

Die zwischen diesen Hauptfraktionen liegenden waren von untergeordneter Bedeutung und bei öfter wiederholter Destillation ließen sich auch diese Zwischenanteile weiter zerlegen. Eine bei 108—110° (dem Siedepunkte des Isobuttersäureäthylesters) siedende Fraktion wurde gleichfalls verseift und das Silbersalz gefällt. Eine Silberbestimmung ergab zwar die von der Formel geforderten Werte (55,16 Proz. resp. 55,37 Proz. Ag); durch Oxydation mit Permanganat konnte aber keine Spur von Oxyisobuttersäure erhalten werden, sodaß das Vorkommen von Isobuttersäure unwahrscheinlich ist. Aus dem nach dem Abblasen der Fettsäuren durch Dampf zurückbleibenden sauren Rückstand scheidet sich beim Stehenlassen eine ölige Masse aus, die in der Kälte erstarrt. Sie besteht in der Hauptsache aus Braunkohlenteer, der dem Schwelwasser beigegeben war; eine nicht unbeträchtliche Menge ist aber auch in Soda löslich, stellt also saure Körper dar. Die durch Fällen mit Bleiacetat erhaltenen Bleisalze lösen sich zum Teil in Äther, diese derivieren also von ungesättigten Fettsäuren. Der Rückstand der Bleisalze löst sich in Alkohol. Aus beiden Teilen wurden die Säuren durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gewonnen und dann der fraktionierten Destillation unter gewöhnlichem Druck unterworfen. Der Siedepunkt stieg bei den gesättigten Säuren bis 309°, bei den ungesättigten bis 275°. Danach dürfte unter den ersteren auch das Vorhandensein der Caprin- und Undecylsäure wahrscheinlich sein. Auf eine weitere Trennung und Reinigung des Säuregemisches wurde verzichtet.

Nun blieb nur noch der nach dem Abblasen verbleibende saure Rückstand selbst zu untersuchen, der alle nicht, oder schwer flüchtigen, in Wasser löslichen sauren Körper enthalten mußte. Er wurde zu deren Gewinnung etwas eingedampft und dann mit Äther ausgeschüttelt. Das nach dem Abdampfen des Äthers verbliebene, dicke Liquidum wurde destilliert. Es zeigte keinen konstanten Siedepunkt, vielmehr stieg das Thermometer ziemlich gleichmäßig von 100 bis über 300°. Die zwischen 220 und 260° übergehende Fraktion wurde wieder in viel Wasser gelöst und die Lösung mit Bleiacetat versetzt. Der sich ausscheidende Niederschlag wurde abfiltriert, gut gewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem Filtrat konnte durch Ausschütteln mit Äther ein Sirup erhalten werden, dessen Hauptmenge bei der Destillation zwischen 230 und 250° überging und beim Abkühlen krystallinisch erstarrte. Die abgepreßten

und aus Benzol umkrystallisierten Nadeln lassen sich sofort nahezu rein gewinnen; zur völligen Reinigung ist allerdings noch oftmals wiederholtes Umkrystallisieren nötig. Nach allen Reaktionen, die mit den Krystallen angestellt wurden, erwiesen sie sich als Brenzkatechin. Der Schmelzpunkt lag bei 104°. Eisenchlorid ergab eine grüne Färbung, die beim Zusatz von Soda in violett überging; durch Chlormalcalcium und Ammoniak wurde ein weißer Niederschlag erhalten, der sich nur langsam bräunte. Silbernitrat wurde in der Kälte, Fehlingsche Lösung beim Erwärmen reduziert. Die Bestimmung des Pb im Bleisalz ergab 65,38, resp. 65,39, resp. 65,44 Proz. statt der verlangten 65,71 Proz.

In unseren Braunkohlenteerölen Brenzkatechin nachzuweisen, gelang nicht, dagegen läßt es sich, wie vorauszusehen, leicht direkt aus dem Schwelwasser gewinnen. Der aus diesem durch Zusatz von Bleiacetat erhaltene Niederschlag schwankt freilich beträchtlich in seiner Zusammensetzung; unter Einhaltung gewisser Kautelen läßt er sich aber ziemlich rein gewinnen, sodaß der Rückstand der Ätherlösung direkt erstarrt.

Die Untersuchung des Schwelwassers wird gelegentlich fortgesetzt werden.

Bei Ausführung dieser Arbeit bin ich durch Herrn Dr. Ihlder unterstützt worden, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

(Aus den Laboratorien der Sächsisch-Thüringischen Aktien-Gesellschaft für Braunkohlenverwertung zu Halle a./S., Fabrik Teuchern.)

Über die Herstellung von Massen aus Ton und deren Verhalten.

(Zweite Mitteilung über den Ton von St. Louis.)

Von Dr. Otto Mühlhaeuser.

Wie ich früher¹⁾ mitgeteilt habe, wird der Ton von St. Louis zur Herstellung der verschiedenartigsten feuerfesten Produkte, in erster Linie zur Fabrikation feuerfester Steine für metallurgische Öfen und zu Zinkretorten benutzt.

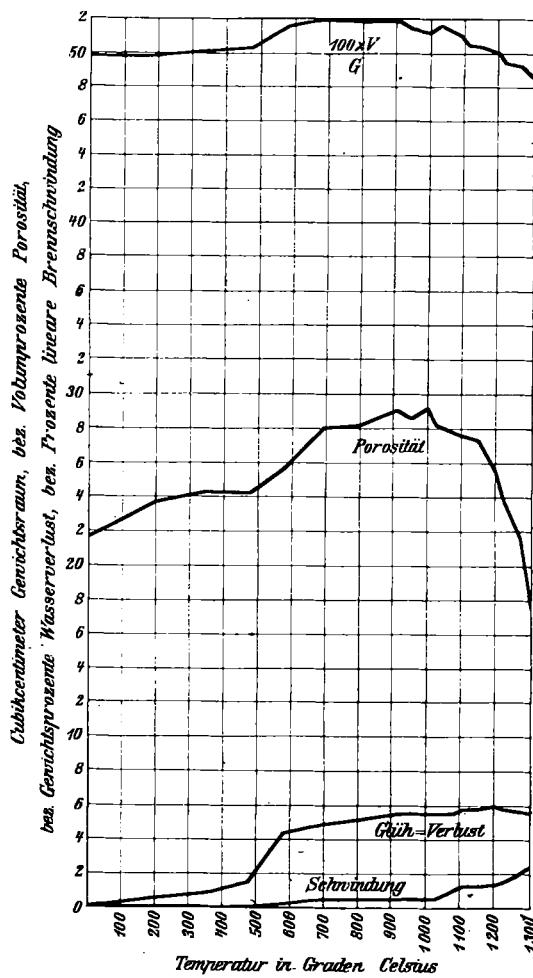
Ich habe ausführlich über die chemischen und physikalischen Eigenschaften, über die Zusammensetzung des Tones und über sein Verhalten beim Schlämmen, Trocknen, Brennen berichtet und will an dieser Stelle einige Mitteilungen über die Herstellung der gebräuchlichsten Massen machen, um daran anknüpfend deren Verhalten beim Trocknen und

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1903 S. 148.

Brennen zu besprechen. Die Beschreibung der Fabrikation der Chamotte und Massen gebe ich nur in kurzen Umrissen, als Unterlage für spätere Betrachtungen, ein detailliertes Eingehen auf die mechanisch-technische Seite unterlasse ich, da die Art und Weise der im großen betriebenen Fabrikation kein allgemeines Interesse beanspruchen kann.

Den zur Herstellung der Massen dienenden Ton setzt man am Verbrauchsseite zunächst einer längeren Wetterung aus, um dadurch seinen Zerfall herbeizuführen. Der gewitterte Ton dient sowohl zur Darstellung der Chamotte wie als Bindeton. Behufs Erzeugung der Chamotte formt man große runde Ballen, läßt dieselben im Freien trocknen und brennt sie schließlich im Ofen bei einer Temperatur, bei welcher der Segerkegel 7 niederschmilzt. Das erkaltete Material ist an der Oberfläche infolge einer Überschüttung mit Flugstaub mehr oder weniger stark glasiert, und besitzen die gebrannten Ballen im Innern eine rosa bis gelbbraune Farbe, welche ebenso wie die Dicke der Glasurschicht von der Dauer und von der Höhe der Temperatur abhängig ist.

Eine zwischen den Kegeln 6 und 7 erbrannte Chamotte hatte die in der Tabelle angeführte Porosität und Dichtigkeit. Die untersuchten Proben entstammten zwei Brocken, von denen der eine (I) dicht an der Eintrittsstelle der Heizgase, der andere (II) an der Abgangsstelle derselben erbrannt worden war.



		Gewicht der Probe g	Probe plus Wasser g	Ab- sorbiertes Wasser g	Volum. ccm	Porosität Vol.-Proz.	$\frac{100 \cdot V}{g}$ ccm
I	vom äußeren Teile des Brockens (glasiert)	114,10	121,50	7,40	51,2	14,5	44,9
	do.	83,30	89,85	6,55	38,6	16,7	46,3
	aus der Mitte des Brockens	99,70	107,10	7,40	45,5	16,3	45,7
II	von der äußeren Seite des Brockens	39,65	42,95	3,30	18,9	17,46	47,7
	do.	106,45	114,80	8,35	49,2	17,00	46,2
	aus der Mitte des Brockens	199,05	215,65	16,60	92,5	17,90	46,4

Probe	Gewicht der Probe g	Probe plus Wasser g	Absor- biertes Wasser g	Volum. ccm	Porosi- tät Vol.- Proz.	$\frac{100 \cdot V}{g}$ ccm
1	155,65	165,30	9,65	69,6	13,8	44,7
2	122,90	130,20	7,30	54,8	13,3	44,5
3	108,85	115,70	6,85	48,7	14,0	44,7
4	112,00	119,20	7,20	50,3	14,3	44,9
5	97,00	102,70	5,70	43,3	13,2	44,7
6	76,15	79,75	4,60	33,6	13,7	44,7
7	116,07	123,15	7,10	51,9	13,7	44,7

Ein in längerer Einwirkung erbrannter Chamottebrocken, welcher einer Temperatur ausgesetzt gewesen war, die zwischen dem Kegel 7 und 8 liegt (7 war vollständig

niedergegangen, 8 war gebogen), zeigte die nachstehenden Dichtigkeitsverhältnisse. Die Proben 1—7 waren den verschiedensten Teilen des Brockens entnommen worden.

Wie ich²⁾ nachgewiesen habe, schwinden ungenügend hoch erhitzte Steine beim Erhitzen auf höhere Temperaturen noch weiter, bis etwa der Zustand

$$\frac{100 \cdot V}{g} = 44 \text{ ccm}$$

erreicht ist. Dann erst tritt ein gewisser Stillstand ein und die Steine

²⁾ l. c.

schrumpfen bei höherem Erhitzen verhältnismäßig nur noch wenig, wenngleich ihre Porosität noch stetig abnimmt. Es kann daher kein Zweifel darüber bestehen, daß Chamottematerial, das nur auf den Zustand

$$\frac{100 \cdot V}{g} = 46-47 \text{ ccm}$$

gebracht wurde, ungenügend hoch erhitzt worden ist. Aus derart wieder erbrannter Chamotte hergestellte Zinkretorten werden in der Hitze der Zinköfen sehr stark nachschwinden, wodurch die Rißbildung am Munde der Retorten unnötiger Weise begünstigt wird.

Die Herstellung der Massen geschieht in der Weise, daß man gewetterten Ton von einem bestimmten Feuchtigkeitsgrade mit der Chamotte zusammen derart zerkleinert,

stande, in welchem dieselbe zur Anfertigung von Waren dienen kann.

Für Zinkretorten mischt man Ton und Magermittel im Verhältnis 44:56, für Ofensteinen im Verhältnis 40:60.

Um das Verhalten einer solchen Masse (Zinkretortenmasse) beim Trocknen und Brennen bei verschieden hohen Temperaturen zur Ansichtung zu bringen, habe ich mir aus einem größeren Durchschnittsmuster 78,5 mm lange 100 g-Steine unter den früher geschilderten Vorsichtsmaßregeln hergestellt und daran die Schwindungs-, Porositäts- und Dichtigkeitsverhältnisse im trockenen und gebrannten Zustande studiert.

Das Verhalten der Steinchen beim Trocknen, bez. die Trockenschwundung, das Volum und die Porosität des trockenen Steinchens ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

Gewicht des wassen Steins g	Gewicht nach dem Trocken g	Feuchtigkeitsgehalt Proz.	Ursprüngl. Länge des Steins mm	Länge nach dem Trocken mm	Schwundung durch das Trocken Proz.	Gewicht des Steins nach dem Tränken mit Petroleum g	Ab-sorbiertes Petroleum g	Spez. Gewicht des Petroleum bei 15° C. g	Volumen des Steins nach dem Tränken ccm	Porosität Vol-Proz.	100. V g
100	85,05	14,95	78,5	75,8	3,5	92,45	7,5	0,810	42,5	21,8	49,9

daß das Ganze ein Sieb passiert, das 10 Maschen auf den laufenden Zoll enthält. Man mischt das Mahlgut mit einer hinreichenden Menge Wasser, formt aus dem Teige Ballen, setzt dieselben in bestimmter Reihenfolge auf- und nebeneinander und überläßt die Masse sich selbst, um sie vom Wasser gleichmäßig durchdringen zu lassen. Nach einiger Zeit sticht man den Haufen

im hand- bez. formrechten Zustande besitzt also die Masse eine Feuchtigkeit von 14,95 Proz. Die frisch geformten Steinchen schwinden beim Trocknen um 3,5 Proz. Die Porosität der trockenen Steinchen beträgt 21,8 Proz.

Das Verhalten beim Brennen bei verschiedenen hohen Temperaturen ergibt sich aus folgender Zusammenstellung von Messungen:

Gewicht d. Steins nach dem Trocken g	Gewicht nach dem Brennen g	Glüh-Verlust Proz.	Länge nach dem Trocken mm	Länge nach dem Brennen mm	Brenn-Schwundung Proz.	Gewicht des Steins nach dem Tränken mit Was-ser g	Menge der absorbierten Flüssigkeit Was-ser g	Spez. Gewicht Petro-leum g	Volum ccm	Porosi-tät Vol-Proz.	100. V g	Spaz. Ge-wicht ccm	Brenn-Temperatur ° C.	Kegel	
84,70	84,30	0,5	75,8	75,8	0,0	—	92,40	10,00	8,10	42,0	23,8	49,8	2,63	198	—
85,30	84,55	0,9	75,7	75,8	0,0	—	92,90	10,30	8,35	42,4	24,3	50,1	2,63	349	—
84,95	83,70	1,5	75,8	75,8	0,0	—	91,95	8,25	10,18	42,0	24,2	50,2	2,62	473	—
84,85	81,15	4,4	75,9	75,8	0,1	—	89,85	8,70	10,75	41,8	25,7	51,5	2,61	583	—
84,90	80,70	4,9	76,1	75,8	0,4	92,45	—	11,75	—	41,9	28,0	52,0	2,67	693	—
84,90	80,60	5,1	75,8	75,5	0,4	92,35	—	11,75	—	41,8	28,1	51,9	2,68	803	—
84,95	80,40	5,4	75,9	75,5	0,5	92,50	—	12,10	—	41,7	29,0	51,9	2,71	913	—
85,65	80,95	5,5	76,2	75,8	0,5	92,85	—	11,90	—	41,6	28,6	51,4	2,72	950	09
84,75	80,05	5,5	75,7	75,4	0,4	92,00	—	11,95	—	41,0	29,1	51,2	2,75	1000	06
85,05	80,30	5,5	75,9	75,4	0,6	92,00	—	11,70	—	41,4	28,8	51,6	2,70	1028	03
85,10	80,20	5,7	75,7	74,9	1,1	91,55	—	11,35	—	40,9	27,7	51,0	2,71	1089	1
84,75	79,80	5,9	75,9	75,0	1,2	90,95	—	11,15	—	40,3	27,6	50,5	2,73	1111	3
85,25	80,15	5,9	75,9	75,0	1,2	91,20	—	11,05	—	40,4	27,3	50,4	2,72	1150	5
85,15	80,05	6,0	75,8	74,8	1,3	90,30	—	10,25	—	40,1	25,5	50,0	—	1200	8
85,15	80,20	5,9	75,7	74,7	1,3	90,00	—	9,80	—	40,1	24,4	50,0	2,64	1210	9
84,85	79,90	5,9	75,8	74,6	1,5	89,35	—	9,45	—	39,5	23,9	49,4	2,65	1221	11
85,00	80,10	5,8	75,8	74,4	1,9	88,70	—	8,60	—	39,4	21,8	49,2	2,59	1265	13
85,35	80,35	5,8	75,7	73,9	2,4	87,25	—	6,90	—	39,0	17,7	48,5	2,50	1309	15

senkrecht ab, mischt wieder im Tonschneider durch und erhält nun die Masse in dem Zu-

Zur Erleichterung der Ansichtung habe ich diese Zahlen in einem Diagramm ver-

arbeitet. Wie wir oben gesehen haben, beträgt die Porosität des grünen Steins 21,8 Volumprozente. Beim Erhitzen bis auf 693° C. entweicht zunächst das Konstitutionswasser — der Stein ist verglüht und schwindet während der nächsten Zeit des Erhitzens, zwischen 693 — 1000° C. nicht mehr, er befindet sich in Bezug auf Schwinden in einem gewissen Beharrungszustand. Die höchste Porosität ist beim Erhitzen auf 693° zwar noch nicht vorhanden, da in der Folgezeit durch das Ausbrennen von kohlinger Substanz, durch die Zersetzung des Pyrits u. s. w. die Porosität immer noch zunimmt und von 28,0 Volumprozent bei 693° C. auf 29,1 Volumprozent bei 1000° C. steigt. Damit hat dann der Stein das Maximum an Porosität erreicht und beginnt derselbe mit zunehmender Temperatur sich mehr und mehr zu verdichten und zu schwinden.

Ich habe diese Verhältnisse hervorheben zu müssen geglaubt, da, wie erwähnt, das Verhalten der Retortenmasse im Feuer die Zinkausbeute beeinflußt und eine sehr wesentliche Rolle beim Betriebe der Zinköfen spielt.

Die Anfänge der Argentan-(Neusilber)-Industrie und der technischen Nickelerzeugung.

Von Dr. B. Neumann, Privatdozent.

In einem kürzlich erschienenen Aufsatze „Bemerkungen über die neuere Metallurgie des Nickels¹⁾“ giebt E. F. Dürre an: „daß die Bekanntwerdung des Nickels ohne eingetretene „Zwischenfälle“ nur schrittweise ihr Ziel erreicht hätte“. Als solchen Zwischenfall bezeichnet er den Umstand, „daß 1813—1820 die nomadische Hilfstruppe Rußlands bei der nach den Tagen der Beresina eintretenden Überflutung Mitteleuropas allerlei spezifisch russische oder noch fremdartigere Kunstdprodukte, Werkzeuge, Waffen und Ausrüstungsstücke ... mitbrachte“. „Viele dieser Hilfsvölker, die vermutlich als Nachschub aus dem Osten kamen, führten silberhelle oder blaßgelbliche Zäumungsteile aus einem sehr hart und polifertig aussehenden und auch befundenen Metall mit sich, welches überall, wo die Gewerbstätigkeit einzelner Landstriche diese Dinge in die Hand bekam, große Aufmerksamkeit erregte. Vor allem war es die Berliner Metallindustrie, dann die sächsische, endlich vereinzelt die westfälische und last not leust die englische, welche das neu eingeführte Metall in die Hände bekam. Somit war es nicht auffallend, daß überall in den genannten Landstrichen nicht sehr lange nach den Friedensschlüssen und noch während der Restablierungsarbeiten der beteiligten Staaten die ersten Versuche zur Ausführung kamen, das neue Metall,

das man ganz richtig als ein „weises Messing“ taxierte, nachzuahmen.“

Für diese Art der Darstellung, nach welcher die Neusilber- oder Argentanindustrie in der beschriebenen Weise angeregt oder entstanden sei, dürften sich geschichtlich kaum Belege erbringen lassen. Dasselbe gilt von der Angabe²⁾: „es wird als selbstverständlich einleuchten, daß eventuell schon eher Argentan aus dem erzgebirgischen Revier in den Handel gelangte, wie das in der Einleitung genannte mongolische Beschlagsmaterial asiatischer Kavalleriehaufen“.

Andererseits entspricht auch die im Muspratt³⁾ gegebene Darstellung nicht ganz dem Verlaufe der Dinge. Es heißt dort: „Nachdem im Jahre 1823 der Verein z. Beförd. d. Gewerbefleißes die Aufgabe gestellt, eine dem 0,750 feinen Silber ähnliche zu Speisegerätschaften brauchbare Legierung von höchstens $\frac{1}{6}$ Wert des Silbers zu erfinden, stellten im Jahre 1824 fast gleichzeitig die Brüder Henninger in Berlin ... und Dr. Geitner in Schneeberg ... eine solche her. Letzterer nannte sie Argentan und stellte sie anfangs aus Kobaltpfanne ... dar, ... Henninger nannte die Legierung Neusilber. Später fabrizierte man die Legierung nur aus Kupfer, Zink und metallischem Nickel. In Wien wurde die Legierung seit 1824 dargestellt.“

Hierdurch wird die Annahme erweckt, als hätten Geitner und die Gebr. Henninger zur Erlangung des Preises die Legierung hergestellt. Richtig ist nur, daß die Anfänge der Argentanindustrie, d. h. die beabsichtigte Verwendung des bis jetzt unbunten Nickels zu einer Legierung mit bestimmten Eigenschaften in die Jahre 1823 und 1824 fallen. Die Anregung hierzu kam aber von ganz anderer Seite wie von asiatischen Kavalleriehaufen.

Über das Nickel war bis zu Anfang des vorigen Jahrhunderts nur folgendes bekannt: 1751 hatte Cronstedt⁴⁾ gezeigt, daß in den Kobaltgruben von Helsingland Erze vorkommen, welche einen grünen Vitriol liefern, aus dem sich ein weisses hartes, sprödes Metall gewinnen lasse. Da nun Brand schon 1735 in Kobalteren ein neues Metall nachgewiesen hatte, das Kobalt, welchem allein die Eigenschaft, Glas blau zu färben, zuzuschreiben sei, so machte Cronstedt darauf aufmerksam, daß das von ihm gefundene Metall das Glas nicht blau, sondern braun färbe. Das neue Metall enthalte etwas Eisen und Kobalt, aber kein Kupfer. 1754 teilte er weiter mit, daß dieses Metall reichlich im Kupfernickel vorkomme, ferner, daß die sogenannte Speise bei der Smaltebereitung, welche sich am Boden der Häfen absetzt, zum größten Teil aus Nickel bestehe, verunreinigt mit Kobalt, Eisen und Arsen; es sei keineswegs „ein verbrannter Kobalt“, „der seine Seele verloren habe“. Kupfer gebe mit Nickel ein hartes weißes Metall. 1775 veröffentlichte Bergmann⁵⁾

²⁾ Chem. Zeitschr. 1902, 2, 139.

³⁾ 4. Aufl. IV. Bd. 2131.

⁴⁾ Abhandl. d. Akad. d. Wiss. i. Stockholm.

⁵⁾ Dissertatio de niccolo.