auf das Resultat der Prüfungsmethode erwies. Die Unterschiede, welche die Curven für einerseits mit, andererseits ohne Sublimat dargestellte sonst gleiche Wollen zeigten, waren nicht wesentlich verschieden, so dass man den Reinigungsgrad auch sublimathaltiger Nitrocellulosen mit der beschriebenen Methode der Stickstoffabspaltung genügend genau feststellen konnte.

[Schluss folgt.]

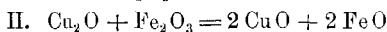
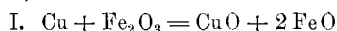
### Käufliches Kupferoxyd.

Von D. Miklosich.

In Heft 24 S. 586 wurde von Dr. Paul Drawe, Görlitz, eine Arbeit veröffentlicht über Bestimmung von Kupferoxydul neben Kupferoxyd im käuflichen Kupferoxyd. Der Verfasser sagt in derselben, dass in der Litteratur keine Angaben über die Bestimmung von Kupferoxydul neben Kupferoxyd im käuflichen Kupferoxyd vorliegen und bringt zugleich eine Methode in Vorschlag, die diese Lücke ausfüllen soll. Dazu möchte ich mir Folgendes zu bemerken erlauben.

Erstens ist es in neuerer Zeit bekannt, dass metallisches Kupfer in Kupfersulfatlösung löslich ist und aus letzterer in krystallisirter Form erhalten werden kann<sup>1)</sup>. Aus diesem Verhalten von metallischem Kupfer gegen Kupfersulfatlösung lässt sich unschwer eine Fehlerquelle in der ganzen Bestimmung folgern.

Zweitens lassen sich aus den beiden Gleichungen<sup>2)</sup>



sehr elegante technische Bestimmungsmethoden zu rechtlegen. Von allen den vielen Wegen, die zum gewünschten Ziele führen, will ich an dieser Stelle einen beispielsweise betreten.

<sup>1)</sup> F. Förster u. Seidel, Zeitschrift für Elektrochemie.

<sup>2)</sup> Mohr's Titrimethoden.

Da es einmal festgestellt ist, dass Kupferoxydul im käuflichen Kupferoxyd die gewünschte grüne Färbung der Glasflüsse beeinträchtigt, so wird es sich technisch wesentlich nur um eine Bestimmung von Kupferoxydul handeln. Im Sinne der oben angeführten Gleichung II ist es also nur nöthig, eine gegebene Menge Eisenoxydsalz mit genau bekanntem Eisengehalt mit einer genau gewogenen Menge des fraglichen Kupferoxyds in schwefelsaurer Lösung in Umsetzung zu bringen und die entstandene äquivalente Menge Eisenoxydul mit Permanganat maassanalytisch zu ermitteln.

Am besten dürfte sich folgende Ausführungsform empfehlen: Man wiegt genau 1 g Mohr'sches Salz, welches chemisch rein leicht zu beschaffen ist, und titirt in wässriger Lösung mit Permanganat unter Zugabe von 10 ccm verd. Schwefelsäure. Nachdem Rosafärbung eingetreten, ist alles Eisen als Oxydsalz in Lösung, womit auch gleichzeitig der Titer des Permanganates festgestellt ist. Die Eisenoxydsalzlösung wird neuerdings mit 10 ccm verd. Schwefelsäure versetzt und 0,50 g des fraglichen Kupferoxyds zugegeben, welches durch schwaches Erwärmen in Lösung gebracht wird. Um die Oxydation des sich bildenden Eisenoxydulsalzes zu verhüten, nimmt man letztere Operation in einem Erlenmeyerkolben vor, welcher mit einem Bunsen'schen Ventil versehen ist. Nach dem Erkalten wird der Inhalt des Kölbchens rasch in eine mit ca. 1 Liter luftfreiem Wasser beschickte Porzellanschale gegossen und möglichst schnell mit Permanganat zurücktitirt.

Um 1 g Mohr'sches Salz = 0,14285 Eisen in Oxydsalz zu verwandeln, wurden z. B. 23,4 ccm Permanganat gebraucht, mithin entspricht 1 ccm 0,006104 Eisen. Zum Zurücktitiren wurden beispielsweise 18,5 ccm Permanganat verbraucht, diese entsprechen also 0,112924 Eisen. Nach der Gleichung II sind 2 Eisen gleich 1 Kupferoxydul, aus welcher sich für letzteres in Proc. berechnet:

$$\frac{143 \cdot 0,112924 \cdot 100}{56} = 28,84 \text{ Proc.}$$

Der Rest zu 100 ist Kupferoxyd nebst den für die Färbung der Glasflüsse nicht in Betracht kommenden geringfügigen Verunreinigungen.

### Kupferoxyd für die Glasfabrikation.

Von Gustav Rauter.

In Heft 24 dieser Zeitschrift (S. 586—587) befindet sich ein Aufsatz von Dr. Paul Drawe über die Ergebnisse der von ihm vorgenommenen Untersuchung von Kupferoxyd, das zum Grünfärben von Glas benutzt werden sollte, aber nicht die gewünschte Färbung gab. Dieser Misserfolg wird einem beträchtlichen Gehalte an Kupferoxydul zugeschrieben, der das Zustandekommen der Oxydfärbung verhindert habe. Es dürfte aber wohl kaum irgendwelches gewöhnliches käufliches Kupferoxyd ganz frei von Oxydul sein. Auch ist eine solche Reinheit für Glasmacherzwecke durchaus nicht erforderlich, denn selbst bei reinem Kupferoxyd wird die Oxydfarbe nicht erzielt und eine mehr oder weniger umfangreiche Reduction zu

Oxydul eintreten, wenn man nicht für oxydirende Bestandtheile in der Mischung und für die Fernhaltung reducirender Gase von der Schmelze sorgt. Es ist daher in derartigen Gläsern ein Theil des Alkalis jedenfalls als Salpeter einzubringen, und es ist auch selbst dann eine zufriedenstellende Färbung kaum zu erzielen, wenn man z. B. bei directer Steinkohlenfärbung in offenen Häfen schmilzt. Wahrscheinlich ist auch das plötzliche Versagen des Kupferoxyds als Färbemittel nicht durch eine Änderung in dessen Zusammensetzung hervorgerufen, sondern durch Änderungen im Ofenbau oder in der Feuerungsweise, oder dadurch, dass man einen früher angewandten Salpeterzusatz zum Gemenge nicht mehr gebrauchte.

Es wäre also von den betreffenden Hütten in erster Linie darauf zu sehen, dass reducirende Einflüsse von der Schmelze möglichst fern ge-

halten, dagegen oxydirende Einflüsse wirksam werden. Wird auf diese Weise verfahren, so wird auch ein oxydulhaltiges Kupferoxyd die Oxydfärbung geben. Es werden ja auch sonst vielfach die färbenden Oxyde nicht gleich in der Oxydationsstufe in das Gemenge eingeführt, in der man sie im Glase zu haben wünscht, sondern je nachdem mit oxydirenden oder reducirenden Zusätzen oder bei oxydirendem oder reducirendem Feuer verschmolzen. Wird auf diese Umstände genau geachtet, so wird sich auch das in Frage stehende Kupferoxyd als für die Glasfabrikation brauchbar erweisen.

Vielleicht sind noch Reste von früher verwendetem Kupferoxyd vorhanden, um mit diesen die Gegenprobe machen zu können, insbesondere auch sie einer chemischen Untersuchung auf ihren Oxydulgehalt zu unterwerfen.

## Referate.

### Technische Chemie.

#### H. Plahn. Ueber Rauchgasuntersuchungen. (Centralblatt für die Zuckerind. 1901, 735.)

Bei der vielseitigen Nutzanwendung der chemischen Betriebscontrole muss es erstaunlich wirken, dass heute noch ein so geringes Augenmerk auf die Untersuchung der Kesselgase gerichtet wird. Wenn auch ab und zu eine Untersuchung vorgenommen wird, so fehlt der Sache doch die Methode. Die rationelle Nutzanwendung einer ständigen chemischen Controle des Kesselhausbetriebes ist heutzutage, auch bei sonst sparsamen Fachleuten, eine sehr laxe und von den Zielen einer annähernd idealen Feuerung noch weit entfernte.

Eine gute Dampfkesselfeuerung muss bei den heutigen Anlagen mindestens 66 Proc. der absoluten Heizkraft des Brennmaterials verwerthen lassen, wobei die vortheilhafteste Verbrennung, natürlich neben der Art der Bedienung etc., zu allermeist von der Menge der zugeführten Luft abhängt.

Bei der Probenahme der Gase sind viele Punkte zu beobachten, die, ausser Acht gelassen, die ganze Untersuchung nicht nur zu einer unnützen, sondern bei Rückschlüssen durch dieselbe zu einer direct schädlichen machen müssen, so dass es rathsam erscheint, dieselben einer kurzen Betrachtung zu unterziehen. Verf. verwirft zunächst eiserne Gasrohre zu Zwecken der Probenahme und giebt den Porzellanrohren den Vorzug. Die zweckentsprechendste Stelle, von welcher der Probeabzug zu bewirken ist, dürfte entschieden dort liegen, wo einerseits durch keine plötzlichen Zufälligkeiten Beeinträchtigungen im Vergleich mit früheren und späteren Untersuchungen eintreten können und andererseits aber auch die grösstmögliche Annahme einer gleichmässigen Mischung der Gase vorausgesetzt werden kann. Dass sich zudem eine ständige Controle nicht allein auf Ermittlung einzelner mehr oder weniger günstiger Verbrennungsstadien beziehen kann, erhellt durch die mannigfachen Momente, welche zu Gunsten einer guten Kohlenwerthung mitsprechen. Es er-

scheint daher geboten, die zu analysirenden Gase innerhalb eines längeren Zeitraumes (bis zu mehreren Stunden) unter sonst gleichen Bedingungen abzusaugen.

Zur Beurtheilung einer Dampfkesselfeuerung dient:

1. Durchschnittliche Zusammensetzung des Brennmaterials (Elementaranalyse bez. nur Ermittlung des Asche- und Feuchtigkeitsgehaltes),
2. Bestimmung der zum Betrieb verbrauchten Kohle (Wägung),
3. Gewicht der Verbrennungsrückstände und Gehalt derselben an unverbrannten Bestandtheilen (Wägung und Untersuchung im Laboratorium),
4. Gewicht des verdampften Wassers (Wassermesser),
5. Zugeführte Luftmenge (Zugmesser),
6. Temperatur (Pyrometer) und chemische Zusammensetzung der Rauchgase (Orsat),
7. Vertheilung der Wärme, beziehentlich die verschiedenen Wärmeverluste (theoretische Heizeffect-Berechnung im Vergleich zum praktischen Verdampfungs- und Heizwerth der Kohle).

Zum Schluss der Arbeit giebt Verf. noch Schemata dieser Untersuchungen für das Laboratorium und den Betrieb.

S.

#### Klein. Ueber Versuche, feinkörniges Eisenerz für den Hochofen- und den Siemens-Martin-Stahlprocess zu briquettiren. (Oesterr. Z. f. Berg- u. Hüttenwesen, 48, 652.)

Der Zweck des Briquettirens sollte sein, das feinkörnige Erz auch für den Hochofenbetrieb nutzbar zu machen und beim Stahlschmelzen den Schrot durch Briquettes aus Erz, Kohle und Kalk zu ersetzen. Der Kohlenzusatz muss so sein, dass der theoretisch berechnete Maximalgehalt zur Verwandlung des Gesamtsauerstoffs des Erzes in Kohlenoxyd nicht erreicht wird, so dass ein Theil der Sauerstoffverbindungen des Erzes der Reduction entgeht. Die Wirkung der Briquettes auf das geschmolzene Roheisen im Siemens-Martin-Ofen besteht darin, dass 1. das durch die Reduction in den Briquettes gebildete Schwammeisen