

Bewertung der angegebenen Methoden muß als ein besonderer Vorzug des Buches bezeichnet werden. Die aufgenommenen Methoden sind im Materialprüfungsamt in Groß-Lichterfelde in Anwendung.

Der Umstand, daß die Vff. die mitgeteilten Verfahren alle aus eigener Anschauung kennen und ihre Erfahrungen dabei bekannt geben, verleiht der Darstellung die Frische und dem Buche seinen Wert. Die Ausführungen der Vff. sind durch eine große Anzahl ausgezeichnete Abbildungen unterstützt, die größtenteils dem Materiale des Amtes entstammen. Die Ausstattung des Buches ist mustergültig. Jeder, der mit der Untersuchung von Eisen und Stahl zu tun hat, wird aus dem Studium des Buches Nutzen ziehen.

B. Neumann. [BB. 63.]

Formulae magistrales Germanicae. Bearbeitet im Auftrage des Deutschen Apothekervereins von Prof. Dr. L. Lewin. 192 S. Berlin 1912. Selbstverlag des Deutschen Apothekervereins.

Das handliche Büchlein enthält eine Sammlung zahlreicher, in verschiedenen deutschen Staaten und Städten üblicher Magistralformeln. Jede dieser Magistralformeln ist mit einer wissenschaftlich und praktisch wichtigen Indication versehen. Das Buch enthält ferner einige Bemerkungen zur Verordnungslehre und ein Sachregister. Außerdem ist ihm eine Preistafel, aus welcher der Preis jeder der in der Sammlung der Magistralformeln genannten Arznei ersichtlich ist, beigegeben. Das Buch wird Ärzten und Apothekern besonders willkommen sein und in jenen Kreisen wegen seines hohen praktischen Wertes bald festen Fuß fassen. Fr. [BB. 110.]

Chemische Untersuchungen der Mahlprodukte der ungarischen Exportweizenmühlen vom Jahre 1911. Dr. Th. Kosutány, Direktor der chemischen Reichsanstalt und Zentralversuchstation. Budapest 1912. 39 S. 4°.

Die vorliegende Broschüre enthält die Untersuchungsergebnisse von 247 Weizenmehlmustern aus 14 ungarischen Exportmühlen, sowie die Beschreibung der angewandten Untersuchungsverfahren. Die Mitteilungen sind als Material für internationale Abmachungen über einheitliche Mehlintersuchung und Begutachtung auf dem 8. internationalen Kongreß 1912 in Neu-York bestimmt. Die Angaben des auf diesem Gebiet als Autorität geltenden Vf. werden allgemeines Interesse erwecken.

C. Mai. [BB. 94.]

Friedrich Quietmeyer. Zur Geschichte der Erfindung des Portlandzementes. Verlag der Tonind.-Ztg. Berlin 1912. Preis geb. M 6.—

Das Buch ist eine fleißig aus allerhand Literatur zusammengetragene Arbeit und umfaßt ein weiteres Gebiet, als auf den ersten Blick der Titel vermuten läßt, so weit, daß Vf. erst spät zur Geschichte der Erfindung des Portlandzementes kommt. Zunächst wird eine geschichtliche Übersicht über die Mörtelkunde von den ältesten Zeiten an gegeben, wobei dem Wasserkalk, Traß und Romanzement besondere Aufmerksamkeit gewidmet ist. Als dann wird die Entstehung des Portlandzementes durch die verschiedenen Stufen der Entwicklung hindurch, die der Prüfungsverfahren, sowie der Erzeugung in den einzelnen Ländern behandelt. Ein Anhang bringt die Lebensbeschreibung einiger Forscher und Erfinder. — Im Literaturnachweis (S. 13) sah ich für „Die moderne Aufbereitung der Mörtel-

materialien“ Schott als Vf. angegeben, nur ein Druckfehler offenbar, da es Schöch heißen muß, von mir erwähnt, weil beides bekannte Namen in der Zementindustrie sind. F. Wecke. [BB. 109.]

Handbuch der Kallbergwerke, Salinen- und Tiefbohrunternehmungen. Jahrg. 1912. Verlag der Kuxenzeitung, Berlin C 2. Preis M 12.—

Die neue Ausgabe des bekannten Informationswerkes, das während seines langjährigen Bestehens eine stets wachsende Verbreitung in Interessentenkreisen gefunden hat, ist soeben neu erschienen. — Getreu spiegeln sich darin die von uns an anderer Stelle schon wiederholt gekennzeichneten Wirkungen des Reichskaligesetzes, die in einer umfangreichen Gründungstätigkeit zum Ausdruck gelangten. Ist doch die Zahl der Schächte bauenden Werke von 65 auf 120 gestiegen, obgleich inzwischen neun Werke, die im Vorjahre noch zu den schachtbauenden gehörten, in die Zahl der fördernden Werke eingereiht werden mußten. Die Einteilung des Buches ist die altbewährte geblieben. Es genügt, die weiten Kreise, die daran interessiert sind, auf das pünktliche Erscheinen des Bandes hinzuweisen.

Scharf. [BB. 35.]

Aus anderen Vereinen und Versammlungen.

Der VI. Internationale Kongreß für allgemeine und ärztliche Radiologie und Elektrologie findet anstatt vom 26.—31./7. vom 3.—8./10. in Prag statt. Es wurde bereits eine große Anzahl von Vorträgen aus allen Ländern angemeldet.

Iron and Steel Institute.

9. und 10. Mai 1912.

Zu Beginn der Versammlung führte der Herzog von Devonshire den Vorsitz. Die vorgenommenen Wahlen ergaben als ersten Vorsitzenden: Arthur Cooper, als Vizepräsidenten: William Evans, Dr. E. J. Stead und Sir John Allynne. Zum Ehrenvorsitzenden ernannte der Vorstand Giorgio Falck, Mailand. Die goldene Bessemermedaille für das Jahr 1912 wurde John Henry Darby verliehen.

Der neu erwählte Vorsitzende hielt sodann einen Vortrag über: „Die Entwicklung der schweren Stahlindustrie in den letzten 40 Jahren.“ Unter „schwerer Stahlindustrie“ versteht der Vortr. das Bessemerverfahren und das Frischherdverfahren und ihre Modifikationen. Im Jahre 1870, als der saure Bessemerprozeß voll entwickelt, und das Frischherdverfahren gerade eingeführt wurde, betrug die Weltproduktion an Stahl 600 000 t, hiervon entfielen auf England 250 000 t, auf Deutschland 170 000 t auf Frankreich 97 284 t, auf Amerika 38 840 t, Österreich-Ungarn 22 112 t, Schweden 12 193 t und Belgien 9563 t. Dieser Stahl war zum größten Teil nach dem Bessemerverfahren hergestellt, er diente zumeist zur Herstellung von Eisenbahnschienen. Es wurde nur das reinste Hämatitroheisen verwendet, jede Charge wurde im Kokskupolofen geschmolzen. Die so hergestellten Ingots ließ man abkühlen, dann wurden sie in kleinen, mit Kohle geheizten Öfen horizontal durchwärmt, bevor sie gehämmert wurden, dann wurden sie aber-

mals erhitzt und zum Endprodukt gewalzt. Die Kosten waren im Vergleich zu der heutigen Darstellung ganz enorm, speziell in bezug auf Brennstoff. In den Jahren 1871 bis 1880 wurden in die Stahlindustrie viele Verbesserungen eingeführt, am wichtigsten aber ist die Einführung des Basischen Verfahrens. Die Gesamtproduktion im Jahre 1880 betrug 4 218 715 t Stahl, wovon noch ca. 80% nach dem sauren Bessemerverfahren hergestellt wurden. In den Jahren 1881—1890 entwickelte sich das basische Herdfrischverfahren, und in diesen Jahren wurde auch die Gewinnung der Nebenprodukte der Koksöfen aufgenommen. In diesen zehn Jahren stieg die Weltproduktion von 4 000 000 t auf 12 Mill. Tonnen, in Amerika wurde der größte Teil des Stahles nach dem sauren Bessemerverfahren, in England nach dem sauren Frischherdverfahren und in Deutschland nach dem basischen Bessemerverfahren hergestellt. Die folgenden 10 Jahre 1891 bis 1900 brachten wieder zahlreiche Verbesserungen, vor allem die Einführung der Elektrizität zum Antrieb der Hilfsmaschinen in den Stahl- und Eisenwerken und zum Antrieb der Walzwerke. Die Weltproduktion war im Jahre 1900 auf 27 613 411 t gestiegen, in Amerika allein von rund 4 Mill. auf 10 Mill. Tonnen, wovon der größte Teil, 6 500 000 t, nach dem sauren Bessemerverfahren hergestellt wurde. In Deutschland war die Stahlerzeugung von rund 2 Mill. Tonnen im Jahre 1890 auf 6,5 Mill. Tonnen im Jahre 1900 gestiegen, hiervon wurden über 4 Mill. Tonnen nach dem basischen Bessemerverfahren und 2 Mill. Tonnen nach dem basischen Frischherdverfahren hergestellt. In der letzten Dekade 1901—1910 sind nicht mehr soviel Erfindungen und Neuerungen zu nennen als in den vorhergehenden 30 Jahren, doch ist eine stetige Fortentwicklung der Eisen- und Stahlindustrie zu verzeichnen. Im Jahre 1910 betrug die Welterzeugung an Stahl 57 933 953 t. Betrachtet man die drei größten stahlerzeugenden Länder näher, so sieht man, daß in den vereinigten Staaten in den letzten 10 Jahren die Erzeugung nach dem basischen Bessemerverfahren von 6,5 auf 9,5 Mill. Tonnen gestiegen ist. Die Menge des nach dem basischen Frischherdverfahren erzeugten Stahles hingegen von 2,5 auf 15 Mill. Tonnen. In Deutschland ist das basische Bessemerverfahren von 4 auf 8 Mill. Tonnen gestiegen, die Erzeugung nach dem basischen Frischherdverfahren auf 5 von 2 Mill. Tonnen. England zeigt nur eine merkliche Zunahme in Stahl nach dem basischen Frischherdverfahren, nämlich von 300 000 t auf 1,5 Mill. Tonnen, die Menge des nach dem sauren und basischen Bessemer- und dem sauren Frischherdverfahren hergestellten Stahles blieb in den 10 Jahren nahezu konstant. In Deutschland hat das basische Frischherdverfahren große Fortschritte gemacht, desgleichen das basische Bessemerverfahren, und speziell die phosphorhaltigen Erze von Luxemburg eignen sich ganz besonders für die Herstellung von Stahl nach dem basischen Bessemerverfahren. In England ist das saure Verfahren zumeist in Anwendung, und solange reines Hämatit zu annehmbarem Preise zur Verfügung steht, wird es auch beibehalten werden. Der Vortr. streift dann die Nebenproduktengewinnung der Koksöfen und bespricht endlich noch einige Neuerungen in den Stahlwerken und Walzwerken.

J. O. Arnold und A. A. Read, Sheffield: „Die chemischen und mechanischen Beziehungen zwischen Eisen, Vanadium und Kohlenstoff.“ Der Einfluß von Vanadium auf Eisen und Stahl wurde gelegentlich einer Reihe von Untersuchungen in den Jahren 1899—1902 im Sheffielder Universitätslaboratorium aufgefunden. Der Einfluß von Vanadium per se war bei Stahl nicht sehr ausgesprochen, hingegen wohl in Gegenwart von Chrom, Nickel und Wolfram. Löste man den Stahl in verd. Schwefelsäure, dann enthielt der Carbidrückstand fast das ganze Vanadium, und zwar wahrscheinlich in Form eines Carbides oder Doppelcarbides. Eine systematische Untersuchung über die Form, in welcher das Vanadium im Stahl vorhanden ist, war bis dahin nicht durchgeführt. Die Vortr. unternahmen nun eine Reihe von Versuchen, welche zum Zweck hatten, die Zusammensetzung der aus einer Reihe von Stählen mit verschiedenem Vanadiumgehalt abgeschiedenen Carbide festzustellen, bei wachsendem Kohlenstoffgehalt und steigendem Vanadiumgehalt. Ferner sollten die mechanischen Eigenschaften der Legierung bei statischen und wechselnden Zugproben ermittelt werden, desgleichen die mikroskopische Struktur der Legierungen. Es wird nun zunächst ein Überblick über die bisherigen Arbeiten über Vanadiumeisen gegeben, so werden erwähnt die Arbeiten von Moissan, Nicolardot, Guillet, Putz, Smith, Giesel, Portevin und Hatfield. Die Vortr. stellen nun ihre Stähle dar aus schwedischem Stabeisen, amerikanischem Waseisen und 38%igem Ferrovanadium. Vor dem Schmelzen wurden immer 0,05 Prozent metallisches Aluminium zugesetzt. Die Blöcke wurden dann zu Stäben gehämmert, welche 6 Stunden lang auf 950° erhitzt und durch weitere 12 Stunden abgekühlt wurden. Die chemische Untersuchung der Stähle ergab folgende Zusammensetzung:

	Kohlenstoff %	Vanadium %	Silicium %	Phosphor %	Mangan %	Schwefel %	Aluminium %
A	0,60	0,71	0,05	0,01	0,06	} unter	} unter
B	0,63	2,32	0,09	0,01	0,07		
C	0,93	5,84	0,21	0,02	0,11		
D	1,07	10,30	0,32	0,03	0,12		
E	1,10	13,45	0,47	0,03	0,12		

Zur Abscheidung der Carbide wurde die von den Vortr. bereits früher beschriebene Methode angewandt, aber mit der Abänderung, daß die Rückstände in einem Wasserstoffstrom bei 100° getrocknet wurden, wobei die Röhre von Zeit zu Zeit ausgepumpt wurde. Die Stähle lösten sich sehr leicht, und das Vanadium wurde stets in der salzsauren Lösung gefunden. In den meisten Fällen war es gar nicht nötig, erst auf Vanadium zu prüfen, da die Elektrolytlösung deutlich blau bis dunkelblau gefärbt war. Die aus den Stählen A und B erhaltenen Carbide waren dunkelgrau, die übrigen schwachgrau gefärbt. Die Analyse der Carbide wurde wie folgt durchgeführt: Ein Porzellanschiffchen mit dem getrockneten Carbid wurde gewogen. Etwa die Hälfte des Carbids wurde sorgfältig herausgenommen und für die Bestimmung von Eisen und Vanadium beiseite gestellt. Das Schiffchen wurde nun abermals gewogen, das Carbid mit reinem Braun-

stein innig gemengt, und dann der Kohlenstoff durch direkte Verbrennung bestimmt. Der Rest des Carbides wurde mit Natriumcarbonat und mit einer geringen Menge Natriumperoxyd innig gemengt in einer Platinschale im Muffelofen erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Masse wiederholt mit Wasser gekocht und filtriert. Das Vanadium wurde im Filtrat bestimmt durch Reduktion mit schwefeliger Säure und folgende Titration mit einer gestellten Kaliumpermanganatlösung. Der Rückstand am Filter wurde in Salzsäure gelöst und auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Das Eisen wurde dann nach der gewöhnlichen volumetrischen Methode bestimmt unter Verwendung einer Kaliumbichromatlösung für die Titration. Die überaus geringe Menge von Vanadium, die sich in der Eisenlösung befindet, wird colorimetrisch mit Wasserstoffsuperoxyd bestimmt. Die Resultate zeigen, daß in den meisten Fällen fast die gesamte Kohlenstoffmenge im Stahl praktisch als Carbide erhalten wurde. Die etwas geringeren Resultate sind nicht auf eine Zersetzung des Carbides während des Stromdurchlaufes zurückzuführen, sondern darauf, daß die letzten Spuren des Carbides nicht erhalten werden können. Die erhaltenen Werte zeigen, daß das Vanadium in den Carbiden an Stelle des Eisens tritt, selbst dann, wenn der Stahl nur geringe Mengen, wie 0,71% Vanadium enthält, unter Bildung einer Mischung von Eisencarbid und Vanadiumcarbid entsprechend der Zusammensetzung $11 \text{ Fe}_3\text{C} + \text{V}_4\text{C}_3$. Mit zunehmendem Vanadiumgehalt im Stahl wächst die Vanadiummenge im Carbide, und bei den Stählen mit 2,23% Vanadium entspricht das Carbide der Formel $2 \text{ Fe}_3\text{C} + \text{V}_4\text{C}_3$. Bei den drei nächsten Stahlreihen mit 5,84, 10,30 und 13,45 Prozent Vanadium ist fast das gesamte Eisen durch Vanadium ersetzt, und man erhält ein gut definiertes Vanadiumcarbid der Formel V_4C_3 . Theoretisch ist es möglich, daß hier ein Gemisch von Vanadiumcarbiden vorliegt. Nach einer Mitteilung von J. Harrison verhalten sich beim Abdrehen von Spänen die Stähle wie folgt:

	Kohlenstoff	Vanadium	Verhalten
A	0,60	0,71	zäh
B	0,63	2,32	zäh
C	0,93	5,84	zäh und etwas hart
D	1,07	10,30	zäh und etwas hart
E	1,10	13,45	zäh und hart.

Es wurden dann die mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Vanadiumstähle untersucht und dann die mikrographische Analyse vorgenommen. Die mikroskopische Untersuchung der Stähle führte die Vortr. zur Auffindung zweier neuer Bestandteile, des Vanadiumperlits und des Vanadiumzementits. Der Vanadiumperlit scheint sich nicht in Plättchen abscheiden zu können und zeigt sich nur in der troostitischen und sorbitischen Form. Der Sättigungspunkt scheint beträchtlich höher zu liegen, als der des Eisenperlits, doch muß dies erst noch genauer untersucht werden. Der Vanadiumzementit, V_4C_3 (ein Zersetzungsprodukt des Vanadiumperlits), ist lange nicht so beweglich, wie das Fe_3C und scheidet sich in relativ kleinen unregelmäßigen Massen ab, die viel kleiner sind als der massive Eisenzementit. Die mikrographische Untersuchung bewies deutlich, daß kein Doppelcarbid von Eisen und Vanadium besteht, denn, wenn man Fe_3C und V_4C_3 zusammen

in einem gut geglühten Stahl hat, dann scheidet sich ersteres wie gewöhnlich ab, während das letztere in seinem Perlit in der troostitischen oder sorbitischen Form bleibt. Es werden nun einige Mikrographien gezeigt. Bei einem Schliff aus dem Stahl mit 0,6% Kohlenstoff und 0,71% Vanadium findet man eine helle Grundmasse von schwach vanadiumhaltigem Ferrit, einige Stücke von Eisenperlit, ferner Fe_3C aus dem zersetzten Eisenperlit in Form von Zellwandungen und unregelmäßigen Massen, ferner dunkel angeätzten troostitischen Vanadiumperlit und weniger dunkle Stellen von sorbitischem Vanadiumperlit. Der Stahl mit 0,63% Kohlenstoff und 2,32% Vanadium zeigt eine sehr verwirte Struktur, vanadiumhaltiger Ferrit und Vanadiumperlit haben sich trotz zwölfstündigen Abkühlens nur unvollständig in der troostitischen und sorbitischen Form abgeschieden. Der einzige gut definierte Bestandteil ist der Eisenzementit, welcher jedoch in geringerer Menge vorhanden ist, als bei dem Stahl mit 0,71% Vanadium. Bei dem Stahl mit 0,95% Kohlenstoff und 5,84% Vanadium besteht der Schliff hauptsächlich aus sorbitischem Vanadiumperlit, welcher von unregelmäßigen augenscheinlich aus vanadiumhaltigem Ferrit bestehenden Netzen durchsetzt ist. Der Stahl ist nicht gesättigt. Der Stahl mit 1,10% Kohlenstoff und 15,45% Vanadium zeigt dieselbe Struktur wie der Stahl mit 1,07% Kohlenstoff und 10,30% Vanadium. Die Grundmasse ist vanadiumhaltiger Ferrit, durch welchen sich eine unregelmäßige Masse von Vanadiumzementit, V_4C_3 , zieht. Jedes Teilchen ist von einem etwas dunkleren Rand umgeben, wahrscheinlich sorbitischer Vanadiumperlit, und kleine Blättchen dieses Bestandteiles sind durch das ganze Feld zerstreut. Die Beweglichkeit oder Abscheidungsfähigkeit von V_4C_3 wächst mit dem im Ferrit enthaltenen Vanadiumgehalt. Die Vortr. hoffen, bald über die chemischen und mechanischen Beziehungen von Eisen, Kohlenstoff und Nickel berichten zu können. Endlich fanden die Vortr. noch eine Tatsache von weitgehender theoretischer Bedeutung. Der Stahl mit 0,63% Kohlenstoff und 2,23% Vanadium zeigte beim Abkühlen von 1020° nicht den Haltepunkt Ar_3 . Ar_2 erschien bei 791°, Ar_1 bei 720°; der letzte Punkt ist für einen Stahl mit 0,63% Kohlenstoff sehr niedrig. Der Stahl mit 1,07% Kohlenstoff und 10,3% Vanadium zeigte beim Abkühlen von 1210° gleichfalls nicht den Punkt Ar_3 . Ar_2 hatten den höchsten Punkt bei 830°, einen etwas niedrigen bei 816°; Ar_1 fehlte vollständig. Die Proben des Stahls mit 1,07% Kohlenstoff und 10,3% Vanadium wurden rasch von 850, 1000 und 1050° abgeschreckt, sie waren danach sehr weich. Diese Beobachtungen führten die Vortr. zu dem Schluß, daß der Punkt Ar_1 , der die Bildung von Vanadiumperlit aus Vanadiumhardenit anzeigt, zwischen 1200 und 1400° liegen muß. Wurde die Probe von über 1300° in Wasser abgeschreckt, dann war sie so hart, daß eine neue Feile zerbrach. Trotzdem die Stähle im β -Stadium abgeschreckt wurden, waren sie noch ganz weich. Wenn diese Tatsachen sich vollauf bestätigen, dann werden sie einen direkten Beweis für die Richtigkeit der Ansichten von Le Chatelier, Robert Hadfield, Dr. McWilliam und der Vortr. geben, daß das Härten des Stahles bewirkt werde durch

Kohlenstoff, unabhängig vom Temperaturstadium. Weitere Versuche führten zur Auffindung des Vanadiumhardenits, welcher bei etwa 1400° gebildet wird. Er ähnelt dem Eisenhardenit, aber scheint so hart wie Topas.

In der Diskussion bemerkt E. H. Saniter, daß seinerzeit die Arbeit von Arnold und Read einen wichtigen Aufschluß über die Carbide des Chroms brachte, und Redner möchte auch auf die vor einiger Zeit erschienene Abhandlung von Moore hinweisen. Prof. Arnold war der Ansicht, daß die Carbide des Chroms Doppelcarbide seien, und vieles sprach dafür. Jetzt wird angenommen, daß das Vanadiumcarbid nur ein gemischtes Carbid ist, und die angegebenen Daten bestätigen dies vollkommen. Es wird angegeben, daß der Rekaleszenzpunkt sehr klein ist für einen Kohlenstoffstahl mit 0,63%. Wenn aber gemischte Carbide vorliegen, dann war dieses Resultat zu erwarten. Das Eisencarbid konnte bei der tiefen Temperatur nicht reagieren, und das Vanadiumcarbid, das unverändert bleibt, kann keine Wärmeentwicklung geben. Moore hatte gezeigt, daß bei einem 2%igen Chromstahl der Punkt Ar_3 erhöht wird, während Ar_2 seine Lage beibehält. Es scheint, daß das von Prof. Arnold beschriebene Verhalten des Vanadiumcarbids ähnlich dem der Doppelcarbide von Eisen und Chrom ist. Der Punkt Ar_2 behielt seine alte Lage, Ar_3 wurde bis ca. 1300° gesteigert. Es kann dies sehr wichtige praktische Folgerungen haben.

F. Rogers möchte gern wissen, welche Bedeutung Prof. Arnold den Punkten Ar_2 und Ar_3 zuschreibt, denn nach Moore wird die relative Lage der Rekaleszenzpunkte verschoben. Es fragt sich, was in diesem Falle das wahre β -Stadium sei. Es scheint, daß Prof. Arnold wieder von neuem die allotrope Kohlenstoffkontraversion eröffnet. Bei dieser Kontraversion nehmen die Allotropisten, indem sie eine Erklärung für das Härten des Stahles suchen, an, daß das Eisen nicht nur etwas Carbid in Lösung enthält, sondern daß das β -Eisen härtet. Dies war keine Erklärung für das Härten des Kohlenstoffstahles. Beim Übergang von Kohlenstoffstählen zu Stahllegierungen war die größte Stütze für die allotrope Theorie darin zu suchen, daß mit zunehmender Menge des zugefügten Elementes die Eigenschaften der Kohlenstoffstähle und Stahllegierungen allmählich und stetig ineinander übergehen. Es zeigte sich dies deutlich in einigen Kurven von Prof. Arnold, aus welchen man sieht, daß die Carbidmenge ständig wächst, und man ev. nur Vanadiumcarbid hat. Beim Vanadiumstahl hat man neue kritische Punkte erhalten, und diese müßten neue Namen bekommen.

Dr. Walter Rosenhain betont, daß das Studium der Konstitution der ternären Stähle sehr wichtig sei, und wenn Redner mit Prof. Arnold nicht übereinstimmt, so soll das nicht den Wert der Arbeit herabsetzen. Bezüglich der Löslichkeit von Zementit in Hardenit muß man vor allem fragen: Was war Hardenit? Wenn Prof. Arnold ein Gleichgewichtsdiagramm einer Reihe von Kohlenstoffstählen gibt mit einer Definition für Hardenit, dann werden die Metallurgen diese Bezeichnung annehmen. Solange dies nicht geschieht, kann er dies nicht tun. Die Bezeichnung Vanadiumhardenit führt nach Ansicht des Redners zu Ver-

wirrung, und er möchte dagegen Einspruch erheben, daß man neue Bezeichnungen ohne genaue und befriedigende Definitionen einführe. Sicherlich verlangt der Bestandteil einen Namen, warum aber ihn Vanadiumzementit nennen? Vanadiumcarbid würde vollauf genügen. Die Bezeichnung Vanadiumperlithält er noch für schlechter, denn bevor er die Bezeichnung Perlith annehmen kann, müßte er einsehen, daß sie sich auf ein Zersetzungsprodukt einer festen Lösung bezieht, analog der Art, in der Perlith sich bildet. Er möchte Prof. Arnold fragen, ob sich im Falle des Vanadiumcarbids ein Äquivalent zeigt zu den Wirkungen, welche auftreten, wenn Eisencarbid sich aus einer Lösung oder Verbindung oberhalb des Rekaleszenzpunktes abscheidet. Prof. Arnold hat keine Erscheinung beschrieben, welche die Annahme berechtigt, daß Zementit und Perlith sich voneinander unterscheiden; oder daß die Bildung der Lösung merklich verschieden ist. Bezüglich des Anhangs fand Redner da eine Theorie, welche Arnold und Le Chatelier lange Jahre festhielten. Daß der Kohlenstoff am Härten des Stahls beteiligt ist, wird niemand abstreiten wollen, fraglich ist nur, ob die Form eine Rolle dabei spielt, und wenn nach den Versuchen von Prof. Arnold es bewiesen ist, daß dies nicht der Fall ist, dann würde sich Redner freuen, daß dies festgestellt ist. Aber es ist schwierig, dies anzunehmen aus dem Stahl mit 10% Vanadium. Mit Rogers stimmt Dr. Rosenhain bezüglich der Anfrage über den Punkt Ar_2 überein, sicherlich kommen die verschiedenen Rekaleszenzpunkte in der Nähe der Temperatur Ar_2 des Kohlenstoffstahls vor, aber es ist mehr Kohlenstoff vorhanden, als diesem Punkte entspricht. Redner glaubt nicht, daß dies auf eine direkte Funktion des β -Eisens in gewöhnlichem Kohlenstoff deutet.

Dr. E. J. Stedall hält es für überaus wertvoll, daß jetzt festgestellt ist, welches Carbid sich im Stahl ausscheidet, wenn er langsam abkühlt. Die Trennung der Carbide und ihre Bestimmung hat sehr viel Zeit in Anspruch genommen. Was nun die Frage der Nomenklatur betrifft, so bemerkt der Redner, daß Prof. Arnold, der sonst immer gegen die Einführung neuer Namen ist, hier eine ganze Reihe neuer gegeben hat. Redner stimmt mit Dr. Rosenhain darin überein, daß zurzeit kein Grund vorliegt, den verschiedenen Verbindungen die Namen beizulegen, die Prof. Arnold wählte. Redner möchte ferner wissen, ob Prof. Arnold die elektrischen und magnetischen Eigenschaften im kritischen Punkte bestimmt hat, da dieses notwendig sei, bevor man endgültige Schlüsse ziehen könne. Es liege kein Grund vor, die kritischen Punkte mit Ar_1 Ar_2 zu benennen. Bezüglich der Löslichkeit des Zementits in Hardenit bedauert Dr. Stedall, daß die Arbeit nicht noch weiter geht. Infolge der gedrängten Ausdrucksweise können auch leicht Verwirrungen auftreten. Der Ausdruck Sättigung sei auf eine Substanz angewandt worden, die durchaus nicht gesättigt sei. Es liegen hier zwei Substanzen nebeneinander, und man könnte sie nur mit demselben Rechte als gesättigt bezeichnen, als man von einem Totalabstinenten sagen könnte, er sei mit Alkohol gesättigt, wenn er nur eine Flasche Whisky in der Tasche trüge. Die Bezeichnung, die Prof. Howe einführte, nämlich Eutektoid, sei

besser, denn sie deckt sowohl Perlit als Hardenit. Es ist ferner gesagt worden, daß das Abschrecken in einem großen Tank von kaltem Wasser geschah und nur eine Sekunde in Anspruch nahm. Was soll damit gesagt sein? Es ist vollständig unmöglich, ein Stück von der genannten Größe in einer Sekunde in Wasser abzuschrecken und es in dieser Zeit abzukühlen, besonders, wenn die Temperatur des Stahles 900—1000° betrug. Bei den Untersuchungen über das Abschrecken ist es sehr schwierig, das Material ganz plötzlich abgekühlt zu haben. Redner hofft, bald einige Resultate vorbringen zu können, welche zeigen, was das abgeschreckte Material wirklich ist. Bezüglich der Mikrostruktur ist in dem Vortrag von Arnold und Read angegeben, daß als Ätzflüssigkeit eine 5%ige alkoholische Pikrinsäurelösung oder eine 1%ige Salpetersäurelösung, vermutlich in Wasser, verwendet wurden. Nach Ansicht des Redners sind diese Lösungen nicht die bestgeeignetsten für die Entwicklung des Gefüges gehärteter Stähle. Zweifellos ist die Osmond'sche Methode des Polierens die beste für gehärtete Stähle. Redner hat einen gehärteten Stahl hergestellt durch Abschrecken von 941°. Dieses hat er in der Osmond'schen Art geätzt und die charakteristische nadel-förmige Struktur erhalten, die er im Lichtbild vorführt zum Vergleich der Bilder des gleichen Materials von Arnold, auf denen das Gefüge nicht so ersichtlich war. Zur Unterscheidung, ob im kritischen Umwandlungspunkt nur ein Punkt oder deren drei vorliegen, verfährt man am besten so, daß man ein Stück gut geglühten Stahles nimmt, es an einem Ende auf konstante Temperatur, etwa 900°, erwärmt und etwa 6 Stunden bei dieser Temperatur hält. Dann läßt man es abkühlen, schneidet es in zwei Stücke, poliert und ätzt es an. Man findet dann bei der kritischen Umwandlung eine gerade Linie.

Prof. Turner meint, daß unter dem Carbide, das Arnold und Read nannten, wahrscheinlich das Eisencarbid gemeint ist, welches bei hohen Temperaturen auftritt. Ein Versuch eines alten Schülers von Prof. Arnold bestätigt dies; dieser nahm eine Probe harten Stahl und daneben eine von weichem Stahl oder Eisen und gab beide in ein evakuiertes Rohr. Beim Erhitzen fand er dann, daß der Kohlenstoff aus dem harten Stahl zu dem weichen Eisen wanderte, beim Wägen fand man, daß der Kohlenstoffgewinn des weichen Eisens genau gleich dem Gewichtsverlust des harten Eisens war, so daß es sich um die Menge Kohlenstoff, nicht aber um Eisencarbid handelt.

W. E. Hatfield möchte Prof. Arnold fragen, ob er über die Existenz eines Doppelcarbids von Eisen und Vanadium näheren Aufschluß geben könne. Im Vorjahr hat er über den Einfluß des Vanadiums auf die Beständigkeit der Carbide gesprochen, und Prof. Arnold hat festgestellt, daß die mikrographische Analyse es fast ganz zweifellos beweise, daß kein Doppelcarbid von Eisen und Vanadium bestehe. Er selbst zeigte, daß das Carbide mit steigendem Vanadiumgehalt bei wachsender Temperatur beständiger wurde und nicht so leicht zur Dissoziation neigte. Das deutet auf ein Doppelcarbid in der bestimmten Probe und unter den bestimmten Verhältnissen, welche er untersuchte.

General L. Cubillo, Valladolid (Spanien):

„Herstellung und Behandlung von Stahl für Geschützrohre.“

Sir Hugh Bell: „Über ein in Corstophitum (Corbridge) gefundenes Stück römischen Eisens.“

Prof. Thomas Turner, Birmingham: „Über einige Überreste der Eisenherstellung in Staffordshire.“

John Oliver Arnold und Leslie Aitchison, Sheffield: „Bemerkungen über die Löslichkeit von Zementit in Hardenit.“ Für die Versuche wurden zwei Stähle im Tiegelprozeß hergestellt. Der eine war schwach übersättigt an Kohlenstoff und enthielt 1,05% Kohlenstoff, 0,045% Silicium, 50,1% Mangan, 0,023% Schwefel und 0,012% Phosphor. Der zweite Stahl hatte die Zusammensetzung 1,46% Kohlenstoff, 0,046% Silicium, 0,1% Mangan, 0,025% Schwefel und 0,012% Phosphor. Von diesem Stahl wurden Schliffe hergestellt und dann elektrisch erhitzt. Die Dünnschliffe wurden sehr sorgfältig hergestellt, sie wurden zunächst mit Schmiergelpapier poliert und dann auf einer rotierenden Scheibe, auf welcher sich Wasser und feine Tonerde befand. Dann wurden sie angeätzt, und zwar entweder mit einer 5%igen alkoholischen Pikrinsäurelösung oder zweckmäßiger mit einer 1%igen Salpetersäurelösung; nach dem Trocknen wurden sie dann untersucht und photographiert. So rasch auch das Anlassen durchgeführt wurde, so zeigte sich doch, daß, wenn auch die Ränder der Schnitte in dem Zustande festgehalten wurden, den sie bei der Anlaßtemperatur hatten, das Innere doch mehr oder weniger vollständig infolge der Wärme in das troostitische Gefüge übergeführt wurde. Der Stahl mit 1,05% Kohlenstoff bestand wie gewöhnlich aus Perlit, welches mit unregelmäßigen Zementitteilchen durchsetzt war. Beim Anlassen von 740° scheint sich der Zementit nicht im merklichen Ausmaß im Hardenit gelöst zu haben. Der mit Salpetersäure angeätzte Schliff zeigte deutlich die Zementitteile, die dunklen geätzten Hardenitteile zeigen eine unregelmäßige Körnigkeit. Beim Abschrecken von 750° zeigt der mit Pikrinsäure angeätzte Schliff fast durchweg den Charakter des strukturlosen Hardenits, nur einige Teile von Zementit blieben ungelöst. Beim Abschrecken von 755° scheint nach dem Ätzen mit Salpetersäure der ganze Zementit in Lösung gegangen zu sein. Die ganze Masse erscheint als austenitischer Hardenit. Der Stahl mit 1,46% Kohlenstoff zeigt die Struktur des Perlits, mit einigen ausgeprägten Zementitteilchen. Beim Erhitzen und Abschrecken von 750° verwandelte sich der Perlit in Hardenit, Zementit blieb aber augenscheinlich nur wenig verändert in situ. Beim Abschrecken von 810° sieht man im Schliff den Zementit noch ungelöst und weiße Flecken von austenitischem Hardenit auf einer dunklen Grundmasse und Troostit, welcher aus dem Hardenit entstand. Beim Abschrecken von 868° erscheint der Schliff nicht mehr verschieden von den vorhin beschriebenen, nur hat sich mehr Zementit gelöst. Beim Abschrecken von 942° ist der Zementit vollständig gelöst (die Lösung scheint bei 920° vollständig zu sein), und die Grundmasse ist austenitischer Hardenit, der nur hier und da martensitische Struktur zeigt. Die Vortr. wollen mit dieser Arbeit feststellen, daß es sich deutlich zeigte, daß die Umwandlung von Perlit in Hardenit innerhalb eines Temperaturintervalls von nicht

mehr als 3° vor sich geht. In anderen Worten 13% Fe_3C löst sich oder verbindet sich mit Eisen sehr rasch, während 10% von Zementitcarbid zur vollständigen Lösung ein Intervall von 190° braucht. Es gibt dies Grund zu ernststen Überlegungen, ob nicht die Diffusion von Carbid in Hardenit ein normaler Lösungsvorgang ist, während die Diffusion von Zementit in Eisen mehr eine Reduktion darstellt, durch welche eine niedrigere Verbindung (Hardenit) gebildet wird.

In der Diskussion fragt W. J. Foster, welche Valenz das Fe_3C hatte, und wie dieses abgechieden werden konnte aus gesättigtem Eisen, das mit einem Überschuß an Kohlenstoff bei der Temperatur des Hochofens geschmolzen wurde. Es würde ihn ferner interessieren, wie die „Carbonisten“ die Wärmeentwicklung der chemischen Verbindung Fe_3C berechnen, und welche Temperatur sie annehmen als Bildungstemperatur der Verbindung Fe_3C in einem mit Kohlenstoff bei hoher Temperatur vollständig gesättigten Eisen. Ferner, wie die allmähliche Zersetzung des Fe_3C in flüssigem, geschmolzenem Eisen zu erklären sei bei der Abkühlung von einer sehr hohen Temperatur, denn beim Gefrierpunkt einer übersättigten Lösung wurde ein Überschuß von Kohlenstoff plötzlich in Form von Graphit ausgetrieben; andererseits nimmt man an, daß durch Temperaturerniedrigung aus einer weniger gesättigten Lösung das Carbid sich bildet. Redner würde sich freuen, wenn Prof. Arnold diese Erscheinung erklären könnte. Er glaubt, daß alle angeführten Erscheinungen durch die einfachen Lösungsgesetze erklärt werden könnten, und daß all die Versuche zur Erforschung der allgemeinen Eigenschaften von Eisen und Kohlenstoff in gleicher Weise aufgeklärt werden könnten. Warum nimmt man dann nicht die Prinzipien der Lösung als Grundlage für eine Nomenklatur des Stahles, die sich einfach stützt auf den Sättigungsgrad oder in anderen Worten auf den Gehalt an Kohlenstoff, der in der Lösung bei einem bestimmten Punkte der Temperatur vorhanden ist?

Prof. Arnold bemerkt, daß er jetzt im Begriffe ist, Versuche zu machen mit der Anfangstemperatur von 1500°, im Verbrennungssofen von Prof. Bone.

J. E. Stead: „Über das Wegschweißen von Blasen und Hohlräumen in Stahlingots.“

J. Newton Friend, J. Lloyd Bentley und Walter West: „Der Mechanismus der Korrosion.“ Wird eine Eisenplatte in stehendes Wasser getaucht, dessen Oberfläche freien Luftzutritt hat, dann geben die Wasserschichten in Berührung mit dem Metall ihren Sauerstoff ab und verursachen so die Korrosion. Neue Zufuhr von Sauerstoff aus den angrenzenden Schichten des Wassers diffundiert zum Metall zu, in einigen Stunden stellt sich ein Gleichgewicht her, und die Menge des zum Metall diffundierenden Sauerstoffs ist gleich der für die Rostbildung absorbierten Sauerstoffmenge. Die Korrosionszone hängt von vielen Faktoren ab, hauptsächlich aber von der Diffusion des Sauerstoffes zum Metall und von der Absorption des Sauerstoffes durch das Metall. Der erste Faktor wird beeinflußt von dem Druck und der Zusammensetzung der Luft, die mit der Wasseroberfläche in Berührung ist, und ferner von der Löslichkeit des

Sauerstoffs im Wasser, welche wieder eine Funktion der Reinheit desselben und der Temperatur ist. Bei der Absorption des Sauerstoffs durch das Metall müssen wir berücksichtigen den Einfluß von Temperatur und Licht, die Zusammensetzung des Metalles, seinen physikalischen Zustand und den Einfluß der Verunreinigungen des Wassers. Unter sonst gleichen Bedingungen ist die Korrosionszone größer, je leichter angreifbarer das Metall ist. Wird andererseits das Metall durch eine Farbschicht, Zink oder Zinn geschützt, dann ist die Korrosionszone sehr klein. Der Vortr. bespricht nun die verschiedenen Fehlerquellen bei der Beobachtung der Korrosionszone. Um über die Korrosionszone einige Angaben zu gewinnen, wurden einige Stücke von reiner Eisenfolie von Kahlbaum mit Schmirgelpapier gesäubert, gewogen und mit Glashäkchen in irdene Wassergefäße gehängt, und zwar in verschiedenen Abständen von den Wänden. Die Plättchen waren 3 Zoll lang und 2,5 Zoll breit und wurden mit Wachs an den Glashäkchen befestigt, so daß die korrodierende Wirkung des Siliciumgehaltes des Glases auf das Eisen eliminiert war. Nach 8 Tagen wurden die Blättchen gesäubert und gewogen, und der Gewichtsverlust als Maß der Korrosion angesehen. Aus den erhaltenen Werten sieht man, daß das Maximum der Korrosion erreicht ist, wenn das Plättchen mindestens 3 Zoll von der Gefäßwand entfernt ist, bei 5 Zoll Entfernung ist sie innerhalb der Fehlergrenzen gleich groß. Ist das Eisen der Gefäßwand sehr nahe, dann beginnt die Korrosion abnorm zu wachsen. Die nächste Versuchsreihe zeigte, daß die Anomalie entweder auf das Silicium des Glases oder einen anderen korrodierenden Faktor, der sich aus den Poren des irdenen Gefäßes löste, zurückzuführen sei. In der chemischen Aktivität der scheinbar neutralen Gefäßwandungen liegt eine Fehlerquelle.

Um diese Störungen zu vermeiden, wurde eine gleiche Reihe Eisenplättchen wieder aufgehängt, jedoch im Innern des Gefäßes und in wechselnden Abständen wurden Paraffinplättchen dazwischen gehängt. Aus den nach zehntägiger Einwirkung erhaltenen Werten ist ersichtlich, daß, je näher das Metall in ruhendem Wasser der Gefäßwand ist, desto weniger es der Korrosion zugänglich ist. Will man richtige Resultate beim Eintauchen von Stahl und Eisen in ruhende Flüssigkeiten erhalten, dann muß man die Plättchen in viel größeren Entfernungen aufhängen, als dies bisher üblich war. Bei Plättchen, welche angestrichen, galvanisiert oder verzinkt sind, liegen die Verhältnisse anders, infolge der langsameren Korrosion ist die Korrosionszone kleiner, und die Plättchen müssen näher aneinander hängen. Im bewegten Wasser können die Plättchen näher voneinander aufgehängt sein, aber man tut besser, sie nicht zu nahe aneinander zu bringen, es wird sonst eine galvanische Verbindung hergestellt.

Die vorhin beschriebenen Versuche wurden im Dunkeln ausgeführt, um Störungen durch ungleichmäßige Beleuchtung zu verhindern. In der Praxis wird der Einfluß von nahe aneinander aufgehängten Plättchen größer sein, als dies in den Versuchen angegeben ist, da ein Plättchen auf das andere einen Schatten wirft und die anregende Wirkung des Lichtes abhält. Isolierte Platten werden hierdurch jedoch keine Verzögerung erleiden.

Analysiert man die Rostschichten, dann findet man, daß sie zu mindestens Spuren von Eisenrost enthalten. Dies stimmt völlig überein mit der Säuretheorie der Korrosion, nach welcher das erste Stadium der Korrosion von Eisen in einer Bildung von Ferrosalz besteht, welches dann zum Ferrisalz oxydiert wird und hierbei Ferrihydroxyd oder Rost gibt.

Es ist schon vorher die Aufmerksamkeit auf die Tatsache gelenkt worden, daß Licht die Korrosion des Eisens sehr beschleunigt. Ein Ingenieur kritisierte kurz nach der Veröffentlichung diese Angabe und behauptete, daß in der Praxis das Umgekehrte der Fall sei, als Beispiel führte er eine Brücke an, deren untere und beschattete Teile stärker angegriffen waren als die oberen. Es zeigt dies deutlich, daß die Bedingungen stets die gleichen sein müssen, wenn man richtige Schlußfolgerungen ziehen will. In dem genannten Falle war nicht nur das Licht, sondern auch der freie Zugang von frischer warmer und trockener Luft behindert, so daß die unteren Teile der Eisenbrücke stets feucht waren, während der obere Teil in der Regel ganz trocken war. Es ist klar, daß die Wirkung von andauernder Feuchtigkeit die anregende Wirkung des Lichtes aufwiegen muß, denn eine trockene Oberfläche rostet nicht.

Es tritt nun die Frage auf, in welcher Weise beschleunigt das Licht die Korrosion? Es kann dies auf zweierlei Art der Fall sein. 1. Kann das erste Stadium der Korrosion beschleunigt werden, nämlich die Oxydation des Metalles zum Ferrisalz (Reaktion 1) oder 2. kann das zweite Stadium der Korrosion, nämlich die Oxydation des Eisenferrosalzes zum Ferrisalz, Rost, beschleunigt werden (Reaktion 2).

Es wurden Lösungen von Ferrosulfat, etwas angesäuert mit verd. Schwefelsäure, in Glasflaschen gebracht, von denen einige durchsichtig waren, andere aber undurchsichtig gemacht wurden durch eine dicke Schicht von Farbe an der Außenseite. Die Flaschen wurden bei gleicher Temperatur in ein gläsernes Wasserbad gebracht und dem diffusen Tageslicht ausgesetzt. In verschiedenen Zeitabschnitten wurden Teile der Lösung entnommen und durch Titration mit Bichromat das jeweilige Verhältnis von Eisenoxyd zu Eisenoxydul bestimmt. Zu Beginn der Probe war kein Ferrisalz anwesend, die Resultate zeigen, daß das Licht die Oxydation des Ferrosalzes zu Ferrisalz anregt, jedoch nur sehr schwach. Während bei der gewöhnlichen Oxydation des Eisens das Licht zweifellos die Reaktion 2 beschleunigt, ist diese Beschleunigung jedoch zu klein, um die gewöhnlich beobachtete Zunahme der Korrosion zu erklären. Wahrscheinlich beschleunigt also das Licht die Reaktion 1, nämlich die Oxydation des Metalles zum Ferrooxyd. Um dies zu untersuchen, wurden Eisenplättchen von der Fläche 4×6 cm in Wassergefäße eingetaucht in der Weise, daß ihre vier Ecken mit den Wänden und dem Boden des Gefäßes in Berührung blieben. Jedes Gefäß enthielt ein Plättchen und 100 ccm dest. Wasser. Vier Plättchen wurden ins Licht gestellt, eine gleiche Anzahl in einen dunklen Schrank. Jede Woche wurde ein Gefäß aus dem Licht und dem Dunkeln genommen, der Gewichtsverlust an Eisen, und die

Mengen des gebildeten Ferro- und Ferrioxys wurden quantitativ bestimmt. Aus den erhaltenen Resultaten können wir entnehmen, daß erstens die dem Licht ausgesetzten Plättchen schneller rosteten als die im Dunkeln, daß zweitens eine beträchtliche Menge Ferrooxyd bei fortgesetzter Einwirkung des Tageslichtes gebildet wird, und daß drittens im Dunkeln keine merklichen Mengen Ferrooxyd gebildet werden unter den Bedingungen, unter denen gearbeitet wurde.

Es beschleunigt das Licht nicht nur die Oxydation des Ferrooxys zu Ferrioxyd, sondern es hat einen viel ausgesprochenen Einfluß noch auf die Beschleunigung des ersten Oxydationsvorganges des metallischen Eisens; im Dunkeln verlaufen die beiden Reaktionen fast gleich schnell, das Ferrooxyd wird ebenso schnell, als es gebildet wird, zu Rost oxydiert.

Mit zunehmender Einwirkungsdauer häuft sich der Rost an, und das Ferrooxyd wird so dick, daß das Licht nicht mehr leicht durchdringen kann, die Korrosion geht dann so wie im Dunkeln vor sich. Die Geschwindigkeit wird verzögert, der Gehalt des Ferrooxys im Rost nimmt ab. Darauf ist es zurückzuführen, daß in dicken Rostschichten nur wenig Ferrooxyd gefunden wird, selbst wenn noch metallisches Eisen vorhanden ist. Wenn das gesamte Eisen oxydiert ist, dann folgt langsam das Ferrioxyd, bis auch die letzten Spuren oxydiert sind.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß zahlreiche andere Faktoren, wie galvanische Wirkung, Temperatur, Natur des korrodierenden Mediums einen Einfluß auf die bei der Korrosion des Eisens gebildeten Mengen von Ferro- und Ferrioxyd ausüben. Es sind jetzt Versuche im Gange, um diese Faktoren zu bestimmen, und die Vortr. hoffen, bald hierüber berichten zu können.

(Fortsetzung folgt.)

Chemische Gesellschaft zu Heidelberg.

Sitzung am 21./6. 1912, gemeinschaftlich mit dem Oberrheinischen Bezirksverein.

Vorsitzender: E. Knoevenagel.

Hartwig Franzen: „Über die flüchtigen Substanzen der Hainbuchenblätter.“ Es wurde die Methode geschildert, nach welcher es gelingt, die verschiedenen flüchtigen Substanzen der Hainbuchenblätter voneinander zu trennen. Es konnten mit Hilfe dieser Methode folgende flüchtige Substanzen aufgefunden werden: Ameisensäure, Essigsäure, Hexylensäure, mehrere höhere Homologe dieser Säure, Formaldehyd, Acetaldehyd, ω -Butylaldehyd, Valeraldehyd, α , β -Hexylaldehyd, mehrere höhere Homologe dieses Aldehyds, Butylenalkohol, Pentylenalkohol, Hexylenalkohol, ein Alkohol $C_8H_{14}O$ und mehrere höhere Alkohole. Weiter wurden dann noch die genetischen Beziehungen der einzelnen Körper zueinander besprochen.

E. Knoevenagel: „Über katalytische Wirkungen des Jods.“ Früher schon hat der Vortr. in der chemischen Gesellschaft über Schwefelungen, Ammoniak- und Wasserabspaltungen, die unter dem Einfluß von Jod verlaufen, berichtet. Den damals mitgeteilten Wasserabspaltungen, die zur Darstellung von Diarylaminen aus Aminen und Phe-

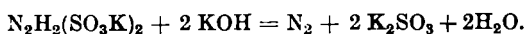
nolen und zur Gewinnung von alphylierten Anilinen aus Anilinen und Alkoholen führten, werden noch andere durch Jod unter Wasserabspaltung verlaufende Reaktionen angereicht.

Mit Hilfe geringer Mengen Jod lassen sich aus Ketonen oder Diketonen und aromatischen Aminen Anile oder Dianile darstellen. Auch Farbstoffbildungen, die unter Wasserabspaltung verlaufen, lassen sich durch Jod beschleunigen, z. B. bei der Fluorecein- und Galleindarstellung aus Phthalsäureanhydrid mit Resorcin und Pyrogallol. Auch in Gegenwart von Schwefelsäure findet bei etwa 125° Beschleunigung der Kondensation von Phthalsäureanhydrid, z. B. mit Hydrochinon zu Chinizarin oder mit Pyrogallol zu Anthragallol statt, ebenso wie Gallussäure und Benzoesäure in Gegenwart von Jod schon bei 125° unter Bildung von Rufigallol und Anthragallol Wasserabspaltung erleiden.

F. Raschig: „Über Hydrazindisulfosäure.“ Hydrazindisulfosäure ist schon im Jahre 1905 von Stollé und Hofmann hergestellt worden. Auch ihr Kaliumsalz ist von den Genannten schon beschrieben. Der Vortr. hatte Anlaß, größere Mengen dieses Salzes herzustellen, und konnte dabei einige neue Beobachtungen über sein chemisches Verhalten machen.

Das Kaliumsalz $N_2H_2(SO_3K)_2 + H_2O$ hat vermutlich die symmetrische Konstitution $KSO_3NH - NHSO_3K$. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich (etwa 0,75%) und fällt daher aus nicht zu verdünnten Lösungen der Disulfosäure auf Zusatz von Chlorkaliumlösung direkt aus.

Fügt man zum festen Salz oder zu seiner Lösung Kalilauge, so tritt langsam bei gewöhnlicher Temperatur, stürmisch beim Erwärmen Gasentwicklung ein. Das Gas ist reiner Stickstoff, und seine Menge entspricht der Gleichung:



In der Flüssigkeit läßt sich dann auch die entsprechende Menge schwefliger Säure nachweisen.

Augenscheinlich tritt hier dieselbe Reaktion ein, welche bei Abspaltung von Sulfogruppen aus kohlenstoffhaltigen Kernen (Benzolsulfosäure) mittels Alkali vor sich geht, die aber mehrfach auch für Abspaltung von an Stickstoff haftenden Sulfogruppen nachgewiesen wurde (Hydroxylaminmonosulfosäure, Hydrazinmonosulfosäure), nämlich der Ersatz der Sulfogruppe durch Hydroxyl. Es ist also anzunehmen, daß primär ein Dioxyhydrazin $HOHN - NHOH$ entsteht, das aber nicht beständig ist und daher bald unter Wasserabspaltung in Stickstoff übergeht.

Auch Ammoniak und Alkalicarbonat bewirken die gleiche Spaltung der hydrazindisulfosauren Salze, aber erst bei Temperaturen von 100° und darüber und auch dann nur sehr langsam. Umgekehrt bleibt die Zersetzung so gut wie vollständig aus, wenn man das disulfosaure Salz mit Kalilauge und Eiswasser stehen läßt. In diesem Falle entsteht weder schweflige Säure, noch entweicht Stickstoffgas. Sobald aber das Eis geschmolzen ist, und das Gemisch auf Zimmertemperatur kommt, tritt die Gasentwicklung ein; und das Fortschreiten der Reaktion läßt sich durch die freiwerdende Stickstoffmenge genau verfolgen. Und genau im gleichen Maße nimmt auch der Schwefligsäuregehalt der

Flüssigkeit zu, woraus zu entnehmen ist, daß das Zwischenprodukt, das Dioxyhydrazin, keine meßbare Zeit haltbar ist, sondern s o f o r t nach seinem Entstehen in Stickstoff übergeht. [K. 762.]

Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 15./7. 1912.

- 1a. P. 25 442. Trennen **fester Körper** voneinander nach dem spez. Gew. mit Hilfe von Flüssigkeiten mittlerer Dichte. Intern. Haloid Co., Wilmington, Delaware, V. St. A. 2./8. 1910.
- 8n. F. 33 874. Erzeugung echter grauer Töne im **Zeugdruck**. [By]. 5./2. 1912.
- 10a. H. 56 028. **Koksöfentür** mit einer aus feuerfester Masse durch Stampfen und Gießen herzustellenden Füllung. P. Hoß, Langenbochum, Bez. Münster i. Westf. 20./11. 1911.
- 10b. G. 35 921. Künstl., für sich zu verwendender oder mit anderen Brennstoffen zu brikettierender **Brennstoff** aus Petroleum und stärkehaltigen Stoffen. C. Gérard, Cureghem-Brüssel. 22./1. 1912.
- 12e. Sch. 40 225. **Desintegrator** mit gegenläufigen, mit Schlagbolzen versehenen Scheiben und Wassereinspritzung für die Reinigung von Gasen und Dämpfen. Louis Schwarz & Co., A.-G., Dortmund. 30./1. 1912.
- 12e. T. 16 126. Vorr. zum Abscheiden von **Flüssigkeiten** und Staub aus Dämpfen oder Gasen unter Benutzung mit Leitteilen und Fangrinnen ausgestatteter Fangstäbe. F. Tüffers, Crefeld. 27./3. 1911.
- 12a. E. 17 205. Sekundäre aliphatische **Amine**. W. Traube, Berlin, u. A. Engelhardt, Charlottenburg. 3./8. 1911.
- 12q. P. 27 088. Lösl. harzartige Kondensationsprodukte aus **Phenolen** und Formaldehyd. F. Pollak, Berlin. 7./6. 1911.
- 12q. W. 38 079. Alkalisalze der **Brenzcatechinäthoxypropansulfosäure**. A. Wolff, Köln. 12./9. 1911.
- 18a. K. 49 851. Eisernes **Hochofengestell** ohne innere Auskleidung. R. Kunz, Georgsmarienhütte b. Osnabrück. 9./12. 1911.
- 21g. B. 65 436. Aktivierung von **Flüssigkeiten** m. radioaktiver Lsgg. M. M. Bock, Hamburg. 6./12. 1911.
- 22d. F. 33 404. **Schwefelfarben**. [By]. 17./11. 1911.
- 22e. F. 32 611. Derivate des **Benzochinons**. [M]. 24./6. 1911.
- 22e. F. 32 903. Derivate des **Benzochinons**; Zus. z. Anm. F. 32 611. [M]. 17./8. 1911.
- 22f. F. 32 464. Überführung von **Indanthren** und seinen Derivaten in eine für ihre Verwendung als Pigmentfarbstoffe besonders geeignete Form. [By]. 1./6. 1911.
- 22h. C. 21 572. Hartelastisch und glänzend auf-trocknende Lacke aus **Holzöl**. Fa. S. H. Cohn, Neukölln. 6./2. 1912.
- 23e. U. 4729. Lösl. Fluoride enth. **Seifen**. M. Ullmann, Hamburg. 24./2. 1912.
- 29b. H. 56 704. Künstl. Fäden aus **Kupferoxydammoniakcellulose**lsgg.; Zus. z. Anm. H. 55 092. E. de Haen, Chemische Fabrik „List“, Seelze b. Hannover. 26./1. 1912.
- 39b. B. 63 869. Für beliebige Verwendungszwecke brauchbare **plast. Massen**. A. Baer, Potsdam. 18./7. 1911.
- 40a. P. 27 095. Gew. von **Zink** in Schachtöfen mit unterer Windzuführung. A. B. Pescatore, London. 7./6. 1911.
- 40a. R. 33 749. Vorr. zum Befestigen und Tragen von Rührarmen in mechanischen **Röstöfen**.