

richtungen. Ein Hand- und Hilfsbuch für Appreture, Drucker, Färber, Bleicher, Wäschereien und Textillehranstalten. Von Friedrich Polley. Dritte, vollständig umgearbeitete Auflage mit 60 Abbildungen. Wien und Leipzig, A. Hartlebens Verlag.

Von diesem Handbuche liegt uns die dritte Auflage vor, in der der Verf. es sich hat angelegen sein lassen, auch die inzwischen herausgekommenen Verbesserungen auf dem Gebiete der Appreturmittel zu berücksichtigen. Gute Abbildungen vervollständigen insbesondere den Teil, der die Verwendung der Appreturmittel behandelt. So kann das Buch einem jeden, der in dem einschlägigen Gebiete beschäftigt ist, wie auch dem, der sich darin orientieren will, angelegentlich empfohlen werden. *Sf.* [BB. 198.]

**Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen.** Von Dr. Hans Meyer, o. ö. Prof. der Chemie an der Deutschen Technischen Hochschule Prag. Zweite, vermehrte und umgearbeitete Auflage. Mit 235 in den Text gedruckten Figuren. Berlin, Verlag von Julius Springer, 1909. Geh. M 28,—; geb. M 31,—

Es steckt eine Unsumme von Fleiß in diesem Buche, und wir glauben, daß alle Laboratorien, die sich mit organischer Chemie befassen, mögen sie nun den Hochschulen oder der Technik angehören, gut tun werden, es sich anzuschaffen. Der Verf. bringt nicht nur eine sehr vollständige Zusammenstellung der Verfahren, welche sich auf die im Titel genannten chemischen Arbeiten beziehen, sondern beschreibt auch ausführlich die Vorbereitungen, die mit einer organischen Substanz getroffen werden müssen, ehe sie zur Analyse reif sind; er bringt ferner von den Methoden, die zur Konstitutionsermittlung dienen, neben einer vollständigen Literaturzusammenstellung auch so ausführliche Beschreibungen der wichtigeren, daß der Chemiker direkt danach zu arbeiten vermag und schließlich bringt er in seinem Text auch eine große Anzahl weiterer Angaben und Bemerkungen, die für unsere Fachgenossen bei der Beurteilung von Substanzen, die ihnen unter die Hände kommen, von größter Wichtigkeit sind.

Ein sehr eingehendes Inhaltsverzeichnis erleichtert die Benutzung des Werkes, das naturgemäß einen großen Umfang hat; dem gleichen Zwecke dient das sorgfältig bearbeitete Register.

Viele Chemiker der Farbstofffabriken wird es auch interessieren, daß besondere Abteilungen „Ermittlung der Stammsubstanz“ und „Reaktionen der schwefelhaltigen Atomgruppen“ in der vorliegenden zweiten Auflage hinzugekommen sind. Die Ausstattung ist sehr vornehm. *R.* [BB. 21.]

**Ratgeber für Anfänger im Photographieren.** Von Ludwig David. 45.—47. Auflage. 133. bis 141. Tausend. Wilhelm Knapp, Halle a. S., 1909. M 1,50; in Gzbd. M 2,—

Eine stattliche Schar, diese 141 000 Bändchen! Und wieviel Leser mögen daraus schon Anregung und Belehrung geschöpft haben. Nicht nur der Anfänger, für den das Wichtigste durch dicke Randlinien kenntlich gemacht ist, auch der Fortgeschrittenen findet darin wertvollen Rat in allen erdenklichen Fragen der photographischen Amateurpraxis. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß die neuesten verbesserten und vereinfachten Vorschriften, vor allem auf dem Gebiete der Farben-

photographie, berücksichtigt sind. Daß im großen und ganzen die altbewährte übersichtliche Anordnung des Stoffes bewahrt wurde, ist mit Freuden zu begrüßen. So wird sich der „David“ auch unter unseren Fachgenossen den Kreis seiner Freunde erweitern, von denen noch keiner die mit seiner Anschaffung verbundene geringfügige Ausgabe bereut hat.

*Sf.* [BB. 49.]

## Aus anderen Vereinen und Versammlungen.

Der **Verein ungarischer Chemiker**, der sich erst unlängst konstituierte, beschloß in der jetzt abgehaltenen Ausschußsitzung das Erscheinen eines ungarischen Fachblattes, mit dem Titel „Zeitschrift ungarischer Chemiker“ (*Magyar chemikusok lapja*). Dieses Fachblatt wird noch im Laufe dieses Jahres, erst zweiwöchentlich, später dann wöchentlich, erscheinen.

Zu gleicher Zeit wurde beschlossen, daß der Verein eine Bibliothek, hauptsächlich aber ein Lesezimmer anlegt und beabsichtigt, mit diesen beiden Mitteln nicht nur in didaktischer Weise, sondern auch in sozialer Richtung die Interessen der ungarischen Chemiker zu heben und zu fördern.

Vorsitzender des Vereins ist Hofrat Prof. Dr. R. Bányi, fernerhin sind im Vorstand Großindustrieller Dr. A. Kohner, Prof. Dr. G. Buchböck, Chefchemiker des geologischen Instituts Dr. A. Kalesinszky.

Als Generalsekretär fungiert Ingenieur-Chemiker E. László, ferner sind J. Hallai und Dr. T. Székely Sekretäre, und beeideter Gerichtschemiker Dr. A. Gara Vereinskasierer. [K. 1802.]

### Society of Chemical Industrie.

London Sektion. Sitzung am 1./11. 1909. Vors.: Dr. Lewkowitsch.

1. J. H. Coste: „Über technische Gaskalorimetrie.“

2. W. P. Jorrissen und J. Rutten: „Über Naphthalinpikrate und über die quantitative Bestimmung von Naphthalin.“

3. J. C. Stead: „Über die Erzeugung von großen Stücken (Blöcke) künstlicher Steine aus Sand und Kalk.“

### Chemical Society, London.

Sitzung am 21./10. 1909. Vors. Prof. Dr. Dixon.

Prof. W. A. Tilden - London: „Der Lebenslauf Mendelejeffs.“

Sitzung am 4./11. 1909. Vors. Dr. Dixon.

1. H. M. Dawson und M. S. Leslie: „Über Reaktion zwischen Jod und Aceton.“

2. J. F. Thorpe: „Die Bildung und Reaktion von Iminoverbindungen. Teil XI. Die Bildung von 1-Imino-2-cyanocyclopentanen aus Adiponitril.“

### Herbstversammlung des Iron and Steel Institute.

E. J. Lundberg: „Die Darstellung von Stahl und Eisen durch den elektrischen Schmelzprozeß.“ Für ein Land wie Schweden, welches praktisch kein Kohlenlager hat, aber zahlreiche Wasserkräfte besitzt, ist es von größerer Bedeutung,

Eisen und Stahl direkt aus dem Erz mit Hilfe des elektrischen Stromes zu gewinnen, als Stahl durch Umschmelzen von Roheisen und Spänen herzustellen. In den Werken zu Domnarfvet wurden in den letzten Jahren ausgedehnte Versuche über die direkte Reduktion des Erzes ausgeführt. Bei diesen wurden 2 Modifikationen eines von Wall in Berlin konstruierten Ofens und mehrere Modifikationen eines von Grönwall und Lindblad-Ludvika konstruierten Type erprobt. Vortr. beschreibt nun die letztgenannte Form. Der Ofen ähnelt einem gewöhnlichen Schmelzofen und ist mit 3 Elektroden ausgestattet. Er wird von einem Dreiphasenwechselstrom von 40 Volt und 9500 Amp. betrieben und gibt durchschnittlich 674 PS. Der Ofen produzierte während einer Betriebsdauer von 1903 Stunden 28 t Eisen, mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,95 bis 3,09%. Zur Herstellung dieser Menge wurden verbraucht: 442 t Erz, 24 t Kalk, 41 t Koks, 58 t Kohle, 6,5 t Elektrodenmaterial, ferner 891 623 Kilowattstunden. Die Temperatur der aus dem Ofen entweichenden Gase ist ziemlich niedrig, die Gase enthalten durchschnittlich 22% Kohlendioxyd und 39,4—61% Kohlenmonoxyd, N ist in den Abgasen nicht enthalten, dagegen Wasserdampf aus dem Erz, dem Kalk und der Kohle. Die Ausnutzung des Stromes könnte besser sein, die Wärmeverluste betragen ca. 30%. Luft wird bei dem Prozeß nicht zugeführt. Sowohl Kohle wie Koks können mit gleichem Nutzeffekt verwendet werden.

Der Ofen besteht aus einem unteren Teil, der Schmelzkammer, und einem oberen Teil, dem Schacht, der auf Säulen ruht, damit die Wölbung der Schmelzkammer kein Gewicht zu tragen braucht. Erz und Brennmaterial werden in entsprechender Weise zerkleinert und in üblicher Weise in den oberen Teil des Ofens gebracht, wo das Erz schon zum Teil reduziert wird durch das Kohlenmonoxyd, das sich in der Charge entwickelt. Letzteres breitet sich dann in der Schmelzkammer aus, wo die Reduktion vollendet wird. Die höchste Temperatur entwickelt sich im Mittelpunkt der Charge, die Wandungen bleiben im Vergleich zum gewöhnlichen Schmelzofen ziemlich kalt.

Was den kommerziellen Wert des Verfahrens anlangt, so wäre es verfrüht, schon jetzt bestimmtes feststellen zu wollen; technisch ist das Problem, einen beträchtlichen Teil des Brennstoffs durch den elektrischen Strom zu ersetzen, gelöst.

H. C. Carpenter: „Über die Ausdehnung von Gußeisen bei wiederholter Wärmebehandlung.“ Es ist sehr häufig beobachtet worden, daß Gußeisen, welches wiederholt stark erwärmt wurde und sich dann abkühlte, eine bleibende Ausdehnung zeigte. Nähere Untersuchungen über dieses Phänomen sind dann von Outerbridge angestellt worden und führten zu der von diesem Autor angenommenen Hypothese von der Beweglichkeit der Moleküle im Gußeisen. So beobachtete er an einem Eisenblock, der in einer Eisenröhre, die an den Enden mit Ton verstopft war, sich befand, nach 27 maligem Erhitzen auf 800° durch je eine Stunde eine Ausdehnung um 40,98%. Das spez. Gew. vor dem Erhitzen war 7,13, nach demselben 6,01. Die chemische Zusammensetzung des Blockes wird nicht näher angegeben, es wird nur mitgeteilt, daß die einzige Änderung der Bestandteile die Um-

wandlung einer kleinen Menge gebundenen Kohlenstoffs in Graphit war. Ferner beobachtete Outerbridge, daß weiches Eisen sich viel rascher ausdehnt als ein härteres Eisen mit größerem C-Gehalt in gebundener Form; weißes Eisen, dessen C-Gehalt fast ausschließlich gebunden vorhanden ist, dehnt sich fast gar nicht aus, selbst dann nicht, wenn der gesamte gebundene C in Graphit übergeführt ist. Nach den weiteren Beobachtungen betrug das Gewicht vor und nach der Behandlung stets gleichviel, auch war der Krystallhabitus der gleiche geblieben. Vortr. unternahm nun eingehende Untersuchungen, um zu ermitteln, ob es möglich wäre, ein Handelsgußeisen herzustellen, welches nach häufigem Erwärmen und Abkühlen keine Volumsänderung zeigt. Er suchte zunächst die Bedingungen festzustellen, unter denen die größte Ausdehnung auftritt, und verwendete hierzu graues Gußeisen, welches sukzessive von 600° bis auf 900° erhitzt wurde. Bei 730° war nach dreistündigem Erhitzen praktisch das Maximum der Ausdehnung erreicht, denn die nach weiterem Erwärmen auf 900° beobachtete Volumzunahme war nur gerade noch merklich. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß Stäbe von bekannter Länge in einem elektrisch geheizten Röhrenofen stets eine bestimmte Zeit hindurch auf einer bestimmten Temperatur erhalten wurden, welches mittels eines Platin-Platiniridium-Thermoelementes und eines transportablen Pyrometers gemessen wurde. Die Ausdehnung wurde mit dem Mikrometerkaliber bestimmt. Die Untersuchung mit drei Handelssorten Gußeisen, welche sowohl mit feuchtem wie mit trockenem Sande hergestellt wurden, zeigten, daß nach vierständigem Erhitzen auf 850—950° die Volumzunahme nach der 99. Erwärmung 27 bis 37,5% betrug, während die Gewichtszunahme von 7,82—8,60% variierte. Erwähnt sei, daß die drei untersuchten Proben sich in ihrem C- und Si-Gehalt nur sehr wenig unterschieden. Ausgehend von der Voraussetzung, daß die Zusammensetzung des Gußeisens auf die Ausdehnung bedeutenden Einfluß hat, suchte Vortr. zunächst die Verhältnisse bei Legierungen festzustellen, deren Zusammensetzung einfacher als die der Handelsgußsorten ist. Es wurden zunächst Kohlenstoffeisenverbindungen untersucht, welche, soweit dies technisch erreichbar ist, von übrigen Elementen möglichst frei waren. Neun Proben mit einem von 0,15—4,03% ansteigenden C-Gehalt und fast konstantem Si-, Mn-, S-, P-Gehalt wurden auf 860—960° erhitzt; aus den Resultaten der Volums- und Gewichtsänderung ergibt sich, daß reine Eisen-Kohlenstofflegierungen nach wiederholtem Erwärmen nicht nur keine Ausdehnung zeigen, sondern im Gegenteil sich zusammenziehen. Ein weißes Eisen mit 3% C und nur sehr geringen Mengen der übrigen Elementen zeigt keine Tendenz, sein Volumen merkbar zu ändern. Der beobachtete Gewichtsverlust, der mit abnehmendem C-Gehalt sinkt, ist zurückzuführen auf die stufenweise Oxydation des Kohlenstoffs durch die eindringenden Ofengase, und zwar ist der tatsächliche Gewichtsverlust zweifellos größer als der beobachtete, infolge der gleichzeitig stattfindenden Sauerstoffabsorption. Während bei diesen Versuchen die Proben ausschließlich aus weißem Eisen bestanden und keinen Graphit enthielten,

wurde nun graues Eisen mit 3,02—4,6% C und 0,5—0,79% Si untersucht. Die Ergebnisse können dahin zusammengefaßt werden, daß alle Proben, die keinen Graphit oder in sonstiger Form vorhandenen freien Kohlenstoff enthielten, in der Regel mehr oder weniger schrumpften, während Gußeisen, welches Graphit enthielt, sich ausdehnte. Hieraus wurde die Hypothese abgeleitet, daß weißes Eisen sich zusammenzieht, solange der Kohlenstoff gebunden ist; nach einiger Zeit scheidet weißes Eisen jedoch freien Kohlenstoff, wahrscheinlich als Temperkohle, ab, und diese bewirkt dann direkt oder indirekt die Ausdehnung. Während nach Outerbridge die Abscheidung von Graphit keinen Einfluß auf die Ausdehnung des Gußeisens hat, berechnet Vortr., daß bei der Umwandlung von Zementit in Ferrit und Temperkohle nach der Gleichung  $Fe_3C = 3Fe + C$  sich aus den Zahlen für die Atom- und Molekularvolumina eine Zunahme von 6,36 und 16,46% (je nach dem für die Temperkohle angenommenen spez. Gew.) ergeben würde. Zur Erforschung des Einflusses des Si-Gehaltes auf das Wachstum des Gußeisens wurden 6 Proben untersucht, deren Siliciumgehalt von 1,07—1,14% schwankte. Der Gesamtkohlenstoffgehalt in dieser Versuchsreihe war annähernd konstant (3,38—3,98%). 3 Proben enthielten gar keinen gebundenen Kohlenstoff, sondern nur Graphit (3,38 bis 3,79%), die 3 übrigen enthielten 0,3—0,68% gebundenen Kohlenstoff und 3,3—3,49% Graphit. Die Ergebnisse zeigen, daß das Silicium einen ganz bedeutenden Einfluß auf die nach wiederholtem Erwärmen beobachtete Volumausdehnung hat. Die Volumzunahme bei den Gußeisen mit annähernd konstantem C-Gehalt ist der anwesenden Siliciummenge proportional, und zwar wurde diese Beziehung bis zu 6% Si noch nachgewiesen. Die Ausdehnung ist viel größer als die, welche allein durch die Umwandlung von gebundenem in freien Kohlenstoff auftreten könnte, und war am größten bei den hoch Si-haltigen Verbindungen, welche keinen gebundenen Kohlenstoff aufwiesen. Aus diesem Verhalten ist zu schließen, daß für die Volumzunahme zwei Umstände maßgebend sind: der innere Druck des im ursprünglichen Gußeisen eingeschlossenen Gases und die Wirkung der äußeren Gase, die während der Erwärmung mit den Legierungen in Berührung sind und eine teils physikalische, teils chemische Beeinflussung ausüben. Bei der Erwärmung und Abkühlung wirken zwei Ursachen mit, eine sucht das Gewicht zu vergrößern, die andere es zu verringern. Das Gußeisen absorbiert nämlich bei der Wärmebehandlung unter anderen Gasen auch  $CO_2$  und CO, welche das Bestreben zeigen, das Silicium und den Kohlenstoff zu oxydieren. Die Oxydation des Siliciums führt zu einer Gewichtszunahme die des C zu einer Gewichtsabnahme. Die Oxydation des C nimmt ab mit steigendem Siliciumgehalt und wird Null bei 6% Si. Das ursprünglich als Eisensilicid vorhandene Silicium wird wahrscheinlich vollständig oxydiert unter Bildung eines Gemenges von Eisenoxyd-Siliciumoxyd. Die Volumzunahme und die Gewichtszunahme stehen in enger Beziehung zueinander und sind verknüpft mit den chemischen Änderungen, die das Silicium, zum Teil auch das Eisen, bei der Wärmebehandlung erleiden. Die mikroskopischen Untersuchungen der

Struktur bestätigen die aus den thermischen Daten gefolgerten Schlüsse und zeigten, daß einer der wichtigsten Faktoren für die Volumzunahme die Anwesenheit von freiem Kohlenstoff ist, sei es in der Form von Graphit oder Temperkohle, und daß bei Gußeisen mit konstantem Graphitgehalt die Ausdehnung proportional dem Siliciumgehalt zunimmt. Die Untersuchung über den Einfluß der Gase auf die Volumzunahme zeigt, daß sowohl die in das Eisen eindringenden Ofengase als auch die aus dem Gußeisen freiwerdenden Gase beteiligt sind.

Greville-Jones - Middlesbrough: „Über gleichmäßige Feuchtigkeit der Gebläseluft.“ Die Versuche wurden im Winter durchgeführt; es wurden zwei Hochöfen verglichen, welche gleiche Dimensionen hatten, deren Windzufuhr jedoch auf verschiedenen Wegen erfolgte. Es wurden die gleichen Luftmengen zugeführt, beide Öfen bekamen Kalk, Eisenerz, Koks stets aus der gleichen Quelle. Der Siliciumgehalt des resultierenden Eisens war 2,5 bis 3,0%. Dem Ofen 1 wurde stets die gleiche Menge Feuchtigkeit in der Gebläseluft zugeführt. Eine Änderung in der Zusammensetzung des Eisens konnte jedoch nicht festgestellt werden. Der Kokerverbrauch pro Tonne betrug während der vier Wochen, die dem Versuch vorangingen, 21,98 ct, während der vier Versuchswochen 22,08 ct, in den vier folgenden Wochen 21,86 ct.

R. S. Moore - London: „Über Brennstoffersparnis bei trockener Gebläseluft.“ Als Ergebnis der Versuche ist anzusehen, daß die durch das Gayley'sche Trockenluftgebläse erzielten Ersparnisse durch die Trockenheit bedingt sind. Der Vortr. hat aus den Zahlen eine Kurve konstruiert, die die gewonnenen Resultate veranschaulicht. Im Beginn zeigt sich für 100° F. Steigerung der Gebläselufttemperatur eine Koksersparnis von 1 t. Es läßt sich bei trockener Gebläseluft 17% Koks ersparen; während bei kalter Windzufuhr 40% Koks mehr verbrannt werden als bei heißer Gebläseluft, so kann dafür der Hochofen im letzten Falle 50% mehr Erz enthalten. Wenn auch weniger Kohlenmonoxid gebildet wird, so wirkt es doch auf eine um 50% größere Erzmenge und unter besseren Einwirkungsbedingungen. Die Ersparnis ist daher sowohl bei kalter Windzufuhr wie beim Heißluftgebläse ziemlich gleich.

R. Carulla - Derby: „Künstliches magnetisches Eisenoxyd.“ Der Wülfingsche Prozeß, der in Deutschland zur Darstellung eines blauschwarzen Eisenoxyds aus Eisenlösungen eingeführt ist, ist ganz analog den Beobachtungen, die W. Gregory machte, die aber dann in Vergessenheit gerieten. Gregory beobachtete, daß, wenn man eine Lösung von Eisensulfat in zwei gleiche Teile teilt, den einen oxydiert, dann mit dem anderen mischt und in der Siedehitze mit  $NH_3$  fällt, man ein schwarzes Oxyd erhält, welches beim Trocknen keinen Sauerstoff aufnimmt und stark magnetisch ist. Für die Zusammensetzung gibt er an  $2FeO - Fe_2O_3$ , da die beiden Lösungen gleiche Mengen Eisen enthalten. Er nimmt ferner an, daß diese Verbindung sich von einem magnetischen Eisenerz ableiten lassen müsse. Gregory nimmt an, daß es außer dem magnetischen Eisenoxyd der Zusammensetzung  $Fe_3O_4 = FeO + Fe_2O_3$  noch ein anderes magnetisches Eisenoxyd,  $Fe_4O_5 = 2FeO + Fe_2O_3$ , gibt.

Beide Verbindungen können synthetisch dargestellt werden und sind dann permanent magnetisch, absorbieren weder Sauerstoff, noch gehen sie in das Oxyd über. Um die Verbindung  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  darzustellen, werden 2 T. Eisenvitriol in Wasser gelöst und durch Kochen mit  $\text{HNO}_3$  in Ferrisulfat übergeführt; hierauf fügt man die Lösung von 1 T. Eisenvitriol zu und fällt in der Siedehitze mit  $\text{NH}_3$ , der so erhaltene grüne Niederschlag wird dann gewaschen und getrocknet. Ganz analog stellt man das magnetische Eisenoxyd  $\text{Fe}_4\text{O}_5$  dar, nur führt man statt 2 T. nur 1 T. Eisenvitriol in Ferrisulfat über. Der in der Hitze erhaltene Niederschlag ist schwarz, und die Menge Eisen in Ferroform und Ferriform ist gleich, während in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  doppelt soviel Oxyd als Oxydul vorhanden ist. Für die Darstellung des magnetischen Hydroxyds geben A b e l und B l o x a m an, daß man eine wässrige Lösung von Ferrosulfat in drei gleiche Teile teilt, zwei davon mit Salpetersäure oxydiert, dann den dritten hinzufügt und das Ganze unter ständigem Umrühren in einen Überschuß einer  $\text{NH}_3$ -Lösung gießt. Bei umgekehrtem Vorgang, d. h. wenn man  $\text{NH}_3$  zur Mischung zugeibt, wird nach Angaben dieser Autoren zunächst das Sesquioxid und dann das Oxydulsalz gefällt, so daß man eine Mischung und nicht eine Verbindung beider erhält. Diese Angaben stehen im Widerspruch mit den Angaben G r e g o r y s, welcher Ammoniak zur Mischung der Lösungen zufügt. Der W ü l f f i n g s c h e Prozeß hat alle Zweifel beseitigt, da man durch Anwendung von Hitze und Druck nach der Fällung stets eine Verbindung erhält, wie aus dem magnetischen Charakter des Produktes klar hervorgeht, denn eine Mischung von  $\text{FeO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  würde nicht diese Eigenschaften zeigen. Alle auf diese Weise erhaltenen schwarzen Oxyde sind magnetisch. In Derby verwendet man als Eisenlösung das Chlorid, wodurch man das niedrigere Hydroxyd erhält. Durch Einleiten von Luft oxydiert sich  $\text{FeO}$  zum höheren Oxyd  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Man fügt dann eine ausreichende Menge  $\text{NH}_3$  zur vollständigen Ausscheidung des Eisensalzes hinzu, es entsteht eine Verbindung der beiden obengenannten Oxyde unter Einwirkung von Hitze, Dampf oder Luft, gleichzeitig tritt Dehydratation auf. Da eine mathematisch genaue Teilung des Ammoniaks praktisch nicht möglich ist, und auch die genaue Oxydation des erst gefallten Anteils des Oxydes durch die Luft sehr schwer einzuhalten ist, so enthält das Endprodukt wechselnde Mengen von  $\text{FeO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , doch sind die Differenzen bei exaktem Arbeiten nicht groß. Es ist Grund vorhanden zu der Annahme, daß in der Regel  $\text{FeO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sich nur zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  verbinden, und der Überschuß von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in dieser Form in der Lösung bleibt. Man erhält nämlich viel zahlreichere Farbnuancen, als man bei Mischungen, die wechselnde Mengen des schwarzen magnetischen Oxydes und des stark gefärbten Ferrioxys enthalten, erwarten sollte. Nimmt man an, daß die Verbindung  $\text{Fe}_4\text{O}_5$  ein tertiäres Produkt ist, welches entsteht durch Zusammentreten von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{FeO}$ , und in welchem das Ferrooxyd weniger fest gebunden ist als in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , so müßte sich  $\text{Fe}_4\text{O}_5$  leichter zersetzen als  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , was jedoch nicht der Fall ist. Das auf oben beschriebene Weise erhaltene magnetische Eisenoxyd kann entweder  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oder  $\text{Fe}_4\text{O}_5$  sein,

jede Abweichung von diesen Formeln ist auf eine Beimischung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zurückzuführen. Eine genaue Unterscheidung, ob der Hauptanteil des erhaltenen Niederschlages aus  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oder  $\text{Fe}_4\text{O}_5$  besteht, ist schwer möglich; einen Anhaltspunkt liefert nur die verschiedene Löslichkeit. Hervorgehoben sei, daß das synthetisch erhaltene magnetische Eisenoxyd eine gute Rostschutzanzstrichfarbe darstellt. In der Diskussion weist Prof. Turner darauf hin, daß auch nach seiner Erfahrung die Menge Eisenoxyd in magnetischen Oxydprodukten stark schwanken kann; so zeigen die magnetischen Eisenerze große Mannigfaltigkeit in ihrer Zusammensetzung und weichen oft sehr stark ab von der Formel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

J. N. F r i e n d - Darlington: „Über das Rosten von Eisen.“ Früher hat man das Rosten von Eisen unter der Einwirkung von Wasser und Luft bei gewöhnlicher Temperatur als eine einfache Oxydation angesehen gleich der, die eintritt, wenn Eisen bei Luftgegenwart erhitzt wird. Heute weiß man, daß die beim Rosten auftretende Reaktion viel komplizierter ist; zu ihrer Erklärung sind zahlreiche Theorien aufgestellt worden, von denen jedoch nur zwei erwähnenswert sind, nämlich die unter dem Namen Säuretheorie und elektrolytische Theorie bekannten. Nach der ersten können reines Wasser, Sauerstoff und Eisen unbegrenzte Zeit hindurch miteinander in Berührung stehen, ohne daß Rostbildung auftritt. Die Gegenwart einer Spur irgend einer Säure wirkt als Katalysator, und die Oxydation des Metalles beginnt. Da nun in der Luft und im Wasser hauptsächlich  $\text{CO}_2$  enthalten ist, so kann man annehmen, daß für gewöhnlich diese Säure als Katalysator wirkt, und einen Teil des Eisens angreift unter Bildung des Ferrocarbonats  $\text{FeCO}_3$  oder des löslichen Ferrohydrocarbonats  $\text{FeH}_2(\text{CO}_3)_2$ . Diese Verbindungen werden dann durch den Sauerstoff der Luft in Rost übergeführt unter gleichzeitiger Freiwerden von  $\text{CO}_2$ , welches nun einen neuen Teil Eisen angreifen kann. Nach dieser Theorie würde eine unendlich kleine Menge Kohlensäure in Gegenwart von Wasser und Sauerstoff genügen, um auf unbegrenzten Eisenmengen Rost zu erzeugen. Nach der elektrolytischen Theorie der Rostbildung ist zur Oxydation die Anwesenheit einer Säure selbst in Spuren nicht notwendig, es genügt schon die Gegenwart von Wasser und Sauerstoff. Es wird angenommen, daß reines Wasser in geringem, aber in bestimmtem Ausmaße ionisiert ist; sobald Eisen mit diesem in Berührung kommt, sendet es positiv geladene Eisenionen in das Wasser. Da in der Flüssigkeit auch H-Ionen vorhanden sind, so entsteht also eine Lösung von Ferrohydroxyd.



Durch Addition von O geht das zweiwertige Eisen in die Ferriform über, und es bildet sich Rost. Auf den ersten Blick erscheint es, als ob eine Entscheidung zwischen beiden Theorien sehr einfach wäre, da ja die Gegenwart von Säure leicht mit Hilfe von Reagenzien nachgewiesen werden kann. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie bereits erwähnt; es genügt nach der Säuretheorie ein einziges Säuremolekül, um den Beginn der Rostbildung hervorzurufen, und praktisch würde eine ganz geringe Menge Säure ausreichen, um in wenigen Stunden eine sichtbare

Wirkung auszuüben. Bedenkt man, daß mehrere Millionen Moleküle einer Säure in einer Länge von weniger als 1 cm nebeneinander gelagert sein können, so ist es klar, daß Millionen solcher Moleküle notwendig sein werden, um eine mit bloßem Auge zunehmende Farbenprobe zu gestatten; es ist daher ein Nachweis auf diesem Wege ausgeschlossen. Man muß also auf indirektem Wege vorgehen, und dies führt zu Unsicherheiten. Nach einem Versuche vom Vortr. werden zwei Glasgefäße miteinander verbunden und hermetisch gegen Luft abgeschlossen. In einem befindet sich NaOH, und von dieser Lösung wird reines CO<sub>2</sub>-freies Wasser auf ein reines Eisenblech im zweiten Gefäß überdestilliert. Es ist nun bemerkenswert, daß das Eisen leicht rostete, wenn das Wasser von einer  $\frac{1}{30}$ -n. NaOH-Lösung abdestilliert wurde, hingegen bei normaler Alkalität von Rost frei blieb mit Ausnahme der Ecken, die mit dem Glas in Berührung standen. Von den Verfeindigern der elektrolytischen Theorie wird das Fricibleben von Rost darauf zurückgeführt, daß das destillierte Wasser aus dem Glase etwas Alkali aufgenommen hat, wodurch die Zahl der Hydroxylionen zu- und die der Wasserstoffionen abgenommen hat. Wenn dies jedoch der Fall wäre, so müßte auch im Falle der  $\frac{1}{30}$ -n. Lösung die aus derselben Quelle stammende Alkalität die Rostbildung verhindert haben; da dies nicht der Fall ist, so ist diese Erklärung hinfällig. Die Säuretheorie hingegen läßt sich leicht deuten. Bei allen bisher veröffentlichten Untersuchungen, nach welchen Rostbildung bei bloßer Berührung mit Wasser und Sauerstoff auftreten soll, kann leicht nachgewiesen werden, daß nicht genügend Vorsichtsmaßregeln getroffen wurden, um jede Spur Säure mit Sicherheit auszuschließen. Vortr. geht hierauf auf die Kritik ein, die Walker auf der letzten Versammlung an der Freienschen Ansicht von der Unhaltbarkeit der elektrolytischen Theorie übte. Nach Walker widerspricht die Annahme, daß die Gegenwart einer geringen Menge Kohlensäure zur Rostbildung nötig ist, durchaus nicht der elektrolytischen Theorie, ja kann sogar nur durch diese erklärt werden. Nach Friend beruht diese Kritik auf einem Mißverständnis und der Nichtunterscheidung zwischen „elektrolytischer Theorie des Rostens“ und „elektrolytischer Theorie“ im gewöhnlichen Sinne und ihrer Anwendung. Erstere beruht auf der Annahme, daß das Wasser in genügendem Ausmaße ionisiert ist, um in Gegenwart von Sauerstoff selbst bei Abwesenheit jeder Spur von Säure Rostbildung hervorzurufen. Nach der Ansicht des Vortr. muß aber Säure anwesend sein, doch stimmt er mit Walker darin überein, daß die Säuretheorie mit der elektrolytischen Theorie in Einklang steht, vorausgesetzt, daß Walker darunter die von Arrhenius ausgesprochene Theorie versteht. Vortr. weist sodann darauf hin, daß die Ionisation des Wassers, welche die Grundlage der elektrolytischen Theorie des Rostens bildet, eine bloße Annahme ist, für die ein sicherer Beweis nicht existiert. Kohlrausch hat gezeigt, daß das Wasser dem Durchgang des elektrischen Stromes einen um so größeren Widerstand entgegensezett, je sorgfältiger es gereinigt ist, doch wird ein Grenzwert erreicht, unterhalb welchen die Leitfähigkeit nicht herabgeht. Kohlrausch und Heydweiller destil-

lierten Wasser wiederholt aus Platingefäßen, bestimmten dann die Leitfähigkeit bei 18° mit O,  $384 \times 10^{-6}$  rez. Ohm und berechneten daraus die Ionenkonzentration mit  $0,78 \times 10^{-7}$  Grammionen pro Liter. Erwähnt sei, daß die Leitfähigkeit bei bloßer Berührung mit Luft auf das Zehnfache stieg. Wenn das so hergestellte destillierte Wasser auch das reinste ist, welches bisher erhalten wurde, so ist hiermit noch nicht bewiesen, daß es auch absolut rein ist. Nach der Ansicht vieler Chemiker würde ein absolut reines Wasser den elektrischen Strom nicht leiten können, d. h., der Ionisation unfähig sein. Ledue hat auf die überaus große Schwierigkeit hingewiesen, jede Spur gelöster Gase durch Kochen aus dem Wasser zu entfernen, und es würde schon eine ganz geringe Anzahl von CO<sub>2</sub>-Molekülen genügen, um einem absolut nicht leitenden Wasser die so geringe von Kohlrausch und Heydweiller beobachtete Leitfähigkeit zu verleihen. Es sind also die Resultate ein Maß für den Betrag, mit welchem die gelösten Gase bei den bestimmten Versuchsbedingungen in Lösung bleiben. Vortr. weist sodann darauf hin, daß das Walker'sche Ferroxyl sicherlich ein nützliches Reagens ist, daß jedoch die Versuche mit Ferroxyl in Berührung mit metallischem Eisen nicht dazu dienen können, eine Entscheidung zwischen der Säuretheorie und der elektrolytischen Theorie des Rostens herbeizuführen, da seine Zusammensetzung kompliziert ist, und es bei diesen organischen Körpern schwer ist, sie in absolut neutralem Medium herzustellen. Die ganze Frage über die Rostbildung läßt sich daher in die zusammenfassen: Ist reines Wasser aktiv genug, um bei gewöhnlicher Temperatur allein in Gegenwart von Sauerstoff reines Eisen zum Rosten zu bringen?

T. H. Swinden - Sheffield: „Über die Konstitution von Kohlenstoff-Wolframstählen.“ Durch Härtetestimmungen und eingehende mikroskopische Untersuchungen wurden die aus den Resultaten früherer thermischer Bestimmungen gezogenen Schlüsse bestätigt. Die vielfach verbreitete Ansicht, daß das Wolfram in den Kohlenstoff-Wolframstählen als Doppelcarbid von Eisen und Wolfram enthalten ist, läßt sich mit den Abkühlungskurven und den mikroskopischen Beobachtungen nur schwer in Einklang bringen. Auch ist die Isolierung des Doppelcarbids auch nur einmal gelungen, und zwar erhielten Carnot und Goutal einen Rückstand der Zusammensetzung Fe<sub>3</sub>C — WC bei der Behandlung von zwei Stählen, die 6,6 und 2% C. und 7,8% W und 2,2% C enthielten, mit HCl. In normalen Kohlenstoff-Wolframstählen, welche durchschnittlich 3% W enthalten, ist, wie man aus dem Verhalten schließen kann, das Wolfram nicht chemisch an C gebunden, vielmehr als Eisen-Wolframverbindung enthalten, und zwar wahrscheinlich als Fe<sub>3</sub>W. Die Frage, ob die Wolframverbindung als selbständiger Bestandteil oder in Form einer festen Lösung im Eisen in den Wolframstählen vorhanden ist, ist nicht so leicht zu entscheiden. Man müßte annehmen, daß ein selbständiger Konstituent sich mikroskopisch nachweisen lassen müßte. Da sich jedoch bei eingehender Prüfung das Wolframid nicht in der Struktur erkennen ließ, so würde dies darauf hindeuten, daß es in der Masse als Lösung vorhanden ist. Diesem Schlusse aber steht die Ab-

scheidung des  $\text{Fe}_3\text{W}$  aus einem 6% Wolframstahl entgegen, während wieder die Bestimmung des elektrischen Widerstandes für die Annahme einer Lösung spricht. Was nun die beim Erwärmen und Abkühlen auftretenden Umwandlungen betrifft, so sind hier die Ansichten sehr verschieden. Für die Erklärung der Erniedrigung des Rekalescenspunktes sind drei Hypothesen herangezogen worden; nach der ersten ist die Herabsetzung auf die Ausscheidung von gewöhnlichem Zementit zurückzuführen, nach der zweiten Ansicht scheidet sich bei der Erstarrungstemperatur ein bestimmtes Doppel- oder Trippelcarbid aus, die dritte Hypothese wieder führt die Erscheinung auf die bei dieser Temperatur auftretende Bildung eines neuen Wolframcarbids zurück. Vortr. sucht die Erniedrigung des Rekalescenspunktes darauf zurückzuführen, daß sich die in Lösung befindliche Wolframverbindung  $\text{Fe}_3\text{W}$  abscheidet und unmittelbar darauf auch das Carbid.

J. N. Friend - Darlington: „Die Einwirkung von Dampf und Luft auf reines Eisen.“ Vortr. untersuchte zunächst die Einwirkung von gewöhnlicher und von vollständig trockener Luft auf Eisen bei verschiedenen Temperaturen und fand, daß der Oxydationsprozeß unterhalb  $150^\circ$  sehr langsam vor sich geht. Mit wachsender Temperatur steigt die Geschwindigkeit der Oxydation; es zeigt sich bereits nach 20 Minuten eine leichte Rostbildung, wenn ein Blättchen von reinem Eisen (99,9% Fe-Gehalt) unter Luftzutritt auf  $220^\circ$  erhitzt wird, bei  $350^\circ$  bildet sich momentan das Eisenoxyd. Die Abwesenheit jeder Spur von Feuchtigkeit verhindert die Oxydation bei Temperaturen von über  $200^\circ$  nicht, denn die Versuche zeigten, daß Eisen in Berührung mit über Phosphorpentoxyd getrockneter Luft bei  $220^\circ$  schon nach halbstündiger Einwirkung leichte Rostbildung zeigte und bei  $350^\circ$  nach wenigen Augenblicken infolge der Oxydation tief blau gefärbt wurde. Untersuchungen mit reinem, kohlsäurefreiem Dampf zeigen, daß dieser das Eisen bei ca.  $350^\circ$  angreift. Man nimmt gewöhnlich an, daß die Oxydation des Eisens mit Wasserdampf in der Weise erfolgt, daß unter Freiwerden von Wasserstoff Eisenoxyduloxys gebildet wird:  $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$ . Eine Erklärung dieser Erscheinung ist auf zwei Wegen möglich: 1. Man kann annehmen, daß das Eisen selbst den Dampf bei der Temperatur, bei welcher die Rostbildung auftritt, zerlegt. Doch ist diese Erklärung nicht gut in Einklang mit der Tatsache, daß das Wasserstoffgas das Eisenoxyd leicht wieder zu metallischem Eisen reduziert. 2. Man kann annehmen, daß die Reaktion in zwei Stadien verläuft, es tritt zunächst Dissoziation des Dampfes auf und dann erst Oxydation des metallischen Eisens. Diese Ansicht ist nach der Meinung des Vortr. die richtigere und steht auch im Einklang mit unseren Kenntnissen über die Dissoziationsdrucke des Sauerstoffs im Gleichgewicht mit Dampf und Eisenoxyd. A. Holt jun. versuchte, die niedrigste Temperatur zu bestimmen, bei welcher die Dissoziation des Dampfes meßbar wird; nach seinen Untersuchungen kann man annehmen, daß bei  $350^\circ$  der Dampf bereits dissoziiert ist, wenn auch der Dissoziationsgrad sehr klein ist. Es ist klar, daß, wenn der Partialdruck des Sauerstoffs auch nur um etwas größer ist als der Dissoziationsdruck eines Eisenoxyds bei

gleicher Temperatur, Oxydation auftreten muß. Nach Untersuchungen von Walden ist der Dissoziationsdruck des Eisenoxyduloxys  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , wie auch der des Eisenoxyduls  $\text{FeO}$  bei  $350^\circ$  überaus gering. Der Dissoziationsgrad des durch die Einwirkung des Dampfes auf das Metall bei  $350^\circ$  gebildeten Oxyds wird von der gleichen Größenordnung sein, wie der Partialdruck des Sauerstoffs im Dampf. Nach thermodynamischen Betrachtungen haben Nernst und Warthenberg für die Beziehungen der Dissoziation des Dampfes zu seiner absoluten Temperatur folgende Gleichung aufgestellt:

$$\log \frac{2x^3}{(2 + \frac{x}{100})(1 - \frac{x}{100})^2} = K - \frac{25030}{T} \\ + 2,4 \log \frac{T}{1000} = 0,00016(T - 1000),$$

in welcher  $x$  den Dissoziationsgrad des Dampfes (in Vol.-%) und  $T$  die absolute Temperatur bedeuten; die Konstante  $K$  ist gleich 11,38. Durch Vernachlässigung der Glieder  $x/100$  und Divison durch 3 kommen wir zur vereinfachten Gleichung

$$\log x = 3,79 - \frac{8343}{T} \\ + 0,8 \log \frac{T}{1000} - 0,00005(T - 1000).$$

Der Dissoziationsdruck des bei  $350^\circ$  gebildeten Eisenoxyds berechnet sich daraus mit  $1,02 \times 10^{-12}$  Atmosphären.

[K. 1758.]

### Patentanmeldungen.

- Klasse: Reichsanzeiger vom 8./11. 1909.
- 12k. B. 53 320. Ammoniak durch katalytische Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff. [B]. 27./2. 1909.
  - 12o. F. 25 588. Acetyl-p-aminobenzoësäurepropylester und homologe Alkylester. F. Fritzsche & Co., Hamburg. 3./6. 1908.
  - 12q. F. 23 849. Homologe der 1-Aminobenzol-4-arsinsäure. [M]. 19./7. 1907.
  - 12q. K. 34 960. Harzähnliche, in Alkohol leicht lösliche Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. 13./6. 1907.
  - 21f. S. 27 365. Auffangen der Tropfen, die von der mit Metallmantel versehenen Kathode herabfallen; Zus. z. Pat. 210 251. Siemens-Schuckert-Werke, G. m. b. H., Berlin. 1./9. 1908.
  - 21h. F. 25 026. Elektrischer Ofen mit zwei vorzugsweise senkrecht z. B. über der Schlacke beweglich angeordneten Elektroden verschiedener Polarität und mit Einrichtung zur Verschiebung der Elektroden. Felten u. Guilleaume-Lahmeyerwerke A.-G., Frankfurt a.M. 22./2. 1908.
  - 22i. St. 13 163. Ersatz für Leder-, Knochen- und Knorpelleim. J. Stocker, u. F. Lehmann, Berlin. 13./7. 1908.
  - 29b. O. 6503. Reinigung und Vorbereitung von Handels-Holzzellstoff für die Zwecke der Herstellung von Kunstfäden und Nitrocellulosen oder dgl. E. Opfermann, Aschaffenburg, E.