

E. Hier kommt sie in innigen Kontakt mit der Bogenscheibe, um den Ofen durch den Kanal C, versetzt mit 2 oder 3% Stickstoffoxyd (NO), zu verlassen. Die Umwandlung des Stickstoffoxyds in Peroxyd (NO<sub>2</sub>) erfolgt in einem aus dünnem Eisenblech hergestellten, reinen emaillierten Bottich, aus dem die Gase durch einen Exhaustor aus Ton geleitet werden, wo sie mit herabtropfender dünner Salpetersäure in Kontakt kommen, um schließlich durch das Absorptionssystem hindurchzugehen, das in vier Türmen für Wasser und

einem Turm für eine Ätznatronlösung besteht. Die Effektivität der Ofen wird auf 900 kg HNO<sub>3</sub>, für 1 Kilowattjahr angegeben. —

In der Diskussion über den Vortrag hat Dr. E. F. Roeber, Neu-York, vorgeschlagen, für den Bogen direkten Strom und ein rotierendes magnetisches Feld zu benutzen, die Bogen würden dann eine Kugel statt einer Scheibe ausfüllen und dadurch in Kontakt mit einer größeren Menge Luft kommen, wodurch sich der Effekt erhöhen dürfte.

## Sitzungsberichte.

### Naturforschende Gesellschaft zu Basel.

Sitzung vom 7./12 1904. Prof. Georg W. A. Kahlbaum teilt der Gesellschaft seine Untersuchungen mit über die Fähigkeit von Metallen, ohne direkten Kontakt auf die lichtempfindliche Schicht photographischer Platten einzuwirken. Er bezeichnet diese Erscheinung, die er schon früher bei dem Zink beobachtet hatte, und deren Erklärung er in einer Oberflächenanhäufung radioaktiver Substanz zu finden glaubte, als „A k - t e n a u t o g r a p h i e“.

Die ausgedehnten Versuche, von denen hier diejenigen mit Aluminium, Eisen, Zink und Blei genannt werden sollen, waren alle so angeordnet, daß die Metallbleche zwischen zwei, mit der Schichtseite nach innen gekehrten photographischen Platten zu liegen kamen, und zwar so, daß jede direkte Be- rührung der Bleche mit der lichtempfindlichen Schicht vermieden wurde. In dieser Kombination wurden die Platten in einer schwarz ausgekleideten Kartonschachtel an einem dunklen Orte aufbewahrt. Eine Lichtwirkung von außen war vollständig ausgeschlossen, auch erschien eine phototechnische Wirkung der Pappe als nicht wahrscheinlich.

Auf Grund der Tatsachen, daß bei horizontaler Lage der Platten nur auf der unter den Metallblechen liegenden photographischen Platte ein deutliches scharf umgrenztes Bild der Bleche wahrzunehmen war, während auf der oben liegenden Platte sozusagen nichts beobachtet werden konnte, und daß bei senkrechter Aufstellung eine Differenz in der Stärke der Bilder nicht mehr zu konstatieren war; ferner daß, mit Ausnahme geringer Abweichungen, weder eine vorherige Bestrahlung der Metalle mit Radium, noch eine Durchleuchtung mit Röntgenstrahlen auf die Erscheinung von Einfluß war, nimmt Kahlbaum unter allem Vorbehalt als Ursache dieses Phänomens eine der Schwerkraft unterworfen Emanation der Metalle an.

Wird die Wirkung der Schwerkraft durch diejenige einer durch Rotation erzeugten Zentrifugalkraft ersetzt, so entsteht auf der äußeren Platte ein deutliches, auf der inneren ein schwaches Bild der Metalle.

Von nicht unbedeutendem Einfluß auf das Entstehen der Bilder scheint die Feuchtigkeit und Temperatur der umgebenden Luftschichten zu sein.

Die Versuche werden fortgesetzt.

Sitzung vom 2./11. Herr Prof. H. Rupe hat einzelne Funde aus den prähistorischen

Gräbern von Cashaneda (Misacher Tal, Kauhou Graubünden) analysiert und ist dadurch zur Überzeugung gekommen, daß eine zinnarme Bronze (1,65% Sn) aus Kupfererzen der Gruben von Campiglia maritima stammt, also von den alten etruskischen Gruben, und daß ein besonders reines, aber inhomogenes Eisen aus dem Rand einer Situla nur aus den reinen Eisenerzen der alten etruskischen Gruben vom Monte Giove auf der Insel Elba in einem primitiven Schmelzofen erblasen sein kann. M.

### Verein deutscher Portlandzementfabrikanten, E. V.

Aus den auf der 27. Generalversammlung des Vereins in Berlin am 24. u. 25./2. v. J. gepflogenen Verhandlungen ist folgendes zu erwähnen.

Der Bericht über die

Tätigkeit des Vereinslaboratoriums zu Karlshorst, erstattet von dem Vorstand desselben, Dr. F. Ramm, betont, daß die Schwebeanalyse zur Zeit noch keine befriedigenden Resultate gibt. In der Diskussion bestätigt auch M. Gary, daß dieses Verfahren in seiner jetzigen Ausbildung noch nicht in allen Fällen ausreicht.

Aus den Ergebnissen der Analysen von 91 Zementen ist ersichtlich, daß der Schwefelsäuregehalt zwischen 0,70—3,01% schwankte. Auch die Zemente mit dem höchsten Gehalt an Schwefelsäure verhielten sich in bezug auf Volumenbeständigkeit tadellos. In der Debatte wird hervorgehoben, daß die Feststellung von Wichtigkeit sei, weil einige überseeische Länder in den Prüfungsvorschriften bestimmen, daß Portlandzement nicht mehr als 1% Schwefelsäure enthalten darf. Diese Bestimmung entbehrt der triftigen Gründe, es wird die Meinung allgemein ausgesprochen, daß man vorerst einen bestimmten Schwefelsäuregehalt nicht aufstellen kann. Aber es steht fest, daß nach den bisherigen Erfahrungen in deutschen Portlandzementen ein Gehalt von 2% Schwefelsäure nicht als schädlich zu betrachten ist.

Die Normalsandkommission, beauftragt, einen gemischtkörnigen Normalsand herzustellen, erstattet Bericht dahingehend, daß sie zu keinem befriedigenden Resultate gelangt ist. Die Kommission kommt zu dem Vorschlag, dem Verein bis auf weiteres die Beibehaltung des bisherigen Normalsandes anzuraten.

Prof. Gary berichtet über Versuche, die Abbindezeit der Zemente durch Beobachtung der Wärmevorgänge im Zement während des Abbindens zu ermitteln. Es sind langsam- und schnellbindende Zemente im frischen, sowie abgelagerten Zu-

stände, sowie Mischungen mit Sand in verschiedenen Verhältnissen geprüft worden. Es sind dabei gewisse gesetznäßige Erscheinungen zutage getreten, welche es wahrscheinlich machen, daß man in Weiterverfolgung dieser Idee nicht nur über die Abbindezeit, sondern auch über manche andere Eigenschaft der Zemente wichtige Aufschlüsse wird gewinnen können. Der benutzte Apparat bestand einfach in einem gut isolierten Topf, in welchem der betr. Zement angerührt wurde. Das Thermometer, welches in dem Brei steckte, wurde fortgesetzt beobachtet während der ganzen Zeit des Abbindens. Inzwischen ist aber ein Apparat mit selbsttätiger Registrierung der Temperatur gebaut worden.

Auf Antrag der Kommission für Revision der Normen hat der Verein die folgende neue und bessere Definition des Portlandzementes angenommen:

„Portlandzement ist ein hydraulisches Bindemittel von nicht unter 3,1 spez. Gew., bezogen auf den geglühten Zustand und mit nicht weniger als 1,7 Gewichtsteilen Kalk auf 1 Gewichtsteil Kiesel säure + Tonerde + Eisenoxyd, hervorgegangen aus einer innigen Mischung der Rohstoffe durch Brennen bis mindestens zur Sinterung und darauf folgende Zerkleinerung bis zur Mehlfineinheit.“

Als Verfahren zur Prüfung des Portlandzementes an der Luft wird ein von Michaelis vorgeschlagenes anempfohlen, welches sich zu bewähren scheint. Dasselbe besteht darin, daß man 1 cm starke Platten aus dem betr. Zement mit und ohne bestimmten Sandzusatz gießt und in mit Feuchtigkeit gesättigter Luft abbinden läßt. Dann kommen die Platten 7 Tage lang in Wasser von 15—18°; hierauf, nachdem sie halb getrocknet sind, auf 24 Stunden in Kohlensäure. Hierauf werden sie bei 60—80° vollständig getrocknet und wandern wieder ins Wasser auf 24 Stunden. Dieses Verfahren, unter Wasser 24 Stunden, Halbtrockenlassen, 24 Stunden in Kohlensäure und darauf völliges Trocknen wird etwa zehnmal wiederholt und jedesmal die Oberflächenbeschaffenheit der Platten sorgfältig geprüft. Diese Methode wird weiter geprüft werden.

R. D y c k e r h o f f teilt Versuche über Mischungen von Portlandzement mit Sandmehl und Kalksteinmehl mit. Diese Mischungen geben ebenso billige Mörtel ab als die Eisenportlandzemente; ihre Festigkeit liegt bei 30% Sand- oder Kalksteinzusatz weit über der Normenfestigkeit. Sie zeichnen sich aber vor den Eisenportlandzementen dadurch aus, daß sie an der Luft eine höhere Festigkeit haben als im Wasser, analog den reinen Portlandzementen. Weiter wurde ein Zuschlag von Trass und Sandmehl zu magerem Portlandzementmörtel geprüft; aus den diesbezüglichen Ergebnissen geht hervor, daß durch solchen Zuschlag die Festigkeit von magerem Portlandzementmörtel 1 : 4 und 1 : 8 bei Wasser- und Luftheräftung erhöht wird. Im Wasser verbessert Trasszuschlag mehr als Sandmehl, an der Luft ist es umgekehrt.

Dr. F r a m m , Karlshorst, berichtet über einige vergleichende Versuche, aus denen hervorgeht, daß bei Luftlagerung in allen Fällen die Festigkeit des Portlandzementes der Eisenportlandzemente überlegen ist. Bei Wasserlagerung steht der Portlandzement anfänglich dem Eisenportlandze-

ment erheblich nach, später aber findet ein Ausgleich zugunsten des ersteren statt.

R. D y c k e r h o f f hat Versuche ausgeführt, bei welchen Portlandzement und sogen. Hansaportlandzement (Gemisch aus wenig Portlandzement mit viel luftgekörnter Hochofenschlacke) verglichen werden. Bei gleicher Zugfestigkeit bei der Normenprobe zeigt der Hansazement die auffallend geringe Druckfestigkeit von 170,8 gegen 247,4 des Portlandzementes. Die Erhäftungsfähigkeit des Hansazementes an der Luft ist gegenüber Portlandzement gering. Die zur Herstellung des Hansazementes verwandte luftgekörnte Schlacke ergab bei der Prüfung daraus hergestellter Mörtel (1 : 3) in Luft eine auffallend geringe Festigkeit.

Bei der Besprechung der Frage: „Wie viel Schwachbrand darf in gutem Portlandzement vorhanden sein?“ wird festgestellt, daß man unter Schwachbrand Zement versteht, welcher so weit gebrannt ist, daß die vollständige Aufschließung der Kieseläure stattgefunden hat. Chemisch ist er vom Klinker nicht verschieden, physikalisch unterscheidet er sich von diesem dadurch, daß er nicht gesintert ist und ein größeres Volumen einnimmt. Bestimmte Normen über den Gehalt an Schwachbrand existieren nicht, es soll aber derselbe möglichst ausgelesen werden. Dr. Michaelis erwähnt, daß der Schwachbrand, sofern er nur absolut raumbeständig ist, auch in größerer Menge einen schädlichen Einfluß auf die Güte des Zementes nicht ausübt. Voraussetzung ist, daß der Schwachbrand aus einem ganz vorzüglich gemischten Material hervorgegangen ist.

G r a u e r sowie Dr. O. S c h m i d t , Stuttgart, berichten über Erscheinungen beim Schmelzen verschiedener Zementmischungen im elektrischen Ofen. Um die Bildung von Calciumcarbid und Verunreinigung des Materials durch die Ofenwandungen zu vermeiden, diente das zu schmelzende Zementgemisch direkt als Unterlage. Die Schmelzprodukte erwiesen sich als Zemente, die im allgemeinen ziemlich rasch und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung abbanden. Bei Erhöhung des Kalkgehaltes auf 66½—67% erstarrte die ganze Schmelze kristallinisch. Die Kristalle sind hexagonal und zum Teil sehr schön ausgebildet. Die Vortragenden hoffen, auf diesem Wege über die Konstitution der Zemente Aufschlüsse zu gewinnen.

A. S c h o t t , Nürtingen, hat das Verhalten von Portlandzement bei Temperaturen von 150 bis 1525° untersucht. Die Versuche wurden im elektrischen Ofen ausgeführt; der Zement nimmt zunächst ab bis zur Temperatur von 400°. Dort tritt plötzlich eine durch Kohlensäureaufnahme bedingte Gewichtsvermehrung ein. Da sich wasserfreier Ätzkalk genau ebenso verhält, hält es der Verf. für wahrscheinlich, daß im Portlandzement freier Kalk vorhanden ist. Von 450° an verliert der Zement wieder kontinuierlich an Gewicht; eine Konstanz wurde nicht erzielt. Zur Bestimmung des Glühverlustes empfiehlt der Verf. das Glühen über dem Bunsenbrenner, da man bei der Hitze desselben (900°) nach einer halben Stunde Gewichtskonstanz erzielt.

W e i d n e r , Berlin, teilt einen Fall von Weichwerden des Zementmörtels in einem Ent-

wässerungskanal mit; die zum Bau benutzten Ziegel erwiesen sich als stark gipshaltig. Das infolgedessen gipshaltige Sickerwasser hatte die Zerstörung des Zementes verursacht.

Bruhn, Hamburg, und Foß, Kopenhagen, sprachen über neuere Erfahrungen mit rotierenden Öfen. (Nach Tonind.-Ztg. 1904, 1201—1270.)

Mü.

## Referate.

### I. I. Analytische Chemie.

**F. Janda.** Die Erzprobenahme und die Zurichtung des Durchschnittsmusters für die chemische Analyse. (Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. **52**, 547—549, 561—564, 577—580; 8./10., 15./10., 22./10. 1904.)

Verf. bespricht die Wichtigkeit einer richtigen Probenahme und eines genauen Durchschnittsmusters für die chemische Analyse, die Art der Zurichtung des Durchschnittsmusters bei verschiedenen Materialien und die im Laboratorium angewendeten Zerkleinerungsvorrichtungen. Speziell die Probenahme in der K. K. Quecksilberhütte zu Idria wird genauer beschrieben. Bei der Erzielung einer möglichst korrekten Durchschnittsprobe führt man auf Grund durchgeführter Berechnungen am rationellsten und sichersten die kombinierte Volumen- oder Schaufelgewichtsprobe aus; es wird nämlich aus jeder gewogenen Erzmenge oder aus jedem Sacke, Troge, oder während des Abladens in bestimmten Zeitintervallen ein Schäufelchen zur Probe genommen und von dieser Probe eine gewisse Menge, etwa 1,5% des Einlsgutes in einer Kassette auf einer Dezimalwage genau abgewogen, so daß bei der Abwage von 100 q Erz genau 150 kg Probe gesammelt werden. Die Hütte muß auf Grundlage einer genügenden Anzahl von Versuchen und mit Berücksichtigung der Einfachheit, sowie Billigkeit die prozentuelle Probemenge ermitteln und festsetzen. Zum Schlusse erörtert Verf. rechnungsmäßig, inwiefern die Probenahme durch die Beimengung verschiedenhaltiger Erzstücke beeinflußt wird.

Ditz.

**O. Kühling.** Das Kaliumtetraoxalat als Titorsubstanz. (Chem.-Ztg. **28**, 752. 10./8.)

Auch die letzten Einwände Lunge (Chem.-Ztg. **28**, 701) gegen die Brauchbarkeit des Kaliumtetraoxalats als Titorsubstanz, geben dem Verf. nicht Veranlassung, seine gegenteilige Ansicht zu ändern.

—br—

**G. Lunge.** Zur Anwendung von Kaliumtetraoxalat als Titorsubstanz. (Chem.-Ztg. **28**, 701—702. 27./7.)

Gegenüber O. Kühling (Chem. Ztg. **28**, 596, 612) bemerkt Verf. erneut, daß es ihm unter keinen Umständen und mit keiner Mühe gelungen ist, ein Kaliumtetraoxalat mit einem der Formel  $C_2O_4HK$ ,  $C_2O_4H_2$ ,  $H_2O$  genau entsprechenden Wassergehalte nach Kühlings oder Jul. Wagners Vorschrift herzustellen.

Dagegen ist Sörensen's Natriumoxalat von Kahlbaum eine durchaus zuverlässige Ursbstanz für die Oxydimetrie.

—br—

**O. Kühling.** Das Kaliumtetraoxalat als Titorsubstanz. (Chem.-Ztg. **28**, 596 u. 612. 22./6. resp. 25./6. Berlin.)

Der Verf. polemisiert gegen eine Kritik G. Lunge.

ges, das Kaliumtetraoxalat betreffend<sup>1)</sup>). Nach neuen, gewichtsanalytischen Untersuchungen erhält man das Salz bei der vom Verf. angegebenen Darstellungsweise von der konstanten Zusammensetzung  $C_2O_4HK + C_2O_4H_2 + 2H_2O$ . Verf. sieht demnach keine Veranlassung, seine Ansicht über die Brauchbarkeit des Salzes zu modifizieren. —br—

**Walter M. Gardner und B. North.** Die Haltbarkeit von Kaliumpermanganat- und Ammoniumoxalatlösungen. (J. Soc. Chem. Ind. **23**, 599. 15./6. [18./4.] Bradford.)

Die Verf. konstatieren, daß Lösungen von reinem Kaliumpermanganat (Vergl. J. Soc. Chem. Ind. **22**, 731) in reinem Wasser während mindestens 12 Monaten ihren Wirkungswert nicht ändern, wenn sie nur in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden; vor Licht brauchen sie durchaus nicht besonders geschützt zu sein.

Lösungen von Ammoniumoxalat dagegen sind höchstens 8 Tage haltbar; das feste Salz behält seinen Wirkungswert mindestens ein Jahr lang. ebenso haltbar ist das feste Ferroammoniumsulfat.

—br—

**H. N. Mc Coy.** Über die Ionisationskonstanten des Phenolphthaleins und die Anwendung dieses Körpers als Indikator. (Am. Chem. J. **31**, 503—521. Mai. [Januar.] Chicago.)

Verf. hat die Ionisationskonstante des Phenolphthaleins zu  $K = 7,5 \cdot 10^{-11}$  ermittelt. Mit Hilfe der so gefundenen Konstante läßt sich berechnen, mit welcher Genauigkeit Säuren und Basen, deren Ionisationskonstanten bekannt sind, titriert werden können.

Es ergibt sich, daß z. B. fast alle Fettsäuren, deren Ionisationskonstanten von Ostwald als zwischen  $1,2 \cdot 10^{-5}$  und  $1,8 \cdot 10^{-5}$  liegend ermittelt sind, mit größter Genauigkeit titriert werden können. Von den organischen Basen können nur solche mit einer Konstante größer als  $10^{-3}$ , nämlich Diäthylamin, Dipropylamin, Coniin u. Piperidin, mit Phenolphthalein genügend scharf titriert werden. Die Titration des Ammoniaks, dessen Konstante  $0,023 \cdot 10^{-3}$  beträgt, ist mit einem Fehler von ca. 4% behaftet.

Die Bleichung des Phenolphthaleins durch einen großen Alkaliüberschluß führt Verf. darauf zurück, daß die schwache Säure, welche das rote Salz bildet, zerstört und statt deren ein Carbinolderivat gebildet wird.

—br—

**G. Lunge.** Zur Analyse des Natriumnitrats. (Chem.-Ztg. **28**, 501—502. 25./5.)

Der Verf. hält die von Schultz über die Permanganat- und die Sulfanilsäuremethode geäußerte Meinung für richtig. Wenn die Sulfanilsäuremethode so ausgeführt wird, daß man von reinem, über Schwefelsäure getrockneten sulfanilsaurem Natrium ausgeht und als Endpunkt der Diazotierung den

<sup>1)</sup> Diese Z. **17**, 195, 225, 265.