

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 Oxide 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.

Vieleicht 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 Betriebskontrolle muss es erstaunlich wirken, dass heute noch ein so geringes Augenmerk auf die Untersuchung der Kesselmäuse 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 ratsam erscheint, dieselben einer kurzen Betrachtung zu unterziehen. Verf. verwirft zunächst eiserne Gasrohre zu Zwecken der Probenahme und gibt 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 Ermittelung einzelner mehr oder weniger günstiger Verbrennungsstadien beziehen kann, erhellt durch die mannigfachsten 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 gibt 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

mit niederm Kohlenstoffgehalt den Gehalt des Roheisens an Kohlenstoff auf den gewünschten Procentgehalt herabdrückt; 2. soll der Rest des Eisenoxyds, welcher in den Briquettes keinen Kohlenstoff zur Reduction mehr vorfindet, in theilweise Reaction mit dem Kohlenstoff des Roheisens treten. Für den Hochofenbetrieb sind die Briquettes nicht sehr geeignet.

Dz.

### E. Heyn. Einfluss des Siliciums auf die Festigkeitseigenschaften des Flusssstahls. Nach

A. Wahlberg. (Stahl u. Eisen 21, 460.)

Die Ansichten über den Einfluss des Siliciums auf die Festigkeitseigenschaften des schmiedbaren Eisens sind noch wenig feststehend. Die in Deutschland am meisten verbreitete Anschauung ist die, dass, abgesehen von seiner dichtenden Wirkung, das Silicium bei höheren Gehalten die Festigkeit steigert, wenn auch in geringerem Maasse wie der Kohlenstoff, dass es aber die Zähigkeit stärker beeinträchtigt als dieser, so dass man Siliciumgehalte, die oberhalb einer bestimmten Grenze liegen, im Allgemeinen als ungünstig vermeidet. Bis zu einem Betrage von etwa 0,8 Proc. geht man aber bei der Herstellung von Werkzeugstählen und Stahlschmiedestücken in Deutschland ohne Bedenken, wie das die Analyse von anerkannt gutem Material zeigt. In Schweden hingegen schreibt man bereits geringem Siliciumgehalt ungünstigen Einfluss auf die Zähigkeit des Stahls, auf sein Verhalten beim Abschrecken (Härteln) und auf die Schweissbarkeit zu, obwohl es auch in Schweden nicht an Vertretern einer weniger ungünstigen Anschauung bezüglich des Einflusses des Siliciums fehlt. Mit Rücksicht auf die in Schweden verbreiteten Ansichten ist die Arbeit von Wahlberg zu beurtheilen. Der Grundgedanke derselben ist der, dass nicht unbedingt das Silicium in allen Fällen die unmittelbare Ursache von beobachteten Mängeln siliciumhaltiger Stähle zu sein braucht, sondern dass Nebenumstände die Schuld tragen können. So kann z. B. ein heißer Verlauf der Bessemer-Hitze einen höheren Siliciumgehalt des Bades am Schlusse des Blasens zur Folge haben. Man ist unter Umständen geneigt, die etwaigen Mängel eines solchen Stahles dem vorhandenen Siliciumgehalt zuzuschreiben. Wahlberg sieht als den eigentlichen Urheber der Mängel in solchem Falle den höheren Gehalt an legirten Gasen an. Die vom Verf. gemachten Beobachtungen<sup>1)</sup> über die Erhöhung der Sprödigkeit gehärteten Flusseisens durch Wasserstoff, selbst in äusserst geringen Mengen, spricht zu Gunsten der Wahlberg'schen Anschauungen. Die von Letzterem ausgeführten Versuche über den mittelbaren und unmittelbaren Einfluss des Siliciums auf die Festigkeitseigenschaften des Stahles sind an 12 Stahlmaterialien durchgeführt, deren Siliciumgehalt sich innerhalb der sehr niedrigen Grenze von 0,03—0,19 Proc. bewegt, während der Kohlenstoffgehalt zwischen 0,55—0,8 Proc. liegt. Von diesen 12 Stahlsorten waren 6 Walzdrähte von 5,5 mm Durchmesser, die übrigen 6 gewalzte Rundstangen von 39 mm Durchmesser. Sämtliche waren im Martinofen von einem und dem-

selben Werk erzeugt. Auf Grund des in Tabellen zusammengestellten Versuchsmaterials zieht nun der Verf. die folgenden Schlussfolgerungen, die im Wesentlichen mit den von Wahlberg gezogenen übereinstimmen. Bei einem Kohlenstoffgehalte von 1,4 Proc. und 0,16 bez. 0,37 Proc. Si ist bei 2 Stahlsorten ein deutlicher Unterschied nicht erkennbar. Im ungeglühten Zustande liegt die Bruchgrenze des Stahls mit 0,37 Proc. Silicium etwas höher, im geglühten Zustand etwas niedriger als bei dem siliciumärmeren Stahl mit 0,16 Proc. Dehnung und Querschnittsverminderung sind bei höherem Siliciumgehalte im ungeglühten Zustand höher, im geglühten niedriger als bei dem kleineren Gehalte an Silicium. Man kann hieraus folgern, dass bei dem in Frage kommenden Kohlenstoffgehalt ein Unterschied im Siliciumgehalte von 0,16 zu 0,37 Proc. einen wesentlichen Einfluss nicht ausübt. Bei zwei Proben mit gleichem Kohlenstoffgehalte von 1,50 Proc. und nur unbedeutend verschiedenem Si-Gehalte von 0,22 Proc. bez. 0,25 Proc. sind die Abweichungen in ihren Festigkeitseigenschaften ganz auffällige und durchaus zu Ungunsten des siliciumreicher Stahles. Man ist daher gezwungen, nebenhergehende Einflüsse anzunehmen, welche die Folgen des unmittelbaren Einflusses des Siliciums verdunkeln. Erst bei beträchtlicher Unterschieden im Siliciumgehalte, wie bei 2 Stahlsorten, welche neben 1,30 Proc. C 0,29 bez. 0,60 Proc. Si führen, scheint die unmittelbare Einwirkung des Siliciums eine derartige Größenordnung anzunehmen, dass die Nebeneinflüsse in den Hintergrund gedrängt werden. Weiteres Erhöhen des Siliciumgehaltes bis 0,8 bis 1 Proc. bei wenig verschiedenem Kohlenstoffgehalt scheint eine wesentliche Erhöhung der Bruchgrenze nicht mehr herbeizuführen.

Verf. bespricht dann den mittelbaren Einfluss des Siliciums und kommt schliesslich zu den folgenden Endergebnissen: Beim Studium der Einwirkung des Siliciumgehaltes auf das mechanische Verhalten des Stahls sind, ausser den unmittelbaren Einflüssen des Siliciums selbst, Nebenumstände zu berücksichtigen, z. B. die Art und Weise, wie das Si in den Stahl gelangt ist, die Art des Ofenganges bei der Erzeugung des Stahls, der Gehalt des Materials an legirten Gasen u. s. w., deren Einfluss unter Umständen von höherer Größenordnung sein kann als der unmittelbar dem Siliciumgehalt zukommende. Der unmittelbare Einfluss des Siliciums scheint auf eine Erhöhung der Bruchfestigkeit und Erniedrigung der Zähigkeit des Materials gerichtet zu sein. Dieser Einfluss beginnt sich erst bei 0,60 Proc. Si (kohlenstoffreichere Stäbe vorausgesetzt) deutlich bemerkbar zu machen. Eine proportionale Steigerung der Bruchgrenze und Abnahme der Zähigkeit scheint bei weiterer Steigerung des Siliciumgehaltes und nahezu gleichbleibendem Kohlenstoffgehalte nicht herbeigeführt zu werden.

Dz.

**E. A. Lewis. Die Wirkung geringer Mengen Arsen auf Kupfer.** (Chem. News 83, 3.) Verf. stellte eine Reihe von Versuchen an über die Wirkung geringer Mengen im Kupfer enthaltenen Arsens. Aus den mit Legirungen von Kupfer und Arsen mit einem Gehalte von

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 1900, 1243.

2— $\frac{1}{4}$  Proc. As ausgeführten Proben ergibt sich, dass geringe Mengen Arsen im Kupfer beim Walzen von Vortheil sind, ausser in dem Falle, wenn das Kupfer zu elektrischen Zwecken verwendet werden soll. Die Elasticitätsgrenze ist etwa 3 t per Quadratzoll höher als bei gewöhnlichem Tafelkupfer, die Zugfestigkeit 3—5 t grösser, die Elongation ist nicht verminder. Ein Arsengehalt von mehr als 0,5 Proc. ist von keinem weiteren Vortheil. Das arsenhaltige Kupfer scheint nach der mikrographischen Prüfung aus Kupferkrystallen zu bestehen, welche von einer eutektischen Schicht, die wahrscheinlich Kupferarsenid oder eine Lösung von Kupfersarsenid in Kupfer ist, umgeben sind. *Dz.*

**Fr. von Kügelgen. Studien über die reducirende Kraft des Calciumcarbids.** (Z. f. Elektroch. 7, 541, 557 u. 573.)

Der grosse Umfang der Carbidindustrie (Produktionswerth 50 Millionen Mark) legt es nahe, auch andere Verwendungsarten ausser der Acetylendarstellung ins Auge zu fassen. Der Verfasser hat Versuche über die Verwendung des Calciumcarbids als Reductionsmittel angestellt, indem er Oxyde und Chloride mit Carbid in Thontiegeln im Windofen erhitzt; als Flussmittel wurde Chlortalcum zugesetzt.

Blei. Bleioxyd wird nach der Gleichung  $5 \text{ Pb O} + \text{Ca C}_2 = 5 \text{ Pb} + \text{Ca O} + 2 \text{ CO}_2$  schon bei beginnender Glühhitze unter lebhafter Reaction reducirt, doch ist die Reaction erst bei dunkler Rothglut vollständig. Es wirkt zunächst das Calcium des Carbids und erst in zweiter Linie der Kohlenstoff (thatsächlich tritt letzterer bei ungenügender Erhitzung oder bei Verwendung von überschüssigem Carbid in dem Reactionsproduct auf). Das erschmolzene Blei erwies sich als fast völlig frei von Calcium; Legirungen damit wurden auch unter anderen Bedingungen nicht erhalten. Viel heftiger als das Oxyd wirkt Bleichlorid nach der Gleichung  $\text{Pb Cl}_2 + \text{Ca C}_2 = \text{Pb} + \text{Ca Cl}_2 + 2 \text{ C}$ . Ein solches Gemenge kann bereits durch Anzünden mittels eines Streichholzes zu explosionsartiger Reaction gebracht werden, doch verhindert die sich bildende Kohle das Zusammenschmelzen zum Regulus. Gemenge von Oxyd und Chlorid lassen sich dagegen glatt zum Bleiregulus verschmelzen:  $\text{Pb Cl}_2 + 4 \text{ Pb O} + \text{Ca C}_2 = 5 \text{ Pb} + \text{Ca Cl}_2 + 2 \text{ CO}_2$  (Ausbeute 91,6%).

Kupfer. Kupferoxyd reagirt heftiger als Bleioxyd; die Reduction ist vollständig, wenn auf 1 Kupferoxyd  $\frac{1}{4}$  Carbid angewendet wird. Die Ausbeute ist ungefähr quantitativ. Calcium enthält der Regulus nur in ganz geringen Mengen, nur wenn man grosse Ueberschüsse von Carbid nimmt, kann man Legirungen mit etwa 1% Ca erhalten. Kupferchlorid setzt sich mit Carbid noch stürmischer um als Bleichlorid; durch Zusatz von Oxyden wird die Reaction gemildert, und man kann auf diese Weise Legirungen von Kupfer mit Zink, Zinn, Mangan etc. erhalten.

Silber. Chlorsilber, mit  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts Carbid gemengt und durch ein Streichholz entzündet, liefert einen guten Silberregulus. Die Reaction eignet sich zur Verarbeitung von Chlorsilberrückständen auf Silber.

Zink. Zinkoxyd wirkt nur träge bei hoher Temperatur, Chlorzink heftiger, doch gelingt es nicht einen Regulus zu erzeugen.

Quecksilber wird sowohl aus Oxyd wie aus dem Chlorür erhalten; die Reaction ist nicht besonders heftig.

Zinn. Zinnoxyd wirkt träge mit Carbid bei Rothglut. Die Ausbeute an Zinn ist ungenügend, da ein Teil des Kohlenstoffes als solcher ausgeschieden wird. Zinchlorür reagirt viel heftiger, liefert aber auch keine gute Ausbeute.

Arsen. Arsenige Säure mit Carbid im Glasrohr erhitzt, gibt einen metallischen Spiegel von Arsen.

Wismut wird sehr leicht aus seinem Oxyd oder Oxydchlorid in guter Ausbeute erhalten.

Chrom. Chromoxyd wird durch Carbid nur schwierig und unvollkommen bei heller Rothglut reducirt. Bei Gegenwart von Bleioxyd entsteht eine spröde Bleichromlegirung. Chromchlorid wirkt lebhafter, doch ist das entstehende Metallpulver stark kohlehaltig.

Wie Chromoxyd verhalten sich auch die Oxyde des Molybdäns, Wolframs, Mangans und Eisens.

Nickel kann dagegen als Regulus erhalten werden: 5 g  $\text{Ni Cl}_2$ , 11,5 g Ni O und 2,8 g  $\text{Ca C}_2$  geben bei Weissglut 9,5 g Nickel.

Alkalimetalle werden aus ihren Hydroxyden und Chloriden durch Erhitzen mit Calciumcarbid gebildet, doch eignet sich die Reaction wenig zu ihrer Darstellung.

Magnesium. Magnesiumoxyd wird von Carbid nicht angegriffen, wohl aber das Chlorid (mit geringer Ausbeute an Metall).

Aluminium. Aluminiumoxyd wird nur ganz unvollkommen durch Carbid zersetzt, viel leichter das Chlorid, doch ist eine Vereinigung des reducirten Metalls zum Regulus nicht zu erzielen. Auch Legirungen des Aluminiums können auf diesem Wege nur schwer dargestellt werden.

Cer bekommt man aus Ceroxyd nur als kohlehaltiges Metallpulver.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Calciumcarbid ein Stoff von hervorragend reducirender Kraft ist, und dass es auf Chloride viel heftiger wirkt als auf Oxyde. Besonders günstige Wirkungen erzielt man durch die gleichzeitige Reduction von Chlorid und Oxyd. Deshalb eignet sich das Verfahren oft zur Darstellung von Legirungen, die auf anderem Wege nur schwer zu erhalten sind. Das Calciumcarbid dürfte somit für viele Laboratoriumszwecke nicht ohne Werth sein, und auch seine Verwendung in der metallurgischen Technik erscheint nicht aussichtslos. *Dr.*

**M. Kitt. Analytische Constanten gekochter Leinöle.** (Chem. Revue 8, 40.)

Es wird die fortschreitende Veränderung des Leinöls beim Kochen durch Bestimmung der analytischen Constanten verfolgt. Tabellen geben die Untersuchungsreihen wieder, die sich über Säurezahl, Verseifungs-, Ester- und Jodzahl, Jod- und Acetylzahlen der Fettsäuren u. s. w. erstrecken. Das Ergebniss ist, dass beim Kochen des Leinöls stufenweise ein geringer Theil der Triglyceride zersetzt wird und dass in den ungesättigten Fett-

säuren zum Theil eine Verminderung in der Zahl der Doppelbindungen stattfindet. *Bo.*

**F. Wallenstein. Margarine, welche bräunt und schäumt.** (Chem. Revue 8, 1901, 112. Schluss des Referats von Seite 591.)

Bei dem Verfahren von M. Poppe werden bei niedriger Temperatur getrockneten Getreidesamen (Weizen oder Roggen) durch Sesamöl diejenigen Stoffe entzogen, welche als bräunende Stoffe im Brote enthalten sind. Die Lösung mischt man dann in entsprechender Menge der Margarine zu, die sich alsdann beim Erhitzen durch die ganze Masse braun färbt. — Auf einige neuere Patente, die hierher gehören, ist nicht näher eingegangen. *Bo.*

**A. A. Shukoff. Ueber die Structur der Seifen.** (Augsb. Seifensieder-Zeitung 28, 393.)

Eschweiger, gefüllte Leim- oder Mottled-Seife trennen sich beim Stehen im geschmolzenen Zustande in mehrere (2 bis 3) Schichten, falls die Temperatur zwischen Schmelz- und Siede(?)punkt der Seifen, also bei 60 bis 100° C. liegt. Immerhin braucht man (bei 80 bis 90°) oft Wochen und Monate bis zur ausreichenden Scheidung. Fast stets liegt zwischen den beiden Hauptscheidungsproducten eine Mittelschicht, welche ein Gemisch jener beiden ist. Die obere und untere Schicht wurden nach dem Erstarren analysirt. Bei einer Eschweiger Seife enthielt die obere Schicht 68 bis 70 Proc. fettsaures Alkali und 0,7 bis 2,0 Proc. nicht an Fettsäure gebundenes Alkali, die untere Schicht dagegen 21 bis 39 Proc. fettsaures und 8 bis 4 Proc. ungebundenes Alkali. Die oberste Schicht ist also eine Kernseife, während die unterste (auch ihrem Aussehen nach) eine hochgefüllte Leimseife bildet. Die Beschaffenheit der Fettsäuren in beiden Seifen ist fast identisch, so dass also bei Scheidung der einzelnen Seifen die Fettsäuren keine Trennung erfahren. Es handelte sich übrigens um Eschweiger Seife aus Talg, Cocosöl und Füllung mit Soda und Wasserglas, so dass die Verhältnisse bei anderen Seifen auch anders liegen könnten. Für die untersuchte Seife ist aber offenbar der Beweis geliefert, dass sie eine Mischung aus Kern- und Leimseife ist.

Für die Structur der Eschweiger Seife zieht Verfasser auf Grund von (im Original mitgetheilten) photographischen Aufnahmen wie von direkter Beobachtung den Schluss, dass die Kernseife sich schon in der noch flüssigen Seife in Form von Kügelchen ausscheidet, die zu kurzen dicken Fäden zusammenkleben oder schmelzen. Die erstarrten Seifen besitzen daher, sofern sie nicht krystallisiren, in verticaler Richtung faserige Structur und erscheinen auf dem Horizontalschnitte körnig. Man kann dies am besten bei Transparenzseifen beobachten, während in der erstarrten Eschweiger Seife die Krystallisation (Marmorbildung) stört. Die Marmorbildung beruht auf dem Niedersinken der Farbe in der dünnflüssigeren Leimseife zwischen den einzelnen Fasern der Kernseife. Mischt man z. B. in eine dünne Eschweiger Seife Mennige und Russ ein, so sinkt die specifisch schwerere Mennige zu Boden, während der Russ den Marmor liefert. Die Richtung, in welcher

die Marmorstreifen verlaufen, ist im Allgemeinen die verticale, wie ein Vergleich von Vertical- und Horizontalschnitt zeigt. Unregelmässig wird diese Streifung aber dadurch, dass mit sinkender Temperatur sich immer mehr Cocos- oder Palmkernölseife ausscheidet, die bei höherer Temperatur noch gelöst geblieben war. Hierdurch treten im schon gebildeten Marmor Verschiebungen ein. — Für die Eschweiger Seife kommt weiter noch die Festigkeit in Frage, die ausschliesslich von der Structur und garnicht vom Verseifungswert der Fette abhängt, während der letztere bei Kernseifen ausschlaggebend ist. Für Eschweiger Seife muss man Fette anwenden, deren Seifen sich leicht in Salzlösungen auflösen, so dass die Trennung von Kern- und Leimseife bereits im Anfangsstadium aufhört. Es kommen also nur Cocos- und Kernöl in Frage und außerdem muss eine genügende Menge von Salzen vorhanden sein. *Bo.*

**A. Fris. Beitrag zum Studium unserer Kalköfen.** (Ztschr. f. Zuckerind. in Böhmen 1901, 358.)

Es ist noch heute in manchen Zuckerfabriken Gebrauch, die Abzugthüren der Kalköfen dicht verschlossen zu halten, damit keine Luft Zutritt hat, da angeblich der Ofen zu sehr ausgekühl werden würde. In Folge dessen tritt natürlich im Ofen wegen Mangels an Sauerstoff eine theilweise trockne Destillation ein, wovon man sich ohne jede Analyse durch einen blosen Blick auf das aus dem Laveur herauströmende Wasser überzeugen kann, welches dunkel bis schwarz gefärbt ist. Wenn man das Gas in einem solchen Falle analysirt, so findet man, dass eine grössere Menge Kohlenoxyd anwesend ist. Hat die Luft hinreichend Zutritt, dann läuft das Wasser rein oder nur schwach gefärbt aus dem Laveur ab. Verf. empfiehlt daher eine eingehende Analyse des Saturationsgases, sei es mittels des Apparates von Orsat oder eines andern, denn durch die Gasanalyse erkennt man sofort, woran man ist, d. h. bei normalem Zustand des Ofens bewegt sich die Menge des Sauerstoffs zwischen 2—3 Proc.; beträgt sie weniger als 2 Proc., so ist der Luftzutritt unzureichend; ist sie grösser als 3 Proc., dann ist entweder Überschuss an Luft vorhanden und man muss ihren Zutritt beschränken, oder die Gluth muss erhöht werden. *S.*

**Biza und Vecek. Vorrichtung zur Entfernung von Sand und Gries aus der Kalkmilch.** (Ztschr. f. Zuckerind. in Böhmen, 1901, 485.)

Die Gewinnung von sand- und griesfreier Kalkmilch erfordert bekanntlich viel Mühe und Sorgfalt und gelingt wohl nie zur vollsten Zufriedenheit. Um dies zu ermöglichen, haben Verf. eine Vorrichtung erdacht, welche sich in der letzten Campagne bewährt hat.

Die zur Aufnahme der fertiggestellten Kalkmilch dienende cementirte Grube besteht aus zwei ungleich grossen Hälften. Die eine Hälfte ist seichter und hat einen gegen die tiefere Hälfte sanft geneigten Boden. Der in der Hälfte sich absetzende Sand und Gries wird mittels einer Abstreifvorrichtung in die zweite Hälfte der Grube befördert, um von hier von Zeit zu Zeit mittels

des aus gelochtem Eisenblech verfertigten Schöpfers ausgehoben zu werden. In Folge der guten Beschaffenheit der Kalkmilch verläuft auch die Saturation tadellos, die Alkalität der Säfte erfährt keine plötzlichen ungewünschten Änderungen, wie sonst durch Nachlöschen des Kalkrieses in den Säften. S.

**Schöne. Mikroorganismen in den Säften der Zuckerfabriken.** (Ztschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerind. 1901, 453.)

Verf. stellt als Thatsache fest, dass die Bacterien in den Säften der Zuckerfabrikation zum Theil in ganz enormen Mengen sich finden, dass sie den Zucker als Nährquelle benutzen und so nicht unbedeutende Mengen desselben im Laufe der Campagne verzehren oder durch Inversion etc. vernichten. Es ist somit als ein erstrebenswerthes Ziel zu betrachten, diese Zuckermengen dem Nationalvermögen zu erhalten. Die Arbeit, welche zunächst eine Zusammenstellung der diesbezügl. Litteratur giebt, enthält sodann die Resultate der Ausführung von Untersuchungen der verschiedenen Säfte der Zuckerfabrikation bis zur Füllmasse quantitativ und qualitativ auf Mikroorganismen. Als Gegenmassregeln werden angegeben einmal Wärme oder Filtration und ferner Antiseptica, wie Fluorverbindungen, Formaldehyd etc. S.

**Kuhner. Einiges über Nachproductenverfahren Osmose und Osmogen Rapid, Type 1900.**

(Centralblatt f. Zuckerind. 1901, 833.)

Die neuen Nachproductenverfahren, ob in dieser oder jener Form, beginnen sich einzubürgern, und es giebt wohl wenige Fabriken oder vielleicht keine Fabrik mehr, die nicht zumindest einen diesbezüglichen Versuch gemacht hätten. Die meisten Fabriken haben ihre Einrichtung den neuen Verfahren angepasst oder ganz reconstruiert. So hat man auch wieder auf die früher geschmähten Entzuckerungsverfahren zurückgegriffen und durch Combinationen mit denselben Erfolge zu erzielen versucht. Eine solche Combination, die nicht nur eine bedeutende Spesenverminderung, sondern auch eine höhere Gesammtausbeute gewährleistet, ist die Mitwirkung der Osmose, die, richtig angewendet und mit den besten Apparaten ausgeführt, das vorläufige Ideal jeder Consumzuckerfabrik erreichen lässt, nämlich weisse Waare und Melasse resp. Osmosewasser in dem Strome, mehr Weissausbeute und weniger Melasse. Wenn nun neuerdings Verbesserungen an einem an und für sich schon vortrefflichen Osmogen einen idealen Apparat schaffen, wie er sich in Type 1900 des Fuchs'schen Rapidapparates darbietet, so wird es nicht schwer sein, sich zu entscheiden. Verf. bespricht vorgenannten Apparat eingehender.

S.

### Elektrochemie.

**G. Bredig. Das Wasserstoffsuperoxyd als Säure.** (Z. f. Elektroch. 7, 622.)

Man hat das Wasserstoffsuperoxyd schon oft als Säure betrachtet, deren Salze in den Superoxyden der Alkali- und Erdalkalimetalle vorliegen. Durch Versuche von Calvert ist nun der Beweis erbracht worden, dass das Wasserstoffsuperoxyd zweifellos

als schwache Säure fungirt. So sinkt der Vertheilungskoeffizient gegen Äther, sobald man der wässrigen Lösung Alkali zusetzt, ferner wird der Gefrierpunkt einer  $\frac{1}{4}$  N.-Natronlauge durch Zusatz von  $\frac{1}{6}$   $H_2O_2$  nicht erniedrigt, obwohl das Wasserstoffsuperoxyd allein den Gefrierpunkt von reinem Wasser um  $0,33^{\circ}$  herabdrücken würde, ferner wird die Geschwindigkeit, mit der Äthylacetat durch Alkali verseift, durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd erheblich verringert. In allen diesen Fällen muss man also eine Salzbildung annehmen. In Übereinstimmung damit sinkt auch die Leitfähigkeit von Natronlauge bei Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd; dass dieses ein Anion bildet und in der Richtung des negativen Stromes wandert, kann durch eine durch Gallerte fixierte eingeschaltete alkalische Bleilösung leicht gezeigt werden: es tritt dem Strome entgegen in der Gallerte eine Bleisuperoxydfällung ein. Natürlich ist das Wasserstoffsuperoxyd nur eine sehr schwache Säure, etwa wie die unterchlorige Säure, und die Salze zeigen dementsprechend weitgehende Hydrolyse. Dr.

**B. Neumann. Ueber Elektrolytchrom.** (Z. f. Elektroch. 7, 656.)

Metallisches Chrom lässt sich aus seinen wässrigen Salzlösungen nur unter bestimmten Bedingungen mit Vortheil abscheiden. Nothwendig sind vor Allem hohe Stromdichten und starke Bewegung der Kathodenlauge; auch die Concentration der Chromlösung ist von Bedeutung; die Temperatur soll unter  $50^{\circ}$  liegen. Die verschiedenen Chromsalze verhalten sich verschieden; für Chromsulfatlösung sind die besten Verhältnisse 65—85 g Chrom im Liter und 13—20 Amp. Stromdichte (Ausbeute bis 86,2 Proc.). Als Kathode kann man Kohle verwenden, als Anode Blei, Platin oder Kohle; als Anodenflüssigkeiten dienen verdünnte Mineralsäuren oder Salzlösungen. Das elektrolytische Chrom kann in mehrere Millimeter dicke Überzüge von hellgrauer Farbe und glänzender Oberfläche erhalten werden; es ist hart und spröde und sehr rein (enthält nur 0,1—0,2 Proc. Fe). Es tritt in zwei verschiedenen Zuständen, dem activen und passiven, auf, ganz wie das mittels Aluminium gewonnene Chrom. Die Stellung dieses reinen Chrommetalls in der Spannungsreihe ist zwischen Zink und Cadmium. Dr.—.

**G. Adolph. Untersuchungen über Alkalielektrolyse mit dem Glockenverfahren.** (Z. f. Elektroch. 7, 581.)

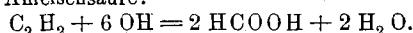
Die technische elektrolytische Herstellung von Chlor und Alkali geschieht bisher nach dem Diaphragmen- und Quecksilberverfahren. Hierzu gesellt sich neuerdings noch als drittes das Glockenverfahren, bei dem die Anode durch ein glockenförmiges in die Alkalichloridlösung eintauchendes Gefäß von der ausserhalb der Glocke befindlichen Kathode getrennt ist.

Die nähere Untersuchung über die Vorgänge bei diesem Verfahren hat Folgendes ergeben. Verwendet wurde zunächst eine hohe schmale Anodenglocke und Platinelektroden; die Salzconcentration betrug 20—25 Proc. KCl, die Stromstärke 1 Amp. bei 4,4 Volt. Die Produkte der Elektrolyse (Chlor, Kali, Hypochlorit, Chlorat)

wurden quantitativ bestimmt und die Stromausbeute an Chlor und Alkali auf die gleichzeitig in einem eingeschalteten Voltmeter abgeschiedene Kupfermenge bezogen. Es ergab sich, dass unter diesen Umständen die Stromausbeute nur in den ersten Stunden der Elektrolyse der theoretischen gleich kam, später aber unter Bildung von Hypochlorit und Chlorat sank. Dies ist auf die grosse Wanderungsgeschwindigkeit der OH-Ionen zurückzuführen, die bald die neutrale Trennungsschicht durchwandern und dann die Entstehung von Chlorsauerstoffverbindungen im Anodenraum bewirken. Es trat dies schon ein, als die Alkaliconcentration der Kathodenlauge über 0,44 fach normal gestiegen war. Noch ungünstiger wird die Ausbeute, wenn man anstatt in der Kälte in der Wärme (70°) arbeitet: hierdurch wird nicht nur die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen, sondern auch die Diffusionsgeschwindigkeit des in der Anodenflüssigkeit gelösten Chlors erhöht. Die erwähnte Einwirkung findet in diesem Falle noch früher statt.

Ganz andere Verhältnisse zeigten sich, als Anoden aus Kohle benutzt wurden. Hierbei kann man viel höhere Alkaliconcentrationen erreichen, ohne dass die neutrale Trennungsschicht verschwindet und Hydroxyle in die Anodennähe gelangen. Trotzdem blieben aber die Stromausbeuten unter dem theoretischen Werthe. Der Grund für diese auffallende Erscheinung ist in der gleichzeitigen Bildung von Sauerstoff und Kohlensäure an der Anode gegeben; die hierbei entstehende freie Salzsäure liefert H-Ionen, die den von der Kathode kommenden OH-Ionen entgegenwandern und sie neutralisiren. Auf diese Weise bildet sich eine neutrale Zone zwischen Anoden- und Kathodenlauge aus. Die Stromausbeute sinkt auch in diesem Falle mit zunehmender Alkaliconcentration. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn man die Anode möglichst tief hinabreichen liess und als Kathode einen dicken Eisendraht benutzte, der 1 cm vom unteren Rande der Glocke entfernt, um dieselbe herumlieft; die Spannung konnte hierdurch bis auf 3,46 Volt herabgedrückt werden. Auch empfiehlt es sich, statt der hohen schmalen eine flache breite Anoden-glocke zu verwenden. Da die Anodenlauge an Chlorid verarmt, wodurch Spannungsvermehrung und erhöhte Sauerstoff- und Kohlensäurebildung eintritt, lässt man zweckmäßig Chloridlösung in den Anodenraum einfließen und entsprechend Kathodenlauge abfließen. Der Process wird so continuirlich. Ein 7 Tage fortgesetzter Versuch ergab eine Ausbeute von 82,1 Proc. an KOH; die abfließende zweifach normale Kalilauge enthielt 0,22 Proc. der Stromausbeute an Hypochlorit und 2,49 Proc. Chlorat, während ihre Chloridconcentration im Mittel 17,5 Proc. betrug. *Dr.*

**A. Coehn.** Ueber das elektrochemische Verhalten des Acetylen. (Z. f. Elektroch. 7, 681.) Das Entladungspotential des Sauerstoffs in Kalilauge beträgt 1,7 Volt, dagegen 1,21 Volt bei gleichzeitigem Vorbeileiten von Acetylen an der Anode. Acetylen wirkt also als Depolarisator, und es bildet sich Ameisensäure:



Bleibt man innerhalb des angegebenen Spannungsgebietes, so ist die Stromausbeute an Ameisensäure quantitativ erhalten 96—99 Proc., bei höherer Spannung sinkt, wie zu erwarten ist, die Stromausbeute bedeutend, indem sich CO<sub>2</sub> und O bilden. Verwendet man als Elektrolyt Normal-schwefelsäure, so beträgt die durch Acetylen bewirkte Erniedrigung der Entladungsspannung des Sauerstoffs etwa 0,19 Volt, ist aber etwas schwankend, woraus hervorgeht, dass in diesem Falle keine einfache Depolarisation durch Acetylen stattfindet.

Auch entsteht keine Ameisensäure, sondern ausschliesslich Essigsäure, und zwar (bei 1,6 Volt) wiederum in quantitativer Stromausbeute. Man muss annehmen, dass sich aus Acetylen beim Einleiten in Schwefelsäure zunächst Aldehyd bildet: C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = CH<sub>3</sub>CHO, und dass dieses durch die Elektrolyse oxydiert wird: CH<sub>3</sub>CHO + 2 OH = CH<sub>3</sub>COOH + H<sub>2</sub>O. — Lässt man Halogene elektrolytisch in saurer Lösung auf Acetylen wirken, so beobachtet man keine deutliche Depolarisation, wohl aber bei Gegenwart eines Halogenüberträgers wie Phosphortribromid. Über die dabei entstehenden Producte ist noch nichts Näheres ermittelt.

*Dr.*

**K. Elbs und F. Silbermann.** Ueber die elektrochemische Reduction aromatischer Mononitrokörper zu Aminen. (Z. f. Elektroch. 7, 589.)

Die elektrolytische Reduction aromatischer Nitrokohlenwasserstoffe in saurer Lösung lieferte bisher niemals glatt als ausschliessliche Reduktionsproducte die entsprechenden Amine. Wendet man jedoch statt Platin-kathoden solche aus Zink an oder fügt man Chlorzink zur Kathodenflüssigkeit hinzu, so wird die Ausbeute an Aminen besser; als Nebenproducte entstehen Benzidine, chlorirte Basen, Amino-phenole. Bei Benutzung von Bleielektroden werden auch diese Nebenproducte fast gänzlich vermieden und die reinen Amine in guter Ausbeute erhalten. Als Kathodenflüssigkeit benutzt man verdünnt alkoholische Schwefelsäure; Stromdichte 3—6 Amp. auf 1 qdm, Badspannung von 10 Volt anfänglich sinkend bis 5 Volt, Temperatur 60—80°.

*Dr.*

**W. Löb.** Ueber die elektrolytische Darstellung des Benzidins. (Z. f. Elektroch. 7, 597.)

Azoxybenzol und Azobenzol sind in wässrigen Säuren an unangreifbaren Kathoden selbst bei intensiver Rührung im Gegensatz zu Nitrobenzol schlechte Depolarisatoren: der Wasserstoff entweicht grössttentheils unbunutzt. Dies ist darin begründet, dass das Potential der Wasserstoffentwicklung an solchen Kathoden sehr nahe dem Depolarisationspotential des Azoxy- und Azobenzols liegt. Die Reduction gelingt jedoch gut, wenn man Kathoden aus Zinn verwendet. Die Zinn-kathoden wurden durch elektrolytische Abscheidung von Zinn auf Nickel- oder Platindrahtnetze hergestellt; andere Metalle erwiesen sich für diesen Zweck als weniger oder gar nicht geeignet. Da die Reduction über Hydrazobenzol als Zwischenstufe geht, dies aber auch leicht zu Anilin reducirt wird, so mussten die Bedingungen ermittelt werden, unter denen die Umlagerung zu Benzidin

leichter erfolgt als diese Reduction. Es ergab sich, dass die günstigsten Verhältnisse für die Benzidinbildung eine Salzsäureconcentration von 25,75 Proc. und eine Temperatur von 60° sind; der Gehalt der Kathodenlauge an Zinnchlorür soll 1 bis 1,5 Proc. betragen. Die Ausbeute an

Benzidin betrug unter diesen Bedingungen bis gegen 70 Proc. der Theorie aus Azoxybenzol; bei Verwendung von Azobenzol wurde etwas mehr (72 bis 74 Proc.) erhalten. Die Bestimmung der Ausbeute geschah durch Abscheidung und Wägung des Benzidins als Sulfat.  
Dr.

## Patentbericht.

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

**Darstellung von siliciumfreiem Calciumcarbid aus siliciumhaltigem Rohmaterial unter gleichzeitiger Gewinnung von Ferrosilicium oder anderen Siliciummetallverbindungen.** (No. 122 266. Vom 20. März 1900 ab. Dr. W. Rathenau in Berlin.)

Nach den üblichen Verfahren der Fabrikation von Calciumcarbid ist ein reines Product nur dann erhältlich, wenn die Rohmaterialien frei von schädlichen Beimengungen, in erster Linie frei von Magnesium- und Siliciumverbindungen, zur Verwendung gelangen. Versuche haben nun gezeigt, dass einzelne Metalle oder Metallverbindungen, und zwar Kupfer, Kupferlegirungen (Messing, Bronze), insbesondere aber Eisen und dessen Oxyde, die Eigenschaft haben, den gesammten Siliciumgehalt der Rohmaterialmischung aufzunehmen, wenn die betreffenden Metalle oder Metallverbindungen entsprechend der im Carbidgemisch enthaltenen Kieselsäure in genau proportionalen Mengen zugesetzt werden. Es hat sich ferner ergeben, dass durch Absetzenlassen die entstehenden Siliciummetalle in gesonderter Schicht unterhalb des entstehenden Carbidschmelzflusses sich ansammeln und durch Abstechen von diesem sich trennen lassen.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von siliciumfreiem Calciumcarbid aus siliciumhaltigem Rohmaterial unter gleichzeitiger Gewinnung von Ferrosilicium oder anderen Siliciummetallverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass der auf das Carbid zu verarbeitenden Mischung noch Eisen oder Eisenoxyd bez. andere im gleichen Sinne wirkende Metalle oder deren Oxyde in solchem Verhältniss beigemischt werden, als dem vorhandenen Silicium entspricht.

**Herstellung von Strontiumcarbonat aus Strontiumsulfat.** (No. 121 973; Zusatz zum Patente 120 317<sup>1)</sup> vom 30. März 1899. W. H. Bresler in Delft (Holland.)

**Patentanspruch:** Eine Verbesserung des durch Patent 120 317 geschützten Verfahrens zur Herstellung von Strontiumcarbonat aus Strontiumsulfat, dadurch gekennzeichnet, dass lösend auf Strontiumsulfat wirkende Salze, wie Chlornatrium, als Zusatzmittel benutzt werden, um die Umsetzung des Cölestins in Strontiumcarbonat durch Alkalicarbonat unter Vermittelung von Kohlensäure und erhöhtem Druck zu beschleunigen.

**Reduction von Azokörpern.** (No. 121 835; Zusatz zum Patente 116 942<sup>1)</sup> vom 24. Mai 1899. C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof b. Mannheim.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Reduction von Azokörpern zu den entsprechenden Aminen, gemäss dem durch Patent 116 942 geschützten Verfahren, darin bestehend, dass man die Azokörper in saurer Lösung unter der gleichzeitigen Einleitung des elektrischen Stromes entweder mittels einer Zinnkathode oder einer indifferenten Kathode unter Zusatz entweder eines Zinnsalzes oder pulverförmigen metallischen Zinnes reducirt.

**Elektrolytische Darstellung von Benzidinen.** (No. 122 046; Zusatz zum Patente 116 467<sup>2)</sup> vom 31. Mai 1900. Dr. Walther Löb in Bonn.)

**Patentanspruch:** Abänderung des in der Patentschrift 116 467 beschriebenen Verfahrens, darin bestehend, dass nach Erreichung der Azoxyphase statt des Zusatzes von Schwefelsäure entweder bei unangreifbaren Elektroden Salzsäure mit Zinnchlorür oder bei Anwendung einer Zinnkathode nur Salzsäure hinzugefügt und nun die Reduction zum Benzidinsalz durchgeführt wird.

**Darstellung luftbeständiger Kohlensäurederivate des Indigweiss.** (No. 121 866. Vom 8. October 1899 ab. Badische Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen a. Rh.)

Es wurde gefunden, dass man durch die Behandlung von Salzen des Indigweiss mit Chloriden der Kohlensäure, sowohl mit Chlorkohlenoxyd (Phosgen), als auch mit Chlorkohlensäureestern, zu den bisher unbekannten Kohlensäurederivaten des Indigweiss gelangt, welche durch die werthvolle Eigenschaft ausgezeichnet sind, vollkommen luftbeständig zu sein, so dass sie z. B. auf dem Wasserbad, ohne sich zu oxydiren, getrocknet werden können, während sie sich durch verseifende Mittel, z. B. Natronlauge, wieder in Indigweiss bez. dessen Salze zurückverwandeln lassen. Infolge dieses Verhaltens eignen sie sich sowohl zur Verwendung in der Küpenfärberei als auch speciell zu Zwecken des Indigodrucks. Zur Darstellung der genannten Verbindungen verfährt man vortheilhaft in der Weise, dass man die Salze des Indigweiss — bez. letzteres selbst in Gegenwart von Alkalien, alkalischen Erden und dergl. — in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton oder ähnlichen Lösungsmitteln löst oder suspendirt und alsdann mit Phosgen bez. Chlorkohlensäureestern behandelt.

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1901, 64.

<sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1901, 40.