

versetzt. Auf einem kochenden Wasserbade wird alsdann etwa die Hälfte der Salzsäure abgeraucht, die Lösung darauf mit heissem Wasser verdünnt, mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt, um die Unlöslichkeit der Baryumionen zu erhöhen, darauf durch Decantiren durch ein Filter vom Rückstande getrennt und ausgewaschen bis zum Verschwinden der sauren Reaction. Das Filtrat wird in einer Schale von Berliner Porzellan von ca. 500 ccm Inhalt aufgefangen, über dieser ein umgekehrter Trichter befestigt, der Inhalt zum Sieden erhitzt und durch tropfenweisen Zusatz von Sodalösung zunächst die Säure neutralisirt, dann das Zink als Carbonat ausgefällt. Durch Abfiltriren, Auswaschen und Glühen des Carbonats bestimmt man das Zink als Oxyd.

Die Menge des als Sulfid in dem Lithopon enthaltenen Zinks ermittle ich folgendermaassen: 1—1,5 g im Becherglase wie vorhin abgewogenes Lithopon wird mit 100 ccm

1-proc. Essigsäure bei Zimmertemperatur etwa $\frac{1}{2}$ Stunde digerirt, dann durch ein Filter decantirt und mit warmem Wasser ausgewaschen. Das möglichst kleine Filter wird dann zu dem noch im Becherglase verbliebenen Rückstande gethan und nebst diesem wie vorhin bei der Bestimmung des Gesamtzinks mit Salzsäure und chloresurem Kalium u. s. w. behandelt. Das so erhaltene Zinkoxyd giebt die Menge des als Sulfid im Lithopon enthaltenen Zinks an.

Aus der Differenz der ersten und der zweiten Zinkbestimmung erhält man das als Oxyd oder Oxydsalz vorhandene Zink.

Kohlensäure und ev. Schwefelsäure bestimmt man nach bekannten Methoden und bindet sie bei der Zusammenstellung der Resultate an Zink.

Das Baryumsulfat kann man direct durch Wägung des wie beschrieben mit Salzsäure behandelten unlöslichen Rückstandes bestimmen.

Sitzungsberichte.

Sitzung der Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Klasse. Vom 6. Februar 1902.

Prof. Skraup übersendet eine Arbeit: Über die Elektrolyse des Brechweinsteins, von Prof. Fr. v. Hemmelmayer. Durch Einwirkung starker Ströme erhält man an der Kathode sauerstoffhaltiges, pulverförmiges Antimon. Dieser Sauerstoffgehalt rührt, wie der Verfasser zeigt, von beigemengtem Antimontrioxyd her, während Marchand an der Anode Antimonsuboxyd (Sb_2O_3),

Böttger an der Kathode reines Antimon erhalten haben will. Nebenbei bildet sich Weinstein, ferner auf 2 Vol. Sauerstoff 1 Vol. Wasserstoff.

Prof. Lieben überreicht die im II. chemischen Laboratorium der Wiener Universität ausgeführte Arbeit: Über das Tabakaroma (Vorläufige Mittheilung), von S. Fränkel und A. Wogrinz. Das Tabakaroma wird, wie die Verfasser gefunden zu haben glauben, durch ein Alkaloid verursacht, dessen Pikrat bei 214° schmilzt und von dem des Nicotins verschieden ist. Th. Z.

Referate.

Technische Chemie.

Hydraulische Luftcompressoren. (Mitth. aus d. Prax. d. Dampfkessel- u. Dampfmasch.-Betriebs 24, 753.)

Das bekannte Wassertrommelgebläse der Laboratorien für niedrige Pressungen und kleine Leistungen ist von dem Amerikaner Taylor zuerst in's Grosse für industrielle Betriebe übersetzt worden und zwar unter Vermeidung jeder Maschinerie sowie jeder Kühlung; nur muss ein entsprechendes Wassergefälle zur Verfügung stehen. Bezüglich der Einzelheiten der Construction sei auf das Original verwiesen. Ein derartiger hydraulischer Luftcompressor eignet sich zur Nutzbarmachung der natürlichen Gefälle in Gebirgswasserläufen und Flüssen, sowie auch der künstlichen Gefälle von Thalsperren, Fluss- und Canalschleusen. In Deutschland wird er hauptsächlich Anwendung finden können für die Nutzbarmachung der durch Flussregulirungen verfügbar werdenden Wasserkräfte

mit grossen Wassermengen und kleinen Gefällen. Für Turbinen sind diese Wasserkräfte in vielen Fällen nicht werthvoll genug, weil ihre starken Schwankungen in Wassermenge und Gefällshöhe zur vortheilhaften Ausnützung sehr kostspielige und umständliche Turbinenconstructionen sowie weitgehende Reserven erfordern. Selbst bis zu 25 m Gefälle und unter ungünstigen Verhältnissen für den Schachtbau berechnen sich die Ausführungskosten eines hydraulischen Compressors geringer als diejenigen gleich leistungsfähiger Turbinenanlagen, namentlich wenn der Compressor unmittelbar neben oder hinter dem Wehr in das Wasser eingebaut wird, wobei die bei Turbinen erforderlichen Ober- und Untergraben in Fortfall kommen. Weitere Vorzüge des hydraulischen Compressors sind ausser dem Fortfall theurer Maschinen, weitläufiger Maschinenhäuser und theurer Fundamente die Einfachheit der Anlage und der ohne jede Aufsicht, Schmierung und Bedienung zuverlässige Betrieb. Die Rücksicht

auf möglichst Verminderung der Schachtkosten wird auf Erzeugung niedrig gespannter Luft in den Fällen führen, bei welchen die erhaltene Druckluft vermittelst Luftmaschinen in einer in der Nähe der Wasserkraft befindlichen Maschinenstation in elektrische oder Druckluftenergie von hoher Spannung zu transformiren ist.

In Wagog, einer kleinen Stadt im Staate Canada, befindet sich seit drei Jahren ein 150 pferdiger Compressor in störungsfreiem Betriebe. Derselbe erzeugt ohne Aufsicht und Wartung Pressluft von 5 Atmosphären zum Betriebe der Arbeitsmaschinen einer Kattundruckerei. Ein 500 pferdiger Compressor arbeitet in Ainsworth in Britisch Columbien, eine 700 pferdige Anlage in Marmora-Canada und eine 1500 pferdige in Norwich im Staate Connecticut sind im Bau begriffen. In Deutschland ist bisher eine alte, bereits aufgelassene Turbinenanlage des Hüttenwerkes Dillingen an der Saar durch Abteufen des bestehenden Turbinenschachtes auf grössere Tiefe für einen hydraulischen Compressor umgebaut worden. Der Nutzeffect ist bei demselben bis zu 95 Proc. nachgewiesen worden.

-g.

B. Osann. Ueber Störungen im Hochofengang. (Stahl u. Eisen 21, 1277.)

Verf. beschreibt zunächst den Hochofenprocess, wie er normal verläuft. Die directe Reduction drückt er durch die Formel $RO + C = R + CO$ aus; die Formel der indirecten Reduction lautet: $RO + CO = R + CO_2$. Rechenschaft darüber, was endgültig direct oder indirect reducirt ist, geben die Gichtgase, nachdem man die durch Erze und Zuschläge in die Gicht eingeführte Kohlensäuremenge abgezogen hat. Derjenige Sauerstoff ist durch indirecte Reduction entfernt, der in den Gichtgasen als $\frac{1}{11}$ der Kohlensäuremenge ermittelt wird. Man begeht keinen grossen Fehler, wenn man behauptet, dass die indirecte Reduction ohne besonderen Wärmebedarf von aussen her vor sich geht. In oberen Ofenzonen erfolgt die Zerlegung des Kohlenoxyds in Kohlenstoff und Kohlensäure nach der Gleichung $2 CO = CO_2 + C$. Dieser Vorgang vermehrt den Kohlensäuregehalt der Gase. Seine Wirkung ist die der indirecten Reduction in Bezug auf Kohlenstoffsparrniss; denn es ist gleichbedeutend, ob $FeO + CO + C = Fe + CO_2 + C$ oder $FeO + CO + C = Fe + 2 CO = Fe + CO_2 + C$ geschrieben wird. Die Erscheinung kann nicht genügend erklärt werden; sie tritt in Temperaturen von 300 bis 400° sehr stark und von da wieder abnehmend auf, die Gegenwart von Eisenoxyden ist dabei unerlässlich, doch spielt deren Menge keine Rolle. In den angegebenen Gichtgasanalysen fällt auf, dass die Gase vielfach bei höherem Kokssatz eine hohe Kohlensäuremenge bei wenig Kohlenoxyd zeigen. Unerklärt ist bei den Gichtgasen eines Ferrosiliciumofens der plötzliche Abfall des Kohlenoxydgehalts von 29 bis 31 Proc. auf 25 Proc., der ohne Änderung der Betriebsverhältnisse eingetreten ist. Die Verminderung des Heizwerthes der Gase durch den Gichtstaub ist gering. Falls nicht ein geringer Gehalt an brennbaren Gasen die Ursache bildet, so kann ein beständiger Wechsel in der Zusammensetzung des Gases die Herabsetzung des Brennwerthes bewirken.

Verf. beschreibt solche von ihm beobachtete Erscheinungen und geht dann zur Besprechung des viel häufiger eintretenden Falles über, bei welchem ein Mindergehalt an brennbaren Substanzen auftritt, der nicht im Einklang mit dem Kokssatz steht, vielfach sogar gerade bei erhöhtem Kokssatz sich geltend macht.

Die Kohlenstoffausscheidung im Hochofen wird durch zwei Umstände begünstigt, nämlich durch langsamen Gang und durch Oberfeuer. Nach einem Versuch Ledebur's dürften ausgeschiedene Kohlenstoffmassen begünstigend auf weitere Ausscheidungen einwirken. Nach dem Verf. verursacht der abgeschiedene Kohlenstoff langsamen, ohne besondere Veranlassung wechselnden Ofengang, bei dem grösstentheils schlechtes Eisen fällt. Auch das Hängen der Gichten führt Verf. darauf zurück, ferner eine Erscheinung, die er als unregelmässigen Schmelzgang bezeichnet. Diese äussert sich in vielfach schlecht brennenden Gasen, Zurückbleiben des wirklichen Ausbringens gegen das berechnete, dann wieder Voreilen des ersteren, Ungleichförmigkeit der Schlacke und des Roh Eisens.

Da.

O. Simmersbach. Die Anthracithochöfen in Südrussland. (Stahl u. Eisen 21, 1090.)

Trotzdem das Anthracitgebiet in Südrussland mehr als dreimal so gross ist als das Steinkohlenrevier des Donetz, so arbeitet die dortige Hochofenindustrie doch nur zum geringsten Theile mit Anthracit, nämlich nur in Sulin auf den Pastuchowschen Hochöfen. Der russische Anthracit zeigt eine rauhe, derbkörnige Structur im Gegensatz zu nordamerikanischen Anthracit, welcher letzterer auch bedeutend weniger Schwefel enthält bei höherem Aschengehalt. Im Donetz-Hochofenanthracit kann man im Durchschnitt 6 Proc. Asche bei $2\frac{1}{2}$ Proc. Schwefel annehmen, während der Donetzkoks mindestens das Doppelte an Asche und fast die gleiche Schwefelmenge aufweist. Der hohe Phosphorgehalt in einzelnen Anthraciten muss bei der Bessemerroheisen-Darstellung in Berücksichtigung gezogen werden. Je nach seiner Lagerungsweise besitzt der Anthracit in mehr oder minder grossem Maasse die Neigung, beim Erhitzen in zahlreiche kleine Stücke und zu Pulver zu zerspringen.

Bei der Anwendung des Anthracits für den Hochofenbetrieb ist in Folge der hohen Entzündungstemperatur und Dichtigkeit eine hohe Windtemperatur erforderlich. Die Windpressung muss umso stärker sein, je leichter der Anthracit zerspringt; der Winddruck ist 50 Proc. höher als beim Kokshochofenbetrieb und erhöht sich dementsprechend auch die Gasmenge. Verf. giebt nun eine Zusammenstellung der Profile südrussischer und amerikanischer Anthracithochöfen. In der Productionsfähigkeit stehen die südrussischen Hochöfen nicht zurück. Bei einem theilweise neugebauten Hochofen trägt das Gestell und die halbe Rast einen gusseisernen, gekühlten Panzer; der obere mit Blech umgürtete Theil der Rast wird durch eine Spritzwasserleitung berieselt. Dieser gusseiserne Kühlpanzer bewährt sich sehr gut, indem die Kühlung ununterbrochen wirkt, so dass sich keinerlei Ansätze bilden können. Der Betrieb

der Öfen mit Anthracit stellt sich im Vergleiche zum Koksbetrieb nicht unwesentlich schwieriger, weil das Zerspringen des Anthracits in der Hitze den gleichmässigen Niedergang der Gichten hindert. Es wirkt vortheilhaft, wenn man jeweilig nach dem Abstich 5 bis 10 Minuten nur mit halber Windpressung bläst, und auf einen neuen heissen Winderhitzer umwechselt, damit der Anthracitstaub sich entzündet und verbrennt. Beginnt die Beschickung in Folge der Anhäufung von Anthracitstaub im Ofen zu hängen, so ist es vortheilhaft, während $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde 2 bis 8 Fass Naphta bez. Petroleum in den Ofen zu blasen; hierdurch wird eine solche Hitze im Gestell erzielt, dass aller Anthracitstaub verbrennt und der Wind wieder durch die Ofensäule dringen kann. D2.

L. Blum. Zur Constitution der Hochofenschlacken. (Stahl und Eisen 21, 1024.)

Die Berechnung des Hochofenschlacken erfolgt nach zwei Verfahren; das eine ist das stöchiometrische von Mrázek, das zweite von Platz. Bei dem ersten Verfahren wird die Annahme gemacht, dass in der Schlacke Kieselsäure und Basen sich im Verhältniss ihrer Moleculargewichte gegenüberstehen und die Basen sich in diesem Verhältniss untereinander vertreten können. Nach Mrázek können also Thonerde und Kalk einander vertreten. Bei dem Verfahren von Platz wird ein bestimmtes Gewichtsverhältniss zwischen Kieselsäure und Thonerde einerseits und den Basen von der allgemeinen Formel RO andererseits aufgestellt, das procentuale Verhältniss also durch den Bruch $\frac{\text{RO-Basen}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} = 52$ ausgedrückt. Dieses von Platz aufgestellte mittlere Verhältniss, welches sowohl für die Darstellung von Grau- als von Weisseisen gilt, ist von Ledebur mit Berücksichtigung des an Schwefel gebundenen Kalkes der Schlacke als $\frac{\text{RO-Basen}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} = 49$ angenommen worden. Nach Platz können Thonerde und Kieselsäure einander vertreten, d. h. es spielt die Thonerde in den Hochofenschlacken die Rolle einer Säure, während sie nach Mrázek als Base aufzufassen ist. Letztere Ansicht ist weniger wahrscheinlich, doch ist auch die Auffassung von Platz nach dem Verf. nicht ganz einwandsfrei.

	Die thonerdereichere Schlacke I	Die thonerdeärmere Schlacke II
	Proc.	Proc.
Si O ₂	30,97	32,05
Fe O	1,28	1,20
Mn O	0,49	0,46
Al ₂ O ₃	19,08	17,19
Ca O	45,12	46,55
Mg()	2,44	2,03
S	0,98	0,96

Die Entscheidung der Frage, welche Rolle der Thonerde in Hochofenschlacken zukommt, versucht der Verf. durch den Vergleich zweier untersuchten Hochofenschlacken von zwei Möllern, die unter gleichen Umständen als monatliche Durchschnitte der Abstiche eines Hochofens erzeugt werden. Die zwei Möller wiesen verschiedenen Thonerdegehalt auf, der Hochofen erzeugte manganfreies Thomaseisen. Während der Betriebsdauer von je einem Monat wurden je drei

Schlackenanalysen vorgenommen, von welchen das Mittel berechnet wurde. Die mittlere Zusammensetzung ergab sich wie vorstehend angegeben.

Aus der Analyse berechnet nun der Verf. den Silicierungsgrad. Nach Mrázek beträgt derselbe bei I $\frac{16,498}{22,730} = 0,726$, bei II $\frac{17,073}{22,069} = 0,773$.

Die Schlacke I wäre demnach ein Gemisch von 62,2 Proc. Singulosilicat mit 37,8 Proc. Subsilicat, II ein Gemisch von 70,7 Proc. Singulosilicat mit 29,3 Proc. Subsilicat. Schlacke I hätte also grössere Basicität als die thonerdeärmere II, was jedoch nach den Betriebsergebnissen nicht der Fall ist. Die Thonerde ist nicht im Stande, den Kalk zu vertreten, und die berechnete, scheinbar grössere Basicität der Schlacke I ist auf den Sauerstoff, herrührend von dem Mehrgehalt an Thonerde, zurückzuführen. Fasst man hingegen die Thonerde als Säure auf, so ergibt sich das Verhältniss RO-Basen

$\frac{\text{Si O}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Ca O}}$ (mit Berücksichtigung des an Schwefel gebundenen Calciums) bei der Schlacke I zu $\frac{49,6}{50,4}$, bei II zu $\frac{50,5}{49,5}$, stimmt also bei der letzteren

mit der von Ledebur angegebenen Mittelzahl 51 besser überein. Nach Platz wäre also die thonerdereichere Schlacke I weniger basisch als II. Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Schlussfolgerung nimmt Verf. die Zusammensetzung des Roheisens zu Hülfe. Der Schwefelgehalt des bei dem Betriebe mit dem thonerdereicheren Möller erblasenen Roheisens betrug im Durchschnitte von 119 Bestimmungen 0,113 Proc.; der mittlere Schwefelgehalt während des Betriebes mit dem thonerdeärmeren Möller ergab sich aus 155 Abstichen zu 0,115 Proc. Da die Schwefelgehalte des Roheisens demnach gleich sind, muss die Basicität der beiden Schlacken trotz der verschiedenen Verhältnisszahlen auch gleich sein. Mit Berücksichtigung der bis auf ihren Thonerdegehalt annähernd gleichen Zusammensetzung der Schlacken schliesst der Verf., dass der Thonerdegehalt weder von basischem noch von saurem Einflusse auf den Charakter der Schlacke sein kann, sondern dass seine Rolle nur eine indifferente ist.

Das Verhältniss $\frac{\text{SiO}_2}{\text{CaO}}$ beträgt bei I 0,686, bei II 0,688, was wieder auf gleiche Basicität hinweist. Der basische Charakter dieser thonerdehaltigen Hochofenschlacken wäre somit allein abhängig von der Gegenwart eines basischen Kalksilicats. Die moleculare Zusammensetzung ergibt sich in beiden Fällen zu 3 Ca O . 2 Si O₂, welches Sesquicalciumsilicat aus 41,69 Proc. Si O₂ und 58,31 Proc. Ca O besteht. Abgesehen von dem an Schwefel gebundenen Kalk muss demnach in der Hochofenschlacke der Kalk und die Kieselsäure in dem Verhältniss $\frac{58,3}{41,7}$ vorhanden sein.

Es ergeben sich die folgenden Schlussfolgerungen: 1. Der Thonerdegehalt einer basischen Hochofenschlacke übt auf die Eigenschaften derselben weder einen basischen noch sauren Einfluss aus; er verhält sich neutral. 2. Der basische Charakter einer Schlacke ist stets abhängig von einem bestimmten Kalkgehalte derselben, welcher,

nach Abzug des an Schwefel gebundenen Kalkes, noch immerhin so hoch sein muss, um mit der vorhandenen Kieselsäure ein Sesquicalciumsilicat von der Formel $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ bilden zu können. 3. Die basischen Hochofenschlacken sind deshalb im Sinne der Ledebur'schen Lösungstheorie als ein Sesquicalciumsilicat aufzufassen, in welchem Thonerde und die anderen neben dem Kalk vorhandenen RO-Basen als indifferente Körper in Lösung sich befinden.

Bei der Darstellung von gewöhnlichem Weisseisen pflegen die Hochofenschlacken neben einem höheren Kieselsäuregehalt einen niedrigeren Kalkgehalt aufzuweisen. Verf. giebt die Analyse einer Schlacke an, die durchschnittlich bei der Verhüttung Luxemburger Minette auf gewöhnliches Puddelisen erhalten wird. In solchen Schlacken wird das Verhältniss zwischen Kieselsäure und Kalk durch den Bruch $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = \frac{48,2}{51,8}$ ausgedrückt. Die Darlegungen des Verf. führen zu einer vereinfachten Berechnungsweise des Hochofenmöllers, welche Verf. an einigen Beispielen näher erörtert.

Dz.

F. Grassmann. Thomas- oder Martinflusseisen? (Stahl und Eisen 21, 1021.)

Welchem von den verschiedenen Processen zur Flusseisendarstellung der Vorzug zu geben ist, entscheidet allein der wirtschaftliche Erfolg, da bezüglich der Qualität Thomasflusseisen dem Martinflusseisen als ebenbürtig anerkannt worden ist. Verf. stellt demnach eine vergleichende Selbstkostenberechnung der verschiedenen Prozesse unter gleichen Bedingungen auf. Eine grosse Rolle für den Preis des fertigen Productes spielt der Preis des Rohmaterials. Der Preisunterschied zwischen Thomasflusseisen und anderen für die Flusseisendarstellung geeigneten Roheisen liegt im Phosphorgehalte und kann mit ca. 1 M. zu Ungunsten des Thomasflusseisens bewerthet werden.

Von grosser Bedeutung für den Herstellungsprocess ist der bei der Umwandlung des Roheisens in Flusseisen stattfindende Verlust. Talbot sowie Bertrand-Thiel haben versucht, den bei Oxydationsprocessen im Allgemeinen grossen Verlust zu umgehen, indem sie hochprocentige Erze mit dem Roheisen zusammenschmolzen. Das hierbei stattfindende Durcheinandergehen zweier entgegengesetzt wirkender Prozesse, wie Oxydation und Reduction, ist nach dem Verf. vom metallurgischen Standpunkte zu verwerfen, da man nicht im Stande ist, jeden Process im Sinne einer ökonomischen Verwendung der einzelnen Elemente zu leiten. Kohle, Kalk, Erze und feuerfeste Materialien beeinflussen wesentlich die Selbstkosten der verschiedenen Prozesse. Nach der vom Verf. angestellten Berechnung zieht derselbe den Schluss, dass der alte durch die Praxis schon vielfach bestätigte Erfahrungssatz bestehen bleibt, wonach der sicherste, billigste und directeste Process zur Flusseisendarstellung mit der Gicht des Hochofens beginnt und im Converter endigt.

Auch bezüglich der Löhne ist nach dem Verf. der Thomasprocess allen anderen Verfahren bedeutend überlegen. Die Bewegung sämtlicher Materialien geschieht beim Thomasprocess maschinell und leistet 1 Converter soviel wie 8—10 Schmelz-

öfen bei den andern Verfahren; bei den letzteren muss ein grosser Theil der Hilfsarbeiten von der Hand ausgeführt werden. Durch Probenehmen, Nachsetzen von Hilfsmaterialien, Verlust an Zeit durch Abwarten auf die Beendigung der Wirkungen der einzelnen Elemente aufeinander u. s. w. werden die Löhne bei den Schmelzverfahren bedeutend erhöht. Der höhere Phosphorsäuregehalt der erzeugten Thomasschlacke bedeutet auch einen grossen Vortheil für die Selbstkosten des Thomasprocesses; bei den im Martinofen ausgeführten Processen, mit Ausnahme des Bertrand-Thiel-Processes, fallen werthvollere Schlacken nicht ab. Verf. kommt aus den angegebenen vergleichenden Betrachtungen zu dem Schlusse, dass der Thomasprocess gegenüber allen anderen Frischprocessen noch einen bedeutenden Vorsprung besitzt. Alle Bestrebungen, aus den Erzen direct Flusseisen herzustellen, mögen sie als Nebenprocess auftreten oder selbständig betrieben werden, haben für deutsche Verhältnisse wenig Aussicht auf Erfolg, da die für diese Verfahren erforderlichen hochprocentigen Erze nur in sehr beschränktem Maasse in Deutschland zu finden sind.

Dz.

Glasurebrände im Ringofen. (Thonind.-Ztg. 25, 2198.)

Die Hauptübelstände für Glasurbrennen sind: 1. Die Berührung der Glasur durch Feuergase und ihr wechselnder Einfluss auf die Farbe. 2. Die Farbenveränderung des Scherbens durch Feuergase und Sinterung. 3. Die Temperaturunterschiede im Ofenquerschnitt. 4. Die Einflüsse der Flugasche. 5. Die Verunreinigung durch Schmauchgase. Gegen diese Gefahren kann der Glasureinsatz nur durch muffelartiges, dicht schliessendes Einbauen und durch gewissenhaftesten Brennbetrieb geschützt werden. Diese ungünstigen Umstände treten aber nicht allein beim Ringofen, sondern auch bei anderen Brennöfen auf. Der Kernpunkt des Misslingens der Glasuren im Ringofen liegt aber darin, dass die Glasur im Ringofen zu lange Zeit in der Gluth steht und dadurch das Verdampfen oder Verflüchtigen der Metalloxyde begünstigt wird. Namentlich sind die Metalloxyde am ehesten geneigt zu verdampfen, wenn sie lange in der Vorgluth stehen, ehe sie schmelzen. Das ist beim gewöhnlichen Ringofenbetrieb 3—4 Tage; auch die gleiche Dauer der Voll- und Nachgluth begünstigt ein Verdampfen der Metalloxyde.

Der Ringofen ist demnach kein Brennapparat für tadellose Glasuren. Im periodischen Ofen, welcher eine Muffel beherbergt, sind auch die andern Umstände, welche den Glasurebrand schädlich beeinflussen, eher und leichter zu überwinden; die Temperaturschwankungen können bei sachgemässer Bauart vermieden, Feuer und Schmauchgase sowie Flugasche gänzlich fern gehalten werden.

-g.

Aräometer zur Consistenzprüfung von Glasuren und Schlicker. (Thonind.-Ztg. 26, 59.)

Der nach M. Uffrecht zu genanntem Zweck empfohlene, von Dr. Sauer und Dr. Göckel in den Handel gebrachte Aräometersatz besteht aus 5 kurzen Einzelspindeln von ca. 13 cm nutzbarer Länge, von welchen je eine die specif. Gewichte

1—1,2; 1,2—1,4 . . . 1,8—2,0 umfasst; jede Einzelspindel ist wieder in 20 Theile getheilt. Will man einen Glasurbrei oder dergl. auf eine bestimmte Consistenz einstellen, so legt man zweckmässig, um das Ablesen in der Flüssigkeit zu ersparen, einen ganz feinen Gummiring um die gewünschte Marke, rührt auf und giebt je nach Bedarf Wasser oder dickern Glasurbrei unter Umrühren hinzu, bis der Gummiring an der Oberfläche einspielt.

-g.

Th. Ludwig. Zur Constitution des Portlandcements. (Thonind.-Ztg. 25, 2084, 1212.)

Aus den ausführlichen Darlegungen zieht Verf. für die Praxis folgende Schlüsse: Zu erstreben ist beim Brennen ein möglichst hoher Gehalt von SiO_2 , 3 CaO , zu vermeiden freier Kalk. Letzterer ist in guten Cementen bisher nicht nachgewiesen. Die Versuche, ihn nachzuweisen oder quantitativ zu bestimmen, beweisen nur, dass die verwandten Reagentien im Stande sind, CaO aus stark basischen Silicaten abzuspalten. Die Darstellung des reinen Tricalciumsilicates ist in der Praxis bisher unmöglich, es müssen vielmehr, um die Bindung von CaO und SiO_2 zu vermitteln, Flussmittel angewendet werden. Als solche kommen für die Praxis aus ökonomischen Gründen nur Thonerde und Eisenoxyd in Betracht; ob statt ihrer auch andere Flussmittel, z. B. Kali oder Natron, Verwendung finden könnten, ist noch nicht erwiesen. Thonerde, die überhaupt nur als Silicat verwendet wird, hat den Vorzug, das Formen von Klinkern zu ermöglichen und beim Brennproceß etwa überschüssigen Kalk, wenn dessen Menge nicht zu gross ist, in Form von Aluminaten zu binden, welche mit zur Erhärtung beitragen. Doch ruft die Anwesenheit grösserer Mengen von Aluminaten auch Übelstände hervor, namentlich wird die Zerstörung im Meerwasser und das Rapidbinden hauptsächlich den Aluminaten zugeschrieben. Das Eisenoxyd, im Thon als Oxyd oder Hydroxyd enthalten, vermag eben mit dem Thon zusammen ein leichter schmelzbares Glas zu bilden und dem Zerfallen entgegenzuwirken. Überschüssiger Kalk kann durch Eisenoxyd nicht gebunden werden, weshalb bei Verwendung von Eisenoxyd allein die Kalkmenge genauer abgepasst werden müsste, als es im Grossen möglich ist, während auch gleichzeitig das Bindemittel für die Klinker fehlen würde. Das Eisenoxyd trägt nicht zur Erhärtung bei. Das günstigste Verhältniss wird demnach erzielt werden durch gleichzeitige Anwendung beider Flussmittel, also durch Verwendung eines verhältnissmässig thonerdearmen, aber eisenreichen, natürlich auch sandfreien Thones. Ziegellehm, der durch Schlamm von Sand befreit ist, dürfte als ein sehr geeignetes Material zu bezeichnen sein. Schliesslich macht Verf. noch auf eine Darstellungsweise der Cementzusammensetzung nach Äquivalentverhältnissen der Kieselsäure und Basen aufmerksam.

-g.

A. Lidoff. Vacuum-Talgschmelze. (Seifenfabrikant 21, 1294.)

Der Rohtalg wird sofort sorgfältig ausgewaschen, dann von Knochen, Fleisch u. s. w. befreit und sortirt. Hierauf zerkleinert man ihn auf der

Schneidemaschine und vermahlt ihn in der Mahlmaschine zu einem gleichmässigen Brei, den man solange auswäscht, bis das ablaufende Waschwasser völlig klar und geruchlos ist. Endlich wird der Talg bei einer Luftverdünnung von 350 bis 400 mm im Kessel ausgeschmolzen. Der Inhalt des Kessels wird in den Klärbottich entleert und hierin unter Vermeidung schneller Abkühlung sich selbst überlassen. Den geklärten Talg filtrirt man endlich, worauf man ihn erstarren lässt. Er ist rein weiss, krystallinisch, geruchfrei und sehr luftbeständig. Auch die bei dieser Art der Talgschmelze abfallenden Grieben sollen sich durch vorzügliche Beschaffenheit auszeichnen.

Bo.

C. Stiepel. Sind Seifenwirkung und Alkali-Abspaltung unzertrennliche Begriffe? (Seifenfabrikant 21, 1133, 1157, 1185, 1209.)

Verfasser bespricht zunächst das chemische Verhalten der fettsauren Alkalien, bez. Seifen gegenüber Wasser und die chemischen Theorien der Seifenwirkung, die Erklärung der Seifenwirkung auf physikalischer Grundlage u. s. w., alles unter sehr vollständiger Anföhrung der betreffenden Litteratur seit Chevreul. Des Weiteren wird die Abhängigkeit des Desinfectionswerths der Seife von ihrer hydrolytischen Zersetzung erörtert und constatirt, dass zur Zeit noch nicht feststeht, ob schon vorhandenes freies Natron oder die durch Hydrolyse entstehende Natronlauge Ursache der desinficirenden Wirkung der Seife sei.

Auf diese zum grössten Theil historisch-kritischen Erörterungen folgt ein Bericht über verschiedene Experimentalarbeiten des Verfassers. Es handelte sich zunächst um die Frage, ob alle fettsauren Alkalien hydrolytische Spaltung erleiden und ob diese unbedingte Voraussetzung der Seifenwirkung sei. Es stellte sich heraus, dass die Alkalisalze der eigentlichen Fettsäuren bis mit denen der Pelargonsäure keine Zersetzung durch Wasser (1 g Fettsäure, 500 ccm Wasser) erleiden, die Hydrolyse vielmehr erst beim caprinsäuren Natrium beginnt. Von hier ab nimmt die Geschwindigkeit und Vollständigkeit der hydrolytischen Zersetzung schnell zu und macht beim palmitin- und stearinsäuren Natrium fast 50 Proc. aus. Die bei dieser Zersetzung entstehenden sauren fettsauren Alkalien sind unlöslich und haben keinerlei Seifeneigenschaft. Die Untersuchung der Seifen aus Fetten von bekannter Zusammensetzung bestätigte die mit den fettsauren Alkalien gemachten Erfahrungen. Besonders interessant ist die Beobachtung, dass eine gute neutrale Kokosseife nur wenig durch Wasser zersetzt wird, letzteres also nur wenig alkalisch macht und daher auf die Haut kaum nachtheilig wirken kann, wie man gewöhnlich glaubt annehmen zu müssen. Dabei besitzt die kaum dissociirte Kokosseife doch vollständige Seifenwirkung; ja wenn man die Fettsäuren des Kokosöls in Wasser genau mit der äquivalenten Menge Alkali neutralisirt, erhält man Lösungen mit allen Eigenschaften einer Seifenlösung. Somit sind Seifenwirkung und Alkali-Abspaltung nicht unzertrennlich, die Seife kann vielmehr ohne hydrolytische Zersetzung reinigend wirken. Erleidet sie diese Spaltung, so kommt der entstehenden Lauge natürlich ebenfalls

reinigende Wirkung zu; jedoch wird die entsprechende Menge Seife wegen Übergangs in saure Seife unwirksam.

Die Seifenwirkung ist als rein physikalische Eigenschaft einer Anzahl verschiedener Stoffe anzusehen, nämlich der eigentlichen Seifen, der Harzseifen, der Saponin-substanzen u. s. w. Gemeinschaftliche Eigenschaft dieser Stoffe ist das Schäumen mit Wasser, die stark benetzende Eigenschaft ihrer Lösungen und deren Fähigkeit, mit Fetten und Fettsäuren Emulsionen zu bilden; endlich verhindern die Lösungen das erneute Absitzen indifferenten Stoffe auf dem zu reinigenden Gegenstände.

Der Verfasser empfiehlt endlich noch die Herstellung medicinischer Seifen, welche in Wasser kein Alkali abspalten, als für die Hautpflege und Hautheilkunde besonders wichtig; er nennt solche Seifen neutral. Geeignete Fettsäuren (Capryl-, Caprin-, Laurinsäure) oder deren Gemische sollen mit derjenigen Menge Alkali gesättigt werden, welche bei Gegenwart von viel Wasser neutralisierend wirken würde. Die praktische Ausführung soll so geschehen, dass mit der Alkalimenge zunächst soviel Fettsäure gesättigt werden soll, als dem Neutralisationspunkt in Alkohol entsprechen würde. Dieser Seife soll dann der Rest der Fettsäuren incorporirt werden.

Bo.

Elektrochemie.

L. Sproesser. Ueber Alkalichlorid-Elektrolyse an Kohlenanoden. (Z. f. Elektroch. 7, 971, 987, 1012, 1027, 1071, 1083.)

In der elektrolytischen Technik werden zwei Sorten Kohlen benutzt: Retortenkohlen oder sogen. Naturkohlen und künstliche Anodenkohlen oder sogen. Kunstkohlen. Es wurde eine Anzahl solcher Kohlen einer vergleichenden Untersuchung unterzogen in Bezug auf Asche, Verkokung, Porosität und Verbrennungswärme. Der Aschengehalt der Naturkohlen ist geringer (0,2—2,3 Proc.) als der der Kunstkohlen (bis 6,1 Proc.), auch ist das spec. Gew. höher. Die Verbrennungswärme wurde für alle Kohlenarten nahezu gleich gefunden. Der Angriff, den die Kohlen bei der Alkalichloridelektrolyse erleiden, besteht in der Hauptsache in einer Oxydation unter Kohlensäurebildung, und nur ausnahmsweise findet bei einzelnen Kohlen eine theilweise Chlorirung statt, die für die Zerstörung derselben eine geringere Bedeutung besitzt. Neben dem Verlust durch Verbrennung tritt noch ein solcher durch unverändert abfallende Kohle auf, der bei einzelnen Kohlen den chemischen Verlust übertreffen kann. Doch ist auch diese mechanische Zerstörung auf chemische Einwirkung zurückzuführen; denn man kann an derselben Kohle als Kathode eine langandauernde heftige Gasentwicklung erzeugen, ohne dass die geringste Veränderung zu bemerken wäre. Die elektrolytischen Versuche ergaben sowohl ohne wie mit Diaphragma im Allgemeinen Übereinstimmung. Bei höherer Temperatur war der Angriff auf die Kohle erheblich stärker als bei niedriger. Das Oxydationsvermögen des elektrolytischen Sauerstoffs gegen Kohlen erwies sich ausser von der natürlichen Widerstandsfähigkeit der Kohlenarten und von der mit der

Temperatur steigenden Reaktionsgeschwindigkeit auch noch in hohem Grade abhängig von dem Potential des Sauerstoffs. So wurden die Kohlen weit mehr in saurer Lösung angegriffen als in alkalischer, weil in saurer Lösung der Sauerstoff ein weit höheres Potential besitzt, als in alkalischer. Mit der Angreifbarkeit der Kohlen in Chloridlösungen geht die Zerstörung in Schwefelsäure oder in Natronlauge durchaus nicht parallel; sie ist in Schwefelsäure sehr intensiv und beträgt meist über 90 Proc.; in Natronlauge ist sie bedeutend geringer, und der Angriff schwankt hier stark mit der Kohlenorte. Eine Prüfung von Kohlen hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit zur Elektrolyse von Chloridlösungen kann sonach nur durch Untersuchung in Chloridlösungen selbst erfolgen. Die allgemeinen Bedingungen, unter denen die Kohlen bei ihrer Anwendung zur Chloridelektrolyse am meisten geschont werden, sind hohe Chloridconcentration, niedere Temperatur und hohe Stromdichte. Die Kohle soll möglichst dicht und hart, ihre Porosität gering sein. Beim Diaphragmenverfahren wird zweckmässig meist in der Wärme gearbeitet, damit der Badwiderstand möglichst verkleinert wird; es ist dann der Hydroxylentladung durch hohe Chloridconcentration und nicht zu geringe anodische Stromdichte entgegen zu arbeiten. Beim Quecksilberverfahren bringt Kohle die Möglichkeit von Chlorknallgasbildung mit sich, weil die Sauerstoffentladung eine Vermehrung der Salzsäure bedingt und am Amalgam Wasserstoff entbunden wird. Man wird daher bei diesem Verfahren, um Explosionsgefahren zu vermeiden, bei niedriger Temperatur arbeiten, wodurch der Angriff der Anodenkohlen verringert wird. Dass für das Glockenverfahren Kohlen als Anoden erfolgreich zu verwenden sind, geht aus den von Adolph (d. Zeitschr. 1901, 758) angestellten Untersuchungen hervor.

Dr.

F. Foerster und Erich Müller. Ueber die bei der elektrolytischen Darstellung von Alkalihypochloriten und Chloraten erreichbaren Strom- und Energieausbeuten. (Z. f. Elektroch. 8, 8.)

Bei der elektrolytischen Darstellung der Hypochlorite und Chlorate sind die Ursachen der Stromverluste die kathodische Reduction der unterchlorigsauren Salze und die anodische Entwicklung von gasförmigem Sauerstoff. Die erstere Störung kann man durch einen Zusatz von Kaliumchromat zum Elektrolyten so gut wie völlig beseitigen (s. diese Zeitschr. 1901, 276), die zweite wird behoben, wenn man an Stelle der glatten platinirten Elektroden benutzt. Es gelingt dann, die Stromausbeute bis nahe zu der von der Theorie geforderten zu steigern (95—99 Proc.), und man kann Concentrationen von bleichendem Chlor erhalten, wie sie bisher noch nicht annähernd erreicht wurden. Die höchste so erreichte Concentration betrug 38,5 g bleichendes Chlor im Liter. Hierbei ist die Energieausbeute noch immer günstig; denn die Erzeugung des Hypochlorits in dieser Concentration erforderte nur das 1,8-fache des theoretischen Energieminimums (1 g Hypochloritsauerstoff benötigte 13,5 Wattstunden statt 7,2). Die Platinirung hält sich an der Anode aber nur gut

bei geringer Stromdichte, sonst werden durch die Elektrolyse nicht unerhebliche Mengen des Platin schwarz abgerissen und die Badspannung steigt an. — Für die Darstellung von Chlorat ist die Anwesenheit von freier unterchloriger Säure von Bedeutung, da die Reaction nach der Gleichung erfolgt: $2\text{HOCl} + \text{NaOCl} = \text{NaO}_3\text{Cl} + 2\text{HCl}$. Bei der Elektrolyse neutraler Alkalichloridlösungen wird die unterchlorige Säure durch denjenigen Theil der Stromarbeit geliefert, der an der Anode Sauerstoff entwickelt und also den hier in Betracht kommenden Stromverlust bedeutet. Setzt man nun dem Elektrolyten im Laufe der Elektrolyse Salzsäure in solcher Menge zu, dass das für die Chloratbildung günstige Verhältniss von Hypochlorit und unterchloriger Säure hergestellt und dauernd erhalten wird, so erhält man bei Verwendung von platinirten Elektroden und bei Kaliumchromatzusatz Stromausbeuten an Chlorat, die dem theoretischen Werthe sehr nahe liegen. Bei einer Spannung von 3,66 Volt wurden so 98 Proc. Stromausbeute erzielt und zur Erzeugung von 1 g Chloratsauerstoff waren 12,5 Wattstunden (theoretisch 7,4) nöthig. Dr.

F. Haber und R. Geipert. Versuche über Aluminiumdarstellung. (Z. f. Elektroch. 8, 1 und 26.)

Über den technischen Aluminiumprocess der Elektrolyse einer schmelzflüssigen Lösung von Thonerde in Kryolith sind bisher nur wenig genauere Nachrichten an die Öffentlichkeit gelangt. Es gelingt indessen unschwer, die Aluminiumdarstellung im Laboratorium auszuführen. Der von den Verfassern angewandte Ofen bestand der Hauptsache nach in einem grossen Block aus künstlicher Kohle mit einer Aushöhlung, in welche eine Kohleanode an einem beweglichen stromzuführenden Halter hinabgesenkt wird. Der Kohlenblock stand auf einer Kupferplatte, die als Stromzuführung diente. Als Material diente ein künstlicher Kryolith von 96,3 Proc. AlF_3 und 3,4 Proc. NaF (natürlicher lieferte viel weniger gute Ergebnisse) und eine reine Thonerde (99 Proc. Al_2O_3 , 0,18 Proc. SiO_2 , 0,035 Proc. Fe_2O_3 , 0,5 Proc. Na_2O). Das

Gemisch wurde in dem Kohlenblock durch einen kräftigen Lichtbogen in wenig Minuten zusammengeschmolzen und dann die Elektrolyse mit 7—10 Volt Badspannung und 3—400 Amp. ausgeführt. Das Bad hält sich dabei von selbst flüssig, und im Verlauf der Elektrolyse wurden weitere Mengen Thonerde (und Kryolith) nachgesetzt: durch das Vorhandensein von stets genügend Thonerde im Bad wird die Spannung tief gehalten, aber zu grosse Mengen erhöhen das spec. Gewicht der Schmelze, so dass das entstandene Aluminium nicht gut zu Boden sinkt und man Verluste an Stromausbeute hat. Die Stromdichte an der Kathode war 3 Amp. auf den qcm. Die Versuche konnten meist nur einige Stunden lang ohne Unterbrechung fortgesetzt werden, weil sich die Anode allmählich kegelförmig zuspitzte, wodurch die Spannung zu stark stieg. Es liessen sich so bei 2—3 kg Materialaufwand Aluminiumklumpen von 200 bis 250 g erzeugen, und die Ausbeute betrug bis 54 Proc. der Theorie. Die Verluste an Rohmaterial durch Verdampfen, Verspritzen u. s. w. lagen unter 11 Proc. Als zweckmässigste Zusammensetzung des Elektrolyten wurde $\frac{1}{3}$ Fluornatrium, $\frac{1}{3}$ Fluoraluminium und $\frac{1}{3}$ Thonerde erkannt. Das erzeugte Aluminium war sehr rein, es enthielt nur 0,05 Proc. C und 0,034 Proc. Si, sowie Spuren Eisen und Natrium. Auch die Zerreissfestigkeit stimmte mit der des reinen Aluminiums überein. Dr.

W. Pfannhauser jr. Zinnschwamm und Zinnkrystall durch Elektrolyse. (Z. f. Elektroch. 8, 41.)

Als die für die Zinnabscheidung in dickeren homogenen Schichten wichtigsten Bedingungen wurden erkannt: möglichst hohe Concentration der Zinnsalzlösung, kleine Stromdichte und hinreichende Badbewegung. Bei grösseren Stromdichten (über 1 Amp./qdm) tritt bald Bildung von krystallisirtem Zinn ein. Lösungen, die Kationen enthalten, welche stark dissociirende Lösungen um die Kathode bilden können, geben zu Schwammbildung Veranlassung. Dr.

Patentbericht.

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

Behandlung von Textil- und anderen Fasermaterialien animalischen Ursprungs. (No. 128 115. Vom 15. December 1899 ab. Israel Bronn in Köln.)

Das Verfahren bezweckt, die zu behandelnden Materialien den verschiedenen Lösungen oder Flotten zugänglicher zu machen und letzteren eine grosse Durchdringungsfähigkeit zu verleihen.

Patentanspruch: Verfahren zur Behandlung von Textil- und anderen Fasermaterialien animalischen Ursprungs, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern während der Behandlung mit den entsprechenden Lösungen oder Dämpfen einem vollständigen Vacuum, mindestens aber einem solchen,

das das Sieden der angewandten Flüssigkeiten bei einer Temperatur von 45° ermöglicht, in geeigneten Apparaten ausgesetzt sind, wodurch diese Faserstoffe den Lösungen oder Dämpfen zugänglicher gemacht und von den siedenden Flotten leichter durchdrungen werden, ohne dabei an ihren werthvollen Eigenschaften einzubüssen.

Neuerung beim Dämpfen im Indigodruck nach dem Glucose-Verfahren. (No. 122 033. Vom 31. März 1900 ab. Kalle & Co. in Biebrich a. Rh.)

Das bisher in der Kattundruckerei ausgeübte Verfahren zum Bedrucken der Gewebe mit fertigem Indigo bestand darin, dass die stark alkalische Druckfarbe auf mit Glucose präparirtem Gewebe aufgedruckt und nach dem Trocknen mit feuchtem