

127. W. N. Hartley und Hugh Ramage:
Spectroskopische Untersuchung der Flammen, welche beim
Herdfischen und dem »basischen« Bessemer-Process
auftreten¹⁾.

(Eingegangen am 4. März 1901.)

In den »Philosophical Transactions« wurden 1894 drei Abhandlungen des Einen von uns über Flammenspectren publicirt. Die beiden ersten Abhandlungen behandelten »Flammenspectren bei hohen Temperaturen«, die dritte dagegen »die spectrokopischen Phänomene und die Thermochemie des Bessemer-Processes« (vgl. Chem. Centralblatt 1895, I, 451). Die Resultate der letzteren Abhandlung bezogen sich auf Erscheinungen, welche an den Flammen des »sauren« Bessemer-Processes beobachtet wurden; die vorliegende Mittheilung beschäftigt sich im Wesentlichen mit einer Untersuchung des Thomas-Gilchrist- oder »basischen« Processes.

Der Cleveland-District von Yorkshire wurde als das eigentliche Centrum der hier in Betracht kommenden Industrie für unsere Studien gewählt; mit Rücksicht auf das Interesse, welches der frühere Präsident des Iron and Steel Institute, Hr. Arthur Cooper, unseren Arbeiten entgegenbrachte, und in Folge der uns erwiesenen Aufmerksamkeit und Zuvorkommenheit wurden unsere Versuche bei den North Eastern Steel Company-Werken zu Middlesbrough vorgenommen.

Bei der Ausführung unserer Beobachtungen erfreuten wir uns, da es sich als nothwendig erwies, dass stets drei Beobachter gleichzeitig thätig waren, der freiwilligen und geschickten Unterstützung des Hrn. E. V. Clark. Photographien des Schmelzflusses und der Flammen wurden in verschiedenen Stadien des »Blasens« mit Hilfe einer Anschütz-Camera mit Goertz-Linsen aufgenommen; die persönlichen Beobachtungen wurden mittels eines kleinen, gradrichtigen Spectroskops angestellt; die Photographien der Spectren wurden mit dem Spectrographen aufgenommen, der in den Philosophical Transactions, A. 185, 1047, beschrieben ist; die Expositionszeiten u. s. w. wurden festgestellt und notirt. Die Arbeit war nicht ohne einige Schwierigkeiten durchführbar, welche verursacht wurden durch die grossen Mengen während des Processes in die Luft verstäubten Kalkes.

Die spectrokopischen Resultate waren von den früher gewonnenen ganz verschieden, da hier das continuirliche Spectrum viel schärfer hervortrat. Viele Linien und Banden wurden aufgefunden, welche man in dem Spectrum der Bessemer-Flamme noch nicht kannte; dazu kamen die Spectren der gewöhnlichen Alkalimetalle, sowie des Eisens und Mangans. Auch Rubidium, Caesium, Calcium, Kupfer, Silber und Gallium sind identificirt worden. Das Roh-Eisen, die

¹⁾ Der Royal Society vorgelegt am 21. Februar.

Erze, der Kalkstein, der Kalk, die Schlacken, der Flugstaub, sowie der fertige Stahl wurden analysirt. Die Elemente, welche diese Körper zusammensetzen, liessen sich sämmtlich durch den ganzen Process der Stahlbereitung hindurch verfolgen.

Während für einen etwa vorhandenen Phosphor-Gehalt des Metalles während des »Blasens« keine Anzeichen aufgefunden werden konnten, liessen sich bezüglich des Chemismus des Processes selbst einige Aufklärungen gewinnen. Das Hauptinteresse dürfte indessen mit den Erfahrungen verknüpft sein, welche wir über Flammenspectren bei wechselnder Temperatur, sowie über die weite Verbreitung kleiner Mengen der seltneren Elemente in Erzen und Mineralien gesammelt haben¹⁾.

Vergleich der Spectren bei Frischheerden und Schachtöfen.

Schon 1895 haben wir, mit gütiger Erlaubniss des Hrn. F. W. Webb, die Flamme über einem Siemens'schen Frischheerd des Stahlwerkes in Crewe spectroscopisch untersucht, jedoch keine Linien von Metallen, ausser Natrium, aufgefunden.

Das continuirliche Spectrum des von den Heerdwänden ausgesandten Lichtes war sehr stark und dehnte sich bis zu einer Wellenlänge von 3470 aus. Zu jener Zeit wurden auch Beobachtungen über das Spectrum der Flamme oberhalb der in einem Schachtöfen befindlichen Charge ausgeführt. Solange das Gebläse angestellt war, erschien die Flamme bläulich und liessen sich in deren Spectrum die Linien des Natriums, Lithiums und Kaliums beobachten. Wurde das Gebläse abgestellt, so wurde die Flamme kleiner und weisser, während die Linien der genannten Elemente deutlicher hervortraten; auch die Enden der beiden stärksten Mangan-Banden wurden gesehen.

Beschreibung des Blasens und Garfrischens beim basischen Bessemer-Process.

Der Converter wird zunächst mit 2 Tonnen Kalk in Stücken und dann mit 12 Tonnen flüssigem »mixer metal«, einer Mischung von Metall, welches direct aus dem Gebläseofen kommt, und geschmolzenem Roheisen aus dem Schachtöfen, beschickt. Das Gebläse wird angestellt und das Gefäss in eine nahezu senkrechte Stellung gedreht.

Das »Blasen« kann in drei Abschnitte getheilt werden. Der erste Abschnitt endet mit dem Fallen der Flamme, welches ein Zeichen dafür ist, dass die Kohle verbrannt ist. Der zweite Abschnitt ist vorüber, sobald das Gefäss behufs Entnahme einer Probe des Metalles

¹⁾ Proc. Roy. Soc. 60, 35, 393; Chem. Soc. Transact. 1897, 538, 547.

niedergelassen und die Schlacke abgegossen wird. Hierauf wird neuer Kalk hinzugegeben und das Gebläse nochmals für einige Secunden angestellt, damit die Entfernung des Phosphors vervollständigt wird. Aus diesen Maassnahmen setzt sich der dritte Abschnitt zusammen. Die durchschnittliche Dauer des ersten Abschnittes ist 12 Min. 20 Secund., während der zweite Abschnitt $5\frac{1}{2}$ Min. beansprucht.

Als das Blasen begann, wirbelte eine grosse Menge Kalkstaub aus der Birne hervor, die für 1 oder 2 Minuten jegliche Beobachtung unmöglich machte und die Instrumente und Beobachter einhüllte. An der Mündung des Converters war eine Flamme sichtbar, sobald sich die Staubwolke etwas verzogen hatte. Die Flamme hatte eine gelbe oder gelblich-rothe Farbe; sie nahm schnell an Länge zu und blieb hell wie bei dem »sauren« Bessemer-Process, bis sie zusammenfiel und der zweite Abschnitt begann. Während des Letzteren war die Flamme sehr kurz, und es entwich eine grosse Menge Rauch aus dem Gefäss. Die Flamme wurde länger und die Rauchmenge grösser in dem Maasse, wie das »Blasen« vorwärtsging.

Sechszwanzig Platten wurden exponirt, jede derselben nahm mehrere Spectren auf; einige von diesen waren sehr scharf und gaben ein vollständiges spectralanalytisches Verzeichniss der Substanzen, welche in der Flamme während des Blasens in Zeitabschnitten von je einer Minute vorhanden waren. Sorgfältige Messungen der besten Spectren wurden ausgeführt und die Wellenlängen der Linien und Banden bestimmt. Die anderen Spectren wurden mit diesen verglichen, doch liessen sich in ihnen keine Banden oder Linien auffinden, welche in den bestgelungenen Platten nicht ebenfalls vorhanden gewesen wären. Gewöhnlich wurden die Spectren-Tafeln so hergestellt, dass jedes Spectrum der Serie die gleiche Zeit exponirt wurde, bis die Flamme fiel. Zwei weitere Aufnahmen wurden dann während des Garfrischens von der Flamme gemacht. Die Spectren nehmen an Helligkeit in dem Maasse zu, wie der Process des Blasens während des ersten Abschnittes fortschreitet; dies kann nur von einem entsprechenden Ansteigen der Temperatur des Schmelzflusses und der Flamme abhängen.

Manche Einzelheit ging in den Spectren verloren durch Interferenz des von der grossen Menge weissen Staubes und Rauches in der Umgebung des Converters reflectirten Lichtes. Der den Beobachtern nächst stehende Converter war der einzige von den vier vorhandenen, welcher genauere Einzelheiten gab; auch diese liessen sich nur erzielen, wenn die Aufnahmen des Abends stattfanden, während die Sonne schon sehr tief stand oder bereits untergegangen war.

Auf beträchtliche Schwierigkeiten stiessen wir bei der Identificirung einiger Linien und Banden. Diese rührten hauptsächlich von

der verhältnissmässig geringen Dispersion der weniger brechbaren Theile der grünen und rothen Strahlen her, durch welche gewisse Linien und die scharfen Enden der Banden bei den stark continuirlichen Spectren kaum erkennbar wurden. In anderen Fällen traten Linien auf, welche, als von seltneren Elementen herrührend, in Flammenspectren bisher noch nicht beobachtet worden waren; andere Linien wiederum waren relativ viel stärker als das Studium der Knallgasflamme oder anderer Spectren desselben Metalles hatte erwarten lassen.

Schlussfolgerungen.

1. Linienspectren werden im Frischheerd-Ofen nicht beobachtet. Dies ist im Wesentlichen der Thatsache zuzuschreiben, dass die Atmosphäre des Ofens oxydirend wirkt und unter diesen Bedingungen, wie Gouy¹⁾ gezeigt hat, nur das Natrium ein Spectrum liefert, welches sich in seiner Helligkeit dem in einer reducirenden Flamme erhältlichen nähert. Die *D*-Linie wurde bei der Beobachtung des Spectrums mit dem Auge wahrgenommen, war dagegen in den Photographien nicht erkennbar.

2. Die Phänomene, welche bei dem »basischen« Bessemer-Process auftreten, sind wesentlich andere als die bei dem »sauren« Bessemer-Process wahrzunehmenden.

a) Die Flamme ist vom Beginn des Blasens an sichtbar, bzw. sobald sich die Kalkstaub-Wolke verzogen hat. Wir schliessen hieraus, dass die unmittelbare Ursache dieser Flamme das Verbrennen kohlenstoffhaltiger, der Ausfütterung des Kessels entatammender Substanz ist, und dass das Leuchten dieser Flamme theilweise einer Verflüchtigung der Alkalien, sowie der Incandescenz des während des Blasens aufgewirbelten Kalkstaubes zuzuschreiben ist.

b) Die Verflüchtigung von Metall tritt in weitem Umfange schon bei einer ziemlich frühen Periode des Blasens ein und ist zurückzuführen auf die Differenz in der Zusammensetzung des verblasenen Metalles, hauptsächlich auf die geringere Menge Silicium. In praxi ist eine Unterscheidung des Zeitpunktes, in welchem bei dem basischen Process siliciumhaltige Schlacken gebildet und in der reducirenden, kohlenoxydreichen Atmosphäre erhebliche Metallmengen verflüchtigt werden, nicht möglich.

c) Eine bedeutende Menge Rauch wird gegen das Ende des zweiten Abschnittes erzeugt. Dieser Rauch rührt von der Oxydation des Metalles und des Phosphors im Eisenphosphid her, wobei eine hohe Temperatur entsteht, aber wenig oder gar keine Kohle zurück-

¹⁾ Phil. Mag. 2. 156 [1877].

bleibt. Die Flamme ist verhältnissmässig kurz und die aufgewirbelten Metaldämpfe werden durch die Gebläseluft verbrannt.

d) Das »Garfrischen« ist charakterisirt durch eine intensive Lichterscheinung, welche durch eine glänzend gelbe Flamme hervorgerufen wird; zu dieser Zeit entwickelt sich ein dichter Rauch, welcher aus oxydirten Dämpfen von Metallen, hauptsächlich Eisen, besteht. Die einzelnen Partikelchen dieses Rauches besitzen unzweifelhaft nur äusserst geringe Grösse; dies geht aus der Thatsache hervor, dass sie das auf sie fallende Licht zerstreuen, und die Wolke einen braunen Schatten wirft; an einem stillen Tage steigt der Rauch bis zu bedeutender Höhe auf. Das Spectrum ist continuirlich, dehnt sich aber nicht über eine Wellenlänge von 4000 aus. Dies deutet darauf hin, dass die Lichtquelle nur eine verhältnissmässig niedrige Temperatur, etwa gelbliche Weissgluth, besitzt. Wir kommen deshalb zu dem Schluss, dass dieses Licht von lebhaft bewegten, sehr kleinen, flüssigen oder festen Partikelchen ausgestrahlt wird, die etwa die Temperatur der gelblichen Weissgluth besitzen. Die »Flamme« kann in diesem Stadium nur geringe Reduktionskraft besitzen; dieser Umstand ist, in Gemeinschaft mit der niedrigen Temperatur, die Ursache, dass sich die Linien des Lithiums, Natriums, Kaliums und Mangans bei der Aufnahme des Spectrums auf photographischem Wege oder mittels des Auges nur sehr schwach zeigen.

e) Die Flammenspectren des ersten Abschnittes unterscheiden sich bei dem »basischen« Process von den bei dem »sauren« Process zu beobachtenden durch mehrere Besonderheiten. Die Mangan-Banden sind relativ schwach, und es treten Linien auf, welche den gewöhnlich im Bessemer-Metall vorkommenden Elementen nicht eigen sind. In dieser Richtung machen sowohl die Metallcharge, wie auch das »basische« Material ihren Einfluss geltend. Spuren von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium entstammen vorwiegend dem Kalk, Mangan, Kupfer, Silber und Gallium dagegen dem Metall. Andere Metalle, z. B. Vanadin und Titan, liessen sich, da sie keine Flammenspectren liefern, nicht mit Sicherheit nachweisen; diese gehen, ebenso wie das Chrom, in oxydirttem Zustande in die Schlacke über.

3) Unterschiede in der Intensität der Metall-Linien. Die Intensität der Linien gewisser Metalle ändert sich mit der Menge dieser Metalle in der Charge; aber in einigen Fällen treten auch Schwankungen in der Intensität unter den Linien desselben Metalles auf. Diese Erscheinung, welche sich hauptsächlich bei einigen Linien im sichtbaren Theil des Eisenspectrums zeigt, wurde bereits in den 1893 in Crewe photographirten Spectren bemerkt.

Die Schwankungen sind auf Veränderungen der Temperatur zurückzuführen; in dem Maasse, wie sich die Temperatur der Flamme

steigert, verschwinden einzelne Linien, während andere stärker werden. Diese Veränderungen treten deutlicher im Bogenspectrum und besonders gut wahrnehmbar im Funkenspectrum des Eisens auf.

Die Kalium-Linien und die Enden der Mangan-Banden wurden in einigen Fällen durch die Nachbarschaft von Eisen-Linien intensiver, aber dies ist zweifellos nur ein Resultat geringer Dispersion. Die beiden violetten Rubidium-Linien fallen nahezu mit 2 Eisen-Linien zusammen¹⁾

Eine neue Kalium-Linie mit veränderlicher Intensität. Die Linie, deren Wellenlänge angenähert 4642 ist, schwankt bezüglich ihrer Intensität in ziemlich weiten Grenzen. Der Glanz dieser Linie vermehrt sich, wenn in der beobachteten Flamme die Menge des Metaldampfes vermindert wird. Dies scheint nicht mit dem Schwächerwerden des continuirlichen Spectrums in Zusammenhang zu stehen, sondern theilweise wenigstens mit der vermehrten Bewegungsfreiheit, welche unter diesen Umständen den Molekülen des Metalls in der Flamme ermöglicht ist.

128. Hugo Schiff: Anilin- und Chinolin-Derivate von Metalltrichloriden.

(Eingegangen am 13. März 1901.)

Verbindungen von Metallsalzen mit Anilin und Chinolin sind bereits vor mehr als fünfzig Jahren von A. W. Hofmann, Ch. Gerhardt und Grev. Williams beobachtet und einzelne derselben auch analysirt worden. Eine grössere Anzahl solcher Derivate des Anilins²⁾ und des Chinolins³⁾ habe ich vor etwa 40 Jahren eingehender und systematisch studirt. Später wurden von Anderen noch viele solcher Verbindungen dargestellt und zum Theil die bereits früher bekannten wiederholt beschrieben. Aus den letzten zwanzig Jahren sind mir etwa 30 Abhandlungen bekannt, welche sich mit Metallsalzderivaten von Anilin, Toluidin, Benzylamin, Phenylhydrazin, Pyridinbasen u. A. m. beschäftigen, abgesehen von dergartigen Verbindungen, welche gelegentlich beschrieben wurden.

Unter diesen zahlreichen Verbindungen befinden sich auch solche von Anilin, Chinolin, Pyridin oder deren Chlorhydraten mit Wismuth-

¹⁾ Vergl. Roy. Dublin Soc. Proced., Vol. 8 (N. S.), Part VI, S. 705.

²⁾ Compt. rend. 56, 268, 491, 1095 [1863]. Ausführlicher: Untersuchungen über metallhaltige Anilinderivate u. s. w. Berlin, J. Springer 1864.

³⁾ Ann. d. Chem. 131, 112 [1864].