ANGEWANDTE CHEMIE

46. Jahrgang, S. 137—148 ▪ Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 119 ▪ 4. März 1933, Nr. 9

Die wichtigsten Neuerungen auf dem Gebiete der anorganisch-chemischen Industrie. IV.*)

Von Ing.-Chem. Adolf Bräuer, Patentanwalt Dr. Josef Reitstötter und Dr. Heinz Siebeneicher, Berlin.

(Eingeg. 12. Dezember 1932.)

Inhalt: Ammonsalze, Nitrate, Kalkstickstoff.

Ammonsalze.

Ammonsulfat.

Von den verschiedenen Verfahren zur Ammonsulfatherstellung ist zunächst die Neutralisation von Schwefelsäure mit Ammoniak zu nennen, die durchgeführt werden kann mittels zerstäubter wäßriger Säure und gasförmigem Ammoniak (1) oder durch Einleiten von Ammoniakgas in die Schwefelsäure (2), bei Gegenwart geringer Mengen Metallsalze (3), wobei eine Kristallisation im Kreislauf in neutraler Flüssigkeit (4) folgen kann. Die Neutralisation der Schwefelsäure nimmt *Alpina* (5) in mehreren Stufen vor.

Des weiteren kann das Ammonsulfat aus Ammoniak, schwefliger Säure oder Schwefeltrioxyd, Wasser und gegebenenfalls Luft oder Sauerstoff hergestellt werden (6). Insbesondere ist hier das Elektrostickstoffverfahren nach *Tern* zu erwähnen (7). Während *Tern* Ammoniak aus Gaswasser mit SO_3, welches durch Abrösten von Gasreinigungsmasse und spätere Oxydation im Lichtbogen erhalten wurde, durch ein Elektrofilter strömen läßt, in dem das sich bildende Ammonsulfat niedergeschlagen wird, läßt die *Bataafsche Petroleum Maatschappij* (8) NH_3 mit SO_2 in Abwesenheit von Wasser reagieren und wandelt das erhaltene Reaktionsprodukt mittels feuchter oxydierender Gase oder Gasgemischen in das Sulfat um. Die *Metallgesellschaft A.-G.* (9) leitet ein Gasgemisch aus SO_2 und O_2 in sehr feiner Verteilung in ein wäßriges Medium ein und neutralisiert mindestens teilweise die entstandene Säure mit einem alkalisch reagierenden Stoff, z. B. Ammoniak. *S. I. Wolfkowitsch* (10) setzt den umzusetzenden Gasen außerdem Chlor zu, so daß dann im Cottrelapparat zusätzlich Ammonchlorid entsteht. Einen Apparat für die Ammonsulfatbildung aus NH_3, SO_2 und O_2 gibt *T. Nishigawa* an (11). Die *I. G.* gebraucht als schwefelhaltiges Ausgangsmaterial Schwefelwasserstoff, der zu SO_2 oxydiert wird (12). Zur Oxydation werden zur Sauerstoffübertragung taugliche Stickstoffoxyde oder unter den Reaktionsbedingungen Stickoxyde der genannten Art liefernde Stoffe, wie Nitrohydroxylaminsäure, verwendet (13). *St. Robson* (14) erhält trockenes Salz durch Anwendung von fertiggebildetem SO_3 in einem gasförmigen Dispersionsmedium. In dieselbe Verfahrensklasse sei auch die Oxydation von Ammonsulfit in ammoniakalischen Lösungen nach *Vorländer* und *Lainau* (15) eingereiht und die Behandlung kohlensaurer Ammoniumverbindungen mit SO_2 (16).

Als weitere, vielleicht heute wichtigste Quelle für Ammonsulfat ist das bekannte Gips-Ammonsulfat-Verfahren der *I. G.* anzusehen (17). Ein besonderes Ausführungsverfahren dieses Prozesses in eisernen Gefäßen gibt die *Imperial Chemical Industries* (18). *Lonza* (19) arbeitet bei einem Überschuß von Ammoniak, *Kunstdünger-Patent-Verwertungs-A.-G.* (20) hat Untersuchungen zur Erzielung eines leicht filtrierbaren $CaCO_3$ angestellt, *Union Chimique Belge* (21) vermahlt das $CaSO_4$ mit einer Ammoncarbonatlösung kontinuierlich in stöchiometrischen Verhältnissen. Der Vollständigkeit halber sei auf die Ausführungsform des *Chemiczny Instytut Badawczy* (22) hingewiesen. Um gute Kristalle bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren zu erhalten, soll nicht mehr als 5% freie Säure und weniger als 1% eines Metallsalzes zugegen sein (23). Nicht über Ammoncarbonat, sondern über Ammonphosphat arbeitet *E. R. Stackable* (24) und erhält neben Ammonsulfat Dicalciumphosphat. Andere hierhergehörige Umsetzungen schlagen vor *K. Berndt*, *Kali Chemie* und der *Aussiger Verein*, die Magnesiumsulfat mit Ammoniak und schwefeliger Säure (25) bzw. Magnesiumsulfat mit Ammoncarbonat (26) umsetzen.

Schließlich bleibt noch in Analogie zum bekannten *Walter-Feld*schen-Polythionatverfahren (27) das diesem ähnliche C-A-S-Verfahren (Cyanogen-Ammonia-Sulphur) der *Nitrogen Engineering Corporation* (28) zu erwähnen, nach welchem das Rohgas vom H_2S, NH_3 und CN durch Berieseln mit Laugen befreit wird, die dann, mit SO_2 behandelt, Polythionat ergeben, welches, in Autoklaven erhitzt, Ammonsulfat bildet.

An apparativen Neuheiten sind nur wenig Vorschläge zu verzeichnen. Zweifellos sind bei den einzelnen neuen Verfahren der Ammonsulfatherstellung spezielle Neukonstruktionen vorgenommen worden, die, mag sein, als Besonderheiten der verschiedenen Firmen nicht unter Patentschutz gestellt wurden oder vielleicht auch sich erst im Vorprüfverfahren befinden. *F. Binswanger* (29) hat eine Vorrichtung zum Fördern und Trocknen von feinkörnigem Gut, *G. Still* (30) eine kippbare Pfanne zur Aufnahme von Ammoniaksalzbrei und die *Armaturen- und Maschinenfabrik A.-G., vorm. J. A. Hilpert* (31) eine Zerstäubertrommel mit Verteilerschaufeln ausgearbeitet.

Letztlich sei verwiesen auf Verfahren der Salzbehandlung zur Erzielung bestimmter Kristallformen (32), von farblosen (33), neutralen (34), reinen (35), eisenfreien (36) Salzen oder Doppelsalzen mit Alkalisulfat (37) oder Bisulfat (38).

Literatur zu Ammonsulfat.

1. *Montecatini*, D. R. P. 524 962, 529 603, Brit. Pat. 292 129, 313 446 und *C. Otto & Co.*, D. R. P. 525 999; vgl. auch das Verfahren von *G. Fauser*, beschrieben in Chem. metallurg. Engin. 38, 456 [1931], und Amer. Fertilizer 74, 24 [1931], ferner den Sättiger von *J. Becker* und *The Koppers Co.* gemäß Amer. Pat. 1 654 159. — 2. *Dr. O. Herz*, D. R. P. 525 492. *A. Schmalenbach*, Franz. Pat. 699 553. *Allgemeine Vergasungs G. m. b. H.*, Franz. Pat. 591 577. — 3. *Gas Light & Coke Co.*, Brit. Pat. 330 947. Über das System Schwefelsäure-Ammoniak vgl. *W. A. Roth* und *H. Zeumer*, Ztschr. angew. Chem. 44, 559 [1931]. — 4. *Dellys*, Franz. Pat. 669 916. — 5. D. R. P. 529 805 und Franz. Pat. 698 485. — 6. *E. Terres* und *E. Hahn*, Gas- u. Wasserfach 70, 309 [1927]. — 7. *R.*, Chem.-Ztg. 53, 833 [1929]. *B. Waeser*, Brennstoff-Chem. 12, 293 [1931]. *Tern*, Brit. Pat. 338 869; Österr. Pat. 123 383. — 8. D. R. P. 510 331, Brit. Pat. 346 508. — 9. Schwz. Pat. 144 293, Franz. Pat. 703 954. — 10. Russ. Pat. 18 734; vgl. auch Russ. Pat. 17 211. — 11. Franz. Pat. 630 426. — 12. D. R. P. 525 066, 529 110,

*) Vorhergehender Abschnitt siehe diese Ztschr. 46, 7 [1933].

Franz. Pat. 699 574; vgl. auch Franz. Pat. 38 066/678 822, betreffend die Waschung der Gase; ferner vgl. Angew. Chem. 45, 73 [1932], Anm. 124. — 13. *Bataafsche Petroleum Maatschappij*, D. R. P. 527 958, Franz. Pat. 707 992; vgl. auch *Imperial Chem. Ind.* und *D. Tyrer*, Brit. Pat. 342 524. — 14. D. R. P. 526 258, Brit. Pat. 289 950, 299 934; vgl. auch *H. Gorgeot*, Franz. Pat. 663 046. — 15. D. R. P. 519 048, Franz. Pat. 699 764, Brit. Pat. 360 489, Ztschr. angew. Chem. 43, 647 [1930]. Über eine elektrolytische Oxydation siehe *H. J. Hodsman* und *A. Taylor*, Brit. Pat. 356 283. — 16. *L'Air Liquide*, D. R. P. 533 599. — 17. Siehe auch Angew. Chem. 45, 735, linke Spalte [1932]; ferner *Bräuer-D'Ans*, Handbuch II./1, 885 ff. [1925]. *R. A. Hoffmann*, Gas Age Rec. 61. 111 [1928]. *H. W. Jackman*, ebenda 60, 107/116 [1927]. *P. Baud*, Compt rend. Acad. Sciences 185, 1138 [1927]. *Wasilewski, Kaczorowski* u. *Zabicki*, Trans. State Inst. Appl. Chem., Moscow 10, 5 [1928]. Russ. Pat. 11 018 der *I. G.*, entsprechend dem D. R. P. 336 767. — 18. D. R. P. 539 076; Brit. Pat. 310 635. — 19. Schwz. Pat. 114 699. — 20. Franz. Pat. 704 294, Brit. Pat. 355 098, Belg. Pat. 374 217. — 21. Brit. Pat. 356 580; vgl. auch Brit. Pat. 307 037, 308 243, 309 852, 338 373, Amer. Pat. 1 816 123. — 22. Poln. Pat. 11 028. — 23. *W. G. Adam*, Franz. Pat. 697 657; siehe auch Anm. 32. — 24. Brit. Pat. 293 942; vgl. auch *F. G. Liljenroth*, Amer. Pat. 1 761 400. — 25. *K. Berndt*, D. R. P. 463 720. — 26. *Kali-Chemie*, D. R. P. 517 496. *Aussiger Verein*, D. R. P. 538 357. — 27. Ztschr. angew. Chem. 25, 705 [1912] und 33, 260 [1921]. — 28. *A. Salmony*, Chem.-Ztg. 53, 909 [1929]. *Koppers Co.*, als ausführende Firma, Brit. Pat. 309 565, 311 735, 314 972 und Österr. Pat. 120 395. Vgl. dazu auch *C. Still*, Franz. Pat. 707 674; *C. Harnist*, Brit. Pat. 250 990; bedingt auch *H. Gorgeot*, Franz. Pat. 664 960, 678 626. — 29. D. R. P. 470 932. — 30. D. R. P. 517 476. — 31. D. R. P. 523 799. — 32. *W. Gluud, W. Klempt* u. *H. Ritter*, Ber. Ges. Kohletechn. 3, 371 [1931]. *W. G. Adam*, Gas Journ. 181, 33 [1928]. *W. G. Adam* u. *D. G. Murdoch*, Brit. Pat. 330 945 (siehe auch Anm. 23). *I. G.*, Brit Pat. 304 872; siehe auch Franz. Pat. 637 977. — 33. *W. Demann*, D. R. P. 455 628. *E. Schramm*, Brennstoff-Chem. 9, 46 [1928]. — 34. *Kellner* u. *Flothmann G. m. b. H.*, D. R. P. 504 534. *W. Demann*, Brit. Pat. 255 876. *C. Still*, D. R. P. 513 292, Brit. Pat. 310 536. Bedingt auch *Eschweiler Bergwerks-Verein*, D. R. P. 511 091. — 35. *E. Roth*, D. R. P. 495 183. — 36. *R. E. Slade* u. *Imperial Chem. Ind.*, Brit. Pat. 310 635. Siehe auch Franz. Pat. 637 977. — 37. *Kali-Forschungs G. m. b. H.*, D. R. P. 514 319. *F. Stein*, D. R. P. 503 898. *Gewerkschaft Viktor*, D. R. P. 517 967. Bedingt auch Ung. Pat. 101 900. Siehe auch D. R. P. 453 118, 478 988, 497 611 und 503 898. — 38. *Bertelsmann* u. *Becker*, D. R. P. 517 495. Vgl. auch *E. Terres* u. *E. Schmidt*, Gas- u. Wasserfach 70, 725 [1927].

Ammonchlorid.

Ammonchlorid kann hergestellt werden durch Vereinigung von Ammoniak und Salzsäure, und zwar in wäßriger Lösung (39), wobei HCl und wäßriges Ammoniak in eine gesättigte Ammonchloridlösung eingebracht werden können (die Reaktionswärme verdampft das zugefügte Wasser) (40), oder in der Gasphase bei Temperaturen über 120° (41), gegebenenfalls bei Anwesenheit von Wasserstoff (42). *I. E. Adadurow* (43) vereinigt Chlor, Dampf und Ammoniak bei 125 bis 175°. Neuerdings sind verschiedentlich Versuche ausgeführt worden, beim Ammoniak-Soda-Prozeß, festes Ammonchlorid auszufällen (44), auf die weiter unten bei der Behandlung der Alkalien eingegangen werden soll. Von Konversionsverfahren ist zu erwähnen die Umsetzung von Ammonsulfat mit NaCl unter Zusatz von Na-Bisulfat (45), die Umsetzung von Sylvinitlösungen mit Phosphorsäure und Ammoniak (46) und die Umsetzung von neutralem Ammoncarbonat mit Calciumchlorid (47).

Zur Verarbeitung der aggressiven Chlorammonlaugen eignen sich nach Untersuchungen der *I. G.* (48) Gefäße aus Kupfer oder Kupferlegierungen.

Das Ammonchlorid hat die Neigung, aus seinen Lösungen in Form von federartigen Kristallen auszufallen, die aber vom Handel weniger gefordert werden als große Kristalle, sogenannte Hundezähne. Um letztere zu erhalten, setzt man den zu kristallisierenden Lösungen Metallsalze zu, die aber leicht zu einer Verunreinigung des Kristallproduktes führen können. Fast bleifreie Kristalle erhält man durch Zusatz von nicht mehr als 0,3% Blei und geringer Mengen Ammoniak (49). Kugelige Kristalle erhält die *Imperial Chem. Ind.* (50) durch Zusatz geringer Mengen Manganchlorür. Die *Chemische Fabrik Groß-Weissandt* setzt zur Erzielung großer Kristalle Holzextrakte (51), Pflanzenextrakte (52), wasserfreie Pflanzenextrakte (53) oder Pektinstoffe (54) zu und dehnt weiterhin ihren Schutzanspruch ganz allgemein auf die Erzielung großer Kristalle beliebiger Stoffe aus (55). *J. Thibeau* (56) preßt pulverförmigen oder schneeartigen Salmiak zu großen Stücken (56a).

Literatur zu Ammonchlorid.

39. *W. Adolphi*, Chem.-Ztg. 51, 489 [1927]. — 40. *H. Howard* u. *Grasselli Chemical Co.*, Amer. Pat. 1 654 125. — 41. *J. I. Bronn* u. *Concordia Bergbau*, D. R. P. 531 500, Brit. Pat. 333 098. *Imperial Chemical Industries*, D. R. P. 485 953, Amer. Pat. 1 776 698, Franz. Pat. 635 627. — 42. *Imperial Chemical Industries*, D. R. P. 489 570. Siehe auch *J. W. Moore, W. G. Polack* u. *Castener-Kellner Alkali Co.*, Brit. Pat. 272 970, 273 093, 290 045. — 43. Russ. Pat. 15 042. — 44. *A. Mentzel*, D. R. P. 510 093. *Gesellschaft für Kohletechnik*, D. R. P. 530 028, 534 211, 534 212. *Union Chimique Belge*, Franz. Pat. 682 548. — 45. *Chemische Fabrik Alt-Herzberg*, D. R. P. 482 916. *E. Hochberger*, Chem.-Ztg. 52, 22 [1928]. *K. Kieper*, ebenda 54, 62 [1930]. — 46. *E. Voituron*, D. R. P. 534 027, 535 356. *Soc. d'Etudes Scientifiques et d'Entreprises Industrielles*, Franz. Pat. 691 285. — 47. *P. Baud*, Franz. Pat. 673 321. — 48. D. R. P. 485 183. — 49. *I. G.*, D. R. P. 489 126. Vgl. auch *Grasselli Chemical Co.*, Amer. Pat. 1 823 097, zur Reinigung technischer Salmiaklösungen. — 50. D. R. P. 526 530, Franz. Pat. 689 040, Brit. Pat. 326 642. — 51. D. R. P. 463 184, Brit. Pat. 275 991. — 52. D. R. P. 467 184. — 53. D. R. P. 467 788. — 54. D. R. P. 481 696. — 55. D. R. P. 519 517. — 56. Franz. Pat. 688 676. — 56 a. Über einen zusammenfassenden Bericht betreffs Ammonchlorid siehe *Freitag*, Chem. Trade Journ. 87, 477 [1930], und Rev. Produits chim. 33, 685 [1930].

Ammoncarbonat.

Kokereigase werden durch Überleiten über Magnesit an CO_2 angereichert und dann mit Ammoniak zu Bicarbonat umgesetzt (57). Das so erhaltene Rohbicarbonat zersetzt die *Gesellschaft für Kohletechnik* und vereinigt die Komponenten in Absorptionsflüssigkeiten (58). *Kali-Chemie* vereinigt die gasförmigen Komponenten in Gefäßen, deren Wandungen mit geringen Mengen von Wasser berieselt werden (59), wobei zweckmäßig darauf zu achten ist, daß die Temperatur unterhalb 60° bleibt bei gewöhnlichem Druck (60), während, wenn unter Druck gearbeitet wird (61), die Temperatur zwischen 60 und 80° liegen kann. Ein Überschuß an CO_2 oder NH_3 bei der Vereinigung der gasförmigen Komponenten haben *L. F. Fokin* und *E. E. Lieder* (62) zweckmäßig gefunden. Durch wechselseitige Einwirkung von Magnesiten und Ammonsulfat erzielt *R. D. Curlewis* (63) Ammoncarbonat. *J. Raitzyne* leitet über auf 500 bis 900° erhitzte Metallcarbonate Ammoniak, so daß ein Teil als Cyanamid gebunden wird, während ein anderer Teil mit dem freigewordenen CO_2 sich vereinigt (64).

Lagerbeständiges Bicarbonat erzielt die *I. G.* durch Kristallisation unter Zusatz von öligen Flüssigkeiten, Zuckern oder Sulfosäuren (65). *A. Mentzel* körnt Bicarbonat zum Zwecke der Haltbarmachung und behandelt es mit Lösungen solcher Stoffe, die, wie NaCl, die Oberflächenschicht in ein haltbares Produkt umwandeln (66).

Literatur zu Ammoncarbonat.

57. *H. Ritter* (*W. Gluud* u. *W. Klempt*), D. R. P. 528 240. Vgl. auch *W. Wilson*, Brit. Pat. 319 441. — 58. D. R. P. 474 082,

502 675. — 59. D. R. P. 488 757; ebenso *Rhenania-Kunheim*, Brit. Pat. 262 408. — 60. D. R. P. 517 758, Franz. Pat. 623 908, Brit. Pat. 275 459. — 61. D. R. P. 521 543. — 62. Russ. Pat. 7901. — 63. Austral. Pat. 12 403/1928. — 64. Franz. Pat. 628 303. — 65. D. R. P. 485 054. — 66. Franz. Pat. 692 266; vgl. auch ein entsprechendes Verfahren für Ammonnitrat von *Dellys*, Franz. Pat. 675 850.

Ammonnitrat.

Die bei der Neutralisation von wäßriger Salpetersäure mit gasförmigem Ammoniak frei werdende Reaktionswärme wird zur Einengung der erhaltenen Salpeterlösung verwendet (67). *Trojan Powder Co.* vereinigt die Komponenten in einer Ammonsalpeterlösung (68). *Lonza* erhält nitritfreies Salz durch Einleiten von Stickoxyden und Sauerstoff in Ammonnitratlösungen, denen kontinuierlich oder intermittierend NH_3 zugefügt wird und die Mangansalze enthalten (69), die später durch Belüftung entfernt werden (70). In Turmsystemen im Gegenstrom arbeiten *Appareils et Evaporateurs Kestner* (71). *L. F. Fokin* und *E. E. Lieder* vermischen gasförmiges NH_3 mit nitrosen Gasen bei Temperaturen über dem Kondensationspunkt der Mischung und scheiden dann das Salz in einer elektrischen Entstaubungseinrichtung ab (72). Zur Eindampfung von Ammonsalpeterlösungen werden Mehrkörperverdampfer verwendet, deren einzelne Verdampfer unter verschiedenen Drucken stehen (73). Die Lagerbeständigkeit des Salzes hängt stark von seinem Wassergehalt ab, der nach einem Vorschlage der *Soc. an. d'Explosifs et de Produits Chimiques* (74) unter 0,1% gebracht werden kann. Ist das Produkt wasserhaltiger, so kann es durch Zumischung nicht hygroskopischer Stoffe, wie Calciumcarbonat, haltbar und lagerbeständig gemacht werden (75).

Literatur zu Ammonnitrat.

67. *Th. Hobler*, D. R. P. 539 642. *C. Toniolo*, Brit. Pat. 247 227. Über die Reaktion selbst siehe auch *I. G.*, Franz. Pat. 705 853. — 68. Amer. Pat. 1 811 712; vgl. auch Anm. 40. — 69. Schwz. Pat. 118 962. — 70. Franz. Pat. 623 265. — 71. Franz. Pat. 661 890. — 72. Russ. Pat. 14 547. — 73. *Chemische Werke „Lothringen"*, D. R. P. 496 556. — 74. Franz. Pat. 707 517. — 75. *E. Collett*, Franz. Pat. 697 279. Bedingt auch *E. Collett*, Franz. Pat. 702 692; *Imp. Chem. Ind.*, Brit. Pat. 348 184, 348 640, 349 007, 349 566; *Appareils et Evaporateurs Kestner*, Franz. Pat. 702 820; *I. G.*, Schwz. Pat. 142 758; *Dellys*, Franz. Pat. 675 850.

Alkalinitrate.

Die Verarbeitung des Natursalpeters, bereits seit langem geübt, ist, unter dem Druck der künstlichen Salpeterherstellung und -verarbeitung, Gegenstand mancherlei neuerer Untersuchungen gewesen (76). *G. Weisheit* (77) gibt Anweisungen für die Gegenstromauslaugung unter Verwendung der Auslaugeflüssigkeit als Fördermittel für das Gut. Über Laugungsergebnisse nach dem neueren *Poupin*-Prozeß im Vergleich zum alten Shank-Verfahren berichten *Delcourt*, *B. Pinilla*, *I. Latorre* und *I. Bancelin* (78), während *C. M. Auty*, *E. B. Donald*, *W. H. Clayton* und *L. L. Malm* einen kritischen Bericht über die Methoden der Aufarbeitung von Caliche geben (79). Die *I. G.* benutzt Naßdampf als Laugungsmedium (80), wobei die erforderliche Dampfmenge durch Aufspritzen von Wasser auf die dauernd über 100°, zweckmäßig 120°, erhitzte Salpetererde erzeugt wird (81). Zur Abscheidung des Salpeters aus Lösungen wird durch geeignete Zusätze für Doppelsalzbildung gesorgt, nach Abscheidung des schwerlöslichen Doppelsalzes durch Filtration wird wieder auf Salpeter aufgearbeitet (82). Um Kalisalpeter zu erhalten, werden von der *Soc Chim. de la Grande Paroisse* (83) die Mutterlaugen von der Kristallisation des Rohsalpeters mit NaCl versetzt und alsdann K-haltige Mineralien zugegeben. *A. W. Allen* (84) fördert die Bildung von kleinen NaCl-Kristallen, die als Filter zur Zurückhaltung von Schleim dienen.

Recht vielseitig sind die Untersuchungen über die Umsetzung von Alkalichloriden bzw. -sulfaten mit HNO_3 (85). *J. I. Bronn*, *Concordia Bergbau* und *G. Fischer* (86) halten die Anwesenheit einer beträchtlichen Dampfmenge für wesentlich. Um bei der Umsetzung ein leicht zu trocknendes Gasgemisch zu erhalten ($NOCl + Cl_2$), muß die Salpetersäure genügend konzentriert sein (87), zweckmäßig kann sogar wenig feuchtes Stickoxyd verwendet werden (88). Eine Anwesenheit von Ca- oder Mg-Salzen ist zweckmäßig (89), insbesondere wenn in konzentrierten Lösungen oder Schmelzen gearbeitet wird (90). Die entweichenden Gase werden mit Vorteil mit Schwefelsäure gewaschen (91) oder aber zu NO reduziert (92). *Etablissements Kuhlmann* sättigen die Mutterlaugen mit Ammoniak (93). Um die Verunreinigungen auszufällen, ist die Anwesenheit von Oxydationsmitteln angezeigt (94). An Stelle von Salpetersäure kann auch Bleinitrat verwendet werden (95). Einen Kreislaufprozeß hat die *Kali-Forschungs-Anstalt* ausgearbeitet (96). *J. C. Constantin* (97) geht von feuchter Luft aus, bei Anwesenheit von schwammigem Eisen.

I. G. setzt Alkalimetallsulfate mit Salpetersäure um, so daß 2 Mole HNO_3 auf 1 Mol Sulfat kommen (98). In die Rückstandslösungen aus Salpetersäure und Natriumbisulfat leitet *F. Jost* Ammoniak zur Bildung von Doppelsalz ein (99).

Eine weitere Gewinnungsmethode für Alkalinitrate ist die Konversion von Ammonnitrat (100). Die *Kali-Forschungs-Anstalt* (101) arbeitet, ausgehend von KCl und NH_4NO_3, im Kreisprozeß. Nicht in Lösung, sondern durch Umsetzung der festen schwach feuchten Komponenten, Ammonnitrat und Alkalicarbonat, bei Temperaturen zwischen 100 bis 130°, wobei CO_2 und NH_3 entweicht, arbeitet die *Gesellschaft für Kohletechnik* (102). Eine Kombination zwischen der Konversion von Ammonnitrat und Alkalibicarbonat in wäßriger Lösung und dem Solvay-Soda-Prozeß schlagen *A. E. Moser* und *J. M. Libinson* (103) vor. *I. G.* trennt die Alkalinitrate vom Ammonchlorid durch Schlämmen (104) und dehnt diese Arbeitsweise ganz allgemein auf die Produkte der Umsetzungen von Ammonsalzen aus (105). Die geschlämmten Salze werden zweckmäßig mit erwärmter Mutterlauge gedeckt (106).

Die *Hamplsche* Konversion von Alkalisulfaten mit Erdalkalinitraten, technisch fortgebildet von *Wolff & Co.* und *F. Frowein* (107), hat auch in der letzten Zeit zu neueren Untersuchungen angeregt, in der Richtung, daß Bariumcarbonat und Salpetersäure (108) oder Dolomit und Salpetersäure (109) oder aber Kalk mit Salpetersäure (110), im letzteren Falle bei Anwesenheit eines Überschusses von Calciumnitrat, mit Alkalisulfat konvertiert werden. Die *I. G.* verbessert durch Zusatz von Metaphosphorsäure die Abscheidung des Gipses (111). Einen recht interessanten Kreisprozeß führt die *Chemieverfahren G. m. b. H.* aus (112). Eine Ammonsulfat und Ammonchlorid enthaltende Ausgangslösung wird mit KCl und NH_3 versetzt, so daß K_2SO_4 ausfällt, welches, mit HNO_3 und Kalk behandelt, Kalisalpeter und Gips ergibt. Die bei der K_2SO_4-Fällung zurückbleibenden Laugen, die NH_4Cl enthalten, werden mit CO_2 behandelt und die daraus sich ergebende Lösung von Ammoncarbonat mit dem Calciumsulfat zu Calciumcarbonat und Ammonsulfat, das als Ausgangsmaterial in den Prozeß zurückgeführt werden kann, auch wenn es calciumcarbonathaltig ist, umgesetzt.

Außerdem ist hinzuweisen auf verschiedene Konversionsverfahren. *Kali-Forschungs-Anstalt* setzt Aluminiumnitrat, oder allgemeiner leicht hydrolysierbare Nitrate, mit KCl um (113). *Preussag* nimmt zur Konversion von Natriumnitrat Kalirohsalze zu Hilfe (114). Aus einem Gemisch von K- und Na-Nitrat entfernen *Wolff & Co.* und *F. Frowein* (115) das K-Nitrat durch Auslaugung mit Ca-Nitratlaugen. Eine fraktionierte Kristallisation aus verschieden sauren Lösungen dient nach einem Vorschlage der *I. G.* zur Trennung von Alkalinitraten und Phosphaten (116). *Chemieverfahren G. m. b. H.* behandelt Floridaphosphate mit Salpetersäure bei Anwesenheit von K-Sulfat (117). *F. Jost* (118) setzt Alkalichloride mit Phosphorsäure um und konvertiert dann mit Ca-Nitrat. Auf ähnliche Grundgedanken ist ein Verfahren der *Norsk Hydro* zurückzuführen, nach dem KCl mit Phosphorsäure umgesetzt und darauf das Phosphat mit Salpetersäure in KNO_3 und Phosphorsäure umgewandelt wird (119).

Eine Reihe wissenschaftlicher Untersuchungen über Nitrate können lediglich erwähnt werden (120).

Appareils et Évaporateurs Kestner stellen Ca-Nitrat durch Berieselung von Kalkstein mit Salpetersäure in Türmen her (121) und geben weiterhin eine Trockentrommel für das gebildete Ca-Nitrat an (122). Calciumnitrat wird nach *N. Caro* und *A. R. Frank* (122a) mit gasförmigem oder flüssigem Ammoniak behandelt, wodurch nichthygroskopische Produkte erhalten werden. Durch Vermischen basischen Calciumnitrats mit Ammonnitrat (122b) entstehen leicht streubare Doppelsalze. Cyanabkömmlinge können nach *Mentzel* (123) durch oxydierende Behandlung in Nitrate übergeführt werden. Die beim Lösen von Ca-Nitrat auftretende Temperaturerniedrigung wird nach *Odda Smeltewerk* (124) zur Abkühlung der Lösungen benutzt. Einen Apparat zur Herstellung von Ca- und NH_4-Nitrat auf kontinuierlichem Wege beschreiben *A. E. Mitchell* und *Imp. Chem. Ind.* (125). Die Oxydation von Nitriten ist Gegenstand von Untersuchungen der *I. G.* (126, 127).

Literatur zu Alkalinitrat.

76. *H. Edelbüttel*, Ztschr. angew. Chem. 41, 309 [1928]. *W. Wetzel*, ebenda 41, 303 [1928]. *E. Wilke-Dörfurt*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 168, 203 [1928]. *J. Hampl*, Chemický Obzor 4, Nr. 2 [1929], und Chemické Listy 25, 177 [1931]. *R. Mazetti*, Quimica e Industria 8, 11 [1931], und *Anonym*, Ind. Engin. Chem. 23, 456 [1931]. — 77. D. R. P. 517 920. — 78. Caliche 10, 299 [1928]; C. A. 23, 3053 [1929]. — 79. Caliche 10, 343 [1928], Ref. C. A. 23, 3053 [1929]. — 80. D. R. P. 535 648 und Amer. Pat. 1 813 575. — 81. D. R. P. 537 607. — 82. *I. G.*, D. R. P. 467 684 und Amer. Pat. 1 696 197. — 83. Franz. Pat. 700 021. — 84. Amer. Pat. 1 731 450. — 85. *A. L. Mehring, W. H. Ross* u. *A. R. Merz*, Ind. Engin. Chem. 21, 379 [1929]. *I. A. Mirkin*, Journ. Chem. Ind. 8, 351 [1931], Brit. Pat. 327 047, 325 364, 332 359, 323 080. — 86. D. R. P. 531 405, Brit. Pat. 308 028, Holl. Pat. 24 023. — 87. D. R. P. 483 875. — 88. D. R. P. 531 702, Franz. Pat. 638 551, Brit. Pat. 310 687, 310 230. — 89. *I. G.*, D. R. P. 393 535. — 90. *I. G.*, D. R. P. 538 198. — 91. *I. G.*, D. R. P. 390 791, 480 906. — 92. D. R. P. 517 919, Brit. Pat. 287 133, *Winterhall A.-G.* bzw. *Kali-Industrie A.-G.* — 93. Franz. Pat. 673 842; vgl. auch Franz. Pat. 711 714, *Soc. d'Etudes Scientifiques et d'Entreprises Industrielles.* — 94. *Nitro-Sel*, Brit. Pat. 343 287, Schwz. Pat. 146 537, Franz. Pat. 683 005. — 95. Franz. Pat. 691 005, *Soc. d'Etudes pour la Fabrication et L'Emploi des Engrais Chimiques.* — 96. Franz. Pat. 708 006. — 97. Franz. Pat. 594 544. — 98. Brit. Pat. 310 687 und Franz. Pat. 669 337. — 99. Franz. Pat. 698 404. — 100. *E. Jänecke*, Ztschr. angew. Chem. 42, 1169 [1929]. — 101. D. R. P. 505 209, 536 077, Franz. Pat. 706 300. Zur Konversion von Ammonnitrat mit Alkalichlorid siehe auch Brit. Pat. 699 400 und Franz. Pat. 703 319. — 102. D. R. P. 536 992. — 103. D. R. P. 476 145 und Russ. Pat. 9327. — 104. D. R. P. 476 254, 493 000. — 105. D. R. P. 505 777. — 106. *I. G.*, D. R. P. 493 565. — 107. Siehe Bräuer-D'Ans, Handbuch II/1, 830; III, 500, 563 ff. *F. Frowein* u. *E. v. Mühlendahl*, Ztschr. angew. Chem. 39, 1488 ff. [1926]. — 108. D. R. P. 456 852/53. — 109. D. R. P. 486 346. — 110. D. R. P. 533 107. Vgl auch *Kali-Forschungs-Anstalt*, D. R. P. 536 076. — 111. D. R. P. 514 651. — 112. Franz. Pat. 697 069, 699 886, 702 966 und Brit. Pat. 350 343. — 113. D. R. P. 510 092, 528 677, Brit. Pat. 332 359 329 200, 327 909 und Franz Pat. 693 181. Vgl. auch *H. Tanaka*, Journ. Soc. chem. Ind., Japan (Suppl.) 33, 488 B [1930]. — 114. D. R. P. 491 567. — 115. D. R. P. 535 548. — 116. D. R. P. 459 187 und 463 124. — 117. D. R. P. 539 252, Franz. Pat. 37 452/682 081. — 118. Brit. Pat. 306 046. — 119. Niederländ. Pat. 45 861. — 120. *R. Luca*, Ztschr. angew. Chem. 41, 1367 [1928]. *K. Leschewski* u. *K. A. Hofmann*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2509 [1929]. *W. Moldenhauer* u. *H. Möllig*, ebenda 62, 1954 [1929]. *E. Guérin*, Moniteur Produits chim. 12, 3 [1930]. *Haid, Goetze, Selle, Koenen, Schmidt* u. *Becker*, Jahresber. Chem.-Techn. Reichsanstalt 8, 102/08 [1930]. *C. Matignon*, Chim. et Ind. 25, 799 [1931]. — 121. D. R. P. 514 589 und Franz. Pat. 636 402, 658 522, 38 967. Vgl. auch Franz. Pat. 703 833 von *K. Wolinski*. — 122. Brit. Pat. 292 532, Franz. Pat. 701 509. — 122 a. Franz. Pat. 708 560. — 122 b. *I. G.*, Brit. Pat. 349 301. — 123. D. R. P. 531 274. — 124. Franz. Pat. 704 667. — 125. Brit. Pat. 310 594, 345 658; siehe auch *Appareils et Evaporateurs Kestner*, Franz. Pat. 701 508. — 126. Brit. Pat. 306 998 und 355 092, Amer. Pat. 1 798 533. — 127. Herrn Dr. *D'Ans* sind wir zu Dank verpflichtet für die sorgfältige Zusammenstellung der Übersicht dieses Kapitels.

Kalkstickstoff.

Von den verschiedenen synthetischen Stickstoffbindungsverfahren konnte sich neben der Drucksynthese lediglich die Azotierung des Carbids behaupten. Es wurden zwar in den letzten Jahren keine neuen Fabrikationen erstellt, aber die bestehenden Anlagen haben sich jetzt, nach Überschreiten eines Produktionsmaximums — welches bereits im Kriege lag —, auf konstanter Produktionshöhe von ungefähr 1 000 000 t eingestellt. Nach *F. E. Allison* (128) werden 75% des Cyanamids direkt für Düngezwecke, 9% als Bestandteil von anderen Düngern, 11% für die Ammonphosphat- und -sulfaterzeugung und 5% für die Herstellung von Ammoniak und für verschiedene Zwecke verwendet.

Neben einer Reihe wissenschaftlicher Untersuchungen (129 und 130) sind insbesondere in Deutschland eine große Reihe von Patentschriften erschienen, ohne daß sich jetzt bereits sagen läßt, welche von irgendwie größerer technischer Bedeutung wäre. Die neuen Vorschläge beziehen sich auf verschiedene Ofentypen (131) mit elektrischer Innenkernheizung (132) und eine Schaltungsanordnung für elektrische Öfen (133), für Kammerringöfen (134), Schachtöfen (135) und die bekannten Einsatzöfen in neuen Ausführungsformen (136), insbesondere nach einem Vorschlage *Hilgers* mit durchbrochenen Wandungen (137), weiterhin liegen Vorschläge für die Heizung und den Wärmeaustausch (138) und die Gasführung (139) vor. Neben diesen apparativen Weiterbildungen beanspruchen die neuen Ausführungsformen der bekannten Verfahren größeres Interesse, obwohl auch bei ihnen nichts prinzipiell Neues zu finden ist. Die Einwirkung von Ammoniak, Kohlenoxyd und Cyanwasserstoff auf Carbonate oder Oxyde der Erdalkalien haben *Frank* und *Caro* und Mitarbeiter untersucht (140). *J. Raitzyne* hat bei derselben Reaktion einen Zusatz von Eisen als zweckmäßig gefunden (141). *Soc. d'Etudes Chimiques pour L'Industrie* azotiert Calciumsalze im Gemisch mit Rohphosphat bei 500 bis 1000° unter Anwesenheit von Kohlenstoff enthaltenden Verbindungen, wie Kohlenwasserstoffen, und erhält auf diese Weise Mischdünger (142). Eine neue Ausführungsform zur Polzeniusreaktion gibt *H. Wittek* (143). Hinzuweisen ist auf ein Verfahren zur Azotierung von mit Eisencarbonyl behandeltem Calciumcarbid (144), auf die Umsetzung von Torfbriketts mit Alkali und Katalysatoren unter Über-

leiten von Stickstoff (145) auf die Azotierung von rohem Calciumcarbid unter einer Schicht von gepulvertem Kieselgur (146) und auf ein Verfahren zur gleichzeitigen Reduktion von Metalloidverbindungen, deren reduzierter Anteil zweckmäßig flüchtig ist, nach einem Vorschlage *Witteks* (147). Der *I. G.* wurden Verfahren zur Herstellung von Carbamaten und deren Umwandlung in Cyanamide geschützt (148).

Die recht unangenehme Eigenschaft des Kalkstickstoffs, zu stäuben, versucht man auf verschiedene Weisen zu beseitigen. *Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G.* behandeln den Kalkstickstoff mit Alkalinitraten (149) oder mit Calciumnitrat (150), während die *I. G.* eine Behandlung mit fester Phosphorsäure und Ammonnitrat in Abwesenheit von Wasser bei 150° durchführt (151). Zwischen Walzen gekörntes Cyanamid stellt *L'Azote Francais* her (152).

Des weiteren interessiert die Herstellung von Cyanamidlösungen. *H. C. Hethrington, L. A. Pinck* und *A. B. Lamb* (153) erhalten Cyanamid, welches frei von Dicyandiamid ist, durch Mischen des Calciumcyanamids mit der gleichen Menge Wasser, Filtrieren, Auswaschen des Filterkuchens mit warmem Wasser und Behandeln des Filtrates mit verdünnter Säure. *A. N. Erickson* und *Union Carbide* (154) behandeln das Calciumcyanamid mit Wasser von 10 bis 20°, wobei die Bildung von Dicyandiamid vermieden wird unter Ausfällung der carbonisierten Kalkstickstoffverbindungen. *G. Barsky* und *P. W. Griffith* lösen das Cyanamid in Wasser und stellen durch saure Zusätze auf eine Wasserstoffionenkonzentration von 10^{-2} bis 10^{-7} ein (155). *Comp. de L'Azote* (156) stellt Lösungen durch portionsweises Eintragen in mit CO_2 gesättigtes Wasser her. Zur Gewinnung des im Cyanamidabschlammes enthaltenen Kohlenstoffs (graphitisch) benutzt die *Amer. Cyanamid Co.* ein Flotationsverfahren (157).

128. Chem. Age 21, 401 [1929]. — 129. *H. Franck, W. Makkus* u. *F. Janke*, Der Kalkstickstoff in Wissenschaft, Technik und Wirtschaft, Stuttgart 1931. Siehe insbesondere auch das Sonderheft „Kalkstickstoff" der Ztschr. angew. Chem. vom 23. Mai 1931, weiterhin auch *H. H. Franck, F. Hochwald* u. *G. Hoffmann*, Ztschr. physikal. Chem., Bodenstein-Festband 1931, 895; *M. C. Sewell*, Amer. Fertilizer 74, 13 [1931], und *J. Z. Zaleski*, Przemysl Chemiczny 15, 271 [1931]. — 130. *G. Bassereau*, Journ. four. électr. 38, 153 [1929]. — 131. Siehe *R. Groß*, Calciumcarbidanlagen, in *M. Pirani*, Elektrothermie, S. 125, Berlin 1930, auch *Bräuer-Reitstötter-Alterthum*, Elektrische Öfen (Leipzig 1933), im Druck, ebenfalls *H. Danneel*, Ztschr. Elektrochem. 36, 474 [1930]. — 132. D. R. P. 484 572/73, 491 874, *Hilger*. — 133. D. R. P. 519 254, *Hilger*. — 134. D. R. P. 458 028, 484 924, 484 964, 484 966, 497 885 und 484 965, *Hilger*. — 135. D. R. P. 458 029, *Wittek*. — 136. D. R. P. 489 452, 491 875, *Wittek*. — 137. D. R. P. 482 917, 487 869, 503 916, 484 571, 516 445 und 517 537, *Hilger*. — 138. D. R. P. 486 764, *Hilger*; D. R. P. 485 056, 487 378, 540 676, *Wittek*. — 139. D. R. P. 485 055, 495 330, 525 813, *Hilger*; D. R. P. 477 225, *Wittek*; D. R. P. 493 794, *Elektrochemische Gesellschaft*. — 140. D. R. P. 467 479, 512 640, Brit. Pat. 279 419/20/21, 279 811/12, 281 610/11, ebenso D. R. P. 481 790, *Stickstoffwerke G. m. b. H.*; Schwz. Pat. 139 323, *Soc. d'Etudes Chimiques pour l'Industrie*, und Franz. Pat. 689 823, *I. G.*; vgl. auch Brit. Pat. 326 117 der *Union Chimiques Belge*. — 141. Franz. Pat. 32 584; vgl. auch *Int. Agricultural Corp.*, Franz. Pat. 701 424, und *G. Barsky* u. *Amer. Cyanamid Co.*, Amer. Pat. 1 651 363. — 142. Schwz. Pat. 140 729. — 143. D. R. P. 489 453, 489 549. — 144. *Wittek*, D. R. P. 509 934; vgl. auch Franz. Pat. 32 584 unter Anmerkung 141. — 145. *R. B. Goldschmidt* u. *S. Coulier*, Brit. Pat. 277 714. — 146. Amer. Pat. 1 674 466, *G. E. Cox* u. *Amer. Cyanamide Co.* — 147. D. R. P. 488 445. — 148. Brit. Pat. 328 005, 328 743 und 329 737. — 149. Schwz. Pat. 137 402. — 150. Schwz. Pat. 133 209. — 151. Brit. Pat. 333 353. — 152. Franz. Pat. 681 117. — 153. Amer. Pat. 1 673 820. — 154. Amer. Pat. 1 671 183. — 155. Amer. Pat. 1 741 674. — 156. D. R. P. 476 516. — 157. Amer. Pat. 1 806 888. [A. 118.]

Nachtrag

zu Abschnitt II, *Industrie der Schwefelsäure**).

Bei der Besprechung der Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure setzten wir das Kammerverfahren — worunter ganz allgemein die Stickoxydverfahren verstanden werden sollten — prinzipiell den Kontaktverfahren gegenüber. Unsere weiteren damaligen Ausführungen, insbesondere die Abgrenzung des *Opl*-Verfahrens[1]) gegenüber dem *Petersen*schen Verfahren[2]) beruhen auf dieser Einteilung. Es sei hier nachgetragen, daß man nach neueren Untersuchungen *Petersens* bei den Stickoxydverfahren die Turmverfahren von den anderen gesondert betrachten kann, da bei ersteren in der Flüssigkeit gearbeitet wird, während bei letzteren die Umsetzung zum größten Teile in der Gasphase vor sich geht, so daß *Opl* die größte Stickoxydmenge in der Mitte des Systems entbindet, während *Petersen* dies im vorderen Teil vornimmt.

Auch sei noch erwähnt, daß *Petersen* schon jahrzehntelang vor *J. Lütjens* als erster Zwischentürme mit hochgrädiger Nitrose berieselte[3]), und daß die mit den Bleitrögen von *Lütjens* angeblich erzielten Erfolge vielfach stark bezweifelt werden.

*) Diese Ztschr. 45, 732 [1932].

[1]) Erste österreichische Sodafabrik und *Carl Opl*, D. R. P. 217 036, Brit. Pat. 20 171 (1908), Franz. Pat. 394 739, *Bräuer-D'Ans*, Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie I/1, 879 [1921].

[2]) *Petersen*, D. R. P. 460 865, vgl. Fußnote 162, Angew. Chem. 45, 732 [1931].

[3]) *Bräuer-D'Ans*, Handbuch I/1, 904 [1921]; D. R. P. 208 028 vom Jahre 1905.

Über eine neue Form von elektrolytisch abgeschiedenem Chrom.

Von Prof. Dr. B. Rassow und Dr. L. Wolf,
Abteilung für chem. Technologie des Chemischen Laboratoriums der Universität Leipzig.

(Eingeg. 30. Januar 1933.)

Wir geben in Form dieser vorläufigen Mitteilung das Ergebnis einiger Versuchsreihen bekannt, die das Verhalten galvanischer Chromniederschläge betreffen, und zwar solcher, die auf Kupfer und auf Messing in hochglänzender Form aus fremdsäurehaltigen Chromsäure-Elektrolyten niedergeschlagen sind.

Die Diffusionsvorgänge, die die Phasengrenzflächen metallischer Phasen, wie sie beim Aufbringen galvanischer Schichten auf metallische Oberflächen erhalten werden, durchbrechen, sind für die galvanotechnische Oberflächenveredlung von Bedeutung. Insbesondere werden die Haftfestigkeit und die Korrosionssicherheit galvanischer Fällungen von den Diffusionskoeffizienten der beteiligten Komponenten maßgeblich beeinflußt. Andere Faktoren, z. B. die Niederschlagsform, können ihrerseits Stärke und Richtung der Diffusion entscheidend beeinflussen. Es sei hier nur an die eingehenden Untersuchungen von *G. Grube* und Mitarbeitern erinnert, die sehr unterschiedliche Verhältnisse im Gebiete der Diffusion der Metalle im festen Zustand aufgezeigt haben. Die Korrosionsfestigkeit kann durch Diffusionsvorgänge bekanntlich ebensowohl erhöht wie vermindert werden; Bildung von Mischkristallen, Eutektika und chemischen Verbindungen sowie andere aus der Legierungstechnik her bekannte Erscheinungen verdienen hier Beachtung. Wir haben die Diffusion zwischen Chrom und Kupfer und zwischen Chrom und Kupfer plus Zink (Messing) bei 330° und 10^{-4} mm

Hg-Druck verfolgt. Es zeigt sich, daß die unter gleichen Stromdichte- und Spannungsverhältnissen und in gleicher Dicke abgeschiedenen, äußerlich völlig übereinstimmenden Chromspiegel sich je nach der Art der bei der elektrolytischen Fällung anwesenden aktiven Fremdsäure grundverschieden verhalten.

Während die in schwefelsauren Chromsäurelösungen, also unter den meist benutzten Bedingungen, erzeugten Niederschläge sich auch bei einer für Chromplattierungen beträchtlichen Dicke von 4 bis 7 μ unter jenen Versuchsbedingungen in 2 bis 4 h mit äußerster Leichtigkeit völlig legieren, besitzen die in Gegenwart komplexer Flußsäuren gefällten Chromschichten gegen Diffusion in das Grundmaterial, bzw. den entgegengesetzten Vorgang, äußerste Resistenz. Sie sind, von dem erzielten Temper-Effekt abgesehen, nach 8-, 20-, ja bis 40stündiger Behandlung noch fast völlig intakt. Der Wasserstoffgehalt der elektrolytischen Chromschichten scheidet als Ursache des unterschiedlichen Verhaltens aus; er wurde in beiden Fällen gleichzeitig bestimmt und differiert im Maximum nicht mehr als 10% (50 bis 55 Vol. H_2 pro Vol. Cr.). Der Grund dieser Erscheinungen liegt vielmehr in den durch Variation der bei der Abscheidung fungierenden Fremdsäuren geschaffenen verschiedenen kathodischen Abscheidungsbedingungen, worauf an anderer Stelle ausführlich eingegangen werden soll.

Besonders interessant verhalten sich die auf Messing erzeugten Chromspiegel. Hier findet unter den Versuchsbedingungen bei beiderlei Chromschichten zugleich eine „Desherardisierung" statt; ein beträchtlicher Teil des Zinks aus den äußeren Messingschichten verdampft; und zwar im Falle der restistenten, in Gegenwart komplexer Fluorwasserstoffverbindungen erhaltenen Chromschichten ein größerer Teil als bei den legierbaren in schwefelsaurer Lösung gewonnenen Schichten. Vermutlich wird im letzteren Falle bei der Legierungsbildung zwischen Chrom und Messing ein Teil des auswandernden Zinks in Form bestimmter Legierungen aufgefangen, während sich die restistente unlegierbare Form des Chroms wie eine Membran sehr hoher Oberflächenspannung verhält, durch die das Zink relativ ungehindert diffundiert. Auch bei gewöhnlicher Temperatur werden, wenn auch mit stark verminderter Geschwindigkeit, bei den legierbaren Chromschichten die Diffusionsvorgänge Kupfer und Zink wesentlich früher an die Oberfläche tragen, als bei den unlegierbaren[1]) Schichten. In Übereinstimmung hiermit weisen die letzteren eine im Vergleich zu den ersteren ganz beträchtlich erhöhte Korrosionsbeständigkeit auf. Untersuchungen über die innere Struktur der Chromschichten und der Legierungen sind im Gange, insbesondere um festzustellen, ob es sich hierbei um eine neue Bildungsform des Chroms im Sinne von *V. Kohlschütter* handelt. [A. 15.]

[1]) D. h. den unter den Versuchsbedingungen nicht legierenden Schichten, deren Resistenz kinetisch wohl im Sinne sehr stark verzögerter Legierungs- (Diffusions-) Geschwindigkeit zu deuten ist.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Glastechnische Gesellschaft.

16. Glastechnische Tagung und 9. ordentliche Mitgliederversammlung, 19.—20. Januar 1933, Berlin-Dahlem (Harnack-Haus).

Am ersten Tage fand außer den Sitzungen der Fachausschüsse eine Gedenkfeier aus Anlaß des Hinscheidens des langjährigen und verdienstvollen 1. Vorsitzenden und Gründers, Dr. h. c. Max von Vopelius, statt, welchem K. Quasebart einen Nachruf widmete. Am zweiten Tag mußten die Vorträge leider in zwei nebeneinander herlaufenden Reihen abgehalten werden.

Dem Geschäftsbericht der D. G. G., den Dr.-Ing. H. Maurach als geschäftsführendes Vorstandsmitglied erstattete, ist zu entnehmen, daß die bisher als selbständige Vereinigung von deutschen Glashütten bestehende „Wärmetechnische Beratungsstelle der Deutschen Glasindustrie" (W. B. G.) der D. G. G. angeschlossen werden wird, weil auch künftighin diesem Aufgabenbereich besondere Pflege zugedacht ist.

Der Fachausschuß I (Physik und Chemie des Glases, Vors.: Geh. Rat Dr. K. Scheel, Berlin) beschäftigte sich mit Einzelheiten des Verhaltens von Rohstoffen, namentlich ihren Einschmelzgeschwindigkeiten. Ferner stand nochmals die Standard-Grieß-Probe als das grundlegende Prüfungsverfahren chemischen Verhaltens von Gläsern zur Erörterung. Die „chemische Normung des Glases" ist einem Abschluß entgegengeführt worden[1]). Ein Bericht über den Stand der Normungsarbeiten der DECHEMA betr. Apparateglas lag ebenfalls vor.

Die Begriffsbestimmungen von handelsüblicher Ware, wie „Kristallglas", „Weiß" und „Halbweiß" usw. sollen durch die Beratungen des Fachausschusses endgültig geklärt werden. (Vgl. auch Vortrag Berger über „Hartglas".) Die Begutachtung von Fabrikationsfehlern schreitet ebenfalls fort; das Kapitel „steiniges Glas" liegt fertig vor. Die Behandlung verschiedener Erscheinungen beim Verarbeiten des Glases vor der Lampe ist als neue Aufgabe in Angriff genommen worden.

[1]) Vgl. Notiz über Haltbarkeitsprüfung von Tafelglas, Chem. Fabrik 5, 381 [1932], und die dort angeführten Hinweise.

Der Fachausschuß II (Wärmewirtschaft, ff. Baustoffe, Ofenbau, Vors.: Dir. Weckerle, Weißwasser) erörterte die Beheizung von Trommelöfen. Auch hier lag eine Rohstofffrage vor: das Sandbrennen mit Trommeltrocknern. Die Behandlung des ff. und sonstigen Ofenbaumaterials gehört zu den aktuellsten Themen der Glastechnik. Es wurde über neuere Forschungsergebnisse (Temperaturwechselbeständigkeit) berichtet, ferner über verschiedene Werkstoffe für Gittersteine in Regeneratoren. Die Gütenormen für ff. Bausteine in der Glasindustrie standen ebenfalls erneut zur Debatte.

Im Fachausschuß III (Bearbeitung des Glases) (Vors.: Geh. u. Ob.-Reg.-Rat Dr. A. Wendler, Berlin-Dahlem) kam die Verhandlung über die „Vorform" bei der Flaschenfabrikation zu einem gewissen Abschluß; der Bericht über spezielle Getriebetechnik fand eine ergänzende Mitteilung.

Das Ergebnis einer bestmöglichen Homogenität der Glasschmelze kann heute nicht mehr betrachtet werden ohne Kenntnis der in der Schmelze auftretenden Strömungen. Die Beratungen des F.-A. III sollen eine Klärung und Sammlung des bisher vorliegenden Materials herbeiführen. Fünf Referate gelten diesem Thema, darunter erstmalig neben Unterlagen aus den Betrieben auch hydrodynamische Untersuchungen an Modellen. (Vgl. z. B. Vortrag Schild.)

Der metallische Werkstoff für die Formgebung des Glases steht, in Zusammenhang mit dem unliebsamen Kleben des Glases an der Form, immer noch im Vordergrund des Interesses. Eine Reihe wertvoller Beiträge scheint auch hier eine Klärung herbeizuführen.

Die Ergebnisse der Beratungen der Fachausschüsse erscheinen nach abschließender Durchberatung in Gestalt der allen Mitgliedern der D. G. G. zugänglichen „Berichte der Fachausschüsse der D. G. G." in zwangloser Folge.

Zwischendurch erfolgte vor dem Fachausschuß I der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft und dazu geladenen Gästen aus der Industrie ein kurzer Bericht: *„Mitteilungen über Verfärbung von Weißhohlglas"* von J. Löffler (S. F. I.):

In den bisher veröffentlichten Untersuchungen war noch niemals die Tatsache beachtet worden, daß man Ultraviolettbeständigkeit von Sonnenlichtbeständigkeit streng trennen muß. Es wurde an Beispielen gezeigt, daß es Gläser gibt, die vor der Quecksilberlampe beständig, im Sonnenlicht dagegen veränderlich sind. Kurz wurde erwähnt, wie schwierig es war,

die Verunreinigungen zu finden bzw. zu bestimmen, die z. T. in einer Konzentration von 1 : 100 000 im Glase noch imstande sind, Lichtreaktionen auszulösen. Die die Verfärbung hervorrufenden Reaktionen wurden in zwei Gruppen eingeteilt, solche, bei denen die Gasabgabe während der Schmelze eine Rolle spielt, und andere, bei denen vermutlich nur eine Ionenumladung zwischen zwei Oxyden eintritt.

Die bisher bekannten Oxydpaare, die auf die letztgenannte Art reagieren, sind: As_2O_5—MnO, As_2O_5—MnO_3—Fe_2O_3 (?), As_2O_5—Ce_2O_3, Ce_2O_3—MnO—Fe_2O_3, Ce_2O_3—V_2O_4, Ce_2O_3—Sb_2O_5, Ce_2O_3—Bi_2O_3, Ce_2O_3—MoO_3, Ce_2O_3—WO_3, MnO—V_2O_4 (?).

In dem weiteren Teil, der speziell für die Glastechniker bestimmt war, wurden, soweit bekannt, die Konzentrationsgrenzen der genannten Reaktionen mitgeteilt und Vorschläge gemacht, wie man Verfärbung vermeiden könne. —

Aus der vollständigen Reihe der Vorträge[2]) sei auf die folgenden näher eingegangen:

Prof. Dr. A. Smekal, Halle a. d. S.: *„Festigkeitsuntersuchungen an Glasstäben. Einfluß von Temperatur, Belastungsgeschwindigkeit und bildsamer Vorverformung.“*

Die wissenschaftlich wie technisch gleich bedeutsamen Festigkeitseigenschaften sind hinsichtlich des Einflusses der Glaszusammensetzung bereits in der Literatur enthalten. Hier wurde die Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit untersucht von Stäbchenquerschnitt, Oberflächenbeschaffenheit, Belastungsgeschwindigkeit, thermischer und bildsam-mechanischer Vorbehandlung sowie von der Temperatur zwischen —190° und +520°.

Der Reißvorgang erfolgt in zwei Abschnitten, erkennbar an dem langsam entstehenden, glatten Teil der Reißflächen, dem „Spiegel“, und dem anschließenden, sehr rasch gebildeten radialen Furchungsfeld. Im Grenzfall kleinster Spiegel ist die Zerreißfestigkeit am größten („Obere Zerreißgrenze“); die eigentliche technische Sicherheitsgrenze liegt bei den oft sehr viel geringeren Festigkeiten für nahezu völlig spiegelnde Reißflächen („Untere Zerreißgrenze“). Die Zerreißfestigkeit sinkt von hohen Werten in Tieftemperatur ab zu einem flachen Minimum bei etwa 150°, um bis zum Transformationspunkt, der oberen Grenztemperatur des spröden Glaszustandes, wieder langsam zuzunehmen. Die obere Zerreißgrenze zeigt einen ähnlichen Temperaturgang, nur fehlt der langsame Anstieg in Hochtemperatur; sie ist in Zimmertemperatur von der Belastungsgeschwindigkeit unabhängig.

Von den tiefsten Temperaturen abgesehen, erweist sich das Ausmaß der Spiegelbildung unter allen geprüften Versuchsbedingungen als wesentlich bestimmend für die Höhe der Zerreißfestigkeit der untersuchten Glassorten. Gesteigerte Wärmebewegung vergrößert zunächst die Geschwindigkeit der Spiegelbildung. Die Abnahme dieser Geschwindigkeit von 400° aufwärts und der damit zusammenhängende Anstieg der Zerreißfestigkeit sind möglicherweise als Verfestigungserscheinung, ähnlich dem von vielkristallinen Stoffen bekannten Verhalten, aufzufassen. —

Die Schwierigkeiten durch die naturgegebene Häufung physiko-chemischer Ereignisse im Formgebungsgebiet des Glases (Kristallisationsbestreben, Änderung des Viscositätsgradienten, Temperaturverlust, Spannungen) drängen zu immer neuen Versuchen eines wärmewirtschaftlich vorteilhaften Herstellungsverfahrens:

Prof. Dr. G. Keppeler, T. H. Hannover: *„Gewalztes Spiegelglas aus Wannen.“*

Die neuere Entwicklung auf dem Gebiete der Spiegelglasherstellung weist zwei hauptsächliche Richtungen auf: einerseits, von der Hafenschmelze ausgehend, das Auswalzen großflächiger Tafeln, andererseits vollkommene Mechanisierung des Betriebes nach dem Wannenauslaufverfahren, also mit ununterbrochenem Walzvorgang. Die Verknüpfung der Wannenschmelze mit absatzweisem Walzen bietet eine wertvolle Ergänzung dieser Verfahren. Dabei ist die Frage, ob durch die Wannenschmelze ein Glas von gleicher Qualität wie bei der Hafenschmelze erzeugt werden kann, zu bejahen. Es beweisen dies die Arbeiten von Dipl.-Ing. *Schild* (bei Bendit & Söhne, Marktredwitz). Vortr. stellte in den Mittelpunkt seiner Ausführungen den Bericht über die genannte Anlage und ihre Ergebnisse sowie weitere Versuche zur Vervollkommnung des absatzweisen Walzens. Um die starke Anpassungsfähigkeit, die in diesen Arbeitsweisen liegt, voll ausnützen zu können, ist auch die Kühlmethode verbessert. Vortr. besprach die technischen Einzelheiten aller Verfahrensteile, die eine lebhafte Erörterung auslösten. —

Aus früheren Tagungsberichten[3]) (s. auch Fachausschuß III) geht die große Bedeutung hervor, die den Strömungen der Glasschmelze im Hinblick auf ihre Homogenisierung sowohl wie der Verhütung von Fabrikationsfehlern zukommt:

Dipl.-Ing. A. Schild, Nürnberg: *„Studien über thermische Wannenströmungen an Hand von Modellversuchen.“*

Die Entstehung der thermischen Strömung und ihre wechselseitige Beziehung zu verschiedenen Faktoren suchte man erstmalig theoretisch bis zu dem Punkt zu erfassen, wo die Fragen allzu komplex werden, als daß sie ein noch klareres Bild erlauben. (Der Tangentialschub der brennenden Heizflamme sowohl wie die Komponenten der Einlege- und Entnahmeströmung sind nämlich auch noch von Einfluß auf die thermische Strömung.)

Da die Bewegung der Glasmasse im technischen Schmelzofen nur an der Oberfläche zu beobachten, in der Tiefe aber nur mittelbar und mutmaßlich zu verfolgen ist, sucht man an Modellwannen unsere Kenntnisse zu vertiefen. Erforderlich hierfür ist außer der geometrischen Ähnlichkeit des Modellgefäßes zum praktischen Schmelzofen, in dem sich alle Reaktionen abspielen sollen, auch eine solche der temperaturabhängigen Zähigkeit der Versuchsflüssigkeit. Das gleiche gilt für die Ähnlichkeit der Temperaturfelder als Funktion der Zähigkeitskurven im Versuchsbereich, wenn eine zahlenmäßig, d. h. technisch brauchbare Auswertbarkeit erzielt werden soll.

An Bildern, die jeweils den photographischen Befund neben schematisierten Strömungssystemen in der Nähe der technisch für die Homogenisierung so wichtigen Brückenabsperrungen zeigen, wird der Befund mit demjenigen aus der Praxis verglichen:

Zwischen einem Temperaturmaximum im Schmelzraum und einer Brückenwand lassen sich zwei übereinandergelagerte Strömungssysteme erkennen, aus denen zwei thermische Strömungsäste von kleinem Strömungsquerschnitt und großer Geschwindigkeit unter der Brücke hindurchtreten, um später wieder unter gewissen Voraussetzungen als Bodenstrom von vielfachem Querschnitt in die Schmelzwanne zurückzufließen. Beide Strömungsschichten schließen hinter der Brücke ein Dreieck ein, das mit einer drehenden Flüssigkeits-„Walze“ ausgefüllt ist, deren Flüssigkeit vorwiegend dem Rückstrom entnommen wird.

Weiterhin werden die Einflüsse der thermischen Querströmungen auf die Form des ursprünglichen Geschwindigkeitsprofiles der Oberflächenströmung und das räumliche Strömungsbild in einer vereinfachten Arbeitswanne gezeigt, wobei die früher schon von anderer Seite gezeigten Spiralläufe und damit eine Fortbewegung des Schmelzgutes im „Pilgerschritt“ bestätigt werden konnte.

Die Ausführungen konnten zeigen, welche Bedeutung den Modellversuchen für alle diejenigen Fragen zukommt, die durch Betriebsbeobachtungen und Messungen allein nicht zu beantworten sind. —

Dr. P. H. Prausnitz, Jena, und Dr. E. Berger: *„Bedeutung und Mißbrauch der Bezeichnung ‚Hartglas‘“.* (Vorgetragen von Dr. E. Berger.)

Das Wort „Hartglas“ dient heute kaum noch zur Kennzeichnung der Ritz- oder Schleifhärte, sondern bezieht sich auf im Sinne des Glasschmelzers schwer schmelzbares oder im Sinne des Glasmachers langsam erweichendes oder auf ein chemisch sehr widerstandsfähiges oder gegen plötzliche Temperaturwechsel, also thermisch resistentes Glas.

Diese völlige Verwirrung des Härtebegriffes war zu Beginn der Entwicklung der modernen Glasschmelzkunst nicht vorhanden. Die Worte „hart“ und „weich“ bezeichneten vielmehr bis in das letzte Viertel des 19. Jahrhunderts hinein lediglich die mechanischen Eigenschaften des Glases in seiner gebrauchsfertigen Form. Es läßt sich historisch belegen, daß in früheren

[2]) Angew. Chem. 46, 53 [1933].

[3]) Ztschr. angew. Chem. 43, 736 [1930].

Schriften wohl unterschieden wurde zwischen Härte, Schmelzbarkeit, Bearbeitbarkeit, chemischer und thermischer Widerstandsfähigkeit.

Da Glas nicht wie Stahl durch „Abschrecken" härter wird, hat *O. Schott* bereits die Übersetzung von „verre trempé" mit „Hartglas" als unglücklich bezeichnet. Auch die „Ritzhärte" nahm an Bedeutung ab, da jedes Glas jedes andere ritzt. Schließlich wurde versucht, den Ausdruck „Hartglas" für Gläser der besseren Klassen nach der hydrolytischen Einteilung von *Mylius* anzuwenden und später für strengflüssige umzudeuten.

Da durch diese Verwirrung des Begriffes „hart" der Verbraucher leicht einer Täuschung ausgesetzt ist, sollte vor allem der Glasfachmann die mißbräuchliche Verwendung des Wortes vermeiden und sich bewußt sein, daß eine andere Wahl der Zusammensetzung nicht unbedingt alle, mißverständlich unter „Härte" zu verstehenden Eigenschaften in gleicher Weise beeinflußt. Er weiß heute, daß jedes Glas eine individuelle Skala von Eigenschaftswerten verkörpert, die es für bestimmte Anwendungen besonders geeignet macht. Dieses Wissen hat er auf den Verbraucher zu übertragen und durch Einführung eindeutiger Begriffe für die verschiedenen Glaseigenschaften die heutige Verwirrung und den Mißbrauch in der Kennzeichnung der Gläser zu bekämpfen. Es wurden Vorschläge in dieser Richtung gemacht. —

Es ist eine noch nicht sehr alte Streitfrage, ob das färbende Prinzip sogenannter „Kohlegelbgläser" in der Kohlensubstanz selbst oder vielmehr in ihrer Verunreinigung (Schwefel) zu suchen ist:

Cand. chem. H. Weckerle, Weißwasser (O.-L.): *„Über die Anfärbung von Glas mit Schwefel und Selen."*

An Hand von zahlreichen, auch von fremder Seite in der Literatur beschriebenen Schmelzen wird festgestellt, daß Kohle als solche dem Glase nur eine sehr schwache gelbe Färbung erteilt. Die technisch wichtigen gelben bis braunen Gläser werden aber unter mehr oder weniger gewolltem Zusatz von Schwefel erzeugt. Durch Schmelzen mit sehr stark variierten Eisengehalten wird festgestellt, daß Natriumsulfid nicht färbend wirkt, daß als Farbkörper vielmehr allein Eisensulfid in Frage kommt. Diese Feststellung veranlaßt dazu, an Hand von spektralphotometrischen Messungen die Färbung in Beziehung zu setzen zu den Gehalten an Eisen und Schwefel. In diesem Zusammenhang wird, um einen Überblick über die zu erwartenden Schwefelmengen und damit die Färbung des Glases zu bekommen, die Flüchtigkeit des Schwefels bei Einführung als Sulfat mit Kohle untersucht.

Bei den reinen Selengläsern werden bei oxydierenden Schmelzen nur rosa, bei reduzierenden gelbe bis braune Farbtöne erzielt. Untersuchungen über den Einfluß der oxydierenden und reduzierenden Schmelzweise auf die Verflüchtigung des Selens beim Schmelzen mit Natriumselenit ergeben große Unterschiede zwischen beiden Schmelzarten.

Bei dem Selencadmiumsulfidrubin werden die Färbungen, die im allgemeinen mit Selen und Cadmiumsulfid erzeugt werden, nur unter Zusatz von Cadmiumselenid hergestellt. Untersuchungen an Gläsern mit verschiedenem Zinkgehalt ergeben einen Zusammenhang der Farbe der Gläser und des Gehaltes an Selen mit dem Zinkgehalt. —

Den vorstehenden Bericht ergänzte Dr. A. Dietzel aus eigenen Erfahrungen. —

Dr. H. Rein, Frankfurt a. M.: *„Ausbleichen von Färbungen unter verschiedenen Glassorten."*

Die an sich große Bedeutung des Ultravioletts im Lichte hat mißverständlich dazu geführt, daß vielfach jegliche Lichtwirkung dem Ultraviolett zugeschrieben wird. Man glaubt irrtümlicherweise, durch Verwendung ultraviolettabsorbierender Gläser besondere Schutzwirkung z. B. gegen das Ausbleichen in Schaufensterauslagen zu erzielen. Für gefärbte Produkte ist dadurch aus den angeführten Gründen kein wesentlicher Schutz zu erwarten. Der beste Schutz ist die Wahl eines dem jeweiligen Verwendungszweck des gefärbten Körpers angepaßten Farbstoffes von entsprechender Echtheit. (Vgl. Mitteilung Löffler, oben.) —

Untersuchungen über die Einwirkung von Metalloxyden auf das Glas hatten bisher die Glasfarbe selbst zum Ziel. Daß man darüber hinaus auf konstitutionelle Fragen des Glases schließen kann, läßt den Vorgang der Färbung in ganz neuem Licht erscheinen:

Dr.-Ing. W. Weyl und E. Thümen: *„Theoretische Grundlagen der Glasfärbungen."* (Vorgetragen von Dr. W. Weyl, Berlin-Dahlem [SFI.].)

Eine genaue quantitative Erfassung der spektralen Absorption gestattet, Oxydationsgleichgewichte glasbildender Oxyde zu untersuchen, wie am Beispiel der Mangan- und Chromgläser gezeigt werden kann. Bei den Chromgläsern gelang es zum ersten Male, einen einwandfreien Beweis dafür zu erbringen, daß sowohl Chromiverbindungen als auch Chromate im Glase vorkommen, dafür quantitative Daten zu geben und beide Komponenten, das blaugrüne Chromiglas sowie das citronengelbe Chromatglas, rein darzustellen.

Auf Grund von Analogien mit Lösungen und kristallisierten Verbindungen ist es möglich, einen Einblick zu erhalten in die Konstitution und Farbe der Kobalt- und Nickelgläser. Die Farbe des Co-Glases hängt in erster Linie ab von der Zahl der Liganden, mit denen das Co-Atom verbunden ist, weniger von deren chemischer Natur. So läßt sich die Bildung blauer und roter Co-Gläser verstehen und die Abhängigkeit der Farbe von Temperatur und Wärmebehandlung deuten. —

Die wichtigste Verarbeitungseigenschaft des Glases ist seine Zähigkeit. An sich läßt sich Glas auf jede beliebige Zähigkeit einstellen, jedoch meist auf Kosten anderer, wichtiger Eigenschaften, z. B. seiner „Glasigkeit" (im Gegensatz zum Entglasungsbestreben) oder seiner chemischen Widerstandsfähigkeit. Das Problem geeigneter Zähigkeit ist also ein solches feinster Abstimmung gegenüber anderweitiger Veranlagung mit ebenso engbegrenztem Spielraum:

Dr.-Ing. W. Müllensiefen und Prof. Dr. K. Endell: *„Zähigkeitsmessungen an technischen Gläsern und ihre Bedeutung für die Wirtschaftlichkeit der maschinellen Formgebung."* (Vorgetragen von Dr.-Ing. W. Müllensiefen, T. H. Berlin.)

Mit der Einführung der Maschine in die Glasindustrie gewann die Zähigkeitskonstante noch mehr an Bedeutung, da sie sowohl die Leistung der Maschine als auch die Güte des Fabrikates entscheidend beeinflußt. Aus diesem Grunde beschäftigten sich im letzten Jahrzehnt verschiedene Forscher des In- und Auslandes mit der Frage nach der Abhängigkeit der Zähigkeit von der Temperatur und der chemischen Zusammensetzung des Glases im Temperatur-Arbeitsintervall (10^3 bis 10^6 CGS-Einheiten). Infolge der Mannigfaltigkeit der Herstellungsverfahren, der Maschinensysteme und der Art der zu erzeugenden Gegenstände sind die an den Temperaturzähigkeitsverlauf im Verarbeitungsbereich zu stellenden Bedingungen recht verschieden. Da sich die Praxis bei Einführung der Maschine noch nicht auf eine technisch-wissenschaftliche Bearbeitung der Frage nach einer den Eigenheiten der Arbeitsmethode entsprechenden günstigsten Glaszusammensetzung stützen konnte, so war für die empirische Entwicklung brauchbarer Gläser viel Zeit und Geld aufgewendet worden.

Eine Methode, die für die Viscositätsmessung an Nichteisenmetallschlacken entwickelt worden war und auf dem Prinzip des Kugelfalls beruht, fand auch bei den Zähigkeitsmessungen an technischen Gläsern Anwendung. Aus der großen Anzahl technischer Gläser wurden einige Weißhohl-, Preß- und Flachgläser ausgewählt, deren unterschiedlicher Temperatur-Zähigkeits-Verlauf graphisch veranschaulicht wird. Bei den Weißhohl- und Preßgläsern sind halb- und vollautomatisch verarbeitete Gläser einem handverarbeiteten Glas gegenübergestellt. Die Unterschiede der Gläser lassen sich deutlich in Gestalt eines in den Betrieben als „Länge" und „Kürze" bezeichneten Zähigkeitsintervalls herausschälen. Trotz verschiedenen Kurvenverlaufs und der praktischen Verarbeitungstemperatur war in diesem Punkt übereinstimmende Viscosität von etwa 1000 CGS. (Poise) festzustellen. Auch bei Flachgläsern verschiedener Herstellungsverfahren (*Libbey-Owens* und *Fourcault*) trat auf Grund der Eigenarten des Formgebungsprozesses ein typischer Temperatur-Zähigkeits-Verlauf in Erscheinung. —

An Hand eines näher erläuterten Beispieles aus der Fourcault-Industrie wurde die Nützlichkeit der Zähigkeitsmessung für die Glashüttenpraxis dargetan.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Mittwochs, für „Chem. Fabrik" Sonnabends.)

Dr. H. Bopp, Freiweinheim/Rh., früherer langjähriger Vorsitzender der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe im V. d. Ch., feiert am 4. März seinen 70. Geburtstag.

Habilitiert: Dr. H. Runge an der Bergakademie Clausthal für Brennstoffe, insbesondere Erdöl.

Dr. A. Rieche, Priv.-Doz. für Chemie an der Universität Erlangen, ist ein dreistündiger Lehrauftrag für spezielle organische Chemie, einschließlich der Enzymchemie, erteilt worden.

Bergassessor Dr.-Ing. W. de la Sauce, Halle/Saale, wurde zum Vorsitzenden der Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg, als Nachfolger von Geh.-Rat Brecht, Köln, gewählt.

Prof. Dr. O. Hahn, Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für Chemie, Berlin-Dahlem, übernimmt eine mehrmonatige Vorlesungstätigkeit an der Cornell-Universität in Ithaca (U. S. A.).

Gestorben sind: Dr. F. Leyser, Chemiker im Laboratorium der Deutschen Kunstseiden-Studiengesellschaft m. b. H., Berlin-Grunewald, am 3. Februar. — Prof. Dr.-Ing. W. Moldenhauer (analytische und theoretische Chemie), Technische Hochschule Darmstadt, vor kurzem im Alter von 59 Jahren. — Dr. Dr.-Ing. e. h. H. Specketer, Direktor der I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt/M.-Griesheim (Vorsitzender des Bezirksvereins Frankfurt/M. des V. d. Ch.), im fast vollendeten 60. Lebensjahr am 22. Februar.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35, Corneliusstr. 3.)

Vom Wasser. Ein Jahrbuch für Wasserchemie und Wasserreinigungstechnik, herausgegeben von der Fachgruppe für Wasserchemie des Vereins deutscher Chemiker. VI. Band 1932, mit 44 Tabellen und 113 Abbildungen. Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35, 1932. Preis geh. RM. 18,—, geb. RM. 20,—.

Es war ein trefflicher Gedanke der Schriftleitung dieses in den weitesten Kreisen geschätzten Jahrbuchs, den Reichtum an Heilquellen, den das Rheintal besitzt, von Dr. Alfons Paquet schildern und von Dr. L. Fresenius wissenschaftlich kommentieren zu lassen. Zahlreiche Abbildungen der Quellen, ihrer Umbauten und des geologischen Untergrundes tragen noch wesentlich zur Veranschaulichung bei.

Die übrigen Beiträge entstammen zum großen Teil Vorträgen, die bei der „Wasserchemischen Fachschau" und der „Kleinen Versammlung" der Fachgruppe für Wasserchemie am 25. Mai bis 1. Juni 1932 in Essen gehalten worden sind; Veranstaltungen, die an Stelle der im Vorjahre ausgefallenen Hauptversammlung des V. d. Ch. traten. Die Themata gehören in das Gebiet der Trinkwasseruntersuchung und -reinigung, der Herstellung von Radiumbädern und der Kesselspeisewasserenthärtung. Bei den letzteren Aufsätzen spielt naturgemäß die Behandlung mit Trinatriumphosphat eine besonders wichtige Rolle.

Schon diese kurze Aufzählung zeigt, daß der VI. Band des Jahrbuchs sich seinen Vorgängern würdig anschließt, und daß nicht nur die Wasserchemiker, sondern alle Behörden und Werke, die mit Trink-, Kesselspeise- und Abwasser zu tun haben, Belehrung und Förderung ihrer Belange aus dem Buch schöpfen werden. Die Ausstattung ist vortrefflich.

Rassow. [BB. 44.]

Versuch einer Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen. Von R. Robinson (aus dem Englischen übertragen von Dr. M. Wreschner). Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, begr. von F. B. Ahrens, herausgeg. von H. Großmann, N. F. Heft 14. 76 Seiten. F. Encke, Stuttgart 1932. Preis geh. RM. 7,—.

Robinson macht in der vorliegenden Abhandlung einen Versuch, das Ausdrucksvermögen der Valenzstrichformeln mit Hilfe elektronen-theoretischer Vorstellungen so zu erweitern, daß sich der Verlauf der Reaktionen anschaulich darstellen läßt. Zu den vom Verf. entwickelten Vorstellungen wird man weder durch die Versuche unmittelbar geführt, noch sind es logische Folgerungen aus der Elektronentheorie, wie er selbst (S. 17) zugibt. Zum Teil in Gemeinschaft mit Lapworth hat der Verf., von einigen Grundvorstellungen ausgehend, ein theoretisches Gebäude geschaffen. Die Grundlage dieser Theorie bilden gewisse Postulate von Induktionseffekten innerhalb des Moleküls und Ladungsüber- und -unterschüssen bei einzelnen Atomen, die entweder im ungestörten Molekül bereits vorhanden sind oder erst beim Eintritt in die Reaktion mit einem andern ausgebildet werden. Wenn auch in diesen Postulaten zweifellos richtige Ideen stecken, so lassen sie sich doch bisher unmittelbar experimentell nicht begründen. Ihre Prüfung nimmt der Verf. so vor, daß er aus diesen Postulaten Bilder herleitet, die den Verlauf der verschiedensten organischen Reaktionen auf Grund von Elektronenverschiebungen plausibel machen sollen. Man vermißt bei der Errichtung dieses theoretischen Gebäudes eine logische klare Ableitung, und daß man bei einem so wenig straffen Gedankengang viele Tatsachen mit der Theorie in Einklang zu bringen vermag, kann nicht wundernehmen, insbesondere da manche einzelstehende Beispiele sehr gesucht erscheinen (z. B. S. 35 die Erklärung des Mengenverhältnisses der bei der Hydratation [im Text steht fälschlich Hydrierung] der Stearolsäure entstehenden Isomeren). Die vom Verf. gezeichneten Bilder des Reaktionsverlaufes, z. B. die Bromierung des Anisols, die *Diels*sche Reaktion, besagen im Grunde genommen nicht mehr als die übliche Formulierung; man sollte sich doch nicht der Täuschung hingeben, auf Grund dieser Bilder mehr vom Verlauf einer Reaktion zu verstehen als ohne sie. Wer das Bedürfnis hat, solche komplizierten Bilder zu seiner theoretischen Befriedigung bei seinen experimentellen Arbeiten zu benutzen, mag es tun, den Referenten lassen sie jedenfalls tief unbefriedigt, denn er glaubt nicht, daß man auf diesem Wege auch nur einen Schritt in der wirklichen Erkenntnis der Vorgänge weiterkommt. Ebensowenig scheinen ihm manche höchst umständliche Umschreibungen der Tatsachen (z. B. die Schilderung der Chlorierung des Methans S. 13) irgendwie zur Klärung der Vorgänge beizutragen.

Diese Umstände werden wohl dahin gewirkt haben, daß die Theorien des Verf. in Deutschland bisher keinen Anklang gefunden haben. In England dagegen werden die von Lapworth und Robinson geschaffenen Bilder der Literatur vielfach zur Darstellung von Tatsachen benutzt.

W. Hückel. [BB. 234.]

Elementare Einführung in die Wellenmechanik. Von Dr. Karl K. Darrow und Dr. E. Rabinowitsch. Neue Probleme der Physik und Chemie, Band II. Zweite Auflage. 110 Seiten. S. Hirzel, Leipzig 1932. Preis kart. RM. 5,—.

Die erste Auflage wurde bereits vor drei Jahren an dieser Stelle besprochen[1]). Es spricht für die Güte des Buches, daß trotz der Wandlungen, die das fragliche Gebiet letzthin durchgemacht hat, fast keine Änderungen vorgenommen zu werden brauchten. So beschränkt sich der Übersetzer, der nunmehr verantwortlich mitzeichnet, auf die Hinzufügung zweier kurzer Kapitel. Einmal ist die statistische Ausdeutung vertieft worden und weiter ist ein Abschnitt aus der Kernphysik aufgenommen. In Anbetracht der Wichtigkeit dieser letzteren Frage (Radioaktivität) hätte es sich vielleicht empfohlen, etwas ausführlicher darauf einzugehen, was im Stile *Darrows* durchaus möglich ist. Aber auch so gibt das Buch eine treffliche Einführung in die moderne Auffassung der Physik ab, einer Auffassung, die heute schon in die Vorlesungen für Chemiker einzudringen beginnt.

Bennewitz. [BB. 239.]

Objektive Spektralphotometrie. Von Dr. L. S. Ornstein, Dr. W. J. H. Moll und Dr. H. C. Burger. Sammlung Vieweg, Heft 108/109, mit 75 Abbildungen im Text. Verlag Friedrich Vieweg & Sohn Akt.-Ges., Braunschweig 1932. Preis RM. 10,80.

Das vorliegende Büchlein ist ein Niederschlag der reichen Erfahrung in den verschiedenen Methoden der Photometrierung, die die Verfasser im Utrechter Laboratorium gesammelt haben. Es sind die direkten Photometriermethoden nach thermischen und lichtelektrischen Verfahren besprochen, ferner die photographische Photometrierung, wobei besonders auf die bekannten

[1]) Diese Ztschr. 42, 900 [1929].

Mikrophotometer eingegangen wird. Ferner wird die absolute Intensitätsmessung monochromatischer Strahlung behandelt. Es sind eine Fülle von praktischen Erfahrungen und Winken in der Schrift enthalten, die jedem, der mit praktischer Photometrie zu tun hat, wertvolle Anregungen geben. Insbesondere gewinnt man wichtige Gesichtspunkte für die Kritik von photometrischen Anordnungen und Resultaten. Heute sind im chemischen Laboratorium photographische Methoden der Spektralphotometrie schon ziemlich verbreitet. Es möge daher darauf hingewiesen werden, daß die Kritik, die die Verfasser an der Verwendung des rotierenden Sektors zur Lichtschwächung üben, zwar prinzipiell berechtigt ist, daß man aber bei der Einhaltung der durchgearbeiteten Verfahren die Genauigkeit, die für chemische Zwecke gefordert wird, vollauf erreicht, wie das von verschiedenen Autoren festgestellt wurde.

Das Buch kann jedem, der sich in die Praxis der Photometrierung einarbeiten will, wärmstens empfohlen werden.

G. Scheibe, München. [BB. 240.]

Galvanische Elemente und Akkumulatoren. Darstellung der Theorie und Technik nebst Patentregister von Prof. C. Drucker und Dr. A. Finkelstein. 8°, VII und 426 Seiten, mit 140 Abbildungen. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1932. Preis geh. RM. 34,—, geb. RM. 36,—.

Das Buch soll „sowohl dem Praktiker technische Auskünfte und die notwendigen theoretischen Grundlagen darbieten wie dem Wissenschaftler Fragen stellen, deren teilweise oder völlige Beantwortung zu seinen Aufgaben gehört". Das Werk behandelt die geschichtliche Entwicklung, die Verfahren zum Messen der Spannung, des Widerstandes und der Leistung, die Vorgänge im Braunsteinelement, im Bleisammler und im alkalischen Sammler, die Rohstoffe des Braunsteinelementes, seine Herstellung und Verwendung, den Bleisammler, den alkalischen Sammler. Auf Seite 248 bis 415 sind wichtige ältere und die neueren deutschen, englischen und amerikanischen Patente seit 1919 bis Juni 1931 durch Stichwörter sehr kurz gekennzeichnet.

Die Verfasser haben mit großem Fleiß die gesamte, zum Teil ziemlich entlegene Literatur gesammelt und durchgearbeitet und bei Firmen und Praktikern viel zu erfragen und zu sehen versucht. Auf diese Weise bekamen sie eine Fülle von Einzelheiten, indessen nicht nur zum Vorteil des Buches, denn neben vielen richtigen Mitteilungen steht manches Veraltete oder Unrichtige. Für den Praktiker besonders wichtige Dinge sind zum Teil meist nur ziemlich kurz oder gar nicht erwähnt worden.

Auf viele Einzelheiten einzugehen, würde hier zu weit führen. Ich möchte nur kurz bemerken, daß die Angabe auf Seite 26, die Selbstentladung zwischen dem Bleisuperoxyd und dem Bleigitter der positiven Platte sei verschwindend langsam, nicht zutrifft. Tatsächlich geben die Verfasser auf Seite 217 eine Selbstentladungskurve der Positiven. Zu Seite 98: das Pressen von Bechern aus einem Zinkplättchen unter hohem Druck ohne Zwischenstufen ist jetzt bei der Pertrix-Fabrik eingeführt. Zu Seite 119: zum Aufpressen der Messingkappe dient die Kappenmaschine ziemlich allgemein, schon in ihrer einfachsten Form.

Wer über die Unmenge der Veröffentlichungen kurz unterrichtet sein will, dem sei das Buch als Wegweiser gern empfohlen. Er wird auch sonst viel in ihm finden.

K. Arndt. [BB. 174.]

Der Verchromungsbetrieb. Von Dr.-Ing. K. Altmannsberger. Bewährte Badzusammensetzungen und Arbeitsweisen bei der Verchromung. Verlag des Sprechsaal, Müller & Schmidt, Coburg. Preis geh. RM. 1,50.

Der Autor bringt auf 39 Druckseiten in gedrängter Form in der Hauptsache die chemische Untersuchung der in Verchromungsbetrieben verwendeten galvanischen Bäder, so zunächst die Untersuchung der Chrombäder in bezug auf Chromsäure, auf dreiwertige Chromverbindungen und Schwefelsäure, ebenso die sehr wichtige Bestimmung des darin evtl. vorhandenen Eisens. Anschließend nebst einer Sammlung von Badrezepten für geeignete Nickelbäder deren chemische Untersuchung, ferner Badvorschriften für saure und cyankalische Kupferbäder, für ein cyankalisches Messingbad, ein Entfettungsbad mit gleichzeitiger Vorverkupferung und schließt sein kleines Werk mit Entnickelungs- und Entchromungsbad. Die vom Autor gewählten Prüfmethoden der in Verchromungsbetrieben in der Hauptsache vorkommenden galvanischen Bäder sind verläßliche Methoden, welche natürlich schon gewisse chemische Kenntnisse voraussetzen, doch wird dieses kleine Werk, das zu dem niedrigen Preise von 1,50 RM. vertrieben wird, für viele Verchromungsbetriebe wertvolle Dienste leisten; es kann solchen Betrieben bestens empfohlen werden. *Pfanhauser.* [BB. 162.]

The scientific principles of petroleum technology. Von Leo Gurwitsch und Harold Moore. Verlag Chapman & Hall, Ltd., London 1932. Preis 30 s net.

Nachdem L. Gurwitsch, einer der besten Kenner des Erdöls, kurz nach der Herausgabe der zweiten Auflage seiner „Wissenschaftlichen Grundlagen der Erdölverarbeitung" (Berlin, J. Springer, 1924) gestorben war, entschloß sich Moore, die im Jahre 1926 erschienene englische Übersetzung des Werkes in Gemeinschaft mit C. J. Kelly in eine erweiterte Form zu bringen. So liegt jetzt ein stattlicher Band vor uns, an dem drei mit dem Erdöl wohlvertraute Männer ihren Anteil haben. Die Einteilung des Stoffes ist die alte aus dem Jahre 1924 geblieben: an den ersten Hauptteil, der die Chemie, Physik, die Hypothesen der Entstehung des Erdöls und die Charakteristik der einzelnen Erdölsorten enthält, schließt sich ein zweiter Hauptteil, in dem die Verarbeitung des Erdöls (Destillation, Raffination mit Säure, Alkali, mit Hilfe selektiver Löslichkeit und Adsorption) beschrieben wird, und den Abschluß bildet ein kleinerer dritter Teil mit der Beschreibung der fünf wichtigsten, technisch bis jetzt herstellbaren Produkte aus Erdöl (Benzin, Leuchtöl, Schmieröl, Paraffin und Vaseline).

Man hat schon bei der flüchtigen Durchsicht des Werkes den Eindruck eines ungeheuren in die Arbeit hineingesteckten Fleißes, und dieser Eindruck wird bestätigt, wenn man sich in die einzelnen Kapitel vertieft. Wesentliches aus dem ungeheuren auf dem Gebiete des Erdöls im Laufe der Jahre gesammelten Material fehlt wohl nirgends, mag es sich um das bis jetzt studierte Verhalten der Erdölbestandteile gegen Reagenzien oder um die Crackmethoden oder etwa um die Wirkung von verschiedenen Adsorptionsmitteln auf das Erdöl handeln. Man hat ferner den Eindruck einer bis auf unwesentliche Einzelheiten (z. B. der veralteten Formel für Ozonide auf S. 78 oder der unrichtigen Schreibweise mancher Namen, wie Krafft statt Crafts, Braur statt v. Braun) richtigen und fehlerfreien Darstellung der Einzelheiten. Was nun darüber hinaus dem Buch einen besonderen Wert erteilt, das ist die geschickte Nebeneinanderstellung der zahlreichen in der Chemie des Erdöls noch vorhandenen Widersprüche und die Hinweise auf die unendlich vielen Unklarheiten, die sich auf diesem mit so großem Kraftaufwand schon bearbeiteten und doch so wenig erforschten Gebiete häufen. Kaum ein Kapitel liefert ein abgerundetes Ergebnis, kaum eine Frage kann als restlos geklärt angesehen werden. So wird das Buch demjenigen, der die Mühe nicht scheuen wird, sich durch eine oft viele Seiten lange Aufzählung von Daten und trocknem Beobachtungsmaterial hindurchzuarbeiten, sicher reiche Anregung geben und vielleicht den einen oder anderen Fachgenossen veranlassen, selber experimentell eine der unendlich vielen Fragen der Erdölchemie experimentell anzupacken.

J. v. Braun. [BB. 178.]

Sensibilisierung und Desensibilisierung. Von Lüppo-Cramer. (Eder, Ausführliches Handbuch der Photographie, Band III, 3. Teil.) Verlag Wilhelm Knapp, Halle 1932. Preis brosch. RM. 25,50, geb. RM. 27,20.

Die Neuauflage des vorliegenden Teiles des klassischen Ederschen Handbuches wird von allen Interessenten mit Freude begrüßt werden. Den Kernpunkt dieses Teiles bildet der erste aus einem Guß geratene Abschnitt über die Chemie der Sensibilisatoren und Desensibilisatoren. Er stammt aus der sachkundigen Feder von R. Schuloff und G. Sachs und gibt wohl zum ersten Male eine vollständige und systematisch geordnete Zusammenfassung über diesen Gegenstand. Die veröffentlichte Literatur ist hierbei, wie Stichproben zeigten, sehr vollständig berücksichtigt. Der ebenfalls sehr wertvolle zweite Abschnitt über die Herstellung von farbenempfindlichen Schichten von W. Dieterle ist m. E. in einigen Angaben zu summarisch. Im Kapitel: Sensibilisierung in der Emulsion hätten wohl ein paar Worte gesagt werden können über den Einfluß, den das Reifungsstadium der Emulsion beim Zusatz der Sensi-

bilisatorlösung auf das Endergebnis ausübt. Über den Einfluß der Sensibilisierung auf die Allgemeinempfindlichkeit könnte durch Angabe von einigen Zahlen mit weniger Worten (s. auch Nachtrag) mehr gesagt werden. Wegen Sensibilisierung für Ultraviolett und für Röntgenstrahlen hätte wohl auf Teil 1 desselben Bandes verwiesen werden können. Überhaupt macht die große Zahl der Mitarbeiter dieser neuen Auflage ein häufiges Zitieren anderer Stellen desselben Werkes erforderlich und erschwert so eine zusammenfassende systematische Darstellung. Unter diesem Umstand leiden offenbar die Abschnitte 3 und 4 von M. Biltz: Farbensensitometrie und Lichtfilter. Auch sachlich bin ich mit einigen Ausführungen des Verfassers nicht einverstanden, doch verbietet der Raum, darauf näher einzugehen. Im 3. Abschnitt ist Leimbach, im 4. Hübl nicht zitiert. — Im letzten Abschnitt berichtet Lüppo-Cramer über eine Reihe neuer, sehr interessanter Arbeiten aus dem Gebiete der Desensibilisierung. Diese Referate sind m. E. zu ausführlich für ein Handbuch, um so mehr, als die Arbeiten z. T. schon in Abschnitt 1 desselben Bandes besprochen sind. Ebenfalls gehören wohl nicht in ein Handbuch die sehr temperamentvollen, für den Verfasser charakteristischen Ausführungen über den Wert von Arbeitshypothesen (S. 289) und über die Berechtigung von nichtquantitativen Untersuchungen. Jedem Chemiker ist ja der Name des genialen, aber durch und durch „qualitativen" Chemikers Schönbein geläufig.

Diese kleinen Ausstellungen verringern natürlich nicht den großen Wert des Buches, das all den zahlreichen Fachgenossen, die irgendwie mit farbenempfindlichen Schichten zu tun haben, ein unentbehrlicher Ratgeber sein wird. *R. Luther.* [BB. 201.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Oberrhein, Ortsgruppe Darmstadt. Sitzung am 13. Januar 1933 im Großen Hörsaal des Chemischen Instituts der Technischen Hochschule Darmstadt. Etwa 90 Teilnehmer.

Prof. Dr. L. Wöhler, Darmstadt: *„Eine neue Laboratoriumsmethode zur Brisanzbestimmung von Explosivstoffen."*

Brisanz ist die zermalmende Wirkung durch die Wellenfront einer Detonation im Raumdifferential während eines Zeitdifferentials, also eines Impulses, über eine gegebene Fläche in gegebener linearer Richtung. Das Ausmaß der Wellenfront wird aber durch den Einschluß stark beeinflußt. Genügende Initiierung und Sprengstoffmenge sind Voraussetzung, um die konstante Endbrisanz zu erreichen.

Die Brisanz eines Stoffes ist eine Funktion seiner Arbeitsdichte ($A.\Delta$) mit besonderem Einfluß seiner Detonationsgeschwindigkeit V (*Wöhler*) oder — bei vereinfachter Annahme — gleich seiner Effektdichte $A\Delta V$ (*Kast*). Die vergleichsweise Berechnung von Brisanzen nach dieser oder anderen Formulierungen wird daher nur sinnvoll bei Sprengstoffen völlig ähnlichen Charakters, weil weder das Gleichgewicht an sich bei 4000 bis 5000° und einem Druck von 10 000 bis 100 000 kg/cm² bekannt, noch seine Einstellung in 10^{-6} s/cm anzunehmen ist, auch die Temperatur- und Covolumenberechnung und die des nicht flüchtigen Rückstands durchaus unsicher sind.

Gegen die praktische Brisanzmessung durch Stauchung von Blei- (*Heß*) oder Cu-Zylindern (*Noble-Sarreau-Kast*) ist einzuwenden, daß gerade die brisant wirksame Wellenfront durch die zum Schutz der Messung notwendigen zwischenzuschaltenden Stahl- bzw. Bleiplatten abgebremst wird, die Messungen daher trotz Anwendung großer Menge nicht sehr differenzierbar sind. Vor allem aber wird, wenn die geprüften Stoffe nicht wieder sehr ähnlichen Charakters sind, die Reihenfolge ihrer Wirksamkeit vom Material der Vorgabe abhängen, die Verschiedenheit einer Blei-, Kupfer-, Sand- oder Granaten-, Granit- oder Kohlenbrisanz aber den Brisanzbegriff als physikalische Konstante erschüttern.

Da Initialwirkung die der Brisanz ist (*Wöhler*), wird die Bestimmung beider gleichartig erfolgen können nach Art etwa der chemischen Analyse, Säure durch Base bis zur Indikatorwirkung abzusättigen, daß man der Initialbrisanz als brisanzhemmenden Widerstand bis zur Indikatorwirkung in Anlehnung an die Praxis in gleichbleibender Höhe, aber veränderlichen Verhältnisses, ein Gemenge von Trinitroxylol (Trixyl) und Kochsalz entgegenschaltet, dessen Salzgehalt der Brisanz entspricht. Diese gleichsam chemische Abbremsung strebt wie die mechanische Stauchung mit steigender Menge asymptotisch einer Grenzwirkung der Endbrisanz zu (y_1). Die Entwicklung der Kurve dieser Anfangsbrisanz ist zu allermeist quadratisch, seltener auch logarithmisch (Guanidinchlorat) oder parabolisch (Kollodiumwolle), und ist charakteristisch für die Initialempfindlichkeit oder Handhabungssicherheit des Stoffes. Als Indikatorwirkung dient der zylindrische brisante Durchschlag einer definierten Bleiplatte, welche gleichbleibende Restwirkung — außer bei sehr schwacher Brisanz — auf das Ergebnis ohne Einfluß ist. Diese zunehmende Verdünnung des Trixyls bedingt sowohl steigende Verminderung seiner Arbeitsdichte, als auch seiner Detonationsgeschwindigkeit, diesen zwei einzigen Faktoren der Brisanz.

Bei einer zweiten analogen Methode zur Bestimmung einer besonderen Initialwirkung von Sprengkapseln, die durch Gegenschaltung eines mit wenig Paraffinöl äußerlich phlegmatisierten Trotyls oder Trixyls, wird im Gegensatz zur Verdünnungsmethode die Arbeitsdichte naturgemäß nur wenig, die Geschwindigkeit gar nicht vermindert, also auch nicht die Brisanz, und daher auch nur die Sprengkapselwirkung auf die Initialempfindlichkeit von Chedditen, Chloraten und ähnlichen nur äußerlich phlegmatisierten Gemischen, also nur eine Sonderwirkung der Sprengkapsel gemessen.

Bei der allgemeinen Bestimmung der Brisanz wird jedoch nicht wie bei der Initialprüfung die Sprengkapsel der Praxis gemäß in das Verdünnungsgemisch eines 15/17-mm-Cu-Rohres eingefügt, sondern zur Messung der Frontwirkung des Sprengstoffs im 7/9-Cu-Rohr auf das Trixyl-NaCl-Gemisch — stets 0,6 g — direkt mit 100 kg/cm² aufgepreßt, bei höheren Drucken aber in einer 8er Cu-Sprengkapselhülse ohne Boden mit dem Initiator eingepreßt und in das 7/9-Rohr eingesetzt, das Ganze aber auf einer 4-mm-Bleiplatte zur Detonation gebracht. Die Korngröße beider geschmolzenen Komponenten ist die zwischen den Dinormsieben 13 und 20 Maschen/cm² = 13/20. Zwischen Flüssigkeiten — Nitroglycerin oder Nitroglycol — und dem Trixylgemisch wurde eine Bleifolie von 0,2 mm aufgebracht, der Initiator in der Flüssigkeit in einer Cu-Hülse mit konischem Boden fixiert zur Vermeidung einer Luftblase. Zur Prüfung ihrer Initialempfindlichkeit, d. h. der Menge benötigten Initialstoffs, wurde das Cu-Rohr für die Flüssigkeit direkt auf die Bleiplatte aufgelötet. Die Messung gibt für Brisanzen gemäß 1% NaCl noch deutlichen Unterschied zwischen etwa 30% und 90% NaCl, außerhalb dieser Grenzen werden die Brisanzunterschiede in % NaCl zu groß bzw. zu gering gemessen. Durch Variierung der Indikatorplatte und des Einschlusses aber wird die Angleichung sehr starker und geringer Brisanzen ermöglicht. Flüssigkeiten verlangen stärkeren Einschluß, um nicht elastisch auszuweichen, oder nur treibend statt brisant zu wirken, wie bei ungenügender Initiierung.

Mit 1 bis 2 g Sprengstoff wurden so alle bekannten Initialstoffe (Knallquecksilber, Bleiazid, Cyanurazid, Schwefelstickstoff) und brisanteren Sprengstoffe (Trotyl, Trixyl, Pikrinsäure, Kollodiumwolle, Niperyth, Dipentaerythrit, Nitroglycerin, Sprenggelatine und andere Gemische wie Chloratsprengstoffe) geprüft, der Einfluß von Aggregatzustand und Modifikation (Nitroglycerine) untersucht, von Alterung und Korngröße. Hierzu wurde gefunden, daß die auffällig schwere Initiierbarkeit (Phlegmatisierung) geschmolzen gewesenen Trotyls nur das langsam erkaltete betrifft, nicht das rasch erstarrte, also nur durch Mangel an innerer Oberfläche bedingt ist, ebenso auch bei der gealterten (luftarmen, durchsichtigen) Sprenggelatine. Der übliche Zusatz von 10% Chlorat zu Knallquecksilber wirkt brisanzerhöhend — also wohl durch größere Arbeitsdichte, weil die Geschwindigkeit unverändert bleibt —.

Die Ladedichte wirkt auf die Endbrisanz mit ihrem Quadrat, ebenso auf die *Heß*sche Stauchung. Da die Detonationsgeschwindigkeit mit der einfachen Dichte $V = K\Delta + C$ wächst, ergibt sich auch die Brisanz als f (V^2), wenn $B = A\Delta V$. Wegen der Mängel der Stauchprobe ist ihr Verhältnis zu den Ergebnissen der neuen Brisanzmessungen nicht einfach linear, aber gleichsinnig. Beide Werte sind mengenunabhängig. Die letzteren Versuche wurden mit Pikrinsäure, Niperyth und

Methylaminperchlorat ausgeführt, das bezüglich Brisanz in der Mitte zwischen ersteren steht — im Einklang auch mit der Wirkung im Bleiblock —, und das auch sonst einen besonderen Hinweis verdient.

Es wurde ferner die Detonationsgeschwindigkeit vieler der untersuchten Stoffe nach einer neuen Laboratoriumsmethode (*J. F. Roth*) bestimmt, welche erlaubt, mit 2 bis 3 g Sprengstoff durch Abschirmung der Ionisationsströme mit einer Radio-Gitterröhre und unter Benutzung eines ballistischen Galvanometers als Zeitmeßinstrument eine Strecke von 1 bis 3 cm auf 1% genau zu messen. Bei ähnlicher Dichte wird die Geschwindigkeit der Sprengstoffe mit steigender Ladedichte einander gleich, z. B. Trotyl ähnlich Niperyth, das in der linearen Extrapolation darin sogar von Pikrinsäure übertroffen wird. Tetryl erfährt eine Hemmung bei hohen Drucken. Mit Paraffin phlegmatisiertes Knallquecksilber zeigt sogar ein wenig größere Geschwindigkeit als normales.

Die Initialzündstoffe haben weder große Energiedichte noch große Geschwindigkeit, also auch keine große Brisanz, wie auch die Methode zeigte. Sie gelangen aber durch direkte Zündung und schon mit geringen Mengen zur Endbrisanz, die imstande ist, die phlegmatischen, aber brisanteren Sprengstoffe zu solcher Anfangsbrisanz zu beschleunigen, daß sie durch weitere Selbstinitiierung die eigene Endbrisanz erreichen. Dadurch ist die höhere Initialwirkung kombinierter Sprengkapseln begründet (*Wöhler*) mit Trotyl, Tetryl oder Niperyth als Hauptladung, durch den großen Einfluß der Dichte aber auf die Brisanz der große Erfolg hoher Ladedrucke (*Eschbachs* Briskakapseln), der jedoch wesentlich nur bis 1000 kg/cm² geht, weil die Dichte nur mit dem logarithmischen Druck wächst, wie gefunden wurde. Die Extrapolation des Preßdruckes auf das spez. Gewicht als Ladedichte ergibt für Knallquecksilber 15 000 kg, für Azid aber 75 000 kg als den Maximaldruck, oberhalb dessen das Gitter gesprengt wird, also Selbstexplosion stattfindet, woraus die größere Schlagempfindlichkeit des Knallquecksilbers sich ergibt als geringere Handhabungssicherheit. Knallquecksilber ist an sich brisanter als Bleiazid — außer bei sehr hohen Drucken —, hat aber geringe Anfangsbrisanz, die durch Spuren Bleiazid beträchtlich zu steigern ist, wird aber durch mehr als 700 kg/cm² bereits phlegmatisiert, Cyanurazid schon bei > 400 kg, so daß beide einer besonderen Initiierung durch Bleiazid bedürfen. Bleiazid verträgt mehr als 2000 kg/cm² ohne Nachteil. Auch dieses kann durch das an sich brisantere Cyanurazid — wenn auch nur wenig — noch in seiner Anfangsbrisanz gesteigert werden, ohne daß aber die Endbrisanz sich dadurch ändert. Hohe Anfangsbrisanz, geringe Druck- und Schlagempfindlichkeit und niedrige Darstellungskosten sind die Vorzüge des Bleiazids vor Knallquecksilber, Cyanurazid und Schwefelstickstoff.

Empfindlichkeit und Brisanz der Explosivstoffe stehen etwa im Verhältnis wie Reaktionsgeschwindigkeit und freie Energie oder wie Stromstärke und Spannung. Bei jenen beiden freilich ist der innere Widerstand unbekannt, so daß nicht selten hohe Brisanz mit geringer Empfindlichkeit verknüpft sind und umgekehrt.

Die neuen Laboratoriumsmethoden sollen der Explosivstoffchemie an den Hochschulen neue Forschungsstätten gewinnen, da sie ohne nennenswerte Kosten und ohne Gefahr ganze Versuchsserien in Laboratorien, also ohne Schießplatz, schnell und genau auszuführen gestatten.

Bezirksverein Württemberg. Sitzung am Freitag, dem 20. Januar 1933, 20 Uhr, im Hörsaal des Laboratoriums für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart. Vorsitzender: Prof. Dr. E. Sauer. Teilnehmerzahl: 95.

Prof. Dr. Rüdiger, Hohenheim: „*Kolloide Fällungsreaktionen im Gärungsgewerbe.*"

Vortr. berichtet über die Klärung vergorener und gärender Flüssigkeiten durch kolloide Ausflockung. Ausgehend von Untersuchungen der in Betracht kommenden Klärmittel, insbesondere der Gelatinearten, wurde die Klärwirkung der letzteren an stabilen getrübten Systemen (Wein, Obstwein) eingehender untersucht und konnte hier nach dem Ladungssinn der beteiligten Komponenten hauptsächlich auf Entladungsvorgänge zwischen den entgegengesetzt geladenen Kolloidteilchen von Gerbstoffeiweißtrübungen und von Gelatine zurückgeführt werden. Gegenüber früheren Auffassungen über die Weinschönung ergab sich hieraus die Folgerung, daß bei dieser die übliche Mitverwendung von Tannin überflüssig ist, was sich, abgesehen von Einzelfällen, auch experimentell bestätigte. Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten wurde ein neues Verfahren zur Wiederherstellung schleimiger Weine durch Ausflockung mit Agar-Agar gefunden. Durch Verfolgung des Einflusses der Aziditätsverhältnisse auf die Verschiebung der Klärungszone konnte ein abgerundetes Bild über die Gelatineklärung erhalten werden, nach welchem sich auch ähnliche Erklärungsweisen für die Ausflockung in variablen Systemen, z. B. in gärender Bierwürze, ergeben. Noch nicht vollständig zu übersehen sind die Verhältnisse bei der Selbstklärung gärender gerbstoffreicher Birnensäfte und bei der sog. Scheidmostklärung, bei denen neben einer Gerbstoff-Eiweiß-Ausflockung eine Reaktion von Gerbstoff mit Pektin vorliegt. Auch hier ergibt sich aber keine Veranlassung zur Annahme einer vorteilhaften Wirkung von Tannin bei derartigen Vorgängen, da nach *Griebel* Gallusgerbstoffe mit Pektin nicht reagieren. Weitere Erfahrungen lieferten Arbeiten über die Klärung unvergorener Obstsäfte, bei welcher die meist sehr gute Wirkung von Gelatine ebenfalls auf Entladungsvorgängen beruhen dürfte. Die hier gleichfalls zu beobachtende ausflockende Wirkung von Agar-Agar kann, da dessen Ladung mit der der Trübung gleichsinnig ist, nur auf verschiedenes Wasserbindungsvermögen der beteiligten Kolloide (Agar und Pektin) und hierdurch verursachte Entquellungsvorgänge zurückgeführt werden, bei welchen die Trübung mechanisch mit niedergerissen wird. Auch die obenerwähnte Entschleimung zäher Weine, deren Ladungssinn nicht einheitlich ist, durch Agar-Agar dürfte hauptsächlich auf solchen Ursachen beruhen. —

Diskussion: Schrempf, Sieber, Sauer. —

Nachsitzung im Schloßgartenhotel.

CHEMISCHE GESELLSCHAFT DER DEUTSCHEN HOCHSCHULEN IN PRAG.

29. Sitzung am 3. Februar, 18.30 bis 19.45 Uhr, im chemischen Institut der Deutschen Universität. Vorsitzender: Prof. Starkenstein. 115 Teilnehmer. —

Prof. Dr. A. Stock, Karlsruhe: „*Die Chemie des Bors.*"

Vortr. berichtet über seine und seiner Mitarbeiter über zwei Jahrzehnte sich erstreckenden Arbeiten auf dem Gebiet der Silicium- und Borchemie. Er schildert das bei dieser Gelegenheit ausgearbeitete, allgemeiner Anwendung fähige Hochvakuumverfahren zur Untersuchung kleiner Mengen luft-, wasser- und fettempfindlicher Substanzen und bespricht die strukturtheoretischen Folgerungen, die aus den experimentellen Ergebnissen abzuleiten sind.

Chemische Gesellschaft an der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.

6. Sitzung, 27. Januar 1933. Teilnehmerzahl: etwa 120.

Privatdozent Dr. J. Holluta, Brünn: „*Heterogene Katalyse und Adsorption. Kritische Betrachtungen zum Problem der heterogenen Katalyse.*"

Ausgehend von den neuesten Untersuchungen deutscher und amerikanischer Forscher, würdigte Vortr. die Theorie der „aktiven Zentren" in ihrer Bedeutung für die Aufklärung der Wirkungsweise heterogener Katalysatoren. Unter Berücksichtigung eigener, bisher unveröffentlichter Versuche kam Vortr. zu dem Ergebnis, daß wohl in zahlreichen Einzelfällen die ungleichmäßige Wirksamkeit der Katalysatoroberfläche auf geringste Beimengungen zurückzuführen ist, daß aber doch zweifellos das Vorhandensein aktiver Stellen an zahlreichen Katalysatoren durch Untersuchungen über den Kristallbau und seine Fehler nachgewiesen erscheint und zur Erklärung der besonderen Wirksamkeit einzelner Teile von Katalysatoroberflächen herangezogen werden darf.

Diskussion: Lissner, Lang, Lohr, Königer, Margosches, Haas, Subak und Vortr.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Binz, Berlin. —Verantwortlich für geschäftliche Mitteilungen des Vereins: Dr. F. Scharf, Berlin.
Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35. — Druck: Maurer & Dimmick G. m. b. H., Berlin SO 16.