Zeitschrift: Schweizerische Polytechnische Zeitschrift
Band: 15 (1870)
Heft: 3

Rubrik: Chemisch-technische Mittheilungen

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 11.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

wie die von Zani in London und von Garcin & Adam in Colmar ist auf die Anwendung von Federkraft begründet. Als nun kürzlich in dem Polytechn. Assoc. of the Americ. Instit. in Newyork wieder ein durch Spiralfedern getriebener Uhrwerksmechanismus für den fraglichen Zweck vorgelegt wurde, sprach sich G. H. Babcock auf Grund seiner Versuche sehr ungünstig über die Verwendbarkeit von Federkraft zum Betrieb von Nähmaschinen überhaupt aus. Er habe zunächst festgestellt, dass eine leichte Wheeler & Wilson-Familiennähmaschine bei 600 Stichen pro Minute circa 550 Fusspfund oder $^1/_{60}$ Pferdekraft bedürfe. Dann habe er zu ermitteln gesucht, wie viel Fusspfund Arbeit ein Pfd. Stahl in Form von Federn abgeben könne; es ist dies natürlich nach Form und Grösse der Federn verschieden; doch glaubt Babcock gefunden zu haben, dass nach Art und Grösse der für Nähmaschinenbetrieb zu verwendenden Federn 45 Fusspfund die grösste Arbeitsleistung sei, welche man mit Sicherheit von 1 Pfd. Stahl erlangen könne. Da nun wenigstens 20 % der Federkraft durch die Reibung bei der Bewegungsübertragung verloren geht, so würden, um eine Nähmaschine eine Minute lang zu betreiben, 690 Fusspfund, somit 15 Pfd. Stahl oder für einen einstündigen Betrieb 900 Pfd., für einen zehnstündigen 9000 Pfd. nöthig sein. Da nun ein starker Mann bei nicht lang andauernder Arbeit etwa 6000 Fusspfund pro Minute leisten kann, so würde ein solcher 1 Stunde und 10 Minuten brauchen, um eine Feder aufzuziehen, welche eine Nähmaschine 10 Stunden lang treiben könnte.

(Industrieztg.)

Chemisch-technische Mittheilungen.

Metalle, Metallüberzüge, Metalllegirungen.

Ueber die Legirungen von Kupfer und Zinn hat A. Riche nach Mittheilungen, die er in der französischen Academie der Wissenschaften machte, eine Reihe von Untersuchungen ausgeführt, deren Hauptresultate im Nachfolgenden zusammengestellt sind.

Der Verf. bestimmte zunächst das specifische Gewicht einer Reihe von Bronzen mit wachsendem Kupfergehalt. Er verwendete hierbei anfangs kleine, 50 bis 60 Grm. wiegende Barren, sah sich jedoch später wegen der beträchtlichen Schwankungen, welchen die Textur dieser Legirungen je nach der Schnelligkeit des Erkaltens unterworfen ist, veranlasst, die Legirungen im fein gepulverten Zustande zu verwenden. Auf diesen Umstand glaubt der Verf. die Ursache der Differenzen zurückführen zu müssen, welche sich zwischen den von ihm gefundenen Zahlen und denjenigen, zu welchen frühere Beobachter (Briche, Calvert, Johnston u. A.) gelangten, ergeben.

Die Versuche des Verf. ergaben folgende Zahlen:

Dichte der Legirungen von Kupfer und Zinn.

Formel der Legirung	Procentische Zusammensetzung		Dichte der Barren	Dichte des Pulvers			Berechnete Dichte	Differenz
	Sn	Cu		von	bis	Mittel		
Sn_5Cu	90,27	9,73	7,52	7,23	7,32	7,28	7,43	—0,15
Sn_4Cu	88,16	11,84	7,50	7,04	7,58	7,31	7,46	—0,15
Sn_3Cu	84,79	15,21	7,53	7,43	7,44	7,44	7,50	—0,06
Sn_2Cu	78,79	21,21	7,74	7,81	7,84	7,83	7,58	+0,25
$SnCu$	65,01	34,99	8,12	7,87	7,93	7,90	7,79	+0,11
Sn_2Cu_3	55,33	44,67	8,30	8,00	8,11	8,06	7,93	+0,13
$SnCu_2$	48,16	51,84	8,57	8,07	8,23	8,15	8,04	+0,11
$SnCu_3$	38,21	61,79	8,96	8,04	8,99	8,91	8,21	+0,70
$SnCu_4$	31,72	68,28	8,80	8,65	8,85	8,77	8,32	+0,45
$SnCu_5$	27,09	72,91	8,87	8,51	8,73	8,62	8,40	+0,22
$SnCu_6$	23,69	76,31	8,91	8,54	8,77	8,65	8,46	+0,19
$SnCu_7$	20,98	79,02	8,90	8,67	8,77	8,72	8,50	+0,22
$SnCu_8$	18,85	81,15	8,86	8,62	9,06	8,84	8,54	+0,30
$SnCu_{10}$	15,67	84,33	8,83	8,72	9,04	8,87	8,60	+0,27
$SnCu_{15}$	11,00	89,00	8,80	8,74	8,97	8,84	8,69	+0,15

Die zuletzt aufgeführte Legirung $SnCu_{15}$ ist die Kanonenbronze.

Aus den Zahlen der vorstehenden Tabelle ergibt sich, dass die Contraction von den sehr zinnreichen Legirungen bis zu der Legirung $SnCu_2$ ziemlich regelmässig wächst, dass sie von da ab plötzlich stark zunimmt, in der Legirung $SnCu_3$ ein Maximum erreicht, von da aber wieder ziemlich regelmässig abnimmt, jedoch so, dass die Dichte der kupferreichsten Legirungen geringer bleibt, als diejenige der Legirung $SnCu_3$, welche nur 62 Proc. Kupfer enthält. Diese Legirung unterscheidet sich übrigens in ihren Eigenschaften wesentlich von den übrigen; sie ist so spröde, dass man sie im Mörser pulvern kann, und bildet bläuliche, krystallinische Körner, welche durch ihr Aussehen weder an Zinn noch an Kupfer erinnern. Dass die Legirung $SnCu_3$ ein Maximum der Contraction zeigt, haben bereits Calvert und Johnston nachgewiesen.

Durch fernere Versuche suchte der Verf. zu ermitteln, ob die verschiedenen Legirungen, wenn sie geschmolzen sind, in dem Moment, wo sie zu erstarren beginnen, eine Entmischung erfahren, d. h. ob die zuerst erstarrenden Quantitäten eine andere Zusammensetzung haben, als die im geschmolzenen Zustande verharrenden. Die Versuche ergaben, dass die Neigung, sich zu entmischen, bei den Bronzen geringer ist, als bei den Legirungen von Kupfer und Silber. Man muss im Augenblicke des Erstarrens durch Schütteln der Masse die bereits ausgeschiedenen Krystalle von den anhängenden Tropfen der noch flüssigen Legirung zu trennen suchen, um diese Eigenschaft überhaupt nachzuweisen. Der beim Erstarren von 1000 bis 1200 Grm. der verschiedenen Legirungen zuletzt übrig bleibende flüssige Rest ergab bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

Formel der Legirung	Berechneter Zinngehalt	Gefundener Zinngehalt
Sn_5Cu	96,27	98,50
Sn_3Cu	84,79	96,99
Sn_2Cu	78,79	94,40
$SnCu$	65,01	82,83
$SnCu_2$	46,49	50,42
$SnCu_3$	37,37	37,29
$SnCu_4$	31,72	31,15
$SnCu_5$	27,09	27,76
$SnCu_6$	23,69	25,17
$SnCu_7$	19,98	24,85
$SnCu_8$	18,85	24,62
$SnCu_{10}$	15,67	24,50
$SnCu_{15}$	11,00	14,35

Diese Zahlen zeigen, dass alle Zinn-Kupferlegirungen ausser $Sn\,Cu_3$ und $Sn\,Cu_4$ sich beim Erstarren entmischen.

Zur Bestimmung der Schmelzbarkeit der Legirungen diente ein Becquerel'sches thermo-elektrisches Platin-Palladium-Pyrometer. Der Apparat war von Ruhmkorff construirt; es war jedoch in demselben das gewöhnliche Galvanometer durch die viel empfindlichere Weber'sche Boussole ersetzt. Der Verf. operirte vergleichsweise mit den obigen Legirungen und mit Metallen, deren Schmelz- und Siedepunkte bereits von früheren Experimentatoren als fixe Punkte angenommen wurden, und fand, dass der Erstarrungspunkt der Legirungen $Sn\,Cu_3$ und $Sn\,Cu_4$ zwischen dem Schmelzpunkt des Antimons und dem Siedepunkt des Cadmiums liegt. Der Versuch ergab:

in siedendem Wasser (bei 760^{mm} Druck)	eine Ablenkung	von		24
beim Erstarrungspunkte des Zinns	„	„	„	57
„ „ „ Antimons	„	„	„	206
„ „ „ $SnCu_3$	„	„	„	247
„ „ „ $SnCu_4$	„	„	„	265
„ Siedepunkte des Cadmiums	„	„	„	335

Die übrigen Zinn-Kupferlegirungen konnten wegen der beim Erstarren eintretenden Entmischung keine sehr genauen Resultate liefern.

Bezüglich des Verhaltens der Zinn-Kupferlegirungen beim Ablöschen, Wiederanwärmen und Hämmern theilt der Verf. Folgendes mit:

Caron hat sicher nachgewiesen, dass der Stahl beim Ablöschen eine Verringerung seines specifischen Gewichtes erleidet. Bei der zur Herstellung musikalischer Instrumente dienenden Bronze findet das Umgekehrte statt; dieselbe wird beim Ablöschen dichter; zugleich wird sie weicher, während der Stahl hart wird. Die Dichte des abgelöschten Stahles wächst beim nachherigen Anlassen desselben, während sich die Dichte der abgelöschten Bronze bei gleicher Behandlung vermindert.

Huntsmanstahl, welcher in der Pariser Münze zur Anfertigung von Münzstempeln dient, verhielt sich, wie folgt:

Nummer	Dichte der gegossenen Barren	Dichte nach dem Anwärmen	Dichte nach dem Ablöschen	Dichte nach dem Anwärmen und Ablöschen	Dichte nach dem Ablöschen und Anwärmen
1	7,841	7,843		7,758	
2	7,841	7,843		7,755	
3	7,839	7,845		7,763	
4	7,839	7,842		7,705	
5	7,839		7,735		7,831
6	7,846		7,749		7,833
7	7,839		7,738		7,828

Die zur Herstellung musikalischer Instrumente dienende Bronze mit 20 Proc. Zinn verhielt sich, wie folgt:

Nummer	Dichte nach dem Giessen	Dichte nach dem Ablöschen	Dichte nach dem Anwärmen	Dichte nach dem Ablöschen und Anwärmen	Dichte nach dem Anwärmen und Ablöschen	Dichte nach dem Ablöschen, Anwärmen und zweiten Ablöschen	Dichte nach dem Anwärmen, Ablöschen und zweiten Anwärmen	Dichte nach zweimaligem Anwärmen und zweimaligem Ablöschen	Dichte nach zweimaligem Anwärmen und dreimaligem Ablöschen
1	8,787	8,823		8,817		8,849			
2	8,858	8,915		8,907		8,927			
3	8,826	8,863		8,847		8,874			
4	8,862	8,896		8,886		8,907			
5	8,863	8,906		8,894		8,922			
6	8,737		8,733		8,763		8,753	8,775	8,786
7	8,873		8,782		8,911		8,889	8,926	8,927

Angesichts dieser Thatsachen erschien es von Interesse, zu ermitteln, ob Stahl und Bronze auch beim Behandeln unter dem Hammer, sowie im Stosswerk oder Prägstock eine gleiche Verschiedenheit des Verhaltens zeigen. Die Metalle wurden daher in Form von 80 bis 150 Grm. schweren Scheiben unter einem von vier Mann in Bewegung gesetzten Prägstock behandelt. Der Stahl war angelassen; die Bronze war bei einigen Versuchen abgelöscht, bei anderen wieder angewärmt. Die Versuche ergaben Folgendes:

	Stahl		Bronze	
	1	2	abgelöscht	angewärmt
Ursprüngliche Dichte	7,845	7,847	8,527	8,660
Dichte nach d. Behandlung im Feuer	7,849	7,849	8,543	8,653
Dichte nach dem ersten Stoss	7,839	7,843	8,771	8,738
Dichte nach der zweiten Behandlung im Feuer	7,844	7,843	8,777	8,790
Dichte nach dem zweiten Stoss	7,838	7,839	8,871	5,833
Dichte nach der dritten Behandlung im Feuer	7,844	7,845	8,877	
Dichte nach dem dritten Stoss	7,837	7,841	8,918	
Dichte nach der vierten Behandlung im Feuer	7,849	7,854	8,927	
Dichte nach dem vierten Stoss	7,849	7,849	8,937	
Dichte nach der fünften Behandlung im Feuer	7,844	7,845	8,945	

Hiernach wirkt der Stoss in sehr verschiedener Weise auf Bronze und Stahl. Er vermehrt die Dichte der ersteren beträchtlich, während er die des letzteren kaum verändert, sie höchstens um ein Geringes vermindert. Wenn der Stoss unter allen Umständen dieselbe Wirkung auf den Stahl ausüben sollte, so könnte man schliessen, dass derselbe auf den Stahl wie auf die Bronze denselben Effect hervorbringt, wie das Ablöschen. Bei der Bronze wenigstens ist dies unzweifelhaft, und da hier die Hitze und der Stoss in gleichem Sinne wirken, so nimmt die Dichte der Bronze bei dieser Behandlung sehr beträchtlich zu; nach fünfmaligem Ablöschen hatte sich dieselbe in der That um fast $1/20$ vermehrt. Man begreift nun leicht, warum ein Stahlstück, aus welchem z. B. ein Münzstempel gefertigt werden soll, eine 30- und selbst 60malige Behandlung im Feuer verträgt,

und warum es andererseits auf dem bisher betretenen Wege nicht gelungen ist, aus der chinesischen und türkischen Bronze brauchbare Cymbeln und Tamtams herzustellen; denn zur Herstellung derselben wurde die Bronze gegossen, zum Rothglühen erhitzt, abgelöscht und dann unter dem Hammer kalt bearbeitet. Dies sind sämmtlich Operationen, welche auf eine Contraction der Legirung und auf das Reissen derselben während der Arbeit hinwirken. Man muss, um wohlklingende Instrumente zu erhalten, bei der Bearbeitung des Metalles genau den von den Orientalen eingeschlagenen und neuerdings von Champion beschriebenen Weg beibehalten. Derselbe besteht darin, dass man das gegossene Metall, um es dünn zu machen, bei hoher Temperatur rasch unter dem Hammer behandelt. Hierbei wird die durch die Wirkung der Wärme herbeigeführte Ausdehnung durch die unter dem Hammer bewirkte Contraction jedes Mal wieder compensirt.

Der Verf. hat auf Grund seiner Beobachtungen über das Verhalten der Bronze in Gemeinschaft mit Champion versucht, allen Anforderungen entsprechende musikalische Instrumente aus Bronze herzustellen, und glaubt dieses Ziel vollständig erreicht zu haben.

Die Analyse des chinesischen Metalles ergab einen Gehalt von ca. 20 Proc. Zinn und 80 Proc. Kupfer. Der Verf. stellte daher Bronzen mit 21,5, 20,0 und 18,5 Proc. Zinngehalt her. Dieselben sind in der Kälte spröde wie Glas, werden bei 300 bis 350° etwas geschmeidiger und lassen sich bei dunkler Rothgluth bearbeiten, wie Schmiedeeisen oder Aluminiumbronze. Platten von 6 bis 8 Millimeter Dicke lassen sich bei dieser Temperatur zu einer Dicke von 1 Millimeter aushämmern; die so erhaltenen Metallblätter haben das Aussehen des chinesischen Metalles und geben einen sehr schönen Klang. Da das Metall bei der Bearbeitung unter dem Hammer rasch erkaltet und daher oft wieder angewärmt werden muss, so ist es noch zweckmässiger, dasselbe im schwach rothglühenden Zustande auszuwalzen. Folgende Zahlen zeigen, dass sich die Dichte des Metalles, wenn es im rothwarmen Zustande gehämmert oder ausgewalzt wird, nicht wesentlich ändert.

	Dichte nach d. Guss	Dichte nach d. Schmieden
Chinesische Bronze	—	8,948
Bronze mit 21,5 Procent Zinn	8,938	8,929
„ „ 18,5 „ „	8,882	8,938
„ „ 20,0 „ „	8,912 bis 8,924	8,920

Die letztere Legierung war in 6 Millimeter dicken Platten gegossen und darnach zu 1 Millimeter Dicke ausgeschmiedet. Sie lässt sich heiss wie Eisen und Stahl schneiden, besitzt wie letzterer ein feines und gleichmässiges Korn und lässt sich mit dem Loth der Goldschmiede ohne Schwierigkeit löthen.

Bei der Herstellung von Tamtams, welche sich als den chinesischen vollkommen ebenbürtig erwiesen, verfuhr der Verf. nun, wie folgt: Er wählte, um unter den ungünstigsten Umständen zu arbeiten, eine Legirung mit 78 Proc. Kupfer und 22 Proc. Zinn, da eine solche sich noch schwerer bearbeiten lässt, als eine mit 80 Procent Kupfer. Die Legirung wurde in 23 Millimeter dicke Scheiben gegossen, und diese wurden bei Rothgluth zu 4 Millim. Dicke ausgewalzt. Hiernach wurden die aufgerissenen Ränder noch warm abgeschnitten, und die Scheiben, aber immer nur im rothwarmen Zustande, unter dem Hammer bearbeitet; man begann mit dem Hämmern im Mittelpunkte und schritt im concentrischen Kreise nach dem Rande hin fort. Das Metall wird so in regelmässiger Weise gestreckt und gegen den Mittelpunkt hin dünner gemacht. Hierbei musste das Metall, da es in der Kälte sofort springt, wohl 20 Mal angewärmt werden, um die erforderliche geringe Dicke zu erreichen. Hierauf wurden die Scheiben heiss abgelöscht, wieder erhitzt und gehämmert. Ist endlich die gewünschte Dicke erreicht, so formt man den Rand mittels des Hammers und löscht das Metall ein zweites Mal ab. Die Cymbeln wurden in ganz ähnlicher Weise hergestellt.

Nebenbei bemerkt der Verf., dass Kupfer bei wiederholtem Ablöschen und Wiederanwärmen seine Dichte sehr wenig ändert. Dieselbe verminderte sich bei sieben auf einander folgenden Operationen von 8,921 auf 8,781. Ebenso verhielten sich die an Zinn armen Bronzen. Diese Eigenschaft und seine Weichheit machen das Kupfer zu einem zur Herstellung von Medaillen sehr geeigneten Metall. Wenn man beim Prägen kupferner Medaillen das geprägte Stück noch roth in das zum Abbeizen dienende angesäuerte Wasser eintaucht, so geschieht dies nur, um der bei langsamer Abkühlung an der Luft eintretenden Oxydation vorzubeugen. Bronzen von 2 bis 4 Proc. Zinngehalt fand der Verf. nicht viel härter als Kupfer; beim Prägen grösserer Stücke, von 50 bis 68 Millimeter Durchmesser, machte sich indessen die mit dem wachsenden Zinngehalt zunehmende Härte sehr stark bemerklich. Während eine siebenmalige Behandlung unter dem Prägstock bei Anwendung von Kupfer genügte, um die Medaille fertig zu machen, war erforderlich:

eine	10malige	bei	Bronze	mit	97	Proc.	Kupfer	und	3	Proc. Zinn
„	12	„	„	„	96,5	„	„	„	3,5	„ „
„	13-14	„	„	„	96	„	„	„	4	„ „
„	16	„	„	„	95	„	„	„	5	„ „

Wurden 1 bis 2 Proc. Zinn durch eine gleiche Menge Zink ersetzt, so erschien die Legirung etwas weicher.

(Compt. rend. durch Polytechn. Centralblatt.)

Behandlung von Silberrückständen der Photographie. — Von einer der bedeutendsten französischen Silberscheideanstalten wird empfohlen, sämmtliche Rückstände direct mittels Zink- oder Kupferplatten niederzuschlagen. In ein passendes grosses Gefäss hängt man 5 bis 6 Pfund solcher Platten, und giesst sämmtliche gold- und silberhaltige Flüssigkeiten hinein. Wenn es gefüllt ist, lasse man es 8 bis 10 Tage lang stehen. Man wird dann die edlen Metalle im schwammigen Zustande an den Platten hängend finden. Man giesst darauf die Flüssigkeit weg und wieder neue Waschwässer hinein. Die Platten werden von Zeit zu Zeit abgeschabt, damit immer neue Flächen mit der Flüssigkeit in Berührung kommen. Wenn sich eine hinreichende Menge von Niederschlag am Boden gesammelt hat, bringt man ihn auf ein Filter und trocknet ihn.

Aus den Fixirbädern schlagen sich die edlen Metalle langsamer nieder; man wird diese daher am besten in einem besonderen Gefäss sammeln, in welches man zugleich alte

Tonbäder und den gebrauchten Entwickler giesst. Die Reduction wird durch das Eisen und die Essigsäure sehr erleichtert. (Photographisches Archiv.)

Ueber die mechanischen Eigenschaften des phosphorhaltigen Stahles; von L. Gruner, Professor der Metallurgie an der Bergschule zu Paris. — In meiner im Jahre 1869 veröffentlichten Abhandlung über das Heaton'sche Frischverfahren wies ich nach, dass ein Phosphorgehalt des Stahles von 2 bis 3 Tausendteln für die Verarbeitung des Stahles in der Hitze nicht nachtheilig ist, und dass sogar der Bruchwiderstand, wenn man ihn auf dem Wege stufenweise verstärkter Zugkraft bestimmt, dadurch schwach erhöht wird; dass aber der Phosphor gleichzeitig die Sprödigkeit des Stahles erhöht, so dass der phosphorhaltige Stahl weniger Körper (Sehne) hat als der reine Stahl.

Seitdem ist W. Fairbairn in Manchester bei Vergleichung des Heatonstahles mit den gewöhnlichen Stahlsorten zu viel günstigeren Schlüssen gelangt. Dieser Ingenieur hatte i. J. 1867 der British Association in ihrer 37. Versammlung die Resultate seiner zahlreichen Versuche über die mechanischen Eigenschaften des Stahles mitgetheilt; er hatte damals 45 Stahlbarren von den bedeutendsten Fabrikanten zu Sheffield der dreifachen Probe der Biegung, des Zuges und des Druckes unterworfen. Im letzten Jahre theilte nun Fairbairn demselben Verein in dessen 39. Versammlung die Resultate von eben solchen Versuchen mit, welche mit 6 Barren Heatonstahl der Fabrik zu Langley Mill angestellt wurden, wornach dieser Stahl dem Sheffielder überlegen ist.

Fairbairn's Schlussfolgerungen sind nämlich folgende:

»Der Heatonstahl zeigt im Widerstand gegen Querdurchbiegung eine auffallende Ueberlegenheit gegen alle früher probirten Stahlsorten, durchschnittlich im Verhältniss von 1,3 zu 1.

Der lebendige elastische Widerstand dieser Barren ist sogar $1\frac{3}{4}$mal so gross als das Mittel der anderen Stahlsorten, was beweist (fügt Fairbairn bei) dass der Heatonstahl ganz besonders geeignet ist, dem Stoss (force of impact) und einem bedeutenden Querdruck zu widerstehen.

Die Biegsamkeit und der Elasticitätscoëfficient des Heatonstahles sind jedoch etwas geringer, liegen aber nicht viel unter dem allgemeinen Mittelwerth.

Die mittlere Bruchbelastung der 6 Heatonbarren ist grösser als das allgemeine Mittel, und da gleichzeitig die Verlängerung dieser Barren eine beträchtliche ist, so ergibt sich daraus ein grosser lebendiger Bruchwiderstand.

Endlich ist der Widerstand gegen das Zusammendrücken ebenfalls ein grosser.

Hiernach, sagt Fairbairn, hat der Heaton'sche Stahl eine bedeutende Zukunft, um so mehr, als er aus Roheisen von sehr geringer Qualität dargestellt wird und dasselbe sehr vortheilhaft zu verwerthen gestattet.

Da diese neueren Versuche mit dem Heatonstahl keine Uebereinstimmung mit den Resultaten zeigten, welche ich aus den Versuchen von Kirkaldy abgeleitet hatte (diese waren mit Stahl aus Roheisen von Longwy und Hayanga angestellt), so beschloss ich die von Fairbairn benutzten Stäbe — von welchen er mir auf Ersuchen Stücke überliess — auf ihren Phosphorgehalt zu untersuchen und auch das Roheisen zu analysiren, aus welchem dieselben dargestellt worden waren.

Dieses Roheisen (welches ich von Heaton's Hütte bezog) ist hellgrau und wenig graphitisch; es ergab bei der Analyse:

Silicium	0,0210
Phosphor	0,0106
Schwefel	0,0019

Die übrigen Bestandtheile wurden nicht bestimmt.

Dieses Roheisen war im Heaton'schen Converter mit 12,4 Proc. Chilisalpeter und 1,2 Proc. Quarzsand verfrischt worden.

Nach meinen früheren Untersuchungen erscheint die angewandte Salpetermenge unzulänglich, so dass das gefrischte Metall noch fremdartige Substanzen enthalten muss.

In der That ergab auch die Analyse der 6 Stahlbarren:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kohlenstoff	0,0049	0,0057	0,0052	0,0054	0,0054	0,0047
Silicium	0,0010	0,0012	0,0016	0,0010	0,0012	0,0009
Phosphor	0,0030	0,0023	0,0024	0,0024	0,0028	0,0023
Schwefel	keine Spur	0,0001 höhstens	0,0001 höchstens	0,0001 höchstens	sehr geringe Spuren	keine Spur

Man sieht aus diesen Resultaten, dass die 6 Barren sich sehr gleichen, was mit ihrem gemeinschaftlichen Ursprung übereinstimmt. Es ist dies ein wenig harter Stahl, welcher sich leicht feilen lässt und nur 0,005 bis 0,006 Kohlenstoff, aber noch 0,0023 bis 0,0030 Phosphor enthält.

Daraus würde in der That hervorgehen, wenn anders die Schlüsse Fairbairn's richtig wären, dass 0,002 bis 0,003 Phosphorgehalt den Stahl in vieler Beziehung bessern und besonders die Elasticitäts- sowie die Festigkeitsgrenzen erweitern. Das kann auch in Bezug auf die letztgenannten Functionen der Cohäsionskraft zutreffen, doch darf man daraus nicht folgern, dass die nämlichen Stahlstäbe auch den schwingenden Wirkungen eines Stosses widerstehen können. An Fairbairn's Resultaten selbst kann man ganz leicht entwickeln, dass auch diese Proben dieselben Fehler im Stahl nachweisen, wie die s. Z. von Kirkaldy angestellten. Auch die vorliegenden Stäbe zeigten eine gewisse Sprödigkeit und einen Mangel an Körper; sie erscheinen deshalb ausser Stande, die molecularen Erschütterungen der Stösse und Schläge zu ertragen.

Zunächst muss bemerkt werden, dass das Maximum der elastischen Dehnung, welches aus den Biegungsversuchen berechnet wird, nothwendigerweise kleiner ausfallen muss, als das Zerreissungsgewicht, welches bei directen Versuchen durch Zug angewendet wird. Trotzdem tritt der Fall ein, dass bei der Inangriffnahme auf Zug ein Stab zerreisst, ehe die volle Belastung angehängt wurde; die Veranlassung zu diesem nichtnormalen Verhalten kann

eine leichte Erschütterung, ein Stoss oder etwas dergleichen sein. Die Ursache aber liegt in der Beschaffenheit des Stahles selbst, in einer gewissen Sprödigkeit und Kürze des Korns.

Bereits bei den früheren Versuchen Fairbairn's mit englischen Stahlsorten (1867) zeigte sich ein solches Verhalten, als sehr harter Werkzeugstahl probirt wurde.

Ein Stahl mit Nr. 1 bezeichnet zerriss bei 37,96 Tonnen, seine Elasticitätsgrenze lag bei 30,53 Tonnen;
ein Stahl mit Nr. 37 bezeichnet zerriss bei 39,75 Tonnen, seine Elasticitätsgrenze lag bei 39,08 Tonnen:
ein Stahl mit Nr. 39 bezeichnet zerriss bei 38,02 Tonnen, seine Elasticitätsgrenze lag bei 35,02 Tonnen.

Dieselben Proben ergaben:

	Contraction	elastische Dehnung	permanente Dehnung
für Nr. 1	0,00	0,006	0,0025
für Nr. 37	0,02	0,0106	0,0106
für Nr. 39	0,01	0,002	0,0012.

Dagegen zeigt weicher Stahl oft
0,50 als Werth der Contraction,
0,10 — 0,15 als elastische Dehnung,
0,15 — 0,20 als permanente Dehnung.

Bei den Versuchen mit den 6 Barren Heatonstahl zeigen sich folgende durchaus verschiedene Resultate. 2 Stäbe zerrissen, ehe die Belastung das der Elasticitätsgrenze entsprechende Maximum erreicht hatte, und zwar:

Nr. 2 bei 41,70 Tonnen, anstatt bei 47,27 Tonnen,
„ 4 „ 46,82 „ „ „ 48,56 „

Auch hierbei ist entschieden Sprödigkeit vorhanden, die noch aus der weiteren Thatsache hervorgeht, dass 4 Stäbe ohne jede Contraction, also ganz plötzlich, zerrissen, aber starke Dehnungen von 0,031—0,094 erlitten. Die Sprödigkeit hängt somit hier nicht mit einem etwaigen hohen Härtegrad zusammen, sondern rührt von einer Kürze des Gefüges her.

Die Weichheit des Stahles wird nicht allein durch den geringen Kohlenstoffgehalt und die Feilbarkeit, sondern auch durch die Dehnungen bewiesen, denen sich die Zusammenpressungen beim Druck an die Seite stellen. Die letzteren erreichen nämlich 0,247 — 0,333 per 100 Tonnen pro Quadratzoll, während harte Stahlsorten der ersten Versuchsreihe höchstens 0,15 — 0,24 ergeben.

Folglich sind die phosphorhaltigen Stahlsorten spröde, ohne hart zu sein.

Eine andere Eigenthümlichkeit dieser Producte ist ihre Starrheit und die eminente Elasticität; bezieht man alle Durchbiegungen auf die Elasticitätsgrenze und auf die durchschnittliche Stärke von 1 Quadratzoll engl., so zeigen die 6 Stäbe Heatonstahl Werthe, die zwischen 1,01 und 1,88 Zoll liegen; das Mittel der anderen Stäbe ist dagegen 1,30 — 1,50 Zoll und nur in 3 Fällen von 45 überschreitet die Durchbiegung 1,60 Zoll.

Dabei ist aber zu bemerken, und dieses wurde von Fairbairn übersehen, dass diese gesteigerten Leistungen sich nur bei allmählicher Belastung, niemals bei plötzlicher ruckweiser erzielen lassen.

Aus dem Vorstehenden ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

1) Der Phosphor, im Verhältniss von 0,002 — 0,003 macht den Stahl starr und elastisch, vermehr die elastische Spannkraft und die Bruchfestigkeit, ohne die Härte zu verändern. Aber dieser Stahl, auch wenig gekohlt, mangelt des Körpers (der Sehne) und ist kurzbrüchig und spröde.

2) Um diese nachtheiligen Eigenschaften zu erkennen, ist es nothwendig, ausser Zug und Querbelastung, noch Stoss und Schlag anzuwenden.

3) Die Fairbairn'schen Versuche gestatten nicht, über den Heaton'schen Process endgültig abzusprechen; auch hierbei, wie bei den Versuchen mit Lothringer Eisen waltet der Umstand ob, dass die Salpetermenge eine zu geringe war, um sämmtliche fremdartige Bestandtheile des Roheisens zu oxydiren.

Nach dem Vortrage vorstehender Mittheilung in der (französischen) Academie bemerkte Boussingault, er theile vollkommen die von Gruner ausgesprochene Ansicht, dass man noch keineswegs berechtigt sei, anzunehmen, die Qualität des Stahles werde durch geringe Mengen von Phosphor verbessert. Er fügte bei, dass von Salet, Präparator bei Prof. Wurtz, ein sehr sinnreicher Apparat construirt worden sei, um die geringsten Mengen von Phosphor im Stabeisen und Stahl zu erkennen, nämlich durch das Spectrum, welches sich während der Verbrennung des Wasserstoffgases zeigt, das sich bei der Behandlung des Metalles mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt.

(Compt. rend. d. Dingl. polyt. Journ.)

Ueber Ferromanganese. Von Math. Darmstadt. In einigen Bessemer Stahlwerken Englands und Nordamerikas wird ein in England producirtes Eisen, genannt »Ferromanganese«, zum Ersatze des deutschen Spiegeleisens angewendet.

Der Verf. fand in demselben:

	Eisen	73,474
	Mangan	21,064
	Kobalt	0,007
	Zink	0,062
	Kupfer	0,072
	Blei	0,011
	Aluminium	Spur
	Titan	0,011
	Calcium	0,175
	Magnesium	0,035
	Arsen	0,001
	Antimon, Zinn	0,030
	Phosphor	0,109
	Schwefel	Spur
	Silicium	0,059
	Kohlenstoff	4,805
In der Schlacke	Sauerstoff der Kieselsäure	0,025
	Sauerstoff der Basen	0,010
		99,950

Auf Stickstoff, Lithion und andere Alkalien wurde das Metall nicht geprüft.

Die untersuchte Probe erhielt der Verf. durch Hrn. Dr. A. Schmidt, Dirigenten des Bessemer-Stahlwerkes zu Fray in in Nord-Amerika.

(Zeitschrift für analytische Chemie, Bd. 8 S. 114.)

Das Verzinken von Kupfer und Messing auf sogenanntem nassen Wege, ohne Batterie; von Prof. Böttger. — Bei Anstellung früherer Versuche, Kupferblechen auf sogenanntem nassen Wege, ohne Batterie, oberflächlich das Ansehen von Tomback oder Messing zu geben, wie dies bekanntlich auf trockenem Wege mittelst Zinkdämpfen bei der Fabrikation des unächten sogenannten Lyoner Goldes geschieht, fand ich ein sehr einfaches Verfahren, um Kupferdraht, Messingblech, Drahtgewebe von eben diesen Metallen, Stecknadeln, sogen. Flittergold u. s. w. mit einer spiegelblanken, festhaftenden Zinkschicht zu bekleiden, eine Beobachtung, aus welcher der Techniker einigen Nutzen ziehen wird, die aber auch dem Elektriker in gewissen Fällen nützlich sein kann; ich erinnere hier nur an die Benutzung der ganz dünnen mit Zink überzogenen Kupferbleche, die nach erfolgter Verzinkung auf der einen Seite mittelst verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure ihres Zinküberzuges beraubt, zur Construction Zamboni'scher Säulen und zu vielen anderen contact-elektrischen Versuchen mit Vortheil werden benutzt werden können.

Aus dem Verhalten der mit Salmiaksolution getränkten Pappscheiben zu Kupfer- und Zinkblechen bei Construction Volta'scher Säulen älterer Art war zu entnehmen, dass Salmiak der geeignetste Vermittler zur Verzinkung einer Kupfer- oder Messingfläche sein müsse. Bringt man nämlich fein granulirtes Zink (welches man erhält, wenn man das in Fluss gebrachte Metall in einen zuvor stark erwärmten eisernen Mörser ausgiesst und die flüssige Metallmasse schnell mit der eisernen Reibkeule bis zum Erstarren tüchtig durcheinander reibt) oder das sogenannte Zinkgrau (Zink in Staubform) in eine Porzellanschalle oder in irgend ein anderes passendes, nicht metallisches Gefäss, übergiesst dasselbe mit einer gesättigten Salmiaklösung, erhitzt diese bis zum Kochen, und wirft dann die zu verzinkenden, zuvor mit etwas verdünnter Salzsäure auf ihrer Oberfläche gereinigten oder vorgebeizten Gegenstände hinein, so überziehen sich dieselben, bei fortgesetztem Kochen der Masse, innerhalb weniger Minuten, mit einer spiegelblanken Zinkschicht, die durch mechanisches Reiben nur äusserst schwierig wieder zu entfernen ist.

Das Verzinken geschieht hier lediglich in Folge eines einfachen hydro-elektrischen Processes, indem das beim Kochen von Zinkstaub mit Salmiaksolution sich bildende Chlorzinkammonium durch die Gegenwart freier Zinkspäne und des Kupferbleches oder der kupfernen Gegenstände zerlegt wird. Das bei dem Aufeinanderwirken von Salmiak auf Zink freiwerdende Chlor von einem Theil Salmiak tritt an's Zink, während das mit dem Chlor verbunden gewesene Ammonium als Ammoniak gasförmig entweicht, ein unzerlegter Antheil Salmiak verbindet sich mit dem Chlorzink zu Chlorzinkammonium, einem sehr leicht löslichen und leicht zersetzt werdenden Doppelsalze. Befinden sich folglich in der Lösung desselben Zinkspäne im Ueberschuss, die gleichzeitig mit dem elektronegativen Kupfer in unmittelbarem Contact stehen, so zerfällt das Salz in seine Elemente, wobei das reducirt werdende Zink sich fest auf das negative Kupfer absetzt.

Weinstein, statt des Salmiaks, zu diesem Zweck in Anwendung gebracht, zeigt die erwähnte Eigenschaft nicht, obwohl man es vermuthen sollte, da weinsaures Zinkoxydkali leicht bei Behandlung des Zinkes mit Weinstein entsteht und dieses Doppelsalz bekanntlich ebenfalls sehr leicht löslich ist. (Polyt. Notizblatt.)

Die Darstellung des Gussstahles durch Frischen von Roheisen mittelst Erhitzung durch intermoleculare Verbrennung; von S. Jordan, Ingenieur u. Professor der Metallurgie an der École centrale.

Nachfolgender Aufsatz von Jordan ist von Kupelwieser übersetzt der österreichischen Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen zugegangen und wird vom Uebersetzer mit folgender Bemerkung eingeleitet:

Wenn der folgende Aufsatz auch manches Bekannte enthält, und in vielen Punkten auf die französischen Verhältnisse besonders Rücksicht nimmt, so bringt derselbe doch manche Thatsachen bezüglich der neueren Hüttenprocesse in einer Weise zusammengestellt und begründet, wie dies bis jetzt in der Literatur noch nicht geschah. Vielen Fachgenossen wird es gewiss erwünscht erscheinen, Thatsachen, welche als bekannt und richtig angesehen wurden, aufgeklärt und nachgewiesen, Grössen, welche beiläufig beurtheilt wurden, in Zahlen ausgedrückt zu finden. Da eine derartige Arbeit dadurch so schwierig wird, dass es noch in vieler Beziehung an einer entsprechenden Grundlage, an genügenden Versuchen und Bestimmungen fehlt, so kann dieselbe noch keinen Anspruch auf Vollkommenheit machen, muss aber auf jeden Fall als ein sehr werthvoller Beitrag zur Kenntniss der neueren Eisenhüttenprocesse angesehen werden, weshalb ich dieselbe unverkürzt wiedergeben will.

I. Allgemeine Betrachtungen.

Bekanntlich sind die constituirenden Bestandtheile des Roheisens der Hauptsache nach das Eisen, der Kohlenstoff in einer wechselnden Menge von 2 bis 5 Proc., das Silicium, welches in einer Menge von 0,25 bis 3,50 Proc. selten fehlt, sowie manchesmal das Mangan, welches von 0 bis 10, ja selbst 12 Proc. zu finden ist; endlich verschiedene Metalloide, wie Schwefel und Phosphor, welche die Qualität des Metalles immer vermindern, was jedoch in geringerem Grade der Fall ist, wenn beide zu gleicher Zeit vorhanden sind.

Das Frischen des Roheisens hat den Zweck, das Eisen dem Zustande des reinen Eisens näher zu bringen, indem Schwefel und Phosphor abgeschieden, durch Verbrennen des

Kohlenstoffes das Eisen entkohlt wird. Silicium und Mangan werden gleichzeitig beinahe vollkommen abgeschieden und in die Schlacke übergeführt. Es ist nicht meine Absicht, die hinreichend bekannte Theorie der Frischprocesse zu wiederholen, sondern nur einige durch die Praxis constatirte Thatsachen, sowie einige Grundsätze dieser Theorie in's Gedächtniss zurückzurufen.

Das erste fremde Element, welches beim Frischen abgeschieden wird, ist das Silicium. Sowohl im Frischfeuer wie im Puddlingsofen wird Silicium in der ersten Periode als Kieselerde abgeschieden, während sich der Kohlenstoff in dem Bade concentrirt. Diese Thatsache ist durch die Analysen verschiedener Chemiker, welche die Frischprocesse studirten, vorzüglich aber durch Crace Calvert und Johnson nachgewiesen worden.

Bei einem gut geführten Frischprocesse muss die Reinigung, sowie die Entkohlung so weit wie möglich vorwärtsschreiten.

Bei der Entkohlung, es mag dieselbe durch directe Einwirkung, wie bei der Trockenfrischung, oder durch an Eisenoxydul reiche Silicate erfolgen, entweicht der Kohlenstoff immer in Form von Kohlenoxydgas und nicht von Kohlensäure.*) Es ist leicht, dies während des Aufkochens im Puddlingsofen, sowie im Bessemerofen während der Entkohlungsperiode nachzuweisen.

Wenn das Roheisen wenig Kohlenstoff, hingegen aber bedeutendere Mengen von Schwefel und Phosphor enthält, so wird eine Reinigung nicht vor einer vollkommenen Entkohlung zu Ende gehen und man erhält als Resultat des Frischprocesses ein entkohltes Eisen, welches weich und sehnig ist, wenn die Reinigung vollkommen war, spröde und rothbrüchig, wenn das Eisen schwefelhaltig ist, brüchig und grobkörnig, wenn Phosphor zurückblieb.

Wenn man hingegen ein sehr kohlenstoffreiches Roheisen hat, welches wenig Schwefel und Phosphor, hingegen um so mehr Mangan enthält (welches letztere durch seine Anwesenheit allein schon einen grossen Grad von Reinheit, sowie die Neigung, sich leicht reinigen zu lassen und die Entkohlung zu verzögern, anzeigt), so kann die Reinigung schnell vollendet sein und man erhält ein Product, welches entweder Stahl, oder ein mehr oder weniger stahlartiges Eisen oder Feinkorneisen ist, je nachdem der Frischprocess früher oder später unterbrochen wurde. Diejenigen Sorten Roheisen, welche diesen Bedingungen entsprechen, nennt man Stahlroheisen. Die Stahlhüttenleute wissen gegenwärtig recht gut, was sie von dem alten Geheimniss über die Stahlnatur des Roheisens zu halten haben.

Das Frischen des Roheisens erfolgte bis in die letzten Jahre einzig dadurch, dass man dasselbe in flüssigen Zustand entweder in unmittelbarer Berührung mit reinem Brennstoff, wie in Frischfeuern, oder in einem Flammofen, der durch festen Brennstoff oder durch Gase erhitzt wird, versetzte und sodann Luft oder Eisen- und Manganoxydate oxydirend einwirken liess. Bei diesen verschiedenen Processen bekümmerte man sich nicht um den Gewinn oder Verlust an Wärme, welche durch die Reactionen im flüssigen Bade hervorgebracht wurden, sondern man führte von aussen bedeutende Mengen von Wärme zu, von welcher der grösste Theil durch die Verbrennungsgase, sowie durch Ausstrahlung der Ofenwände verloren geht, während nur ein sehr geringer Theil dem Metallbade durch eine oberflächliche Berührung mit der Flamme, sowie durch strahlende Wärme der Wände zu Gute kommt. Um in einem Puddlingsofen, bei welchem das Einschmelzen des Roheisens circa eine halbe Stunde dauert, eine Charge von 200 Kil. Roheisen einzuschmelzen und auf eine Temperatur von beiläufig 1400° C. zu erhitzen, braucht man 100 Kil. Kohle. Von den 750000 Calorien, welche man annäherungsweise erzeugt, werden 5—600000 durch die Verbrennungsproducte weggeführt, 100000 gehen durch Ausstrahlung der Ofenwände verloren, während nur annäherungsweise 60000 oder $^1/_{12}$ der Gesammtmenge im Roheisenbade nutzbar gemacht wird.

Seit beiläufig 15 Jahren erschienen neue Frischmethoden, bei welchen man bemüht war, an Wärme bedeutend zu sparen. Ist das Roheisen einmal flüssig, so vermeidet man jeden weiteren Brennstoffverbrauch, und man erhitzt das Bad, indem man durch Zuführung von oxydirenden Mitteln Silicium, Mangan, Kohlenstoff, welcher sich im Roheisen befindet, sowie selbst einen Theil des Eisens verbrennt. Die Wärmemenge, welche im Inneren der weissglühenden Masse durch intermoleculare Verbrennung erzeugt wird, wird viel besser ausgenutzt, den Ofenwänden wird dieselbe so zu sagen erst aus zweiter Hand mitgetheilt. Sie absorbiren und geben um so weniger Wärme ab, je schneller die Operationen durchgeführt werden; sie werden aber auch durch die erzeugte Wärme weniger angegriffen. Es ist wohl kaum erforderlich zu bemerken, dass der Typus dieser neuen Reihe von Frischprocessen durch den Bessemer-Process charakterisirt ist. Man erinnere sich nur an das Aufsehen, welches durch das Auftreten Bessemer's im Jahre 1856 in der metallurgischen Welt hervorgebracht wurde, indem er ankündigte, dass er direct aus Roheisen ohne Anwendung von Brennstoff Gussstahl erzeuge. Die Oxydationsmittel, welche theils vorgeschlagen, theils angewendet oder versucht wurden, sind vorzüglich: Sauerstoff, Luft und Wasserdampf.

Ich beabsichtige hier so sorgfältig als möglich zu untersuchen, auf welche Weise diese Mittel auf die Temperatur des flüssigen Roheisenbades einwirken können, um mit Hülfe der durch dieses Studium erlangten Kenntnisse mehrere dieser neuen Processe beurtheilen zu können.

Um einen bestimmten Fall zu betrachten, will ich ein Bad von 1000 Kil. grauen flüssigen Roheisens, welches auf eine höhere als die Schmelztemperatur, z. B. auf 1400° C. erhitzt ist, annehmen. Wie gross wird die im Bade enthaltene Wärmemenge sein?

Nach Pouillet und Péclet sind die Schmelztemperaturen des Roheisens folgende:

1050°	für	stark gekohltes weisses	Roheisen
1200°	»	graues graphitisches	»
1250°	»	» manganhaltiges	»

*) Kohlensäure kann ausserdem bei hoher Temperatur in Gegenwart von Eisen nicht bestehen. Es ist auch bekannt, dass das Resultat der Reduction des Eisenoxydes durch Kohlenstoff, Kohlenoxydgas und nicht Kohlensäure ist.

Die Wärme-Capacitäten sind nach Regnault:

0,1098	für Eisen zwischen	0°	und 100°
0,1255	» » »	0°	» 350°
0,1273	» feinirtes Roheisen zwischen	0°	» 100°
0,1298	» weisses hochgekohltes Roheisen.		

Nach den Versuchen eines geschickten schwedischen Chemikers ist die mittlere Wärmecapacität des gewöhnlichen grauen Roheisens:

0,13 zwischen 0° und 200°
0,17 » 0° » 1000°
0,21 für flüssiges Roheisen.

Die latente Schmelzwärme beträgt nach demselben Autor nahe 46 Calorien.*)

Die Menge Calorien, welche von 1000 Kil. flüssigen Roheisens aufgenommen werden, sind demzufolge:

$1000\ (1200 \times 0{,}17 + 46 + 200 \times 0{,}21) = 292000$ Cal.

Man müsste 210 Calorien hinzufügen oder wegnehmen, wenn man die Temperatur um je 1 Grad ändert.

Wenn man 42000 Wärmeeinheiten wegnimmt, so erhält man das Roheisen auf dem Schmelzpunkte.

Ich werde annehmen, dass das Roheisen in einem feuerbeständigen Gefässe, dessen Wände für Wärme undurchdringlich sind, enthalten sei und in dasselbe Sauerstoff, Luft oder trockener Wasserdampf in feinzertheiltem Zustande eingeführt werde.

Verbrennung des Eisens.

1. Durch reines Sauerstoffgas. — Für jedes Hundertel (10 Kil.) verbranntes Eisen sind erforderlich $\frac{10}{3{,}5} = 2{,}857$ Kil. Sauerstoff, welche 12,857 Kil. Eisenoxydul geben, bei deren Erzeugung nach Dulong $2{,}857 \times 4327 = 12362$ Calorien entwickelt werden.

Diese Wärmemenge wird aber dem Eisenbade nicht vollkommen zu Gute kommen, weil das gebildete Oxyd eine viel grössere Wärmecapacität als metallisches Eisen hat (0,17 anstatt 0,11 im festen und vermuthlich noch mehr im flüssigen Zustande), und um auf die Temperatur des Bades gebracht zu werden noch $(12{,}857 \times 0{,}17 - 10 \times 0{,}11) \times 1400 = 1520$ Calorien absorbiren würde.

Es würden somit zur Erhitzung des Bades noch 10840 Calorien übrig bleiben, und somit für jedes Hundertel durch Sauerstoff verbrannten Eisens die Temperatur des Bades um nahe 50 Grade steigen. Da das Eisenoxydul unverändert im Bade zurückbleibt, so wird dem Gefässe nach Aussen keine Wärme entnommen. Durch Einleitung eines kräftigen Strahles Sauerstoff würde aber die Temperatur so hoch steigen, dass kein Gefäss aushalten würde, die Reaction wäre sehr lebhaft und rasch, das Gefäss würde wenig Wärme durch Ausstrahlung verlieren.

*) Ich glaube nicht 233 Calorien, wie kürzlich von einem Schriftsteller angegeben wurde, einführen zu dürfen, weil diese Zahl durch Anwendung einer unrichtigen Formel erhalten zu sein scheint. Die grösste Menge von Wärme, welche man im Roheisen, das über seinen Schmelzpunkt erhitzt wurde, finden konnte, überstieg nicht 30 Calorien. Würden 233 Calorien der latenten Wärme entsprechen, so wären nur 100 Calorien erforderlich, um das Roheisen von 0° auf 1400° zu erhitzen, was der Erfahrung widerspricht.

2. Durch atmosphärische Luft. — Für je 10 Kil. verbrannten Eisens sind 2,857 Kil. Sauerstoff erforderlich, welchem $2{,}857 \times \frac{77}{23} = 9{,}570$ Kil. Stickstoff entsprechen. Die Menge der erzeugten Calorien würde wie oben nahezu 10840 erreichen, wenn nicht der Stickstoff, nachdem er die anfängliche Temperatur des Metallbades angenommen hat, entweichen und somit $9{,}57 \times 0{,}244 \times 1400 = 3269$ Calorien wegführen würde. Es würden dem Bade somit nur 7570 Calorien zugeführt werden, eine Zahl, welche hinreichend gross erscheint, um durch das Verbrennen von einigen Hunderteln Eisens die Temperatur rasch zu steigern.

3. Durch Wasserdampf. — Ich will trockenen Wasserdampf auf 100° erhitzt annehmen. (Den Dampf zu überhitzen, würde von keinem grossen Werthe sein, und es wäre besser das Bad zu überhitzen, weil die Leitungsfähigkeit desselben eine grössere, die specifische Wärme hingegen eine geringere als die des Dampfes ist.) — Für je 10 Kil. verbrannten Eisens sind erforderlich 2,857 Kil. Sauerstoff und somit $2{,}857 \times \frac{9}{8} = 3{,}214$ Kil. Dampf, welche 0,357 Kil. Wasserstoff enthalten. Der Wasserdampf kommt mit 100° an, absorbirt bei seiner Zersetzung*) $29512 \times 0{,}357 = 10538$ Calorien und führt, indem er entweicht, $0{,}357 \times 3{,}40 \times 1300 = 1578$ Calorien mit. Der Gesammtverlust beträgt somit $10538 + 1578 = 12116$ Calorien.

Will man jedoch genau rechnen, so muss man die Wärmemenge, welche die 2,857 Kil. Sauerstoff mitbringen, somit $2{,}857 \times 0{,}218 \times 100 = 62$ Calorien in Abrechnung bringen, wodurch sich der Verlust auf 12054 Calorien reducirt.

An Wärme würden, wie oben gezeigt, nahe 10840 Cal. erzeugt, und es würde ein schliesslicher Wärmeverlust für je 10 Kil. durch Wasserdampf verbranntes Eisen, von 1214 Calorien resultiren.

Wenn man Wasserdampf in flüssiges Roheisen einführt, würde man ein Gemenge von Eisen und Eisenoxydaten erhalten, dessen Temperatur stark abnehmen würde, wenn man nicht Wärme von Aussen zuführt. Durch Ueberhitzen der Wasserdämpfe wäre dies nicht leicht möglich, weil man bei der Wärmecapacität des Wasserdampfes von 0,475 denselben auf 850° erhitzen müsste, wenn man das Metallbad nur auf der gleichen Temperatur erhalten wollte, während eine derartige Ueberhitzung praktisch nicht leicht durchführbar ist.

Allerdings habe ich vorausgesetzt, dass der Wasserstoff mit der anfänglichen Temperatur des Metallbades entweicht, was nicht ganz richtig ist; andererseits habe ich aber auch auf die Abkühlung des Gefässes keine Rücksicht genommen, so dass kein wesentlicher Fehler entstehen dürfte.

Verbrennung des Mangans.

Das Aequivalent des Mangans ist wenig verschieden von dem des Eisens, während seine Wärmecapacität etwas

*) 1 Kil. O und 8 Kil. H von 100 Graden erzeugen, indem sie sich verbinden, 34462 Calorien und 9 Kil. Wasserdampf auf 100° erhitzt, d. i. (34462 — 5950) = 29512 Calorien. — Ebenso werden bei ihrer Zersetzung 9 Kil. Wasserdampf 29512 Calorien absorbiren.

grösser ist. Hingegen ist die Wärmecapacität des Manganoxydes nahezu gleich der des Eisenoxydes. Es ist daher anzunehmen, dass die calorischen Erscheinungen beider Stoffe sehr ähnlich sind.

Verbrennung von Kohlenstoff.

1. Durch reines Sauerstoffgas. — Um je ein Hundertel Kohlenstoff (10 Kil.) zu 23,333 Kil. Kohlenoxydgas zu verbrennen, sind 13,333 Kil. Sauerstoff erforderlich. Es mag die Verbrennung direct oder indirect, das ist durch Vermittelung von Eisenoxydaten, welche in Berührung mit Kohlenstoff reducirt werden, erfolgen: so wird das Product immer Kohlenoxydgas sein. Die erzeugte Wärmemenge wird immer der entsprechen, welche bei Verbrennung des Kohlenstoffes zu Kohlenoxydgas entwickelt wird, denn wenn sich auch unmittelbar Eisenoxydate bilden, so werden dieselben bei der Oxydation des Kohlenstoffes zerlegt und die beiden Reactionen werden sich vom Standpunkte der Wärme aus aufheben. Die Resultate der Verbrennung werden sein: 23,333 Kil. Kohlenoxydgas und $10 \times 2473 = 24730$ Calorien.

Kohlenoxydgas wird, indem es mit einer Temperatur von 1400° entweicht, an Wärme entführen

$(23{,}333 \times 0{,}2479 - 10 \times 0{,}241)\, 1400 = 4718$ Calorien.

Es bleiben somit im Bade:

$24730 - 4718 = 20012$ Calorien für jedes Hundertel mit Sauerstoff verbrannten Kohlenstoffes.

2. Durch atmosphärische Luft. — Um je 10 Kil. Kohlenstoff zu verbrennen, sind 13,333 Kil. Sauerstoff erforderlich, welchen ein Gewicht von $13{,}333 \times \frac{77}{23} = 44{,}666$ Kil. Stickstoff entspricht.

Die erzeugte Wärmemenge wird immer 24730 Calorien betragen, von welchen jedoch 4718 Cal. durch Kohlenoxydgas und $44{,}666 \times 0{,}244 \times 1400 = 15260$ Cal. durch Stickstoff entführt werden. Es bleiben somit für die Erwärmung des Bades nur $24730 - (4718 + 15260) = 4752$ Calorien, wodurch nur eine Erwärmung des Bades um 22° möglich wird*).

Aufmerksam zu machen ist darauf, wie gross der Wärmeverlust durch Erhitzung der gasförmigen Verbrennungsproducte ist, während der Gewinn an Calorien ein bedeutender ist, wenn die Producte im flüssigen oder festen Zustande im Metallbade zurückbleiben.

3. Durch Wasserdampf. — Um je 10 Kil. Kohlenstoff zu verbrennen, sind 13,333 Kil. Sauerstoff erforderlich, welche mit 1,667 Kil. Wasserstoff 15 Kil. Wasserdampf geben. Die Zerlegung dieses Wasserdampfes absorbirt $1{,}667 \times 29512 = 49187$ Cal.; der Wasserstoff, welcher während seines Durchganges von 100 auf 1400° erhitzt wird, nimmt $1{,}667 \times 3{,}4 \times 1300 = 7367$ Cal. mit; der Gesammtverlust beträgt somit $49187 + 7367 = 56554$ Calorien.

Der Gewinn an Wärme wird, wie oben gezeigt, nur $24730 - 4718 = 20012$ Cal. betragen. Die Wärmemenge, welche das Bad abgeben müsste, würde somit $56554 - 20012 = 36542$ Cal. ausmachen, von welchen jedoch die Wärmemenge, welche der Sauerstoff mitbringt, somit $13{,}333 \times 0{,}218 \times 100 = 290$ Cal. abzuziehen wären. Der schliessliche Verlust würde somit 36252 Cal. betragen.

Die Temperaturabnahme, hervorgerufen durch diesen Verlust, macht die Entkohlung des Roheisens durch Wasserdampf unmöglich, wenn man nicht durch Temperaturzuführung von Aussen die rasche Abkühlung, welche durch Verbrennung von einigen Hunderteln Kohle hervorgebracht wird, verhindert.

*) Demzufolge wird ein Einblasen von Kohlenstoff (Holzkohlenpulver) die Temperatur im Converter nicht wesentlich zu erhöhen im Stande sein.

Verbrennung des Siliciums.

1. Durch reines Sauerstoffgas. — Zur Verbrennung von einem Hundertel oder 10 Kil. Silicium sind $10 \times \frac{24}{21{,}5} = 11{,}16$ Kil. Sauerstoff erforderlich, welche 21,16 Kil. Kieselerde geben. Welche Wärmemenge wird durch diese Verbrennung erzeugt?

Die Physiker haben leider weder die Wärmemenge, welche beim Verbrennen des Siliciums entwickelt wird, noch weniger die specifische Wärme desselben bestimmt. Wenn man jedoch einerseits berücksichtigt, dass das Silicium nach Versuchen im Laboratorium, wenn auch langsamer als dichter Kohlenstoff, so doch mit grosser Energie verbrennt, andererseits aber die Verbrennung eine vollständige, das Product ein fester Körper und viel beständiger als Kohlensäure ist: so kann man, ohne sehr grosse Fehler zu begehen, annehmen, dass die Wärmemenge, welche beim Verbrennen des Siliciums zu Kieselerde entwickelt wird, gleich sei jener, welche bei der Verbrennung des Kohlenstoffes zu Kohlensäure entsteht, das sind 8000 Calorien*).

10 Kil. Silicium auf 1400 Grade erhitzt geben bei ihrer Verbrennung in Sauerstoff 80000 Cal. Ein Theil dieser Wärmemenge wird durch Bildung von Kieselerde gebunden. Es ist allerdings unmöglich, diese Menge genau zu berechnen, da man die Wärmecapacität des Siliciums nicht kennt, aber man kann sie nahezu gleich setzen jener Wärme, welche erforderlich ist um den eingeblasenen Sauerstoff auf die Temperatur des Bades zu bringen, das sind $11{,}16 \times 0{,}218 \times 1400 = 3406$ Cal. Das Metallbad erhält somit die enorme Quantität von 76594 Cal.

Man ersieht daraus, dass das Silicium es der Beständigkeit der erzeugten Kieselerde verdankt, dass dieselbe, indem sie im Bade zurückbleibt, eine so grosse Wärmequelle bietet. Durch Verbrennung eines Hundertels von Silicium in Sauerstoff wird die Temperatur so weit gesteigert, dass kein Gefäss widerstehen könnte.

2. Durch atmosphärische Luft. — Unter denselben Bedingungen wie oben würde der Gewinn an Wärme 76594 Cal. betragen, weniger der Wärmemenge, welche durch den Stickstoff der Luft weggeführt wird. Um dies beurtheilen zu können, müsste man die erzeugte Tempe-

*) Troost und Hautefeuille haben kürzlich die Verbrennungswärme des Siliciums bestimmt. Sie fanden, dass 1 Aequivalent Silicium mehr als doppelt so viel Wärme entwickelt, als 1 Aeq. Kohlenstoff, indem dieser sich mit Sauerstoff zu Kohlensäure verbindet. Wenn der Kohlenstoff nur in Kohlenoxyd übergeht, so entwickelt er ungefähr dreimal weniger Wärme als die gleiche Gewichtsmenge Silicium, welche zu Kieselsäure verbrennt.

ratur kennen. Als untere Grenze der Temperatur, mit welcher der Stickstoff entweicht, sind 1400 Grade anzunehmen.

Die Menge Stickstoff beträgt $11,16 \times \frac{77}{23} = 37,386$ Kil. und die Menge Wärme, welche derselbe wegführt, beträgt $37,386 \times 0,244 \times 1400 = 12770$ Cal.

Das Bad erhält somit $76594 - 12770 = 63824$ Cal., eine noch immer sehr beträchtliche Menge.

3. Durch Wasserdampf. — Die Verbrennung von 10 Kil. Silicium in Sauerstoff würde in diesem Falle 76594 Wärmeeinheiten hervorbringen, allein 11,16 Kil. werden durch Zersetzung von 12,555 Kil. Wasserdampf, welche 1,395 Kil. Wasserstoff enthalten, erhalten. Die bei der Zersetzung absorbirte Wärme gibt aber $1,395 \times 29512 = 41169$ Wärmeeinheiten; Wasserstoffgas führt ausserdem noch weg $1,395 \times 3,40 \times 1300 = 6166$ Cal.

Es bleiben daher im Bade zurück:
$76594 - (41169 + 6166) = 29259$ Cal., welchen man noch die durch den Sauerstoff zugeführte Wärmemenge $11,16 \times 0,218 \times 100 = 236$ Cal. zufügen müsste.

Es ist somit die ganze dem Bade zugeführte Wärmemenge gleich 29502 Cal.

Zu bemerken ist noch, dass das Silicium das einzige der Elemente im Roheisen ist, welches bei der Verbrennung in Wasserdampf einen Gewinn von Wärme für das Bad gibt. Diese Thatsache erklärt die von mehreren Metallurgen empfohlene Durchführung des Frischens mit Wasserdampf in den ersten Stadien des Processes.

Auf Grundlage des vorhergehenden Studiums über die Erhitzung eines Roheisenbades von 1000 Kil. will ich nun die Zusammensetzung eines gut brauchbaren Bessemer-Roheisens, wie dasselbe in Terrenoire, Saint-Louis oder Givor erzeugt wird, substituiren:

$$1000 \text{ Kil. Roheisen enthalten} \begin{cases} 42,50 \text{ Kohlenstoff,} \\ 20,00 \text{ Silicium,} \\ 937,50 \text{ Eisen und Mangan.} \end{cases}$$

Ich will auch annehmen, dass die Entkohlung in allen drei Fällen, welche wir nun betrachten wollen, eine vollkommene sei, sowie man es in der That in den Hütten durchführt, um schliesslich durch Zusatz von Spiegeleisen rückzukohlen.

Wenn man den Abgang wie gewöhnlich rechnet, so würde man 850 Kil. entkohltes Metall erhalten.

II. Pneumatisches oder Wind-Frischen.

Wenn man feinvertheilten Wind in ein Bad von Roheisen einbläst, so wird man an Wärme gewinnen:

durch Verbrennung von

20 Kil. Si	2×63824	$= 127648$	Cal.
42,5 Kil. C	$4,25 \times 4752$	$= 20176$	»
87,5 Kil. Fe u. Mn	$8,75 \times 7570$	$= 66237$	»
	Zusammen	214061	Cal.

Nimmt man an, dass die Wärmecapacität des geschmolzenen Eisens 0,16 sei (die Wärmecapacität des Roheisens wird um die Hälfte vermehrt, wenn dasselbe von 0° bis zur Schmelztemperatur erwärmt wird, weshalb ich annehme, dass dasselbe auch beim Eisen der Fall ist), so sieht man, dass die vom Bade aufgenommene Wärmemenge hinreicht, die Temperatur um beiläufig 1350° zu erhöhen, wenn es nur aus Eisen ohne Schlacken bestünde, keine Wärmeausstrahlung durch die Wände des Gefässes stattfände und die Gase nicht mit einer höheren Temperatur als mit 1400°, wie in der Berechnung angenommen wurde, ausströmen würden, was vermuthlich der Fall ist. Hinzufügen muss ich noch, dass bei den hohen Temperaturen, und ungeachtet der Windpressung von 1 Atmosphäre, mit welcher man gewöhnlich arbeitet, die Kraft der Zersetzung einen grossen Einfluss ausübt, und dass sich die Verbindungen nicht so exact und vollkommen bilden, als in der Berechnung angenommen wurde.

Die oben angeführten Ziffern reichen noch nicht hin, die bis jetzt ungekannten Temperaturen, welche man im Bessemer-Ofen erhält, zu erklären, denn bei den Temperaturen, welche man bei der Verarbeitung sehr siliciumreichen Roheisens erhält, sieht man den weichen Stahl mit einer Dünnflüssigkeit und mit einer Farbe, welche lebhaft an die Flamme des Alkohols erinnert.

Die Praxis hat gezeigt dass, wenn das in den Converter gebrachte Roheisen weniger als 1 ¼ Proc. Silicium enthält, die Chargen häufig wegen Mangel an Hitze verunglücken. Wenn man bedenkt, dass das in den Bessemer-Ofen eingetragene Roheisen beim Umschmelzen im Flammofen 1 Proc. Silicium verliert, so ist erklärlich, dass die Stahlhütten selbst die reinsten Roheisensorten nicht anwenden wollen und können, wenn sie nicht wenigstens 2 oder 2,5 Proc. Silicium enthalten, wie ich dies schon im Jahre 1864 in den Stahlhütten des Siegenerlandes beobachtet habe. Die Schwierigkeit, reine Roheisensorten mit einem hinreichenden Gehalt an Silicium zu erzeugen, ist die grösste, mit welcher die französischen Hütten, welche Bessemer-Roheisen erzeugen, zu kämpfen haben. Die Hütte in Terrenoire war die erste in Frankreich, welche diese Schwierigkeit dadurch beseitigt hat, dass das Roheisen direct vom Hohofen entnommen wird. Jene Hütten, welche die zweite Schmelzung umgehen können, reichen mit einem Siliciumgehalt von 1 ½ Proc. aus; selbst bei regelmässigem Hohofengange erhält man leicht 1 ½ bis 2 Proc., aber 2 ½ bis 3 Proc. nur bei Schwankungen des Betriebes, um sicher zu sein, dass keine Charge verunglücke.

Bei der Roheisen-Fabrication schliessen sich gleichsam Mangan und Silicium gegenseitig aus, weshalb graues Roheisen, welches auch selbst nur 2 Proc. Mangan enthält, nicht die erforderliche Menge Silicium besitzt, um mit Sicherheit nach einer zweiten Schmelzung im Bessemer-Ofen verwendet werden zu können. Die manganreichen, aber siliciumarmen Roheisensorten nennt man in den Bessemerhütten kalte Roheisensorten und man wendet sie gewöhnlich gemengt mit anderen, den sogenannten heissen Roheisensorten an, welche im Gegentheil reich an Silicium (über 2 ½ Proc.) und arm an Mangan sind. Um weiche Stahlsorten für Bleche, Bandagen und Gewehrläufe zu erzeugen, wendet man weiche, manganarme Roheisensorten an, da man viel Hitze und wenig Kohlenstoff im Roheisenbade braucht.

Die englischen Hämatit-Roheisensorten, welche für Er-

zeugung eines weichen Bessemerstahles einen bedeutenden Ruf haben, enthalten nicht mehr als 1 ½ Proc. Mangan. Um hingegen harten Stahl für Eisenbahnschienen zu erzeugen, setzt man oft eine bedeutende Menge von kaltem, manganreichen Roheisen zu.

In beiden Fällen treibt man die Entkohlung bis zu Ende, um geschmolzenes Eisen, ja selbst etwas verbranntes Eisen zu erhalten, bei welchem so zu sagen etwas Eisenoxydate zwischengelagert sind. Hierauf setzt man eine bestimmte Menge Spiegeleisen (mit 4—5 Proc. Kohlenstoff und 7—10 Proc. Mangan, aber höchstens mit ½ Proc. Silicium) zu, und zwar um so mehr, je härter man den Stahl haben will. Die Menge des zugesetzten Spiegeleisens schwankt zwischen 6 und 12 Proc. Dieser Roheisenzusatz bewirkt die Reduction der aufgenommenen Eisenoxydate, sowie die grössere oder geringere Rückkohlung des Eisens. Man gibt noch etwas Wind und schreitet zum Guss.

Die Temperatur des Metallbades braucht nicht so hoch zu sein, wenn der Stahl hoch gekohlt, hart ist, als wenn er wenig gekohlt, d. i. weich ist. — Bei gleicher Temperatur ist der höher gekohlte Stahl aber immer flüssiger. Ein Ueberschuss an Temperatur ist immer von Vortheil, und man kann denselben dadurch ausnutzen, dass man Eisen- und Stahlabfälle in den Converter wirft, welche sich im Bade vollkommen auflösen, wenn dasselbe hinreichend heiss ist; endlich kann man das Metall eine Zeit lang in der Gusspfanne stehen lassen (manchmal 10 Minuten), damit Blasen von Luft und Kohlenoxydgas, sowie Schlacken an die Oberfläche kommen, wodurch dichtere Güsse erzielt werden.

Um die Blasenräume in den Gussblöcken thunlichst zu vermeiden, muss man das Gebläse abstellen, sobald die Entkohlung vollendet ist, und nicht zu viel Eisenoxydate bilden. Je mehr von dem letzteren vorhanden ist, desto mehr Kohlenoxydblasen werden sich bilden nach dem Zusatz von Spiegeleisen, und man wird um so mehr zusetzen müssen, um den gleichen Grad von Härte zu erhalten.

Um den Moment, in welchem der Kohlenstoff verbrannt ist, zu erkennen, bedient man sich folgender Mittel:

1) Das Aussehen der Flamme und Funken, welche aus dem Halse der Retorte entweichen. Sobald nur mehr Kohlenoxydgas entwickelt wird, sinkt die lange, hell leuchtende Flamme, welche aus dem Apparate entweicht, schnell; man sieht nur noch einen mehr oder weniger rothen Lichtbüschel, gebildet von weissglühendem Stickstoff, in welchem Staub von Eisenoxydaten eingemengt ist. Die noch durch metallische Kügelchen hervorgebrachten Funken sind, so lange das Bad noch gekohlt ist, roth, werden aber in dem Maasse als das Eisen rein wird, weiss.

2) Der Wechsel des Geräusches im Apparat. Wenn aus der Eisenmasse nur mehr Stickstoff entweicht, ist das Aufkochen nicht mehr dasselbe, als wenn zu gleicher Zeit Kohlenoxydgas entweicht.

3) Die Spectralanalyse der Flamme. Wenn alle Linien verschwunden sind und nur noch die des Natriums übrig bleibt, ist die Entkohlung vollendet.

4) Die Schlackenprobe. Dieses Mittel, in Frankreich wenig gekannt, wird vorzüglich in Deutschland angewendet. Ich habe dasselbe in der Stahlhütte zu Hoerde angewendet gesehen. Man nimmt mit einer Eisenstange, welche man in den Converter eintaucht, ein wenig Schlacke und kühlt dieselbe ab. Wenn sie gelbgrün ist (welche Farbe nur einen geringen Gehalt von Eisenoxydaten anzeigt), so ist das Metall noch gekohlt; ist sie hingegen graublau (von einem grossen Gehalt an Eisenoxydaten), so ist das Metall entkohlt.

In einigen Gegenden, wo man schwer siliciumreiche Roheisensorten erhält, suchte man nach Mitteln, um siliciumarme Roheisensorten im Bessemerofen verarbeiten zu können.

In Hoerde, wo man zur Erzeugung von weichem Stahl englisches Hämatit-Roheisen verarbeitet, sah ich für harten Stahl wenig Silicium haltendes Roheisen, erblasen aus rothen Hämatiten, Spatheisensteinen und Kieseleisensteinen, angewendet. Man gattirte in der Weise, dass das ursprüngliche Metallbad 1 Proc. Silicium und wenigstens 2,75 Proc. Mangan enthielt. Auf diese Weise konnte man den Process gerade noch durchführen, obwohl der Verlauf viel kürzer als in den englischen und französischen Stahlhütten war. Die durch Verbrennung des Mangans, welches früher oxydirt wird als Eisen, und der geringen Menge des Siliciums erzeugte Temperatur reichte eben hin, um harten Stahl genügend flüssig zu erhalten. Man konnte aber das Ende des Processes nicht mit Hülfe der gewöhnlichen Mittel erkennen, da ein dicker Rauch, ohne Zweifel hervorgebracht durch die im festen Zustande durch den Wind ausgeblasenen Oxyde des Mangans und Eisens, die Beobachtung der Flamme verhinderte, und daher zur Schlackenprobe Zuflucht genommen werden musste.

In Turrach wird, so sagt man, Blei zugesetzt, um auf diese Weise ein besseres Product zu erzielen. Das Blei kann offenbar nur als Brennmaterial dienen und geht in die Schlacken. In Neuberg wird Kohlenpulver eingeblasen.

Ich habe nichts über den Schwefel und Phosphor gesagt. Durch das Wind-Frischen selbst wird von diesen beiden Körpern nichts abgeschieden. Der Schwefel bleibt in dem entkohlten Metall. Man kann übrigens eine gewisse Reinigung am Ende der Operation hervorbringen und die Gegenwart des Schwefels durch Zusatz von sehr manganreichem Spiegeleisen überdecken. Allein der erhaltene Stahl wird immer etwas rothbrüchig, sobald die Menge des Schwefels im Roheisen einige Zehntausendtel übersteigt.

Um den Phosphor zu beseitigen, kennt man keine Mittel; sobald das Roheisen davon eine nur halbwegs grössere Menge enthält, werden Wärme-Erscheinungen von sehr grosser Intensität hervorgebracht, der Converter ist in der Regel sehr beschädigt; man hat aber die Umstände noch nicht genügend studirt, um denselben leicht zu entfernen.

Bessemer hat sich sehr bemüht, Mittel zu finden, um Stahl aus unreinem, vorzüglich phosphorhaltigem Roheisen zu erzeugen. Er hat zwei verschiedene Processe versucht, welche beide jedoch auf die Abscheidung des Phosphors durch Einwirkung von eisenreicher Schlacke in einer oxydirenden Atmosphäre basirt waren. Man weiss in der That, dass bei der gewöhnlichen Puddlingsarbeit der Phosphor grossentheils aus dem Roheisen in die Schlacke über-

geführt werden kann, wenn die Schlacke hinreichend mit Eisenoxydaten gesättigt ist.

Bei der ersten Methode der Arbeit, welche nichts anderes als eine Modification des Processes von Parry ist, unterwirft Bessemer das phosphorhaltige Roheisen einem eigentlichen Durcharbeiten in einem oscillirenden Puddlingsofen, welcher durch Gase geheizt wird. Die so erhaltene Eisenmasse kohlt er zurück, indem er sie im Tiegel oder im Kupolofen mit Kohlenstoff haltenden Materialien umschmilzt, und behandelt dieselbe schliesslich im Gemenge mit grauem, siliciumreichen aber hinreichend reinen Roheisen im Converter.

In einem zweiten weitaus neueren Processe wendet Bessemer allein seinen Converter an, bringt aber in demselben zwei um 90° von einander getrennte, mit Düsen versehene Böden an. Er beginnt das Frischen auf dem kleinen Boden, der sowie der Herd des Puddlingofens mit Schlacken umgeben ist, und steigert nun die Temperatur, indem Wind eingeblasen und Silicium verschlackt wird. Nun wird Dampf eingeleitet, um die Temperatur so weit abzukühlen, um ein Gemenge von Schlacke und Eisen zu erzeugen, um auf diese Weise Phosphor abzuscheiden. Sobald er auf diesem Punkt angekommen ist, wendet er den Converter so, um eine neue Charge von siliciumhaltendem aber phosphorfreiem Roheisen eintragen zu können, und verarbeitet nun beide Quantitäten gemeinschaftlich auf dem grösseren Boden wie gewöhnlich. Ich weiss noch nicht, welche practischen Resultate dieser Process gegeben hat.

Um das, was dem pneumatischen Frischprocesse eigenthümlich ist, zu fixiren, will ich erwähnen, dass die Metallmassen, welche durch die intermoleculare Verbrennung erhitzt werden, bedeutend sind. Es ist nothwendig, dass die Massen so gross als möglich seien, der todten Masse des Apparates halber, in welchem man arbeitet. Die äussere Oberfläche soll im Verhältniss zur Masse des Metalles so klein als möglich sein. Die Nothwendigkeit, diesen beiden Bedingungen zu entsprechen, hat dahin geführt, um einerseits eine grosse Wärmeabsorption durch das Gefäss, andererseits eine zu grosse Abkühlung zu vermeiden, bis zu 20 Tonnen auf einmal zu verarbeiten und ellipsoidische Converters zu verwenden.

Erfahrungen kann man nicht mit kleinen Quantitäten Roheisens sammeln. Die ersten Versuche durch Bessemer und Baxterhause im Jahre 1856 verarbeiteten allerdings nur 7 Centner englisch. Sie sind aber immerhin schon kostspielig und es ist begreiflich, dass die Erfinder auf der neu betretenen Bahn langsam vorwärts schritten.

Bemerken muss ich noch, dass die Windstrahlen den Wänden des Apparates nicht zu nahe gelegt werden dürfen, weil dieselben sonst zu schnell zu Grunde gehen. Dies ist auch der Grund, warum der Boden einen kleineren Durchmesser als der Bauch der Retorte haben muss, und die Düsen nicht zu nahe an dem Rande des Bodens stehen sollen.

III. Das Frischen durch Wasserdampf.

Leitet man in das früher schon betrachtete Roheisenbad feinzertheilten trockenen Dampf ein, so wird der Gewinn und Verlust an Wärme folgender sein:

Durch Verbrennung von

		Gewinn.	Verlust.
20 Kil. Si	2 × 29502	59004	—
42,5 Kil. C	4,25 × 36252	—	154071
87,5 Kil. Fe	8,75 × 1214	—	10622
		59004	164693

Es resultirt somit ein Verlust von 105689 Calorien.

Nimmt man die specifische Wärme des geschmolzenen Eisens sowie früher zu 0,16 an, so ersieht man, dass die Temperatur des Roheisenbades um beiläufig 700 Grade abnehmen würde, abgesehen von den Wärmeverlusten durch das Gefäss, und man würde, anstatt flüssiges Metall zu erhalten, ein breiiges Gemenge von Eisen und Eisenoxyden erhalten.

Bemerkt zu werden verdient, dass bei Beginn des Processes, da Silicium früher verbrennt als Kohlenstoff, eine geringe Temperaturzunahme bemerkbar sein wird, sobald aber das Silicium abgeschieden, würde durch Zersetzung des Wasserdampfes eine bedeutende Wärme-Abnahme stattfinden. Die Molecüle der flüssigen Masse verlieren sehr an Beweglichkeit und die nachfolgenden Reactionen werden schwerlich in der ganzen Masse eine entsprechende Gleichförmigkeit hervorbringen. Da endlich die Menge des eingeführten Dampfes viel schwieriger zu bestimmen ist, als die des eingeblasenen Windes, wäre es leicht, einen Ueberschuss an Dampf zu geben, wodurch eine noch viel grössere Abkühlung erfolgen würde.

Ich halte es für nothwendig zu wiederholen, dass ich in diesen Berechnungen angenommen habe, dass die Gase (Wasserstoff und Kohlenoxydgas) mit einer Temperatur von 1400° entweichen. Dies ist nicht ganz richtig, denn die Gase entweichen mit einer viel geringeren Temperatur, annäherungsweise mit 500 bis 600 Graden. Unsere Schlüsse bleiben aber dieselben, und wenn man die Rechnungen auch unter dieser Annahme wiederholt, so findet man ohne Rücksicht auf Abkühlung noch immer einen Wärmeverlust des Roheisenbades von mehr als 60000 Calorien.

Es würde daher das Frischen mit Wasserdampf weder bei einem Bessemer-Roheisen, noch viel weniger aber bei einem gewöhnlichen Stahl-Roheisen (kohlenstoff- und manganreich, aber arm an Silicium) gelingen. Um nicht einen theoretischen Abgang (der immer geringer als der in der Praxis sein wird) an Temperatur zu haben, müsste man ein wenig gekohltes aber an Silicium sehr reiches Roheisen, welches etwa 3—5 Proc. Silicium, aber höchstens 2—3 Proc. Kohlenstoff hätte, anwenden.

Mit einem solchen Roheisen und einer sehr geregelten Dampfeinströmung würde man vielleicht mit Beibehaltung des Flüssigkeits-Zustandes entkohlen können. Bei einem regelmässigen Hohofenbetriebe kann man aber so siliciumreiche und kohlenstoffarme Roheisensorten nicht erzeugen, man erhält sie nur bei sehr trockenem Gang und sind dieselben schwer umzuschmelzen. Man kann solches Roheisen nur aus armen, manganfreien Erzen erzeugen, welche meist mehr oder weniger phosphorhaltig sind.

Es ist nun leicht verständlich, warum die oft wiederholten Versuche, welche Guest im Jahre 1845 in Dowlais mit Frischen durch Dampf durchführte, weder im Frisch-

feuer noch im Flammofen, obwohl man nach den ersten Versuchen grosse Hoffnungen hegte, zu einem Resultate führten. Truran, Ingenieur von Dowlais und der bekannte Verfasser des grossen Werkes über Metallurgie: »The manufacture of Iron in Great-Britain,« beschreibt diese Versuche und führt an, warum sie aufgegeben wurden. Er führt ferner an (in »The useful Metals and their Alloys,« pag. 226), dass die neueren Versuche Nasmyth's bestätigt haben, dass durch Einblasen von Dampf in ein Roheisenbad die Temperatur abnehme.

Percy, Professor der Metallurgie in London, gibt dieselbe Erklärung und erhebt gegen Bessemer die Stimme, als derselbe in seinen ersten Patenten angibt, Gussstahl durch Einblasen von Wind oder Wasserdampf zu erzeugen, indem nicht zu erwarten sei, Gussstahl durch Einblasen von Wasserdampf aus Roheisen zu erzeugen. Die in Frankreich, vorzüglich in Ruelle, seit einem Jahrzehnt durch Galy-Cazalat ausgeführten Versuche haben bis jetzt kein wesentlich verschiedenes Resultat von dem in England erhaltenen erreicht.

Man hatte gehofft, durch Frischen mit Dampf Wasserstoffgas, durch Zersetzung des Wasserdampfes erzeugt, zur Reinigung des Roheisenbades von Schwefel und Phosphor ausnutzen zu können. Ich kenne weder die in dieser Richtung durchgeführten Versuche, noch die authentischen Analysen, welche nachweisen, dass dies so sei. Es gibt aber Gründe, welche die Möglichkeit einer Reinigung durch Wasserstoffgas bezweifeln lassen. Der Schwefel ist leichter durch Oxydation als durch Reduction zu entfernen, und die Verwandtschaft des Schwefels zum Wasserstoffgas ist keine sehr starke. Man weiss, dass Wasserstoffgas durch ein heisses Porzellanrohr, welches Schwefel enthält, geleitet, sich theilweise in Schwefelwasserstoffgas verwandelt, ebenso weiss man nach den Erfahrungen von Boussingault und Bouis, dass Wasserstoffgas, über glühendes Eisen oder Stahl geleitet den Geruch von Schwefelwasserstoffgas annimmt. Andererseits weiss man aber auch, dass der Schwefel sich mit dem Eisen verbindet und Wasserstoff entweicht, wenn man Schwefelwasserstoffgas über rothglühendes Eisen leitet. Berthier hat bereits erkannt, dass das Einfach-Schwefeleisen durch Wasserstoff selbst bei den höchsten Temperaturen nicht zerlegt wird. Er hat ferner gezeigt, dass dasselbe Einfach-Schwefeleisen, im reinen Zustande drei Stunden lang erhitzt in einem Strom von Wasserdampf erhalten, nur die Hälfte des Schwefels verloren habe. Was hingegen Phosphorwasserstoff anbelangt, so ist dies eine sehr wenig feste Verbindung, und ich für meinen Theil glaube nicht, dass die geringe Verwandtschaft des Wasserstoffes die grosse Affinität des Eisens zum Phosphor überwinden könne. Uebrigens darf man nicht vergessen, dass Schwefel und Phosphor in dem Roheisenbade sehr fein vertheilt enthalten sind, da meist nur einige Tausentel zu finden sind.

IV. Frischen durch Sauerstoffgas.

Meines Wissens sind bis jetzt keine Versuche direct mit reinem Sauerstoffgas, oder mit sauerstoffreicherer Luft zum Frischen gemacht worden. Der von Tessié von Mothay angegebene ökonomische Process zur Erzeugung von Sauerstoff wird dies vielleicht möglich machen, sobald dieses Gas in der That um einen hinreichend billigen Preis erzeugt werden kann.

Man beschäftigt sich aber schon nahe ein Jahr lang in England mit einem Systeme der Stahlfabrication aus phosphorhaltigem Roheisen, dem Heaton'schen Processe, welcher nichts anderes als ein Frischen mit Sauerstoff ist. Man gibt auf den Boden eines Converters, welcher die Gestalt eines Kupolofens hat, eine bestimmte Quantität salpetersaures Natron, bedeckt dasselbe mit einer durchlochten Gusseisenplatte, welche dazu bestimmt ist, das Aufsteigen desselben im Bade beim Eingiessen des flüssigen Roheisens zu verhindern. Es erfolgt eine heftige Reaction, und sobald wieder Ruhe eingetreten ist, erhält man aus dem Kupolofen bald ein breiiges, bald flüssiges Metall, welches beinahe entkohltes Eisen ist. Die Wärme zerlegt, wie bekannt, die Salpetersäure in Sauerstoff und Stickstoff. Der Sauerstoff bewirkt die Verbrennung des Siliciums und Kohlenstoffes, und seine kräftige oxydirende Wirkung führt Phosphor bei Anwesenheit des Alkali als phosphorsaures Natron in die Schlacke.

Nach den Analysen, welche ich kenne, ist es gewiss, dass die Schlacken dieses Processes eine bedeutende Quantität phosphorsaures Natron enthalten; nachzuweisen ist aber noch, ob auf diese Weise der ganze Phosphorgehalt des Metalles abgeschieden werde, ob die Reinigung eine vollständigere als bei den gewöhnlichen Frischprocessen sei, oder ob nur Wind und die basischen Eisensilicate wirken.

Man hat gefunden, indem man sowohl graue siliciumreiche, sowie kalte weisse Roheisensorten, beide von Moselle, anwendete, dass die grauen siliciumreichen Sorten ein viel heisseres Metall, welches längere Zeit flüssig bleibt, geben, als das weisse Roheisen, welches beinahe kein Silicium enthielt. Diese Thatsache beweist abermals die grosse Rolle, welche das Silicium in allen Frischprocessen spielt, bei welchen die Erhitzung durch intermoleculare Verbrennung erfolgt.

H. Bessemer hat Einrichtungen, welche bequemer als die von Heaton sind, in Vorschlag gebracht, um das salpetersaure Natron bequemer in den oscillirenden Convertern anwenden und das flüssige Metall in Coquillen entleeren zu können. Sie sind jedoch meines Wissens noch nicht versucht. Er wendet salpetersaures Natron entweder im gepulverten Zustande an und bläst dasselbe mit dem Winde ein, oder führt dasselbe unter Druck im flüssigen oder im geschmolzenen, festen und massiven Zustande ein.

V. Schlussbemerkung.

In jedem dieser drei Systeme der Frischmethoden, welche wir näher betrachtet haben, wird die Erhitzung des Bades erreicht oder versucht durch die Verbrennung verschiedener Elemente des Roheisens in Sauerstoff.

Es gibt in der That kein anderes Verbrennungsmittel, welches so leicht zu erhalten ist und bei seiner Verbindung mit Silicium und Kohlenstoff eine so bedeutende Wärmemenge entwickelt. Man könnte versuchen, der Reinigung halber sich der Verwandtschaft des Chlors zum Schwefel

und Phosphor zu bedienen; aber ungeachtet der hohen Temperatur, welche durch Verbrennung des Eisens in Chlor erzeugt wird, ist es nicht wahrscheinlich, dass dieses Gas je zur intermolecularen Erhitzung verwendet wird.

Man hat in der letzten Zeit vorgeschlagen, das Roheisenbad, welches in einem Converter aufgenommen ist, durch Wasserstoff und Luft, welche durch doppelte Düsen eingeblasen werden, zu erhitzen. Man hofft auf diese Weise durch Verbrennung von Wasserstoff eine grosse Menge Wärme im Metallbade zu entwickeln und dadurch demselben eine sehr hohe Temperatur zu ertheilen.

Diese Annahme hat jedoch wenig Aussicht auf Erfolg. Wasserstoff und der Sauerstoff der Luft werden unter einer grossen Pressung durch zwei benachbarte Oeffnungen oder auch nur durch eine eingeführt, und indem sie sich ganz oder theilweise verbinden, erzeugen sie Wärme und Wasserdampf. Bei der darauf folgenden Zerlegung des Wasserdampfes wird aber so viel Wärme gebunden, als eben erzeugt wurde. Die intermoleculare Verbrennung wird somit nur so viel Hitze erzeugen, als ob blos Luft eingeblasen worden wäre, hingegen würde Wasserstoffgas einen Theil der erzeugten Wärme entführen. Als Brennstoff würde nur immer das eine oder andere der Elemente des Roheisens dienen.

Es würde nahe dasselbe bleiben, wenn man, anstatt Wasserstoffgas, Leuchtgas durch Destillation der Kohlen erzeugt, oder jenes Gas, welches durch Zersetzung des über glühende Coaks geleiteten Wasserdampfes erhalten wird, verwenden würde. Allein in beiden Fällen könnte entweder das Kohlenwasserstoffgas oder das Kohlenoxydgas die vollkommene Entkohlung des Roheisenbades verzögern, weil diese Gase bis auf einen gewissen Grad eine kohlende Wirkung ausüben. Man hat letzthin in der kaiserlichen Hütte zu Guérigny ein ähnliches, von Archerau angegebenes System der Erhitzung und Frischung versucht, aber die Resultate noch nicht veröffentlicht. Zur Verbrennung wurde immer Sauerstoff verwendet, und je mehr derselbe mit anderen Gasen, wie N, H, CO vermengt ist, um so weniger energisch muss die Erhitzung werden. (Dingl. polyt. Journ.)

Prüfungs-, Erkennungs- und Scheidungsmethoden.

Zur chemischen Erkennung von Farben, die auf Stoffen aufgefärbt sind, liefert Prof. Stein in Dresden neue Beiträge über die rothen Farben. Diese Zusammenstellung bietet ohne Zweifel einige neue Erfahrungen, die sich in der Praxis gut verwerthen lassen. Wir vermissen jedoch die Erwähnung einiger Thatsachen darin, die ganz sichre Anhaltspunkte geben, namentlich die Ermittlung der Bestandtheile der Beizen. Z. B. Saflor und Orseille (die übrigens nicht zu Roth gerechnet werden können) enthalten nie, Anilinroth selten eine Beizbase. Krapproth kommt nicht anders als mit Alaunerdebeize vor. Es scheint uns ferner das Verhalten des Fuchsinroth gegen Mineralsäuren als sehr characteristisch. Aloeroth und Santelroth kommen gar nicht, namentlich nicht unvermischt, vor, so dass ihre Aufnahme in eine solche Tabelle nur als eine unnöthige Erschwerung für den Prüfenden erscheint. Die Aloë- und Chrysaminsäurefarben sind zudem unsers Wissens nicht als rothe zu bezeichnen. Diese Tabelle, combinirt mit den bisher bekannten Methoden, wird übrigens zur Erkennung der rothen aufgefärbten oder aufgedruckten Farben wesentliches beitragen. Wir geben die Mittheilungen Prof. Stein's, wie er sie in dem Polyt. Centralblatt gemacht hat, im Nachfolgenden.

Zur chemischen Erkennung der Zeugfarben. Die rothen Farben. Von W. Stein. — »Es gehören hierher Roth von Anilin (Fuchsin, Magenta etc.), von Phenyl (Corallin), von Krapp (türkisches und gewöhnliches Krapproth), von Cochenille das gewöhnliche Roth mit blauer und gelber Nüancirung und die Cochenille ammoniacale, ein Präparat, dessen Farbe ein etwas verschiedenes Verhalten von dem des gewöhnlichen Cochenilleroth zeigt; von Lakdye, Kermes, Fernambuk, Santel, Saflor, Orseille (meist nur zum Aviviren benutzt), von Aloe (ein Gemisch von Aloetinsäure und Chrysamminsäure, welches hier erwähnt wird wegen des Rosa auf Seide und Wolle).

Durch das Verhalten gegen Schwefelammonium unterscheidet sich die Aloefarbe von allen übrigen. Mit Hülfe des kochenden Weingeistes lassen sich sodann diese in zwei ungleich grosse Gruppen trennen, von denen die eine durch schwefelsaure Thonerde wiederum weiter zerlegt werden kann. Durch Anwendung von doppeltschwefligsaurem Natron, Kalkwasser, Barytwasser und Bleiessig gelangt man endlich zur Erkennung der einzelnen Farbenspecies.

Die nachstehende Tabelle zeichnet den Gang der Untersuchung vor.

(Siehe d. Tabelle pag. 100.)

Zur Bestätigung der erlangten Resultate dienen folgende Versuche, welche in der Regel unter Erwärmung auszuführen sind.

1) Aloefarbe. Diese ist durch ihr Verhalten gegen Schwefelammonium so gut characterisirt, dass über ihre Identität nicht wohl ein Zweifel bleiben kann. Sollte man indessen dennoch nicht ganz sicher geworden sein, so erwärmt man eine neue Probe mit Barytwasser, wobei der Stoff eine grüne Farbe annehmen muss. Färbt sich dabei die Flüssigkeit nicht blos grünlich, sondern violett, so erkennt man zugleich, dass neben der Aloefarbe Orseille vorhanden ist, was thatsächlich vorkommt.

2) Krappfarbe. Das Verhalten gegen schwefelsaure Thonerde ist so characteristisch, dass etwas Besseres zur Feststellung der Krapprothe kaum angeführt werden kann.

3) Fernambukroth. Da man mit Fernambuk (im weiteren Sinne) alle Farben unächt färbt, welche mit Krapp und Cochenille ächt gefärbt werden, so ist hauptsächlich der Unterschied desselben vom Cochenilleroth noch weiter, als es schon in der Tabelle geschehen, festzustellen (für Krapproth bedarf es eines Weiteren nicht). Zuerst ist zu erwähnen, dass die schwefelsaure Thonerde durch Kochen damit sich gelbroth färbt, während sie mit Cochenillefarben deutlich blaurothe Färbung annimmt. Verdünnte Schwefelsäure dagegen verändert das Fernambukroth in Orangeroth, während Cochenilleroth orangegelb wird. Durch Phosphor-

I. Man erwärme mit Schwefelammonium.	II. Man koche mit schwefelsaurer Thonerde.		
Der Stoff färbt sich mehr oder weniger blau bis grünlich.	Die Flüssigkeit färbt sich roth mit goldgrünem Reflex.	Die Flüssigkeit färbt sich roth ohne Reflex und wird durch Zumischung eines gleichen Volumens doppelt-schwefligsaurer Natronlösung gebleicht.	nicht gebleicht.
1. Aloefarbe.	2. Krappfarben.	3. Fernambuk. 4. Santel. 5. Anilinroth. 6. Corallin. 7. Saflor.	8. Cochenille. 9. Lakdye. 10. Kermes. 11. Orseille.

III. Man koche mit 80-procentigem Weingeist.			VI. Man koche mit 80-procentigem Weingeist.	
Die Flüssigkeit färbt sich deutlich blauroth.	gelbroth.	Die Flüssigkeit färbt sich nicht oder kaum merklich.	Dieser färbt sich deutlich roth.	Er färbt sich nicht oder doch kaum merklich roth.
Anilinroth	Santel.	Fernambuk. Corallin. Saflor.	Orseille.	Cochenille. Lakdye. Kermes.

IV. Man erwärme mit Kalkwasser.		VII. Man erwärme mit Barytwasser.	
Dieses färbt sich nicht.	Es färbt sich roth.	Dieses färbt sich nicht.	Es färbt sich.
Saflor.	Fernambuk. Corallin.	Lakdye.	Cochenille. Kermes.

V. Man erwärme mit verdünnter Schwefelsäure.		VIII. Man erwärme mit Kalkwasser.	
Der Stoff färbt sich orangeroth.	Er färbt sich gelb unter merklicher Entfärbung.	Der Stoff färbt sich braunroth.	Er färbt sich violett.
Fernambuk.	Corallin.	Kermes.	Cochenille.

säurelösung wird das Fernambukroth gelb und stark entfärbt, das Roth von Cochenille orange.

4) Santelroth wird durch Kalkwasser beim Erwärmen braun, ohne dass die Flüssigkeit sich merklich färbt. Verdünnte Schwefelsäure, Essigsäurehydrat, auch concentrirte Salzsäure färben sich, damit erwärmt, roth. Die Farbe des Stoffes erscheint im ersten Falle lebhafter, im zweiten stark entfärbt, im dritten mit einem Stiche ins Blaue.

5) Anilinroth wird durch Kalkwasser langsam entfärbt und schliesslich gebleicht. Schwefelammonium bleicht dasselbe ebenfalls; beim Auswaschen des Stoffes mit Wasser wird derselbe jedoch wieder roth, besonders wenn dem Wasser zuletzt etwas Säure zugesetzt wird. Concentrirte Salzsäure wandelt das Roth in Gelb um, was beim Auswaschen in Violett übergeht, und Essigsäurehydrat färbt sich damit stark, ohne dass eine Entfärbung des Stoffes bemerklich wird. Mit Kupferchlorid erwärmt, erhält es nur einen blauen Stich.

6) Corallin unterscheidet sich von Anilinroth und ist dadurch characterisirt, dass es vom Weingeist nicht abgezogen wird, dass Kalkwasser dasselbe nicht bleicht und sich damit dunkel rosa färbt, dass Essigsäurehydrat nur eine gelbliche Färbung annimmt, während der Stoff eine starke Entfärbung erleidet, und dass Kupferchlorid es unter starker Entfärbung in Grau umwandelt.

7) Saflorroth wird durch Kalkwasser gelb, ohne dass dieses sich färbt; durch Uebersättigen des Kalkwassers mit Essigsäure kommt die rothe Farbe des Stoffes wieder zum Vorschein. Von Schwefelammonium wird es gebleicht (die Wirkung ist rascher, als bei Anwendung von Aetzammoniak).

8), 9), 10), Roth von Cochenille, Lakdye und Kermes. Diese drei Farbmaterialien bilden eine unter sich nahe verwandte, wenn nicht in ihren reinen Farbstoffen vollkommen übereinstimmende Gruppe, so dass es zweckmässig erscheint, sie auch bei ihrer näheren Characterisirung zusammenzufassen. Ihr chemisches Verhalten zeigt wenigstens eine so grosse Uebereinstimmung, dass es schwierig ist, sie sicher von einander zu unterscheiden. Am meisten gilt dies jedoch von Cochenille und Lakdye. Auf der anderen Seite ist das Verhalten der »Cochenille ammoniacale« von der gewöhnlichen Cochenillefarbe in mehreren Punkten ganz verschieden. Ich werde deshalb zuerst anführen, worin diese Farben übereinstimmen, und dann auf ihre Unterschiede aufmerksam machen.

Schwefelsaure Thonerde färbt sich mit allen blauroth in verschiedenen Graden der Stärke und Nüancirung. Eisenchlorid färbt sie alle dunkel, und zwar ist in der Farbe Braun oder Blau, bis zum Schwarz gehend, vorherrschend. Verdünnte Schwefelsäure verändert das Roth in Orange mit mehr oder weniger vorherrschendem Gelb. Verschieden erweist sich hierbei nur die »Cochenille ammoniacale«, welche durch die Säure keine Veränderung in der Nüance erleidet. Phosphorsäure färbt sich mit letzterer rosa, während sie mit den übrigen eine röthlichgelbe Färbung annimmt. Salzsaurer Alkohol verwandelt ihre Farbe in ein

schmutziges Gelb, was jedoch beim Auswaschen mit Wasser wieder carmoisinfarbig wird, Kupferchlorid in Braun (ähnlich verhält sich die Kermesfarbe). Die Kermesfarbe hat überdies ein von den übrigen abweichendes Verhalten in folgenden Punkten: Eisenchlorid färbt rothbraun, Bleiessig verändert das Roth in Ponceau, Kalkwasser in Braunroth. Am wenigsten unterscheidet sich vom Cochenilleroth die Lakdye-Farbe. Die eine Verschiedenheit besteht in dem schon in der Tabelle benutzten Verhalten gegen Barytwasser, die andere darin, dass dieselbe, mit Bleiessig gekocht und wenigstens 5 Minuten stehen gelassen, so dunkel wird, dass sie schwarz erscheint. Die Flüssigkeit bleibt dabei ungefärbt (wird nicht blauroth). Cochenilleroth wird dadurch in der Regel nur dunkelviolett, und die Flüssigkeit färbt sich blauroth. Wenn Scharlach mittelst Cochenille unter Zusatz eines gelben Farbstoffes gefärbt ist, so verhält er sich, was die Färbung des Stoffes betrifft, zum Verwechseln ähnlich; dagegen ist auch dann noch die Flüssigkeit gefärbt.

11) Orseille wird durch Eisenchlorid nicht dunkel, sondern lichter gefärbt, und nimmt einen gelben Schein an. Von Schwefelammonium wird sie stark entfärbt, bis gebleicht. Beim Auswaschen mit Wasser färbt sich aber der Stoff wieder, und zwar mehr oder weniger violett. Das Auswaschen muss jedoch unmittelbar nach der Entfärbung vorgenommen werden. Geschieht es erst nach längerem Stehen des Stoffes unter Schwefelammonium, so kommt nur eine röthliche Missfarbe zum Vorschein.«

Neues Verfahren zur volumetrischen Kupferbestimmung. Von F. Weil. — Dieses neue Verfahren zur maassanalytischen Bestimmung des Kupfers gewährt den Vortheil, dass sich mittelst desselben der Kupfergehalt von allen Salzen, Erzen und Legirungen dieses Metalles sehr genau und sehr rasch bestimmen lässt. Die Methode ist auf die beiden nachstehenden Thatsachen gegründet:

1) In Gegenwart eines Ueberschusses von freier Chlorwasserstoffsäure und unter der Einwirkung der Siedetemperatur ertheilt die geringste Spur von Kupferchlorid der Lösung noch eine sehr deutliche grünlichgelbe Färbung. Je mehr Chlorwasserstoffsäure zugegen ist, desto intensiver erscheint die Färbung.

2) Bei der angegebenen Temperatur werden die Kupferoxydsalze, welche in überschüssiger Chlorwasserstoffsäure und in Wasser gelöst sind, durch Zinnchlorür augenblicklich in lösliche und vollkommen farblose Kupferoxydulsalze umgewandelt, entsprechend der Gleichung:

$$2\,CuCl + SnCl = Cu^2Cl + SnCl^2.$$

In dem Augenblicke, wo auf Zusatz des Zinnchlorürs die grüne Lösung des Kupferchlorids sich vollständig entfärbt hat, ist die Reaction beendigt. Sämmtliches Kupferchlorid hat sich zu löslichem Kupferchlorür umgewandelt und alles Zinnchlorür ist zu ebenfalls löslichem Zinnchlorid geworden.

Ein einziger im Ueberschuss zugesetzter Tropfen von Zinnchlorürlösung lässt sich in der Flüssigkeit dann vermittelst eines Tropfens Quecksilberchloridlösung leicht nachweisen, indem sofort der so characteristische Niederschlag von Quecksilberchlorür (Calomel) entsteht.

Demzufolge gibt das Volum einer titrirten Zinnchlorürlösung, welches zur vollständigen Entfärbung der zum Sieden erhitzten grünen Kupferflüssigkeit verbraucht wurde, den Kupfergehalt der in Lösung gebrachten Probe an.

Obgleich die Endreaction in der angegebenen Weise eine hinlänglich bestimmte ist, kann man, um sich gegen jeden Irrthum zu sichern, so verfahren, dass man das verbrauchte Volum Zinnchlorür erst in dem Augenblicke notirt, wo ein Tropfen Sublimatlösung auf ein Uhrgläschen gebracht, welches auf einem Blatte schwarzen Glanzpapieres steht, beiläufig einen halben Cubiccentimeter der entfärbten klaren Lösung, welchen man ihm zusetzte, deutlich trübt.

Wenn die zu prüfende Substanz Eisen enthält, so gibt das verbrauchte Volum von Zinnchlorür die Summe des Kupfers und des Eisens an. In diesem Falle bestimme ich in einem besonderen Antheile der schwefelsauren Lösung der Probe das Eisen mit übermangansaurem Kali in gewöhnlicher Weise, mit der Abweichung, dass ich in die zu reducirende Flüssigkeit gleichzeitig mit dem Zink dicken Platindraht bringe, um das Kupfer (sowie das etwa vorhandene Zinn) rasch und vollständig auszufällen. Zieht man dann von dem verbrauchten Gesammtvolum des Zinnchlorürs das dem gefundenen Eisengehalte entsprechende Volum ab, so gibt der Rest den Gehalt der Probe an reinem Kupfer an, indem das Eisenchlorid durch das Zinnchlorür zu Eisenchlorür reducirt wird, entsprechend der Formel:

$$Fe^2Cl^3 + SnCl = 2\,FeCl + SnCl^2.$$

Die der (französischen) Academie von mir eingereichte Abhandlung enthält eingehende Mittheilungen über die Bereitung der Zinnchlorürlösung, die Aufbewahrung derselben unter einer Steinölschicht und ihre Titerstellung auf reines Kupfer.

Ich gebe darin auch das Verfahren an, welches beim Auflösen der Probe in Salpetersäure zu befolgen ist, um zunächst das Kupfer in Lösung zu bringen und ferner das Zinn und etwa vorhandenes Eisen in Oxyd zu verwandeln; ferner die Behandlung mit Schwefelsäure oder, bei Gegenwart von Silber, mit Chlorwasserstoffsäure, um die Salpetersäure, welche die Titrirung verhindern würde, vollständig zu verjagen.

Hernach beschreibe ich die Ausführung der Titrirung im Allgemeinen, und speciell für Erze und Legirungen, welche Eisen, Nickel etc. enthalten.

Schliesslich führe ich als Belege für die Richtigkeit und Genauigkeit meines Verfahrens die Resultate an, welche ich bei der Untersuchung von Gemengen aus bekannten Quantitäten Kupfer, Eisen, Zinn, Zink etc., sowie auch beim Probiren von Kupfererzen und Legirungen im Vergleich mit den gewöhnlichen quantitativ-analytischen Methoden erhalten habe. (Compt. rend., d. Dingl.)

Verfahren zur Erkennung von Verfälschungen des Reismehles. — Nach A. D. van Bastelaer geben in geeigneter Weise bereitete Macerationen aller Mehlsorten, sowohl von Cerealien als von Leguminosen (Weizen-, Roggen-,

Gersten-, Spelz-, Mais-, Hafer-, Buchweizen-, Erbsen- und Leinsamenmehl), mit alleiniger Ausnahme des Reismehles, mit einer gesättigten Lösung von Pikrinsäure Niederschläge. Es ist dabei zu beachten, dass man nicht länger als eine Stunde macerirt und das Filtrat nicht zu lange stehen lässt, sowie dass das Reagens in grösseren Mengen zugesetzt wird. Auch eine Maceration von Mutterkornmehl gibt einen Niederschlag mit Pikrinsäurelösung. Die Reaction scheint auf der Einwirkung der Pikrinsäure auf die Proteïnverbindungen der Getreidearten und Hülsenfrüchte zu beruhen, welche im Reis nur in sehr geringer Menge vorhanden sind. Bei der Prüfung nimmt man 20 Grm. des verdächtigen, vollkommen gebeutelten und kleienfreien Mehles, zertheilt es in 100 Grm. kalten Wassers, lässt es eine Stunde lang in einer Temperatur von 11 bis 12° C. unter öfterem Umrühren stehen und filtrirt dann rasch. Dem Filtrat wird nach und nach die gleiche Gewichtsmenge einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Pikrinsäurelösung zugesetzt. Entsteht dabei ein Niederschlag, so ist das Reismehl mit anderem Mehl verunreinigt. In absichtlich bereiteten Gemengen von Reismehl mit den obenerwähnten Mehlsorten konnte ein Gehalt von 2 Procent der letzteren stets constatirt werden. (Dingl. polyt. Journ.)

Farben, Färberei, Zeugdruck, Bleicherei, Appretur.

Stärken der Zeuge durch Behandeln mit Schwefelsäure oder Chlorzink, um sie zugleich wasserdicht zu machen. — Nach dem »Génie industriel« bringt das polytechnische Centralblatt folgende Vorschläge von Neumann und Lange, die wir vorderhand für bedenklich halten, bis wir Proben desselben zu Gesicht bekommen. Neumann hat sich für den vorgenannten Zweck folgendes Verfahren patentiren lassen. Man bereitet ein Schwefelsäurebad von 40 bis 66° B. — für Leinwand wendet man ein Bad von 57° an — und lässt das von einer Walze sich abwickelnde Gewebe in solcher Weise durch dasselbe hindurch gehen, dass das Bad nur während einer bestimmten kurzen Zeit, und zwar, je nach der Beschaffenheit des Gewebes, 10 Secunden bis 2 Minuten lang, darauf wirkt. Nach dem Austritt aus dem Bade leitet man das Gewebe sogleich in einen Behälter mit kaltem Wasser, welches beständig erneuert wird. Sodann wird es durch Waschen mit Wasser vollends von aller Säure befreit und erst an der Luft und dann auf heissen Walzen getrocknet. Die Substanz der Fasern geht bei dieser Behandlung (ähnlich wie bei der Bereitung des Papierpergaments) oberflächlich in eine klebrige Masse (sogenanntes Amyloid) über, welche die Zwischenräume der Fäden ausfüllt und dadurch das Gewebe wasserdicht macht. Um diesen Erfolg noch vollständiger zu erreichen, kann man das Gewebe nach dem Austritt aus dem Bade zwischen Druckwalzen hindurch leiten. Nach Neumann soll das Gewebe durch die angegebene Behandlung zugleich erheblich an Festigkeit gewinnen.

Lange hat sich ein dem vorstehenden ähnliches Verfahren in Frankreich patentiren lassen, wodurch das Stärken der Zeuge ersetzt werden soll. Nach demselben bringt man die aus Hanf, Flachs, Baumwolle etc. gefertigten Gewebe kurze Zeit mit concentrirter oder mit 1/4 bis 1/3 Wasser verdünnter und auf 15 bis 17° C. abgekühlter Schwefelsäure oder mit einer concentrirten Lösung von Chlorzink in Berührung und wäscht sie dann sofort mit Wasser. Um sicher alle Säure wieder zu entfernen, kann man auch Ammoniak anwenden. Die Zeuge werden durch diese Behandlung nicht nur dauernd gestärkt, sondern erlangen durch dieselbe auch die Eigenschaft, beim Färben und Drucken die Farbstoffe leichter und besser zu fixiren, und sich selbst mit einer geringeren Menge derselben lebhafter zu färben, als im gewöhnlichen Zustande.

Palatin-Orange. Von Rud. Knosp in Stuttgart. — Die Auflösung des Farbstoffes geschieht in heissem Wasser. Das Färben wird kochend in einem Bade vorgenommen, welches ganz wenig Säure enthält. Nimmt man Schwefelsäure, so genügen (wenn nicht etwa die Wolle vom Waschen her noch Alkali enthält) einige Loth auf einen Kessel. Besser dient Essigsäure, Weinsteinpräparat und Chlorzinn, wodurch man ohne Weiteres prachtvolle orange und goldgelbe Schattirungen erzielt.

Würde — etwa durch Anwendung von zuviel Säure — der erzielte Ton zu gelblich erscheinen, so genügt gutes Auswaschen nach dem Färben, um ihn auf die richtige Nüance zurückzuführen.

Das Orange ist ächt gegen Licht und Luft, sowie gegen Seife; es wird somit nicht nur für sich, sondern auch als Grund für eine Menge anderer Farben mit grossem Vortheil angewendet.

Fuchsin auf solchen Orange-Grund gefärbt, empfiehlt sich besonders für vollfarbige hoch- und granatrothe Töne; ebenso geben Indigo-Carmin, Orseille, Violett und Blau eigenthümliche Modefarben, welche durch diese Grundfarbe eine bedeutende Aechtheit erlangen.

Für den Druck auf Wolle und Seide stellt man eine concentrirte wässrige Lösung her, ohne Säure anzuwenden.

Für das Färben der Baumwolle nimmt man dieselbe zuerst durch eine Bleizuckerlösung, nachher durch ein Seifenbad, schliesslich durch mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser und wäscht aus. Das Orange färbt sich dann leicht auf, und es kann für rothe Töne noch ein Aufsatz von Fuchsin gegeben werden. (Dingl. polyt. Journ.)

Ersparniss an Indigo für Blaudruckartikel. — Herr Otto Hülsner in Hacking bei Wien theilt eine interessante Art mit, Indigo für Blaudruckartikel zu ersparen.

Nach seiner Methode, welche in verschiedenen Zeitschriften veröffentlicht wurde, stellt sich derselbe eine 4 Fuss tiefe Küpe her, die so breit ist, als es die Reifen erfordern, füllt dieselbe mit einer zwei- bis dreigrädigen, mit Kalk hergestellten Lauge und lässt die bespannten Reifen 1/4 bis 1/2 Stunde lang hinein.

Man stellt sich dann nach seiner Methode eine Küpe in derselben Grösse mit einer Abkochung von

25 Pfund Terra japonica,
10 » Kupfervitriol,
10 » Alaun und
2 Maass starken Essig

her, lässt eine halbe Stunde lang kochen, zieht dann zum Setzen in ein Gefäss ab und gibt so viel warmes Wasser zu, bis der Farbstoff ausgezogen ist. Man stelle nur so viel Flotte in der Küpe her, als man für die Waare braucht. Ist der Reifen über der Kalklauge aufgelaufen, so bringt man denselben in die Catechu-Küpe, lässt ihn eine halbe Stunde darin und bringt ihn, nachdem er abgelaufen ist, in die schlechteste Küpe. Es ist gut, wenn man derselben alle Abend etwas Kupfervitriol zugibt. Man färbt dann weiter wie gewöhnlich.

Die Waare wird bei diesem Verfahren ganz egal und dunkel gefärbt; man spart dabei einen Zug in einer Küpe aus 20 Pfd. gutem Bengalindigo.

Man spart bei diesem Verfahren an Papp, Grünspan und Gummi, besonders für Grün und Orange, da die Kalklauge und der Catechu den Papp recht fest machen und ein Durchfärben niemals stattfinden kann.

(Dingl. polyt. Journ.)

Bemerkungen zu einigen in neuerer Zeit erfolgten Mittheilungen aus der Chemie und Technologie des Krapps. — In den »Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin« Nr. 10, 1870, S. 545, berührt Hr. Prof. Wartha in Ofen ein Verfahren zur Darstellung von Pflanzenalizarin mit folgenden Worten: »Da ich mir grössere Quantitäten reines Pflanzenalizarin darstellen wollte, schlug ich ein Verfahren ein, das ich seiner ungemeinen Einfachheit wegen kurz anführen will. Türkischroth gefärbte Baumwollstoffe werden am besten mit einem Gemenge von Alkohol und starker Salzsäure im Wasserbad ausgezogen, die Lösung mit Kali gefällt, der prächtig purpurviolette Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure zersetzt; die so erhaltene orangegelbe Masse gewaschen und nach dem Trocknen sublimirt. Man erhält so in einer halben Stunde grössere Mengen vom reinsten Alizarin.«

Ich erlaube mir darauf aufmerksam zu machen, dass es nichts Unbekanntes ist, sowohl die Krappfarbstoffe durch Abziehen von türkischroth gefärbten Baumwollstoffen darzustellen, als auch hiezu das Gemisch einer Mineralsäure mit Alkohol zu verwenden.

Im Handbuch der Färberei und des Zeugdrucks von Persoz (1844 erschienen), 1. Bd., S. 498, werden die Versuche von G. Schwarz ausführlichst beschrieben, die er angestellt hat um zu zeigen, dass die auf Baumwollstoff befestigten Farbstoffe noch dieselben sind wie die im Krapp enthaltenen. Er bediente sich hiezu eines Gemisches von Alkohol und Schwefelsäure, fällte letztere und gelöste Alaunerde durch Ammoniak aus der alkoholischen Lösung und benutzte diese, durch Abdampfen und Versetzen mit Wasser, zum Färben gebeizter Stoffe.

Schützenberger berichtet in seinem Handbuch (Traité des matières colorantes, vol. II, p. 120) über die gleiche Sache. In deutscher Uebersetzung heisst die Stelle: »Um sich schnell reines Alizarin zu verschaffen, werden einige Meter türkischroth gefärbten Stoffes in Stücke zerrissen und mit 85-procentigem Alkohol, dem eine hinreichende Menge Schwefelsäure zugesetzt ist, ausgezogen. Man löst auf diese Weise Fett, Alaunerde und den Farbstoff auf. Wird mit Ammoniak genau gesättigt, so scheiden sich weisse Krystalle aus Ammoniakalaun und Aluminiumsulfat aus. Das Filtrat wird concentrirt und mit Wasser versetzt. Hiedurch wird ein Gemenge von Farbstoff und Fettsubstanz gefällt. Man trocknet dasselbe und behandelt es bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelkohlenstoff, die Fettsubstanz wird schnell ausgezogen und der Rückstand ist fast reines Alizarin, das durch Sublimation vollends gereinigt werden kann.«

Endlich sagt Prof. Stein bei Besprechung eines Verfahrens die Krappfarbstoffe für sich und auf Geweben zu erkennen und zu unterscheiden (Polyt. Centralblatt, S. 416, 2. Märzheft 1870): »Uebrigens lässt sich das Alizarin auch mit Hülfe von salzsaurem Alkohol (weingeistiger Salzsäurelösung) leicht abziehen und weiter untersuchen.«

Bei dem von Prof. Wartha benützten Verfahren muss vorausgesetzt werden, dass beim Türkischrothfärben nur das Alizarin, nicht aber das Purpurin des Krapps fixirt werde. Denn ist Purpurin mitaufgefärbt, so wird es mitausgezogen, mitgefällt und mitsublimirt werden. Es herrscht unter den Chemikern und Technikern, die sich mit der Frage der Rolle der beiden Pigmente beschäftigt haben, nicht Uebereinstimmung.

E. Schunk (Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 66, S. 174), der übrigens von dem Purpurin in seiner berühmten Abhandlung wenig Notiz nimmt, spricht sich mit Bestimmtheit für die Meinung aus, dass beim Process des Türkischrothfärbens nur das Alizarin eine Rolle habe.

In der Arbeit von Jenny (Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse, 1868, p. 747), über die Türkischrothfärberei, ist dieser Punkt ziemlich unklar gelassen, indem an einer Stelle (p. 830) gesagt ist, durch Auskochen türkischroth gefärbter Stoffe mit Weinsäure werde eine Flüssigkeit erhalten, die beim Erkalten Flocken reinen Alizarins fallen lasse, während am Schlusse des Résumé der Resultate es heisst: Man hat auf dem Gewebe eine Verbindung (?) einer fetten Säure, Alaunerde, Kalk, Zinnoxyd, Purpurin und Alizarin. Diese Verbindung ist durchdrungen und geschützt von einem neutralen ölartigen Körper, der ganz mit reinem Alizarin gesättigt ist.

Schützenberger sagt in dem oben bezeichneten Handbuch (S. 122, französische Ausgabe): »Nach meinen Erfahrungen ist das, was beim Färben der Baumwolle auf dem Gewebe bleibt, sowohl im Roth, Rosa, Violett als im Türkischroth, ein Lack des Alizarins, nur Spuren von Purpurin enthaltend.«

Diesem Ausspruch steht entgegen ein ebenso positiv gefasster von Prof. Stein (a. a. O.): »Neben dem Purpurin lässt sich die Gegenwart des Alizarins im gewöhnlichen Krapproth wie im Türkischroth, unter Benutzung der Beobachtung von Schunk, ohne Schwierigkeit erkennen, indem man mit einer Lösung von kohlensaurem Kali wiederholt und jedenfalls so lange bis die Flüssigkeit nicht merklich mehr gefärbt erscheint, auskocht, und auf diese Weise die

Purpurinthonerde abzieht. Der Rückstand wird mit Wasser kochend gespült und dann mit Barytwasser erwärmt. Das Alizarin gibt sich schon dadurch zu erkennen, dass der Stoff nach dem Auskochen mit kohlensaurem Kali nicht gebleicht erscheint; anderseits wird seine Anwesenheit bestätigt, wenn die rückständige Farbe des Stoffes durch Erwärmung mit Barytwasser in Violett übergegangen ist. «

Hiernach dürfen wir den angegebenen Weg zur Darstellung reinen Pflanzenalizarins nicht für einen absolut sichern halten. Ich habe selbst nicht Erfahrungen über diese Frage, aber glaube der Wegweisung zur Wahrheit zu dienen, indem ich das Obige in Erinnerung bringe.

In einer spätern »vorläufigen Mittheilung« (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin, Nr. 12, 1870, S. 637), sagt Hr. Prof. Wartha: »Das eigenthümliche Feuer, welches die türkischroth gefärbten Krappartikel auszeichnet, rührt von einer eigenthümlichen Fettsäure-Alizarinverbindung her, welche der Faser nicht stark anhaftet und derselben mit Ligroin und Aether entzogen werden kann. Verdunstet man diese Lösung, so erhält man ein prächtig feurig scharlachrothes Fett, das nur mit starker Kalilauge behandelt oder mit Kali geschmolzen zersetzt wird und alsdann die characteristische Alizarinreaction zeigt. Der extrahirte Stoff hat alles Feuer verloren, der Ton zieht mehr ins Türkischrothe und ähnelt ganz den blos mit Zinnbeizen (?)*) erzeugten Krappfarben.«

Es ist allgemein angenommen, dass man den Unterschied, der zwischen Türkischroth und gewöhnlichem Krapproth oder Garancineroth hinsichtlich der Nuance und des Feuers stattfindet, der Wirkung der sogen. Oelbeizen zuzuschreiben hat. Die Eigenschaften fetter Körper, die Krappigmente aufzunehmen, sind in zahllosen Modificationen der Umstände beobachtet. Manche türkischrothe Garne und Stoffe geben an weisses Fliesspapier sattrothe Oelflecken ab. — E. Schwarz hat aus Krappblumen oder Garancine mittels Mohnöl einen grossen Theil ihres Farbstoffes ausgezogen. — Jenny hat dasselbe mit Krapp und Olivenöl bewirkt.

Chevreul hat in einem Stück im Orient gefärbten Türkischroths eine Verbindung des Farbstoffes mit einem modifizirten ölartigen, d. h. nicht mehr aus unverändertem Glycerid bestehenden Oele gefunden, darin aber fast keine Alaunerde entdecken können. — Ob der auf den Adrianopelroth gefärbten Baumwollstoffen neben den Minerallacken niedergeschlagene fetthaltige gefärbte Körper wirklich eine chemische Verbindung einer fetten Säure mit Alizarin ist? — Ein klarer Aufschluss über diese Frage wird schon lange mit Ungeduld erwartet. Aus den Handbüchern von Persoz und Schützenberger weiss man, dass Chevreul sich seit langer Zeit mit dieser Frage befasst, und dieser Umstand ist wohl auch der Grund, weshalb andere Chemiker sich enthalten haben, in diese offene Frage einzugreifen. Wenn Hrn. Wartha der Beweis der vorläufig mitgetheilten Beobachtung, wonach die Sache sehr einfach wäre, gelingt, so dürfen ihm diejenigen dankbar sein, welchen es um Aufklärung des noch sehr im Argen liegenden Processes der Türkischrothfärberei zu thun ist. Bis jetzt hat man indess annehmen müssen, dass das Oel (Tournantöl), welches nach dem Trocknen und sogenannten Degraissiren zurückbleibt, nur theilweise zersetzt ist, d. h. dass zum Theil noch ein Glycerid vorhanden ist, während von einem andern Theil desselben nur die fetten Säuren übrig blieben. Nach den Versuchen von Weissgerber (Persoz, traité de l'impression, v. 3, p. 176), der die Fettsubstanz von noch nicht gefärbten oder geölten Stoffen mit Terpentinöl oder Acetom abzog und den Rückstand nach Verdampfung des Acetoms untersuchte, wäre daraus Glycerin nicht abscheidbar. Jenny (a. a. O.) dagegen will die Gegenwart von Glycerin constatirt haben. Schützenberger berichtet über diesen Punkt folgendes: »Ich habe selbst mit angesäuertem Alkohol die Fettsubstanz von einem türkischroth gefärbten und avivirten Baumwollstoff ausgezogen. Nach Sättigen der Lösung mit Ammoniak und Abscheidung des Alauns durch Filtration wurde das weingeistige Filtrat mit Wasser versetzt. Der entstandene Niederschlag, auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet, wurde mit Schwefelkohlenstoff behandelt; dieser löste die fette Substanz, der nur sehr wenig Farbstoff anhieng, auf. Was zurückblieb war reines Alizarin. Der Schwefelkohlenstoff wurde von dem Filtrat abgedunstet; es blieb ein schwach röthlich gefärbter öliger Körper. Dieser lieferte mit Barytwasser behandelt bei gewöhnlicher Temperatur eine Barytseife. Er enthielt also freie Fettsäure. Der Rückstand, welcher in der Kälte nicht war in Barytseife umgewandelt worden, wurde mit Barytwasser gekocht. Es bildete sich durch wirkliche Verseifung eine neue Menge Barytseife, und endlich blieb noch eine nicht geringe Menge eines Neutralfettes, das vielleicht mit dem von Weissgerber erhaltenen Fett übereinstimmt.« Schützenberger's Versuch constatirte demnach: 1. die leichte Entfernbarkeit des Fettkörpers vom Alizarin durch Schwefelkohlenstoff; 2. dass der Fettkörper nur zum Theil aus einer freien Säure besteht. Die Verschiedenheit der angewandten Lösungsmittel (Ligroin oder Aether auf der einen, angesäuerter Alkohol, aus dem die Mineralsäure durch eine Base entfernt worden, auf der andern Seite), scheint mir den Widerspruch zwischen dem Schützenberger'schen und dem Wartha'schen Versuch nicht zu lösen.

Hr. Wartha bemerkt in der nämlichen »vorläufigen Mittheilung« wie folgt: »Ebenso kann ich mittheilen, dass nach sorgfältiger Vergleichung das Pflanzenalizarin schon zwischen 130—140° sublimirt, das synthetische aber erst zwischen 280—300° sublimirt«.

Ich erlaube mir mit Bezug auf diese Angaben daran zu erinnern, dass Schunk die Sublimationstemperatur des Krappalizarins zu 215° C. angab. Andere Chemiker haben, soweit ich es weiss, eine Bestimmung hierüber nicht vorgenommen. Ich habe aber gefunden (mein Handbuch der chemischen Technologie, Bd. V, I. S. 113), dass das Alizarin aus Krapp bei 140° C. zu sublimiren beginnt. Bei der Unsicherheit, die der Natur der Sache nach solchen Bestimmungen anklebt, dürfen Hrn. Wartha's und meine Angaben als gegenseitige Bestätigungen angesehen werden.

By.

---

*) Wir haben noch nie solche Stoffe gesehen, auf welchen Krappigmente mit Zinnbeizen fixirt wurden. D. Red.

Besprechung einiger literarischen Erscheinungen im nächsten Hefte. D. Red.