

Bajonettverschluss am Kühler aufgeschoben und befestigt werden können, angebracht und in zwei bis drei Längen ausgeführt. Die nebenstehende Zeichnung zeigt nur die Tropfspitzen für die grössten Filter, bez. Trichter von 75–80 mm Durchmesser; für die kleineren Filter sind die Spitzen entsprechend länger und nach innen geneigt, so dass das Condensat immer auf den Filterrand tropft. Die Höhe des zusammengestellten Apparates beträgt etwa 350 mm.

Die Handhabung dieses Extractionsapparates ist nun folgende: Nachdem das Kölbchen mit der Extractionsflüssigkeit beschickt ist, wird der das Filter enthaltende Analysentrichter¹⁾ in den auf dem Arbeitstische aufgestellten Extractions-trichter eingestellt — da der letztere eine um

ca. 5 mm geringere Höhe besitzt, ragt der Analysentrichter noch etwas hervor — und dieser langsam gehoben, bis der Filtrirtrichter sanft auf die Glasspitzen aufgesetzt ist, durch leichtes Einreiben mit dem Kölbchen verbunden und der Kühler aufgelegt. Die Entnahme des Trichters hat ebenso vorsichtig zu geschehen. Als Sicherheitsventil functionirt ein oben am Kühler eingelegtes, gestieltes und vernickeltes Metallkügelchen. Bei den grössten Analysentrichtern mit 80 mm Durchmesser kann durch Kerben am Trichterrande den Dämpfen ein ausreichender Durchgang geschaffen werden.

Als Bezugsquelle ist die Wiener Firma W. J. Rohrbeck's Nachfolger zu nennen.
Erzh. chem. Laboratorium Trzynietz.

Referate.

Analytische Chemie.

C. Stiepel. Apparat zur Bestimmung des ablöschbaren Kalkes in gebrannten Kalksteinen. (Z. d. Ver. d. deutsch. Zuckerind. 1901, 897.)

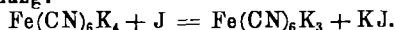
Der Werth eines gebrannten Kalksteines hängt bekanntlich von der in ihm enthaltenen Menge ablöschbaren Kalkes ab. Von den Beimengungen, welche in den Kalksteinen vorkommen, ist es vor allem die Kieselsäure, welche durch den Brennprocess je nach der Art des Vorhandenseins sich mit einem mehr oder weniger grossen Theil des Kalkes zu nicht ablöschbaren Calciumsilicaten verbindet. Wenngleich nun eine Analyse des Kalksteins darüber Aufschluss giebt, ob derselbe überhaupt für bestimmte Zwecke verwendbar ist, so lässt sich aus derselben doch nicht ohne Weiteres ersehen, welcher Antheil des vorhandenen Kalkes im gebrannten Kalk wirklich als Calciumoxyd ausnutzbar ist und wieviel durch die Beimengungen bei dem Brennprocess durch Silicatbildung verloren geht. Nachfolgend beschriebener Apparat — ein Calorimeter — ist dazu bestimmt, diese Lücke auszufüllen, da mittels desselben leicht und schnell diese Bestimmungen mit genügender Genauigkeit ausgeführt werden können. Das theoretische Princip des Calorimeters ist die Erscheinung, dass sich Ätzkalk mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung ablöscht. Der Apparat besteht zunächst aus zwei in einander gesetzten cylindrischen Hohlkörpern aus Hartgummi. Der innere Cylinder nimmt ein Becherglas auf, in welchem die Ablöschung vorgenommen wird. Verschlossen wird das Ganze durch einen Deckel, gleichfalls aus Hartgummi, welcher vermittelst Bajonett-Verschluss sich festlegt. Der Deckel hat zudem zwei Durchbohrungen und zwar eine für das Thermometer und eine zweite für ein Rührwerk. Letzteres dient zugleich zur Aufnahme des abzulöschenden Kalkes. Das Thermometer besitzt eine eigne Construction. Dasselbe hat eine Scala, welche nicht

in Grade Celsius eingetheilt ist, sondern derart, dass beim Ablöschen der für jeden Apparat genau bestimmten Menge reinen Calciumoxyds in 50 ccm Wasser das vor dem Versuch auf die Null-Marke eingestellte Thermometer bis zur Hundert-Marke steigt. Diese Strecke ist in 100 Theile getheilt, so dass ein Theilstrich einem Procent Calciumoxyd entspricht. Die Scala ist zudem durch eine besondere Vorrichtung im Thermometer beweglich angebracht, so dass man leicht den Nullpunkt in die Höhe des Quecksilberfadens des Thermometers einstellen kann. Die Ausführung einer Bestimmung nimmt ca. 15 Minuten in Anspruch. S.

E. Rupp und A. Schiedt. Ueber die Jodometrie von Ferro- und Ferri-Cyaniden. (Berichte 35, 2430.)

Gelbes Blutlaugensalz wird bekanntlich meist durch Titration mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung bestimmt. Die Methode leidet aber an dem Übelstand, dass, wenn man nicht in sehr verdünnter Lösung arbeitet, die Mischung sich zuerst milchig trübt, dann bläulichgrün wird und erst über diese Färbung hinaus den röthlichen Ton der Permanganatlösung annimmt. Dadurch wird das Verfahren unsicher, und Fehler sind selbst dann schwierig zu vermeiden, wenn man den Titer der Permanganatlösung auf reines Blutlaugensalz stellt.

Man vermeidet diese Übelstände, wenn man die Ferrocyanalze jodometrisch bestimmt, d. h., wenn man die Lösung mit einem Überschuss von titrirter Jodlösung versetzt und das unverbrauchte Jod mit Thiosulfat zurückmisst. Jod oxydirt das Ferrocyanalz zu Ferricyanalsalz im Sinne der Gleichung:



Die Oxydation geht nicht momentan vor sich und erfordert in alkalischer und saurer Lösung verschieden lange Zeit. Am besten operirt man in bicarbonat-alkalischer Lösung, in der bei Verwendung von ca. 0,4 g Ferrocyanalkium und 20 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung (etwa dem doppelten der erforderlichen Menge) die Umwandlung in Ferricyanalkium in 15 Minuten vollendet war. Die Operation ist, um ein Verdunsten des über-

¹⁾ In der Zeichnung ist der Analysentrichter etwas zu kurz gezeichnet, das Stengelende ragt nämlich noch etwas in das Kölbchen hinein.

schüssigen Jods zu vermeiden, in Stöpselflaschen auszuführen und das Rücktitriren 15–20 Minuten nach Zugabe des Jods vorzunehmen. Längeres Stehen ist zu vermeiden, da es Mehrverbrauch an Jod veranlassen kann.

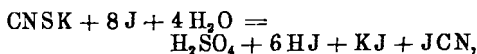
In neutraler Lösung erfordert die Oxydation längere Zeit; bei der angegebenen Menge war die Umsetzung erst nach mehr als $\frac{1}{2}$ Stunde vollendet. Essigsäure Lösungen geben nur beim Erwärmen auf dem Wasserbad quantitative Oxydation, mineral-säure sind überhaupt nicht verwendbar, weil hier der Process in Folge der Abscheidung von Jodwasserstoffsäure aus dem entstandenen Jodkalium reversibel wird.

Ferricyankalium kann in analoger Weise titirt werden, nachdem es nach der Mohr'schen Methode mit Ferrosulfat und Alkali zu Ferrocyan-kalium reducirt worden ist. Nach vollendeter Reduction füllt man im calibrirten Kolben zur Marke auf und titirt einen aliquoten Theil.

Von früher vorgeschlagenen Methoden zur Titirung des Ferrocyankaliums liefert die von Kistjakowsky mit der vorstehend geschilderten übereinstimmende Werthe. Dieselbe beruht darauf, dass man eine Ferrocyankaliumlösung mit einigen Tropfen Kaliumchromatlösung versetzt und titirte Silberlösung bis zur Silberchromatbildung zufließen lässt. Die von Viteli angegebene Methode, welche umgekehrt Ferrocyankaliumlösung zu titirter Silberlösung tropfen lässt und als Indicator Kupfersulfat- oder Ferrisulfatlösung verwendet, gibt nur mit dem Kupfersulfatindicator gute Resultate; bei Anwendung von Eisenoxysalz erhält man in Folge von Berlinerblaubildung zu niedrige Zahlen. *Kl.*

E. Rupp und A. Schiedt. Ueber die Jodometrie des Rhodanwasserstoffs. (Berichte 35, 2191.)

Rhodanwasserstoffsäure wird von Jod in neutralen Lösungen kaum angegriffen, dagegen tritt eine ziemlich glatte Oxydation ein, wenn die Einwirkung des Jods in Bicarbonatlösung stattfindet. Die Reaction verläuft im Sinne der Gleichung:



sie geht anfänglich momentan vor sich, verlangsamt sich aber gegen Ende der Umsetzung. Für directe Bestimmungen ist der Vorgang deshalb nicht zu verwerthen, wohl aber kann man eine jodometrische Bestimmung des Rhodans darauf begründen, wenn man die zu analysierende Probe mit einem Überschuss von Jod behandelt und den letzteren nach etwa $\frac{1}{2}$ -ständigem Stehen in verschlossenen Flaschen mit Thiosulfat zurückmisst.

Als Endreaction dient die Entfärbung der durch das abgeschiedene Jod gelb gefärbten Lösung; Stärkekleister ist als Indicator nicht zu verwenden, weil das gleichzeitig gebildete Jodcyan denselben bläut.

Die Methode eignet sich auch, um Rhodanwasserstoff, Salzsäure und Blausäure in ihren Salzen neben einander zu bestimmen. Man bestimmt dabei zunächst die Gesamtmenge derselben durch Titriren mit Silbernitrat nach Volhard; ist Blausäure zugegen, so versetzt man einen aliquoten Theil mit überschüssiger Weinsäure, kocht die dadurch abgeschiedene Blausäure

fort und bestimmt die nun noch vorhandene Salz- und Rhodanwasserstoffsäure wieder nach Volhard; endlich titirt man in einer dritten ebenfalls durch Weinsäure vom Cyanwasserstoff befreiten Probe das Rhodan mit Jod. *Kl.*

W. Hempel. Ueber die Analyse der Gase durch Verbrennung. (Z. anorgan. Chem. 31, 445.)

Bei der Analyse eines Gases, welches frei von absorbirbaren Bestandtheilen war, mittels Durchleiten der mit Luft gemischten Substanz durch eine stark glühende Platincapillare, wurden schlecht übereinstimmende Resultate erhalten; ganz ähnliche Zahlen ergaben sich bei der Verbrennung des Gas-Luftgemisches mit der elektrisch zum Glühen gebrachten Platinspirale; als dagegen das gleiche Gas, welches für sich nicht explosiv war, mit Sauerstoff gemischt, in der Explosionspipette untersucht wurde, wurden wesentlich besser übereinstimmende Resultate und erheblich höhere Werthe für Sumpfgas erhalten.

In den beiden ersten Fällen war ein beträchtlicher Antheil des Sumpfgases unverbrannt geblieben; trotzdem enthielt das rückständige Gas noch unverbrauchten Sauerstoff. Es geht daraus hervor, dass die Verbrennung solcher Gase, welche an sich nicht explosionsfähig sind, im Platinrohr oder mittels der Platinspirale unvollständig bleiben kann, wenn nicht ein grosser Überschuss von Sauerstoff vorhanden ist, oder das Gemisch durch Zusatz von Wasserstoff entzündlich gemacht wird. *Kl.*

H. Enell. Untersuchung von Quecksilberjodür auf metallisches Quecksilber. (Pharm. Ztg. 47, 491.)

Man schüttelt 0,5 g des Jodürs in einer Glasstöpselflasche einige Minuten mit einer Lösung von 1 g Jodkalium in 10 g Wasser, wobei völlige Zersetzung in Hg und HgJ₂ eintritt, gibt dann 25 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung hinzu, schüttelt solange, bis alles Quecksilber gelöst ist, und titirt das überschüssige Jod mit Thiosulfat zurück. 15,29 ccm der Jodlösung sind erforderlich, um das bei der Zersetzung des Hg₂J₂ durch die Jodkaliumlösung entstehende Hg in HgJ₂ bez. HgJ₂·KJ überzuführen. Aus dem Mehrverbrauch an Jodlösung lässt sich die Menge von freiem Quecksilber berechnen. *J.*

A. Wangerin. Reactionen des Apomorphins und Pilocarpins. (Pharm. Ztg. 47, 588, 599.)

Zur Identificirung des Apomorphins eignet sich die Braunfärbung, welche dieses Alkaloid mit 0,3-proc. Uranacetatlösung erzeugt. Auf Zusatz verdünnter Mineralsäuren wird der braune Niederschlag unter Entfärbung gelöst, kann aber durch Zusatz von Alkali wieder hervorgerufen werden. — Mit dem von Helch für Pilocarpin empfohlenen Reagens (Benzol, Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumdibromat) gibt Apomorphin eine ähnliche violette Reaction, so dass das Reagens zur Identificirung des Pilocarpins nur bedingungsweise brauchbar erscheint. — Apomorphin gibt auch ohne H₂O₂ mit K₂Cr₂O₇ und Benzol rothviolette Färbung. *J.*

G. Reinhardt. Ueber Raffinosebestimmung. (Z. d. Ver. d. deutsch. Zuckerind. 1902, 114.)

Zur Klärung der invertirten Lösungen bei Raffinosebestimmungen kann man bekanntlich nur mit Salzsäure gut extrahirte Knochenkohle benutzen, während Blutkohle zu diesem Zweck trotz ihrer vorzüglichen Entfärbungskraft wegen ihrer hohen Absorptionsfähigkeit nicht zu verwenden ist. Da indess auch Klärkohle absorbirend und nach der bisherigen Ansicht auf die Linksdrehung vermindernd wirkt, war man bestrebt, die Lösungen stets nur mit geringen Mengen des Klärmittels zu behandeln, um grössere Polarisationsdifferenzen zu vermeiden. Verf. zeigt nun, dass entgegen der bisherigen Anschauung mit dem Steigen des Raffinosegehaltes eine steigende Erhöhung der Linksdrehung durch Klärkohle eintritt, ferner, dass Blutkohle eine noch grössere Erhöhung bewirkt als extrahirte Knochenkohle und deshalb zu verwerfen ist, um so mehr als sie auf invertirte raffinosefreie Producte stärker absorbirend und die Linksdrehung vermindernd wirkt. So fand Reinhardt z. B. bei einem thatsächlich vorhandenen Raffinosegehalt von 9,74 Proc. nach der Klärung mit Kohle nur 8,84 Proc. Raffinose und 45,64 Proc. Saccharose statt 44 Proc., also 0,9 Proc. Raffinose zu wenig und 1,64 Proc. Saccharose zu viel. S.

Technische Chemie.

H. v. Jüptner. Der Schwefelgehalt von Schlacken und Hüttenproducten. (Stahl u. Eisen 22, 387, 432.)

Der Schwefel ist in den Eisenlegirungen als Monosulfid enthalten und zwar ist er zunächst an Mangan gebunden, während ein Überschuss als FeS sich vorfindet. Nach J. H. Vogt tritt der Schwefel auch in den Schlacken als Monosulfid auf; hier kommen hauptsächlich Ca S, Mn S, Fe S und Zn S, weniger Mg S in Betracht. Diese Monosulfide können sowohl rein, wie als isomorphe Gemenge auftreten; die relativen Mengen derselben hängen dem Massengesetze entsprechend von der Zusammensetzung der Schlacke ab. Doch ist die Verwandtschaft von Schwefel zu Mangan grösser als zu Calcium, und zu diesem wieder grösser als zu Magnesium. Die Schlacken vermögen im geschmolzenen Zustande Sulfide zu lösen. Da, wie Vogt nachgewiesen hat, die Abscheidung der Sulfide aus den geschmolzenen Schlacken zuerst erfolgt, muss die Lösung der Monosulfide in den geschmolzenen Schlacken eine ziemlich concentrirte sein. Infolge des relativ sehr kleinen Schwefelgehaltes der Schlacken muss die Löslichkeit der Monosulfide in denselben bei den bei Hüttenprocessen vorkommenden Temperaturen eine kleine sein. Nach den bisherigen Erfahrungen steigt die Aufnahmefähigkeit der Schlacken für Schwefel 1. mit der Temperatur, 2. mit der Basicität der Schlacken und 3. mit ihrem Gehalt an Ca O und Mn O. Für das hier in Betracht kommende Gleichgewicht zwischen Lösungen von Schwefel (oder richtiger von Monosulfid) in zwei verschiedenen Lösungsmitteln (Schlacke und Metall) lässt sich der Nernst'sche Satz über die Vertheilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln anwenden. Der Werth des Theilungscoefficienten wird sich

mit der Zusammensetzung der beiden Lösungsmittel ändern. Da das specifische Gewicht der Schlacken sowohl als der verschiedenen Eisensorten nur wenig variirt, zieht der Verf. die Procentgehalte an Schwefel direct in Betracht und bezeichnet somit das Verhältniss der Schwefelgehalte von Schlacke und Metall als Theilungscoefficient. Aus den angeführten Analysen von Schlacken ist zu ersehen, dass im Allgemeinen der Vertheilungscoefficient mit der Basicität der Schlacke wächst, d. h. dass die Schlacken im Allgemeinen einen um so grösseren Antheil des vorhandenen Schwefels aufnehmen, je basischer sie sind. Ebenso scheint ein wachsender Gehalt der Schlacken an Ba O, Ca O und Mn O in diesem Sinne zu wirken, während sich der Einfluss der Thonerde nicht mit Sicherheit feststellen lässt. Bezüglich des Einflusses der Zusammensetzung des Roheisens auf diese Verhältnisse ist zu bemerken, dass die besonders niederen Werthe der Theilungscoefficienten (solange die Schlacke nicht zu sauer ist) sehr niederen Kohlenstoff- und Mangangehalten des Roheisens entsprechen. Verf. führt entsprechende Beispiele an, ferner auch solche, welche den ausschliesslichen Einfluss des Mangangehaltes bez. des Kohlenstoffgehaltes des Roheisens zeigen, und zieht folgende Schlussfolgerungen: 1. Die Vertheilung des Schwefels zwischen den beiden flüssigen Phasen: Schlacke und Roheisen hängt von der Zusammensetzung beider Phasen ab. 2. Das Verhältniss zwischen dem Schwefelgehalte der Schlacke und dem des Roheisens (der Theilungscoefficient) dürfte bei gleicher Zusammensetzung beider Phasen und bei gleicher Temperatur constant sein. Hieraus folgt 3., dass die absolut vollständige Entfernung des Schwefels aus dem Roheisen nicht möglich ist; annähernd lässt sich derselbe durch eine passende Wahl der Schlacken- und namentlich der Roheisen-Zusammensetzung jedoch entfernen. 4. Die Schlacke kann umso mehr Schwefel aufnehmen, je basischer dieselbe ist und je mehr Ba O + Ca O + Mn O sie enthält. 5. Die Aufnahmefähigkeit des Roheisens für Schwefel wird umso kleiner, je mehr Kohlenstoff und Mangan dasselbe enthält. Bei sehr hohen Mangan- (und Kohlenstoff-) Gehalten (Ferromangan) wird sie fast gleich Null. 6. Bei zu sauren Schlacken ist die Wirksamkeit eines erhöhten Mangan- und Kohlenstoffgehaltes im Roheisen ziemlich klein, während ein hoher Ba O + Ca O + Mn O-Gehalt der Schlacken noch über diese Grenze hinaus ziemlich wirksam zu sein scheint. 7. Bei sehr basischen Schlacken hingegen scheint der Einfluss eines hohen Kohlenstoff- und Mangangehaltes im Roheisen grösser zu sein, als jener eines hohen Ba O + Ca O + Mn O-Gehaltes der Schlacke.

Verf. hat auch diese Verhältnisse für den Martinprocess studirt und führt in Tabellen Analysen von Martinstahl und Schlacken, den berechneten Sauerstoffgehalt der Schlacken und der Basen derselben, sowie den Theilungscoefficienten und die wichtigsten denselben beeinflussenden Factoren an. Die ausserordentlich niederen Werthe der Theilungscoefficienten beim Martinprocess können nur aus dem niederen Kohlenstoff- und Mangangehalte des Martinstahles und dem niederen (Ca O + Mn O)-Gehalte der Schlacke erklärt werden.

Der Einfluss der Temperatur auf den Theilungscoefficienten ist hier nicht bedeutend.

Aus den für die Beurtheilung der Vertheilung des Schwefels beim Thomasprocesse gemachten Angaben ist zu ersehen, dass ein hoher Phosphorgehalt des Metalls eine Verkleinerung des Theilungscoefficienten hervorruft. Nächst dem Phosphorgehalte macht sich noch der Einfluss des Kohlenstoffgehaltes im Metallbade bemerkbar. Hieraus erklärt sich, warum beim Thomasprocess der Schwefelgehalt des Metalles erst dann abnehmen kann, wenn der Phosphorgehalt schon beträchtlich gesunken ist.

Im Anhang bespricht der Verf. noch an einigen Beispielen die Vertheilung des Schwefels zwischen Schlacken und Steinen. Auch in diesem Falle scheinen die gleichen Gesetze gültig zu sein.

Die Ergebnisse dieser Betrachtungen fasst der Verf. wie folgt zusammen: 1. Wenn bei hüttenmännischen Processen zwischen Schlacke und dem gleichzeitig auftretenden anderen Hüttenproducte Gleichgewicht eingetreten ist, so vertheilt sich der Schwefel zwischen beiden in einem constanten Verhältnisse (Theilungscoefficient), dessen Werth von der Zusammensetzung beider in Rede stehenden Phasen und von der Temperatur abhängt. 2. Der Werth dieses Theilungscoefficienten

S Schlacke

steigt allgemein mit der Basicität der Schlacke. 3. Er steigt aber auch anscheinend mit der Menge an $\text{CaO} + \text{MnO}$ (vielleicht auch an FeO und ZnO) in der Schlacke. 4. Bei Eisenlegirungen steigt der Wert des Theilungscoefficienten, und zwar erheblich, mit wachsendem Gehalt an Kohlenstoff und Mangan und mit abnehmendem Gehalte an Phosphor. 5. Der Einfluss der Zusammensetzung der Eisenlegirungen auf den Theilungscoefficienten nimmt mit der Basicität der Schlacke ab und zu. 6. Das Gleiche scheint auch von dem Einflusse eines höheren ($\text{CaO} + \text{MnO}$)-Gehaltes der Schlacken zu gelten. 7. Das unter 4. Gesagte liesse sich durch die Annahme erklären, dass die Schwefel-Aufnahmefähigkeit des Mangans (und vielleicht auch des Eisencarbids oder wenigstens des kohlenstoffreichen Eisens) sehr klein, die des reinen Eisens und des Eisenphosphids aber sehr gross ist. 8. Aus dem Vorstehenden folgt, dass man bei hüttenmännischen Operationen im Allgemeinen nicht im Stande ist, den in der Beschickung enthaltenen Schwefel aus dem einen Hüttenproducte ganz zu entfernen. Wie weit dies möglich ist, hängt vom Theilungscoefficienten, also von der Zusammensetzung beider bei dem fraglichen Processe auftretenden Phasen ab. 9. Aus diesem Grunde ist die Entschwefelung bei kohlenstoff- und manganreichen Eisensorten (Ferromangan, Roheisen) eine vollständigere, als bei kohlenstoff- und manganarmen Eisen (Martin- und Bessemerprocess). 10. Beim Thomasprocess wirkt einer weitgehenden Entschwefelung überdies noch der Phosphorgehalt entgegen; sie wäre demnach hier erst dann möglich, wenn der Phosphorgehalt schon stark abgenommen hat, in welchem Falle aber auch der Kohlenstoff- und Mangangehalt schon verschwindend klein geworden ist. 11. Um also ein kohlenstoff- und manganarmes Eisen mit möglichst niederem Schwefelgehalte erzielen zu können,

bleiben (da die Basicität der Schlacke ein gewisses Maass nicht überschreiten kann) nur zwei Wege offen: α) die Wahl einer möglichst schwefelarmen Beschickung (Wahl reiner Rohmaterialien, Entschwefelung des Roheisens im Mischer) oder β) wiederholte Entfernung der alten und Bildung neuer Schlacke (in diesem Sinne wirkt auch ein Mischer, welcher nicht nur ein schwefelärmeres Rohmaterial liefert, sondern auch durch Entfernung der Mischerschlacke die Bildung neuer Schlacke bedingt). 12. Es ist gar nicht ausgeschlossen, dass — namentlich bei sinkender Temperatur — neben Schlacke und Metall noch eine dritte Phase (ein Gemenge von Oxyden und Sulfiden) auftreten kann. Dieser Fall scheint bei gewissen Aussaigerungen einzutreten.

Dz.

P. Reusch. Entfernung des Schwefels aus dem Koks und Roheisen im Cupolofen. (Stahl u. Eisen 22, 415.)

Verf. stellte Versuche an, den Schwefel im Cupolofen durch Zusatz von Manganerzen zu verschlacken. Dieselben erbrachten den Beweis, dass es möglich ist, nicht nur den Schwefelgehalt des Koks im Cupolofen vollständig zu verschlacken, sondern auch den im Roheisen enthaltenen Schwefel während des Schmelzprocesses theilweise unschädlich zu machen, d. h. aus dem Roheisen zu entfernen. Es wurde hierbei von der Ansicht ausgegangen, dass die grosse Verwandtschaft zwischen Schwefel und Mangan auch beim Cupolofenschmelzprocess zur Geltung kommt. Die Schmelzversuche wurden in einem kleinen Cupolofen von 500 mm Durchmesser durchgeführt. Um möglichst viel Schwefel aus dem Koks dem Eisen zuzuführen, wurde absichtlich ein möglichst grosser Kokssatz gegeben. Für jeden Versuch wurden 300 kg Roheisen in je drei Partien gegichtet. Der Füllkoks betrug 280 kg; ausserdem wurden 40 kg Koks pro Satz aufgegeben. Bei jeder Schmelzung wurde dreimal abgestochen, aus der Mitte eines jeden Abstiches die zu den Analysen verwendeten Proben entnommen. Das verwendete Roheisen hatte die nachstehende Zusammensetzung: 3,81 Gesamt-Kohlenstoff, 3,07 Graphit, 1,93 Silicium, 0,92 Mangan, 0,18 Phosphor, 0,006 Schwefel. Der verwendete Koks enthielt 11,10 Asche, 0,81 Schwefel, der als Zuschlag verwendete manganhaltige Thonschiefer 38,48 Manganoxydul.

Bei dem ohne Kalk- und Erzzuschlag durchgeführten Schmelzversuch enthielt das resultirende Product 0,05, 0,04, 0,056 Schwefel, bei 2 Proc. Kalkzuschlag 0,066 bis 0,080, bei 4 Proc. Kalkzuschlag 0,038 bis 0,06 Schwefel. Bei Zusatz von 1 Proc. Manganerz und 2 Proc. Kalk enthielt das Product 0,007, 0,004, 0,006, bei Schmelzversuchen mit 2 Proc. Manganerz und 4 Proc. Kalkzuschlag, sowie mit 3 Proc. Manganerz und 6 Proc. Kalkzuschlag bloss Spuren von Schwefel. Der günstige Anfall dieser Versuche führte dazu, besonders schwefelreichen Koks, welcher sonst für Giessereizwecke nicht brauchbar war, dadurch hierfür verwendbar zu machen, dass man der Kohle vor dem Verkoken eine entsprechende Menge Manganerz beimischte. Das im Cupolofen umgeschmolzene Eisen nahm selbst bei Verwendung eines Koks mit 2 Proc. Schwefel keinen Schwefel auf.

Dz.

A. Ledebur. Ueber einen Gehalt des Eisens an Calcium und Magnesium. (Stahl u. Eisen 22, 710.)

Nach Versuchen von W. Gray enthält das im elektrischen Ofen erzeugte Siliciumeisen regelmässig Calcium und Magnesium, und zwar Calcium mitunter in recht erheblicher Menge (neben 68,6 Proc. Si 14,4 Proc. Ca). Da diese Beobachtung den bisherigen Anschauungen über das Verhalten des Calciums und Magnesiums zum Eisen widersprach, war eine erneute Ermittlung wünschenswerth. Verf. suchte zunächst die Frage zu beantworten, ob geschmolzenes Eisen überhaupt Calcium oder Magnesium aufnehmen könne, wenn es mit diesen Metallen in Berührung kommt. Mit Rücksicht auf die Kostspieligkeit des reinen Calciums wurde Calciumcarbid und statt des reinen Magnesiums Magnalium verwendet. Bei den mit Martineisen ausgeführten Versuchen konnte in den erhaltenen Produkten Calcium bez. Magnesium nicht nachgewiesen werden. Das Gleiche konnte constatirt werden bei Anwendung von Tiegelstahl zu den Schmelzversuchen, so dass der Schluss gestattet war, dass flüssiges schmiedbares Eisen nicht befähigt ist, mehr als unerhebliche Spuren von Calcium oder Magnesium aufzunehmen. Die Versuchsergebnisse von Gray legten nun die Frage nahe, ob vielleicht ein hoher Siliciumgehalt das Eisen befähige, Calcium oder Magnesium aufzunehmen. Zwei Proben im Hochofen dargestellten Siliciumeisens mit 16,31 bez. 11,17 Proc. Si enthielten keines der beiden Metalle. Auch beim Schmelzen von calciumfreiem Siliciumeisen mit Calciumcarbid im Tiegel wurde kein Calcium aufgenommen, trotzdem hierbei der Kohlenstoffgehalt durch Aufnahme von Kohlenstoff aus dem Calciumcarbid sich erhöhte. Endlich wurden, um zu entscheiden, ob die Darstellungsweise im elektrischen Ofen die Aufnahme von Calcium und Magnesium ermögliche, zwei Proben von auf diese Weise hergestellten Siliciumeisen untersucht. Es wurde hierbei in zwei Proben 28,95 Si, 0,16 Ca, 0,06 Mg und 33,14 Si, 0,59 Ca, 0,03 Mg ermittelt. Wie auch Gray gefunden hatte, enthält das an Silicium reichere Eisen die grössere Menge Calcium. Der Widerspruch, dass das geschmolzene Siliciumeisen aus Calciumcarbid kein Calcium aufnimmt und dennoch calciumhaltig sein kann, wenn es im elektrischen Ofen erzeugt wurde, kann seine Erklärung finden, wenn man annimmt, dass im elektrischen Ofen Kieselcalcium (Calciumsilicid) gebildet werde, welches im siliciumreichen Eisen löslich ist.

Dz.

A. Kunkler. Die wasserlöslichen Öle. (Seifensiederztg. Augsburg. 29, 455, 490, 510.)

Hierunter versteht man aus flüssigen Seifen und Ölen bereitete klare Mischungen, die sich mit Wasser mischen, gewissermassen flüssige, stark überfettete Seifen. Doch werden in gleicher Weise auch Mineralöle den Seifenlösungen incorporirt. Es werden verschiedene Sorten dieser Öle beschrieben und u. A. hierher gerechnet: die Türkisch-rotöle, Textilöle, Spicköle, Bohröle, Creolin, Lysol u. s. w.

Bo.

J. Lewkowitsch. Ueber oxydirte Öle. (Chem. Rev. 9, 151.)

Verfasser hat sich mit Untersuchung der geblasenen Öle und der in ihnen, wie im festen Leinöl auftretenden Oxyssäuren beschäftigt. Die Resultate der Untersuchungen sind in umfangreichen Tabellen zusammengefasst. Die Oxyssäuren zeigten alle beträchtlich höhere Verseifungs- als Säurezahlen, auch ziemlich hohe Jodzahlen, so dass an gesättigte Säuren kaum zu denken ist. Es ist ziemlich sicher, dass sie Lactone enthalten und ferner nicht unlöslich im Wasser sind.

Bo.

J. Sabitzky. Die Vorwärmung des Pressgutes. (Seifensiederztg. Augsburg. 29, 454, 475.)

Die Wärmepfannen über offenem Feuer müssen als veraltet bezeichnet werden. An ihre Stelle treten die mit Dampfheizung. Letztere können einfach oder zusammengesetzt sein. Die einfache Wärmepfanne ermöglicht eine höhere Erhitzung des Samenmehls und besitzt eine besondere Durchfeuchtungsvorrichtung, ein Rührwerk, aus dessen Armen Wasserdampf gerade an der Stelle austritt, wo soeben eine genügende Auflockerung der Massen stattgefunden hat. Die zusammengesetzten Wärmepfannen bestehen z. B. aus zwei neben einander gelagerten Wärmepfannen mit Rührwerken, zwischen denen tiefer eine dritte angeordnet ist, die abwechselnd aus den beiden oberen beschickt wird, die Saat warm erhält und nach der Formmaschine zu entleert. Hier wird das Wasser direct in die oberen Pfannen eingeführt und kann durch längeres Erwärmen in der unteren Pfanne wieder bis auf den gewünschten Grad verdampft werden. Überhitzung ist hier ausgeschlossen; die Saat wird ganz gleichmässig durchfeuchtet und durchwärmt. Wird in die Saat directer Dampf eingeleitet, so muss derselbe genügend trocken sein, weshalb man einen Condenswasser-Abscheider in die Dampfzuleitung einschaltet. Der Antrieb der Rührer erfolgt durch conische Räder und muss sofort eingestellt werden können (Lauf- und Leerscheibe). Die Pfannen sind mit Deckeln verschlossen.

Bo.

S. Talanoff. Hanföl und Hanfkuchen. (Chem. Rev. 9, 162.)

Das hellgrüne Öl wird zwar schnell ranzig, aber doch mitunter dem dunkelgrünen vorgezogen. Man erhält ersteres, wenn man den frischen feuchten Hanfsamen auf dem Walzwerk zerkleinert, in der Kälte trocknet, dann formt und presst. Wird der Samen in der Wärmepfanne erhitzt, so liefert er auf der Presse dankles Öl, weil Chlorophyll, die Ursache der Grünfärbung, durch Wärme zersetzt wird. Das Hanföl enthält bis 70 Proc. Linolein. — Der Hanfkuchen ist reich an Schalen und daher als Futtermittel weniger geachtet. Trotzdem wird er mitunter mit Roggenmehl oder Kleie verfälscht. Der russische Hanfkuchen ist meist öl- und wasserreich. Er ist daher auch ein geeigneter Boden für die Entwicklung von Schimmel. In Belgien und Frankreich wird er als Düngemittel, in Deutschland häufig als Futtermittel verworthen, meist im Gemisch mit Kartoffeln und anderen eiweiss- und fettarmen Stoffen. Der Alkaloidgehalt der Kuchen (Cholin) wirkt namentlich bei

jungen Pferden günstig; doch darf nicht über $1\frac{1}{2}$ kg Kuchen pro Tag verfüttert werden. Zum Mästen der Schweine ist Haufkuchen wohl geeignet.
Bo.

Reinigung des Cocosöls für Speisezwecke. (Seifenfabrikant 22, 625.)

Das Cocosöl soll neben freien flüchtigen Fettsäuren, einem riechenden Neutralfette und Farbstoff als besonders störenden Bestandtheil eine alkaloidartige Substanz von äusserst unangenehmem Geschmack und Geruch besitzen. Letztere beseitigt man zuerst durch Waschen mit warmer verdünnter Schwefelsäure. Hierauf soll trockner pulveriger Kalk oder trockner gelöschter Kalk im Überschusse dem geschmolzenen Fette bei 50 bis 60° eingemischt werden. Man lässt dann durch Filterpressen gehen und wäscht das geklärte Fett erst mit 2-proc. Lösung von Alkalicarbonat, dann mit reinem

Wasser. Das Cocosöl ist nunmehr geruch- und geschmacklos, sowie sehr haltbar, also für Speisezwecke geeignet.
Bo.

P. Pollatschek. Milchsäuerung bei der Margarinefabrikation. (Chem. Rev. 9, 189.)

Anfangs verwendete man zur Margarinefabrikation Rahm, jetzt nur kleine Mengen davon, dagegen Milch, um der Margarine das natürliche Aroma zu verleihen. Die Milch muss sorgfältig mit Reinculturen der Milchsäurebakterien gesäuert werden, ehe man sie in die Kirne giebt. Vielfach verwendet man jetzt auch Kefirmilch. Verfasser beschreibt einen einfachen Apparat, welcher gestattet, die mit Kefir vergohrene Milch ohne die Kefirkörner so in die Kirne abzulassen, dass sie hierbei nicht mit der Luft in Berührung kommt. In Luft würde nämlich ein gut Theil des Aromas verloren gehen.
Bo.

Patentbericht.

Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Doppelboden für Abdampfgefässe. (No. 132403. Vom 7. Februar 1901 ab. Krauschwitzer Thonwarenfabrik für chemische Industrie, vorm. Ludw. Rohrmann, Akt.-Ges. in Krauschwitz, O.-L.)

Bei den bisher bekannten Destillationsgefässen sowie bei den Kochapparaten und Dampfgefässen mit indirecter Dampfheizung (Oberflächenheizung) mit Dampfmantel oder Doppelboden hat man zur Vergrösserung der Heizfläche die wärmeübertragende Wand wellig oder dergl. gestaltet. Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen derartigen Doppelboden, bei welchem die Durchbeulungen die Gestalt von kreisförmigen Vertiefungen besitzen, die concentrisch zu dem Doppelbodenmittelpunkt angeordnet sind. Die Heizfläche a (Fig. 2 u. 3) ist durch kreisringförmige Ausbeulungen d vergrössert. Um hier

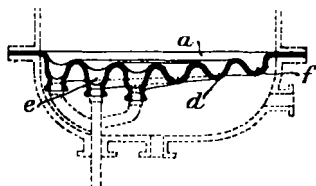


Fig. 2.

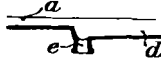


Fig. 3.

ein Abfließen des Residuums bez. des Spülwassers zu erreichen, besitzen die ringförmigen Ausbeulungen d nach einer Stelle hin Gefälle, von wo aus die Blasenrückstände durch die Stützen e gesondert oder vereinigt (wie in der Zeichnung dargestellt) abgelassen werden. Das Gefälle beginnt neben der tiefsten Stelle, an welcher der Stützen e sitzt, und durchläuft den ganzen Umfang des Kreises. Die höchste Stelle des Gefälles hat man deshalb nicht an den zum Auslauf entgegengesetzten Punkt (etwa f bei der äussersten kreisförmigen Ausbeulung) gelegt, von welchem dann nach beiden Seiten gleichmässig das Gefälle bis zum Auslauf

gehen müsste, weil in diesem Falle eine mehr oder weniger flache Stelle entstehen würde, von welcher das Residuum oder das Spülwasser nicht genügend ablaufen könnte.

Patentanspruch: Doppelboden für Abdampfgefässe mit kreisförmigen Durchbeulungen, dadurch gekennzeichnet, dass die in Folge Anordnung von Gefälle entstehenden höchsten und tiefsten Stellen je einer kreisförmigen Durchbeulung neben einander angeordnet sind, um nach beiden Seiten sich abflachende Stellen zu vermeiden.

Auflösen aufgeglühten Chromoxyds in Säuren zu den entsprechenden Chromoxydsalzen. (No. 134103. Vom 16. Juni 1901 ab. Dr. Julius Weise in Wiesbaden.)

Wenn Chromoxydhydrat erhitzt wird, so tritt, bevor die Glühtemperatur erreicht ist, ein spontanes Aufglühen der Masse ein, und nach der Litteratur (siehe Graham-Otto etc.) ist dies zugleich der Augenblick, in dem das Hydrat in Oxyd übergeht und damit in allen Säuren praktisch unlöslich wird. Erfinder hat nun gefunden, dass sich derartig aufgeglühtes Chromoxyd in Schwefelsäure und Flusssäure mit Leichtigkeit unter Bildung von schwefelsaurem bez. fluorwasserstoffsäurem Chromoxyd in Lösung bringen lässt, wenn Chromsäure zugegen ist. Auf die Menge der Chromsäure kommt es dabei gar nicht an, es genügt eine Spur. Auch ist es gleichgültig, ob die Chromsäure während des Erhitzens des Chromhydroxyds in der Substanz selbst entstanden ist oder erst beim Lösen zugesetzt oder gebildet wird. Vorausgesetzt, dass die Säure genügende Concentration besitzt, tritt beim Erwärmen die Reaction äusserst stürmisch ein, und unter heftigem Aufschäumen entsteht bei Anwendung äquivalenter Mengen fast momentan das neutrale Salz in theoretischer Ausbeute. Ist die Säure verdünnter, erfolgt die Lösung langsam und ruhig. Wird das aufgeglühte Product höher erhitzt, so dass es durch Wärmeeinfuhr von aussen durchgeglüht wird, so versagt die Reaction. Das Erhitzen wird deshalb vorsichtig und gleichmässig