

Referate.

Technische Chemie.

A. W. Zdanowicz. Zur Metallurgie des Nickelstahls. (Stahl u. Eisen 21, 753.)

Ebenso wie die Verwendung des gewöhnlichen Stahls war Anfangs auch die des Nickelstahls schwierig. Erst als man die richtige Behandlung fand, kamen die Vortheile des Nickelstahls zur Geltung. Der Nickelgehalt des für Wellen und andere Schmiedestücke verwendeten Nickelstahls beträgt nach Browne und Porter etwa 3,25 Proc. bei einem Kohlenstoffgehalt von ca. 0,25 bis 0,35 Proc. Verf. erhielt mit einem Nickelgehalt unter 2 Proc. gute Resultate. Bei Stahl mit Nickelgehalt unter 2 Proc. hat Verf. das Reinnickel erst nach der Rückkohlung zugesetzt. In manchen Werken führt man den Ferromangan- und Ferrosilicium-Zusatz gleichzeitig dem Bade zu. Bei zur Herstellung von Wellen und anderen Schmiedestücken verwendetem Stahl soll das Bad möglichst herabgefrischt werden. Durch einen zu hohen Gehalt an Mangan und Silicium wird die Zähigkeit des Nickelstahls ungünstig beeinflusst. Aus den von Browne und Porter zusammengestellten Untersuchungsergebnissen geht hervor, dass ein entsprechender Nickelgehalt das Säigern bedeutend hintanzuhalten scheint. Verf. bespricht dann die Art der Verarbeitung der Blöcke. Beim Schmieden grosser Blöcke ist eine der ersten Bedingungen, dass man über entsprechende Dampfhammer oder hydraulische Pressen verfügt. Bei Anwendung von zu leichten Dampfhammern bleibt die Textur im Innern des Blockes krystallinisch, der Stahl roh und unbeebeitet, auch entstehen Diagonalrisse. Der auf den Stahl ausgeübte Druck muss eine solche Intensität besitzen und derart sein, dass er bis in die Mitte des Blockes hineindringen und ein Wandern, ein Fliessen des Metalls und zwar quer durch die Masse hervorrufen kann; der Druck muss also während einer entsprechenden Dauer aufrecht erhalten werden. Diesen Bedingungen entsprechen am besten die hydraulischen Pressen. Beim Erkalten findet man zwischen 700° und 650° einen Recalescenzpunkt; es erfolgt hier eine Veränderung der Structur. Die Krystallisation des Stahls nimmt ihren Anfang mit Beginn der Erstarrung und sind die Krystalle um so grösser, je langsamer der Stahl erkaltet. Bei dem Recalescenzpunkt scheint die Krystallisation von selbst stehen zu bleiben; erwärmt man den Block bei einer Temperatur, die höher liegt als der Recalescenzpunkt, so wird man nach dem Erkalten bedeutend kleinere Krystalle vorfinden. Durch das Überhitzen werden die vorhandenen Krystalle zerstört und es wird amorphe Structur verursacht. Die Behandlung der Blöcke in der Wärme bildet demnach einen wichtigen Factor für die Herstellung von Schmiedestücken. Nach Souther liegt der Recalescenzpunkt des gewöhnlichen Stahls mit 0,25 Proc. Kohlenstoff bei etwa 870°, mit 0,50 Proc. C bei 732° und des Stahls mit 0,25 Proc. C und 5 Proc. Ni bei 568°. Die Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes um 0,25 Proc.

erniedrigt den Recalescenzpunkt um 138°, während ein Nickelgehalt von 5 Proc. denselben um 302° herabsetzt. Das Nickel übt augenscheinlich auf die kritische Temperatur des Stahles einen sehr bedeutenden Einfluss aus, was auch die von Osmond ausgeführten Untersuchungen bestätigen. Nach diesen erniedrigt der Zusatz von 3,82 Proc. Ni die kritische Temperatur um 100°; es scheint die Recalescenzdauer annähernd proportional zum Nickelgehalt zu sein. Diese Thatsache scheint zu beweisen, dass sich das Nickel in der kritischen Temperatur mit dem Eisen oder mit dem Kohlenstoff, vielleicht auch mit beiden zu bestimmten chemischen Verbindungen vereint. Beim Erhitzen oder Ausglühen des Stahls im Glühofen soll die Temperatur etwas unter dem Recalescenzpunkt gehalten werden. Um die Spannungen, die durch das Schmieden entstehen, und die molecularen Störungen zu beseitigen, ferner die Contraction und Dehnung zu erhöhen, ist es unbedingt nothwendig, das Schmiedestück auszuglühen. Unausgeglühte Schmiedestücke haben die Neigung, sich im Betrieb zu krümmen. Beim Ausglühen hat man natürlich die grösste Vorsicht in Bezug auf die Temperatur zu beobachten. Bei dem vom Verf. hergestellten Nickelstahl für Wellen und andere Schmiedestücke war eine Festigkeit von 55 bis 60 kg/qmm, 20 Proc. Dehnung und eine Biegeprobe vorgeschrieben. Zu den mit diesem Stahl gemachten Versuchen wurden in der Regel Blöcke von 300 kg Stückgewicht verwendet. Die unausgeglühten Proben liessen sich beinahe vollständig zusammenbiegen und wies der Bruch ein vorzüglich sehniges Gefüge auf. Bei den in einer den Recalescenzpunkt überschreitenden Temperatur ausgeglühten Biegeproben erfolgte der Bruch schon bei sehr geringem Biegungswinkel und wies ein vollständig geändertes Gefüge auf. Dz.

Ueber Holzöl. (Chem. Revue 8, 178.)

Die Früchte des Holzölbaums (*Aleurites cordata*) kommen in verschiedenen Spielarten vor, worauf die verschiedene Qualität des in den Handel gebrachten Holzöls zurückzuführen ist. Näheres über diese Varietäten ist nicht bekannt. Auf dem Continente wird Holzöl noch nicht in grösserem Maassstabe gepresst; dasselbe wird vielmehr in China in ziemlich primitiver Weise gewonnen und von dort in den Handel gebracht. Eine genauer studirte Art der Holznüsse ergab 48 Proc. Schalen und 52 Proc. Kerne. Letztere lieferten bei Pressung (28° C.) 43 Proc. und beim Nachpressen (65°) 10,7 Proc. Öl. Das kalt gepresste Öl war blassgelb, das warm gepresste orange gelb und dickflüssiger. Bei ausgesuchten Nüssen war das Öl fast neutral und geruchlos, nahm aber an der Luft den charakteristischen unangenehmen Geruch an. Die Pressrückstände sind giftig. Bo.

M. Metzger. Verfahren zur Trennung der Oele von ihren flüchtigen Lösungsmitteln. (Chem. Rev. 8, 160, 182.)

Beim Extrahiren von Fetten oder Ölen mit flüchtigen Lösungsmitteln erhält man eine Öllösung,

aus der man das Lösungsmittel durch Erhitzen, schliesslich durch Einleiten von Wasserdampf austreibt. Hierbei entstehen trübende Eiweissausscheidungen und Geruch und Geschmack des Fettes verschlechtern sich. Diese Übelstände sollen durch das neue Verfahren vermieden werden, bei welchem man zunächst bis zum Verdampfungspunkte des Lösungsmittels erhitzt und dann Wasser von fast gleicher Temperatur zumischt. Der Verdampfer wird durch eine Heizschlange auf etwa 100° gebracht; er besitzt Rührwerk, Sicherheitsventile, Wasserzulauf (durch ein Brauserohr) u. s. w. Unter dem halbkugeligem Helme des im Grundriss rechteckigen Verdampfers ist eine Rinne so angeordnet, dass am Helm condensirtes Extractionsmittel in sie abtropft und nicht wieder in die Lösung zurückgelangt. Von dieser Rinne aus läuft das condensirte Lösungsmittel sammt den Dämpfen nach dem Kühler ab. Liefert dieser nur noch Wasser, so ist der Process beendet; das Gemisch im Kessel besteht aus ungefähr 90 Proc. Öl und 10 Proc. Wasser. Eine Überwachung des Apparats ist nicht nöthig, da er gänzlich automatisch arbeiten soll. Bei einer zweiten Construction des Apparats wird die Öllösung erst für sich erhitzt, dann aber in einen zweiten Kessel abgelassen, wo sie bei möglichst grosser Oberfläche Wasserdämpfen und Luftströmen (*Anm. des Ref.: das ist jedenfalls unrichtig, der Oxydationsgefahr wegen*) ausgesetzt wird. Endlich soll heisses Wasser zugemischt und durch Einblasen von Luft die letzte Spur des Extractionsmittels verdampft, sowie das Öl gewaschen werden. Auf die ziemlich verwickelten Einzelheiten der Apparate kann hier nicht eingegangen werden.

Bo.

F. Kassler. Acidification der Fettsäuren. (Chem. Revue 8, 155.)

Es hat sich als vortheilhaft erwiesen, die Fette im Autoclaven zu zersetzen, die Fettsäuren dann aber nicht direct zu destilliren, sondern einer Schwefelsäureverseifung zu unterwerfen, die natürlich den Zweck hat, noch vorhandenes unverseiftes Fett zu zersetzen und die Ausbeute an festen Fettsäuren zu erhöhen. Die betr. Apparate liefert hauptsächlich J. Engelhardt in Paris-Neuilly. Die mit 2 Proc. Magnesia bei 9 Atm. Druck aus den Fetten erhaltenen Producte werden von der Glycerinmasse getrennt und mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Die Fettsäuren trocknet man hierauf bei 105 bis 110° und vermischt sie mit 2 Proc. 66 grädiger Schwefelsäure, worauf die Massen in kochendes Wasser gelangen und ausgewaschen werden. Die chemische Untersuchung ergab fast vollständige Beseitigung des Neutralfettes und Erhöhung des Gehalts an festen Säuren durch Verwandlung etwa eines Drittels der Ölsäure in Oxystearinsäure. Bei der darauf folgenden Destillation soll sich letztere in feste Isoölsäure umwandeln. Des Gehalts an Isoölsäure wegen zeigt das fertige Stearin eine ziemlich hohe Jodzahl.

Bo.

M. O. Steffan. Kalk oder Magnesia bei der Fettspaltung. (Seifensieder-Ztg., Augsburg 28, 687.)

Es wird die Frage erörtert, ob Kalk oder Magnesia bei der Autoclavenzersetzung der Fette gün-

stiger in der Anwendung sich stelle, und zu Gunsten der Magnesia entschieden. Kalk ist zwar billiger und leichter zu haben und würde von der Schwefelsäurereinigung des Fettes hinterbliebene Schwefelsäurereste zu unlöslichem Sulfat binden; aber man muss bei 8—10 Atm. Druck und 7—8-stündiger Arbeit 2½ Proc. Kalk gegen 1 Proc. Magnesia verwenden. Zur Zersetzung der entstehenden Kalkseife würden 4½, zu derjenigen der Magnesiaseife nur 2½ Proc. Schwefelsäure von 66° B. nöthig sein. Bei dieser Zersetzung geht das Magnesiumsulfat glatt auf in Lösung, das Calciumsulfat bleibt theilweise ungelöst und schliesst Fettsäure ein.

Bo.

C. Stiepel. Ueber Darstellung von Seife nach einem neuen Verfahren. (Seifenfabrikant 21, 768.)

Dem Prozesse ist die Thatsache zu Grunde liegend, dass fettsaures Ammon sich mit Kochsalz (und anderen Natriumsalzen) in der Weise umsetzt, dass Natronseife zur Ausscheidung gelangt, während Salmiak (oder ein anderes Ammonsalz) in Lösung geht. Er ist zum ersten Male 1859 von J. L. Leuchs für Ölsäureverarbeitung empfohlen worden, worauf ihn Whitelaw 1876 in etwas veränderter Weise durchführte (Fett oder Harz mit überschüssiger Ammoniaklösung und überschüssigem Kochsalz gekocht). Nach Stiepel ist jedoch besonders Fettsäure für diese Arbeitsweise geeignet. Man bringt in einen Kessel mit Rührwerk für je 100 Gew.-Thl. Fettsäure 200 Gew.-Thl. einer Lösung, die 6,5 Gew.-Thl. Ammoniak und 25 Gew.-Thl. Kochsalz enthält, und lässt dann die flüssigen oder geschmolzenen Fettsäuren in die ammoniakalische Kochsalzlösung unter Umrühren einfließen. Man vermeidet dabei jede Erwärmung der Massen, muss sogar unter Umständen kühlen. Es scheidet sich eine körnige Seife aus, von der man die Unterlauge ablässt. Die Seife muss nun systematisch mit heisser starker Kochsalzlösung ausgewaschen werden, bis sie salmiakfrei ist. Die Unterlauge wird durch erneute Verwendung mit Salmiak angereichert und schliesslich zur Ammoniakgewinnung verworthen. Auch die Mischflüssigkeiten muss man bis zu genügender Concentration immer von Neuem verwenden. Überhaupt hängt die Brauchbarkeit des Processes ganz überwiegend von der Möglichkeit ab, den Salmiak bez. das Ammoniak möglichst verlustlos wieder zu gewinnen. Dass die Seife körnig ausfällt, hat wahrscheinlich nichts zu sagen, da man sie auf mechanischem Wege (Strangpresse) wird in dichte Riegel verwandeln können.

Bo.

G. Lutz. Glycerin aus Unterlaugen. (Seifensieder-Ztg., Augsburg 28, 686.)

Die Gewinnung von Unterlaugenglycerin hat noch keineswegs aufgehört, da der Autoclavenverseifung der Fette mit Gewinnung von Glycerin und Fettsäuren nebst angeschlossener Neutralisation der Fettsäuren durch Alkalicarbonate folgende Nachteile anhaften: 1. Müssen bei jeder Art des Seifensiedens Unterlaugen beseitigt werden, was bei der alten Siedemethode mit Vorthail durch Eindampfen geschieht, wobei man Glycerin gewinnt; die Unterlauge bei der Carbonatverseifung von Fettsäuren enthält aber nur Salz, dessen

Wiedergewinnung durch Eindampfen nicht lohnt, während andererseits das Ablassen dieser Unterlagen in Flussläufe unzulässig ist. 2. Schliessen Autoclaven stets Betriebsgefahren in sich, die bei gewöhnlichen Siedekesseln fehlen. 3. Ist nicht ausgeschlossen, dass die Lauge von elektrolytischen Kochsalzzerlegungsprocessen einst billiger sein wird als Sodalösung. 4. Fallen Seifen aus Fettsäuren stets etwas dunkler aus als solche aus Fetten. — Es wird nun die Eindampfung der Seifenunterlage geschildert, wozu man am besten Vacuumapparate verwendet. Der Heckmann'sche Apparat ermöglicht dabei noch eine ununterbrochene und selbstthätige Ausscheidung der Salze. Der Reingewinn an Rohglycerin aus 100 kg Fett beträgt ungefähr 4 M.

Bo.

M. S. Ueber den Waschwerth der Seifen. (Seifensiederzeitung, Augsburg, 28, 595.)

Der Waschwerth einer Seife beruht in ihrer langsamen Abnutzung bei starker Schaumbildung im Gebrauch. Bedingend hierfür sind die Eigenschaften der Fette in erster Linie, und zwar sollen dieselben hohen Schmelzpunkt besitzen, hohen Gehalt an festen Fettsäuren haben und eine hohe Verseifungszahl aufweisen. Alle diese Eigenschaften gleichzeitig weisen nur wenig Fette auf, daher man richtige Mischungen herstellen muss. Die Ausgiebigkeit im Gebrauch hängt hauptsächlich mit dem hohen Schmelzpunkt, die gute Schaumbildung mit der hohen Verseifungszahl zusammen. In zweiter Linie ist zu beachten, dass ungefüllte und Kernseifen allen anderen Seifensorten überlegen sind.

Bo.

R. Schirr. Aus der Margarine-Fabrikation. (Chem. Revue 8, 206.)

Ohne Verwendung erheblicher Milchmengen (35 bis 50 Proc. vom Gewichte des Oleomargarins) lässt sich keine Kunstbutter herstellen, die in Geruch und Geschmack der Naturbutter genügend ähnelt. Dagegen ist man von der Verwendung des Milchdrüsenauszugs, der Milch und Fett emulgiren sollte, abgekommen. Für ungesalzene Margarine sollte man stets süssen Rahm verwenden, da saurer Rahm die Haltbarkeit der Margarine herabsetzt; ist Salz als Conservierungsmittel zugegen, so ist auch saurer Rahm vortheilhaft verwendbar. Auf die gute Beschaffenheit der Einschlagpapiere, Kübel und Fässer für die Margarine ist grosser Werth zu legen. Als Conservierungsmittel wird Borax empfohlen.

Bo.

P. Friedländer und H. Seidel. Zur Chemie der Papierleimung. (Mitth. K. K. Technol. Gew.-Mus. Wien 11, 65.)

Die älteste Art der Leimung (Verklebung der einzelnen Papierfasern behufs Verminderung der Capillarität) ist die mittels Stärke. Ihr folgte diejenige mittels animalischem Leim, welche heutzutage überhaupt nur noch für Qualitätspapiere Anwendung findet und für die gewöhnlicheren Papiersorten durch die Harzleimung verdrängt worden ist. Für Papiere, bei denen es auf Weisse nicht ankommt, wird auch der sogenannte Mitscherlich'sche Gerbleim verwendet. Die Leimung mittels Viscose und Zinksulfat, die sehr

festen Papiere liefert, aber leicht die Siebe verschmiert, hat sich wohl hauptsächlich des genannten Übelstandes wegen nicht einzubürgern vermocht.

Der zur Leimung verwendete Harzleim (eine Harznatronseife) soll noch freies Harz enthalten. Er wird in der ungefähr fünfzigfachen Menge heissen Wassers unter Zusatz von ca. 33 Proc. Stärke gelöst, wobei die sogenannte Harzmilch resultirt, die im Holländer zugesetzt wird. Zur Fällung des freien wie gebundenen Harzes dient eine ca. 5 procentige Lösung von schwefelsaurer Thonerde, deren Zusatz nachträglich erfolgt, bis saure Reaction eingetreten ist.

Nach C. Wurster besteht der Niederschlag, den die schwefelsaure Thonerde in der Harzmilch hervorbringt, aus freiem Harz neben freiem Thonerdehydrat. Verf. schliessen sich auf Grund einiger ausführlich beschriebener Versuche und Beobachtungen der früher allgemein angenommenen Ansicht an, dass der Niederschlag neben freiem Harze harzsaure Thonerde enthalte.

Zur Bestimmung des Natrons im Harzleim schlagen Verf. vor, ca. 2,5 g desselben in einer Platinschale über Bunsenbrenner zu veraschen, die Asche auf ein bestimmtes Volum zu lösen und das vorhandene kohlensaure Natron im aliquoten Theil zu titriren. Für die Gesamtharzbestimmung empfehlen Verf. die von der Seifenanalyse her bekannte Stearinsäuremethode; auch die von Goldberg kürzlich empfohlene Methode (Freimachen des Harzes mit Schwefelsäure, Ausschütteln mit Äther u. s. w., Wochenblatt f. Papierfabrikation 1901), welche sich mit der titrimetrischen Natronbestimmung combiniren lässt, hat ihnen gute Resultate geliefert. Für die Wasserbestimmung soll die abgewogene Probe vorher mit einer abgewogenen Menge ausgeglühten Seesandes eingeteigt werden.

In gleicher Weise wie im Harzleim sei die Wasser- und Natronbestimmung in der Harzmilch durchzuführen. Bei der Harzbestimmung in Harzmilch werde die Stearinsäure erst zugesetzt, nachdem man mit der verdünnten Salzsäure etwa eine Stunde lang zur Inversion der Stärke gekocht hat oder man dampft unter Zugabe einer genügenden Menge Sand und verdünnter Salzsäure ein und extrahirt das freigemachte Harz zwei bis drei Stunden mit Petroläther. Die zugesetzte Stärke werde aus der Differenz Harzmilch — (Wasser + Na_2O + Harz) berechnet. Die Bestimmung des gebundenen Harzes neben freiem Harze führen Verf. nach dem von Dalén angegebenen Principe durch. Für den sogenannten Mitscherlich'schen Gerbleim ist ein gewisser Stickstoff- und Schwefelgehalt charakteristisch.

-g.

W. Herzog. Der Einfluss des Fettzusatzes in der Saturation.

Die Erscheinung des Schlechtlaufens der Schlammpressen in der Zuckerfabrikation hat bis heute sehr verschiedene Erklärungen gefunden. Die Einen glauben, dass eine fehlerhafte, vielleicht zu heisse Diffusionsarbeit schuld wäre, die Anderen schreiben die filtrationshemmende Wirkung einigen in besonders grossen Mengen vorhandenen Nichtzuckerstoffen, z. B. Magnesia, zu. Eine andere Ansicht geht dahin, anzunehmen, dass die bei der

Saturation zugegebenen Mengen Fett oder Öl auf die Tücher der Presse insofern einwirken, dass sie die Poren derselben verstopfen und auf diese Weise die Filtrationsfläche verkleinern. In den meisten Fällen wird jedoch eine Filtrations-schwierigkeit ihre Ursache haben in einer vorher-gegangenen mangelhaften Saturation, vor Allem bei schlechtem Rübenmaterial, wo die Scheidung und Saturation nach dem gewöhnlichen Schema nicht mehr ausreicht, um gute filtrirbare Säfte zu erzeugen. Verf. prüfte nun die Frage experimen-tell, ob ölsaurer Kalk, analog anderen Kalksalzen, in Zuckerlösungen eine grössere Löslichkeit besitzt als im Wasser.

200 ccm einer ca. 10-proc. Zuckerlösung lösten in einer Stunde
bei 65 ° C. durchschnittlich 0,726 g ölsauren Kalk
- 50 ° - - 0,450 - - -
- 35 ° - - 0,1767 - - -
- 19,5° - - 0,0661 - - -

Die Löslichkeit des ölsauren Kalkes steigt mithin im gleichen Verhältniss mit der Temperatur.

Es ergab sich ferner, dass die Löslichkeit des ölsauren Kalkes in concentrirten Zucker-lösungen eine etwas höhere ist als in verdünnten Lösungen, und zwar ist der Unterschied bei höheren Temperaturen ein weit grösserer als bei niederen.

Nachdem so die Löslichkeit des ölsauren Kalkes in Zuckerlösungen festgestellt war, schritt Verf. zur Ausführung einiger Filtrationsversuche. Diese Filtration verlief sehr langsam, wenn eine gewisse Menge ölsauren Kalkes, in Rohzucker-lösung gelöst, von einer ungelöst gebliebenen Kalk-seifenmenge zu trennen war. Die in der Zucker-lösung gelöste Kalkseife muss also schwer durch die Poren des Filters gegangen sein. War jedoch die Zuckerlösung abgelaufen und wurde Wasch-wasser nachgegossen, so lief dieses ohne jede Schwierigkeit glatt durch. Verf. glaubt, dass die Löslichkeit von Kalkseifen in Zuckerlösungen ver-bunden ist mit der Bildung eines Saccharates, einer Vereinigung der Saccharose mit ölsaurem Kalk, die jedoch bei Anwesenheit von Calcium-oxyd insofern eine Veränderung erleidet, dass sich eine moleculare Verbindung von Calciumsaccharat und ölsaurem Kalk bildet.

Diese Frage ist Gegenstand weiterer Studien.
S.

A. Herzfeld. Die ätherlöslichen Säuren der Melasseschlempe. (Z. d. Ver. d. d. Zuckerind. 1901, 720.)

Obgleich man durch eine Reihe von Arbeiten ein ungefähres Bild von der qualitativen Zusammen-setzung der Melasse hat, so fehlt bis jetzt doch jede rechte Vorstellung davon, welche von diesen Stoffen eigentlich praktisch wichtig sind, welche in solchem Maasse vorkommen, dass sie eine ge-wisse Rolle spielen. Zur Lösung dieser Frage wurde vom Verf. nachfolgende Arbeit ausgeführt.

Es wurde ausgegangen von der Melasse-schlempe, welche in Dessau gewonnen wird und aus welcher mittels Strontian in der Fabrik bereits in fast quantitativer Weise sämtlicher Zucker ausgefällt ist. Diese Melasseschlempe hat folgende Zusammensetzung: 79 Proc. Brix, 22 Proc. Wasser, 28 Proc. Asche, 48 Proc. organischen Nichtzucker,

bei 4 Proc. Stickstoff und 0,62 Alkalität mit Phenol-ptalein. Diese Schlempe nun wurde nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure extrahirt, um zunächst die „ätherlöslichen Säuren“ zu untersuchen. Der nach Verdunsten des Äthers verbleibende Rück-stand wurde an der Luft wie auch im Vacuum destillirt, ferner mit Wasserdampf der flüchtige Theil abgesondert. Drittens wurden aus den Säuren die Ester dargestellt und diese fractionirt destillirt, und schliesslich wurde versucht, Salze dieser Säuren durch Krystallisation zu trennen.

Die Zusammensetzung des Ätherlöslichen ge-staltet sich nach den Untersuchungen quantitativ wie folgt. Es war darin Ameisensäure ca. 5 Proc., Essigsäure ca. 21 Proc., Milchsäure ca. 21 Proc. Der Rest, ca. 53 Proc., konnte nicht getrennt werden. Er bestand hauptsächlich aus höheren Fettsäuren, Buttersäure, Valeriansäure, Caramel-körper, Bernsteinsäure. Es fanden sich nach diesen Zahlen auf ursprüngliche Schlempe be-rechnet: 4,29 Proc. Essigsäure und 4,32 Proc. Milchsäure, 1,02 Proc. Ameisensäure. Eine ver-gleichende Untersuchung einer anderen Melasse-schlempe aus Mochbern ergab, dass dieselbe genau ebenso zusammengesetzt war wie die Dessauer, so dass man sagen kann: die erhaltenen Zahlen gelten überhaupt im Grossen und Ganzen für den Nichtzucker der deutschen Melasse.

Am interessantesten ist die Zahl für Essig-säure, da man weiss, dass unter allen Stoffen, die wir kennen, wirklich intensiver Melassebildner nur das essigsaure Kalium ist. Diese Zahl von 4,29 Proc. Essigsäure lehrt, dass die Menge der Essigsäure im Nichtzucker in der That gross genug ist, um allein den Umstand zu erklären, dass eben schliesslich die Melasse diejenige Menge Zucker enthalten muss, welche man nicht mehr herausbekommt.

Die melassebildenden Wirkungen der Milch-säure sind bis jetzt sehr unvollkommen studirt und geben Veranlassung zu weiterem Studium.
S.

Elektrochemie.

A. Kaufmann. Ueber den kathodischen Angriff des Eisens in Ammonnitratlösung und über ein neues Eisenoxyduloxyd. (Z. f. Elektrochem. 7, 733.)

Wird nach Haber (Grundriss d. techn. Elektrochem. S. 504) Ammonnitrat unter Benutzung einer Eisenkathode bei kleiner kathodischer Stromdichte elektrolytirt, so löst sich in der ammoniakalisch werdenden Kathodenlauge Eisen mit goldgelber Farbe auf, und es bildet sich eine ammoniakalische Ferroammonnitratlösung. Eine eben solche Lösung erhält man auf chemischem Wege durch Schütteln von fein vertheiltem Eisen mit einer conc. Lösung von Ammonnitrat in Ammoniakflüssigkeit. Das Eisen bildet in dieser Lösung ein complexes Kation, denn schickt man in einem geeigneten Apparate einen Strom hindurch, so lässt sich zeigen, dass das Eisen nach der Kathodenseite wandert. Die Lösung scheidet bei Luftzutritt Ferrihydroxyd aus; erhitzt man sie jedoch unter Luftabschluss zum Kochen, so fällt ein Eisen-oxyduloxyd von schwarzer Farbe aus, das die Zusammensetzung Fe_8O_{11} (2FeO , $3\text{Fe}_2\text{O}_3$) be-

sitzt. Es ist wie das bisher bekannte braune Oxyduloxyd Fe_3O_4 amorph und magnetisch, ist dagegen auch im feuchten Zustande gegen den Luftsauerstoff unempfindlich und gegen verdünnte Säuren sehr beständig. Der neue Stoff lässt sich auch erhalten, wenn man 21 g Eisenvitriol in 220 g Wasser löst, 22 g 20 procentiges Ammoniak zufügt, zum Kochen erhitzt und allmählich eine Lösung von 2,55 g Salpeter zugeibt. Das neue Eisenoxyduloxyd kann wegen seiner tief-schwarzen Farbe als Druckfarbe benutzt werden.

Dr—

W. Pick. Ueber die elektrochemische Bildung eisen-saurer Alkalisalze. (Z. f. Elektrochem. 7, 713.)

Die Bildung von Ferrat an einer Eisenanode in Alkalilauge wurde früher nur dann beobachtet, wenn gewisse Gusseisensorten das Anodenmaterial abgaben; mit Stahl oder Schmiedeeisen konnte keine nennenswerthe Ferratbildung erzielt werden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass Anoden aus den letztgenannten Eisensorten ebenfalls Ferratbildung ermöglichen, wenn man am Anfang der Elektrolyse den Strom häufiger umkehrt, oder wenn man das betreffende Material in recht concentrirter Alkalilauge längere Zeit bei schwachem Strome als Anode benutzt (vgl. diese Zeitschr. 1901, 37). Es bildet sich in diesen Fällen auf der Anode eine dunklere Haut aus, offenbar eine Oxydationsstufe des Eisens, die das Eisen „passiv“ macht und den Fortgang der Ferratbildung nicht verhindert. Wie diese Wirkung des Näheren zu erklären ist, lässt sich zur Zeit noch nicht angeben. In dieser Art behandeltes Eisen zeigt auch eine grosse Widerstandskraft gegen Verrostung. Die Stromausbeuten sind in Natronlauge günstiger als in Kalilauge und steigen mit der Concentration; bei einer Stromdichte von 0,1 Amp. auf den qdm wurden in Natronlauge erhalten mit Gusseisen 47 Proc., mit Stahl 26 Proc., mit Schmiedeeisen 14 Proc. Ferrat; Erhöhung der Temperatur wirkt günstig, indem bei 70–80° bis zu 100 Proc. Stromausbeute erhalten werden können. Es konnte nachgewiesen werden, dass eine intermediäre Ferritbildung nicht stattfindet.

Dr—

F. Haber. Ueber Ferritlösungen. (Z. f. Elektrochem. 7, 724.)

Werden alkalische Ferratlösungen gekocht, so bildet sich unter Sauerstoffentwicklung Alkaliferrit, das sich in krystallisirter Form abscheidet (vgl. diese Zeitschr. 1901, 37). Der exacte analytische Nachweis, dass hierbei das Eisen thatsächlich in die Oxydationsstufe Fe_2O_3 übergeht, konnte erbracht werden, indem die verkochte Ferratlösung mit titrirter Zinnchlorürlösung reducirt und der Zinnchlorürüberschuss mit Jod zurückgemessen wurde. Unter Berücksichtigung des gesammten Eisengehaltes konnte so leicht das Verhältniss von Fe zu O berechnet werden. Es ergab sich, wie erwartet war: $2\text{Fe} : 3\text{O}$.

Dr—

Richard Lorenz. Die Elektrolyse geschmolzener Salze. (Z. f. Elektrochem. 7, 753.)

Man kann geschmolzene galvanische Systeme herstellen, die wie „geschmolzene Accumulatoren“

wirken und reversibel sind, so z. B.

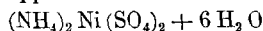
geschmolzenes Blei | geschmolzenes PbCl_2 |
Chlorgas | Kohle.

Eine solche Combination giebt mehrere Stunden lang ein constantes Entladungspotential (z. B. bei 506° 1,282 Volt), wenn man nur Sorge getragen hat, dass keine störenden Nebenreactionen in der Kette eintreten können. Störungen dieser Art hat man besonders dann, wenn der Kathodenraum von der Anode ungenügend getrennt ist, so dass die Metallnebel (Lösungen der Kathodenmetalle in ihren Salzschnmelzen) durch Diffusion zur Anode gelangen können, wo sie als kräftige Depolarisatoren wirken. Die Polarisationsphänomene bei der Elektrolyse geschmolzener Salze sind den früher beschriebenen Stromausbeutephänomenen völlig analog. Die Gültigkeit des Faraday'schen Gesetzes bei der Elektrolyse geschmolzener Salze wird auch erwiesen, wenn man die Vorgänge an der Anode untersucht: man findet Chlorausbeuten, die den Metallausbeuten genau entsprechen, wenn nur die Elektrolyse genügend lange gedauert hat, so dass sich der anodische Kohlenstift völlig mit Chlor gesättigt hat; im Anfang sind in Folge der Absorption des Chlors durch die Kohle die Chlorverluste grösser als die Metallverluste. Auch die verschiedenen Polarisationswerthe, die man bei der Elektrolyse geschmolzener Salze beobachten kann, entsprechen diesen Materialverlusten, und eine constante elektromotorische Kraft der Polarisationsentladung wird nur dann beobachtet, wenn das Gesetz von Faraday sowohl an der Kathode wie an der Anode erfüllt ist.

Dr—

W. Pfannhauser. Ueber das elektrochemische Verhalten des Nickelammonsulfates. (Z. f. Elektrochem. 7, 698.)

Der Zusatz von Ammonsulfat zur Lösung von Nickelsulfat, wie er in der Praxis gemacht wird, um eine gute elektrolytische Abscheidung des Nickels zu erzielen, bewirkt die Bildung des complexen Doppelsalzes Nickelammonsulfat

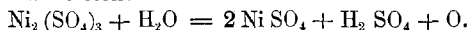


und erhöht das specifische Leitvermögen des Elektrolyten. Die Dissociation dieses Salzes ist je nach der Concentration verschieden; in conc. Lösungen sind in der Hauptsache Ammonium-

kationen und das complexe Anion $\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$ enthalten. Die Abscheidung des Nickels an der Kathode ist dann rein secundärer Natur; und nur wenn die Lösungen verdünnter sind oder hohe Stromdichten angewandt werden, scheidet sich Nickel primär ab, in diesem Falle aber schwarz und pulverig. Rühren des Elektrolyten, wodurch Concentrationsänderungen vermieden werden, sowie höhere Temperatur wirken günstig auf den Verlauf der Elektrolyse. Das complexe

Anion $\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$ liefert an der Nickelanode, indem es sich zu vorhandenem NiSO_4 addirt, das unbeständige Niccolisulfat $\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_3$, das seinerseits in neutraler Lösung äusserst leicht hydrolytisch zerfällt in Schwefelsäure und sich abscheidendes Nickelhydroxyd $\text{Ni}(\text{OH})_3$; in stark saurer Lösung dagegen zerfällt es vorwiegend unter Bildung von Nickelsulfat, Schwefelsäure

und Sauerstoff:



Infolge der Bildung der Niccoliverbindungen an der Anode tritt eine elektromotorische Gegenkraft auf, da sich die Oxydationskette

Nickel | Nickelammonsulfat |

Niccolisulfat | Niccolihydroxyd

ausbildet, die dem Zersetzungsstrom entgegenwirkt. Deshalb beobachtet man bei der Elektrolyse zwei Polarisationen: im Anfang kann man bei etwa 1 Volt für kurze Zeit Nickelabscheidung erreichen, sehr schnell steigt aber die Badspannung auf rund 2 Volt in Folge der erwähnten elektromotorischen Gegenkraft.

Messungen der Leitvermögen von Nickel-sulfat, Ammonsulfat und Nickelammonsulfat, Bestimmungen der Überführungen und der

einzelnen Potentialsprünge, die in Tabellen zusammengestellt sind, dienen zur Bestätigung der angeführten Anschauungen. Die Darstellung des Niccolisulfates oder anderer Niccolisalze in fester Form ist wegen der grossen Zersetzlichkeit derselben bis jetzt noch nicht gelungen. Dr—

Joh. Möller. Ueber die elektrolytische Reduction des o-Nitroanthrachinons zu o-Amidoanthrachinon. (Z. f. Elektrochem. 7, 741.)

o-Nitroanthrachinon in 270 Th. Alkohol und 30 Th. conc. Schwefelsäure gelöst und bei 50° unter Verwendung von Platinelektroden und Diaphragma (Anodenflüssigkeit: verd. Schwefelsäure 1:10) elektrolytisch reducirt, lieferte, ohne dass ein Zwischenproduct sicher nachgewiesen werden konnte, o-Amidoanthrachinon. Dr—

Patentbericht.

Klasse 8: Bleicherei, Wäscherei, Färberei, Druckerei und Appretur.

Weichmachen chlorirter Wolle durch Metallsalze. (No. 123 097. Vom 5. Januar 1899 ab. Jules Auguste Joseph Florin und Henri Louis Lagache in Roubaix.)

Patentanspruch: Verfahren, chlorirte Wolle wieder weich zu machen, darin bestehend, dass man die chlorirte Wolle zunächst in einem Bade behandelt, welches ein basisch mineralsaures Salz oder ein organisch saures Salz, wie ein Acetat, Oxalat, Tartrat, Citrat, Sulfoeyanat u. s. w. von Aluminium, Zink, Zinn, Eisen, Chrom oder auch ein Aluminat, Zinkat, Stannit oder Stannat enthält, sodann einem neutralisirenden Bade und schliesslich einige Stunden der Luft aussetzt, wobei die beiden erstgenannten Bäder auch in umgekehrter Reihenfolge angewendet werden können.

Mercerisiren von Baumwolle. (No. 122 488. Vom 23. October 1900 ab. Fr. W. Klein in Düsseldorf.)

Patentanspruch: Verfahren der Mercerisation der Baumwolle, dadurch gekennzeichnet, dass dieselbe, nachdem sie kalt in üblicher Weise mercerisirt ist, in heissen Natronlaugebädern gespült und successive gestreckt wird, deren Concentration beginnt mit ca. der ursprünglichen Stärke der zur Mercerisation verwandten Natronlauge und endigt in solch verdünnter Lösung, dass in ihr die Schrumpfkraft der Baumwolle aufhört, wobei entgegen dem Gange der Waare die Waschflüssigkeit sich im Gegenstrom bewegt und die Baumwolle bis zur ursprünglichen Länge und darüber hinaus gespannt wird, die Natronlauge in voller Concentration wieder gewonnen wird und die zum Spannen nöthige Kraft nur die Hälfte der auf den bisherigen Maschinen übliche ist.

Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Erzeugung von Krystallsoda. (No. 124 405. Vom 18. März 1900 ab. Josef Künstner in Obersiedlitz.)

Das Verfahren besteht darin, dass die genügend concentrirte (gesättigte) Sodalösung nicht wie bisher in grossen Krystallisationsgefässen allmählich der Abkühlung unterworfen wird, sondern in kleine Flüssigkeitstheile vertheilt und in diesen abgekühlt wird. Zu diesem Zwecke wird die gesättigte Sodalösung, welche etwa die Temperatur von 35° C. besitzt, durch kleine Öffnungen, z. B. in einer Streudüse, zerstäubt und der so erhaltene Flüssigkeitsregen abgekühlt. Die Abkühlung kann dadurch erreicht werden, dass gleichzeitig mit der Zerstäubung gepresste Luft der Flüssigkeit zugeführt wird. Sie kann aber auch dadurch erzielt werden, dass die zerstäubte Lösung, die vortheilhaft in senkrechtem Strahl zugeführt wird, aus einer genügenden Höhe herabfällt und ihr hierbei ein Strom kühler Luft entgegengeführt wird. Das Verfahren hat im Vergleich mit den bekannten Krystallisationsverfahren den Vorzug, Anlagen von bedeutend geringerem Umfange bei gleicher Leistungsfähigkeit wie bisher zu ermöglichen. Der Betrieb kann continuirlich gestaltet werden. Es werden keine Mutterlauge erhalten, vielmehr wird die gesammte in der Flüssigkeit enthaltene Sodamenge zum Krystallisiren gebracht. Es gelingt weiter in der beschriebenen Weise, kleine Sodakrystalle zu erhalten, ohne dass fremde Beimischungen nothwendig sind oder dass der bisherige grosse Kraftverbrauch erforderlich wäre.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Erzeugung von Krystallsoda aus gesättigter Sodalösung, dadurch gekennzeichnet, dass die Sodalösung zerstäubt und in zerstäubtem Zustande abgekühlt wird. 2. Die Ausführung des unter 1 geschützten Verfahrens in der Weise, dass die event. abgekühlte Sodalösung unter Zuführung von gekühlter Pressluft zerstäubt wird. 3. Die Ausführung des unter 1 bez. 2 geschützten Verfahrens in der Weise, dass die Sodalösung in senkrechter Richtung zerstäubt und ihr beim Herabfallen ein kalter Luftstrom entgegengeführt wird.

Reinigen und Entwässern von Aether. (No. 124 230. Vom 31. Januar 1901 ab. Dr. Herman Timpe in Berlin.)