

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 153—160

Aufsatzteil

12. Juni 1917

Die Herstellung von keramischen Körpern aus reinen Stoffen, insbesondere aus Borstickestoff.

Von EMIL PODSZUS,
zum Teil gemeinsam mit G. Masing durchgeführt.
Eingeg. 5./5. 1917.

Gewisse theoretische Forderungen und technische Bestrebungen veranlaßten den Vf. zu einer Reihe von zum Teil recht mühevollen Versuchen, Gegenstände aus ganz reinen Stoffen darzustellen und insbesondere dünnwandige Körper komplizierterer Gestalt aus nicht tonhaltigen Stoffen zu gewinnen. Bei dem Stande der Erfahrung auf diesem Gebiete waren die zu überwindenden Schwierigkeiten keine geringen; nicht zum wenigsten waren sie in dem mangelnden Sinterungsvermögen bei niederen Temperaturen, in dem hohen Schmelzpunkt und in Formschwierigkeiten zu suchen. Die bekannte Veröffentlichung von Simonis¹⁾ gab nun einen Fingerzeig, nach welcher Richtung vorgegangen werden mußte, zumal bis jetzt noch über die Möglichkeit, die Art und Ursachen des Zusammenbackens, besonders bei reinen Stoffen, die Meinungen geteilt sind²⁾. Da sich bei diesen Versuchen Methoden und Resultate (l. c.) ergeben haben, die vielleicht auch sonst von Interesse sind, es insbesondere gelungen ist, aus den schwerst schmelzbaren Stoffen sehr dünnwandige Körper selbst komplizierter Gestalt von nahezu völliger Dichte herzustellen, soll hier kurz darüber berichtet werden. Grundlegend war zunächst die Erkenntnis, daß das Zusammenbacken der meisten Stoffe der Wirkung von Oberflächenkräften³⁾ zuzuschreiben ist, und daß infolgedessen die Sinterung mit Zunahme der Oberfläche steigen muß. Daher wurden im wesentlichen nur Massen mit stark entwickelter Oberfläche, d. h. mit geringer Korngröße verwandt, die den Hauptbestandteil ausmachten und die Bindung erzeugten. Der Zusatz größerer Masse beeinflußte höchstens die Schwindungs- und Dichtungsverhältnisse. Für die Ausgangsmasse wurde vorwiegend sehr hochgeglühtes oder vorgeschrömelzes Material angewandt, weil es sich zeigte, daß nur damit einwandfreie, auch in den kleinsten Teilen gleichmäßige Körper erhalten und die Schwindungs- und Dichtungsverhältnisse regelmäßige wurden. Die größeren, durch Schmelzen usw. erhaltenen Stücke wurden nach der üblichen Zerkleinerung auf Korngröße von ca. 1 mm in Stahlmühlen in etwa 100 Stunden auf eine sehr kleine Korngröße vermahlen (Größenordnung der Teilchen rd. 1—5 μ). Es erscheint damit zwar der Nutzen des Schmelzens und Vorglühens aufgehoben zu sein. Daß dem nicht so ist, haben die Versuche erwiesen. Die aus derartigem Material gewonnenen Körper verhalten sich günstiger und gleichmäßiger, besonders was Festigkeit und Schwindung anbetrifft, als die ausgeglühten. Die Erklärung liegt offenbar darin, daß Teilchen dieser Größenordnung, wenn sie aus nicht geblümtem Material gewonnen sind, infolge ihrer Entstehungsart, z. B. aus schwachgeglühten Gelen, noch zahlreiche Risse enthalten können, die zu groß sind, als daß sie durch eine Sinterung überbrückt werden könnten, während durch das Mahlen solche nicht entstehen können, und das Glühen ihre Größenordnung der Mahlung zugänglich macht. Eine weitere Zerkleinerung war weder nötig, noch förderlich, ja das Hineinbringen von Teilchen kolloidaler Größe ($> 0,1 \mu$) wirkte für dieses Verf. schädlich. Diese Kleinheit der Teilchen war nicht unbedingt erforderlich, hatte sich aber als am geeignetesten erwiesen. Man konnte bis zu Korngrößen von fast 10 μ heraufgehen, ohne daß das später zu beschreibende Auseinanderblättern mehrerer Schichten im Brände eintrat. Bei dem hohen Vorbrennen der Masse wurde so verfahren, daß die pulverförmige Masse durch hohen Druck zu Ziegeln vereint wurde, die dann für sich in Kapseln auf Unterlagen von gleichem Stoff gebrannt wurden. Der Druck betrug 400 Atmosphären; dazu wurde die Masse meist feucht in geteilte Stahlformen gebracht, die weder durch Schrauben oder Ringe zusammengehalten wurden, und nach dem Pressen leicht auseinandergenommen werden konnten. Am

häufigsten wurde eine kreisrunde Form gebraucht, die aus zwei geteilten Ringen bestand, welche genau in einen Stahlklotz paßten. Ein Stempel verschloß an beiden Seiten das Ganze. Für viereckige Ziegel wurde ein Stahlkasten benutzt, der durch starke Bolzen zusammengehalten wurde. Nach dem Lösen derselben konnte der Kasten bequem auseinandergenommen und der Preßling entfernt werden. Dieser hatte dann eine genügende Festigkeit, so daß bequem damit hantiert werden konnte. Beim Brennen mußte vorsichtig verfahren werden, besonders in den ersten Stadien, die sich auf mehrere Stunden erstrecken mußten, damit durch das Entweichen von Gasen, von vorhandenem Wasser und von Adsorptionshäuten nicht der Zusammenhang gelockert wurde. War die gefährliche Zone, die etwa bis Rotglut reicht, überschritten, so konnte unbedenklich die Temperatur schneller gesteigert werden. Trotz großer Sorgfalt zeigten die gewonnenen Ziegel fast immer mehr oder weniger Risse. Die Massen wurden auch des öfteren geschmolzen, was am zweckmäßigsten für die Vorbehandlung, jedoch nicht immer so unbedingt notwendig wie bei Zirkondioxyd war. Wurde nicht ein besonderer Wert auf große Reinheit gelegt, so konnten auch mit Hilfe organischer Bindemittel Körper geformt und vorgebrannt werden. Das Verfahren ist meist umständlicher, wenn eine geeignete Presse vorhanden ist; die Verunreinigungen, die durch die organischen Bindemittel hineinkommen können, sind allerdings außerordentlich gering. So ergaben sich folgende Ascherückstände nach Glühen im Platintiegel: Gelatine 1,8%, Tragant 2%, Stärke 0,1—0,05%, Bakelitekalk 0,01%, Celloidin 0,05%. Da jedoch für diese Zwecke bis zu 7% Bindemittel angewandt werden mußten, und auch nicht alle Bindemittel gleich geeignet sind (am bequemsten läßt sich hierzu Tragant verarbeiten), so konnten im Fal e notwendiger Wiederholung merkbare Mengen schädlicher Verunreinigungen hineingeangt. Für kleinere Preßlinge, z. B. für Brennhülsen, wie sie später beschrieben werden, wurde als geeignetes Bindemittel für Massen, die mit der Handpresse geformt werden, folgende Mischung verwandt, die nur äußerst geringe Rückstände hinterließ: 1 g Kolophonium, 10 g Terpentinöl. Die damit angemachte Masse hat vor der mit Tragant bereiteten den Vorzug, daß sie sich leicht von der Preßform lösen ließ und auch Stempel sich bequem ohne Deformation des Körpers herausdrehen lassen, so daß Hohlkörper gut gewonnen werden konnten. Beispielsweise wurde für dickwandige Körper (Wandstärke 3 mm) 100 g ThO₂ und 100 ccm Terpentin-Kolophoniumlösung angewandt. Da diese Massen beim Erhitzen leicht weich werden und zum Verbiegen neigen, so mußten sie schon beim Vorbrennen, das besonders vorsichtig geschehen muß, eingebettet werden. Mit diesen Massen ließen sich leicht und bequem größere Formstücke mit Hilfe einer Handpresse, bei kleineren Stücken mit Hilfe eines Schraubstocks gewinnen, die dann allerdings bei den schwer schmelzbaren Stoffen wie ThO₂ erst bei Temperaturen in der Gegend von 2000° gar gebrannt bis zur Endschwindung waren. Für Al₂O₃ genügten 1900°. Bei derselben Temperatur war auch bei MgO nahezu die Endschwindung erreicht. Feiner gestaltete Körper, insbesondere solche dünnster Wandstärke, gelang es nicht durch Pressen zu gewinnen.

Es wurde daher folgendes Verf. eingeschlagen. Es wurde mit Hilfe geeigneter organischer Bindemittel von starker Klebekraft eine mehr oder weniger dünnflüssige Masse, die giessbare Konsistenz besitzen muß, in der Weise hergestellt, daß die Lösungslösigkeit für das Bindemittel mit dem feinst gemahlenen Pulver verrührt und gleichzeitig das Bindemittel zugesetzt wurde. Als Giessflüssigkeit für Gipsformen war diese Suspension nicht geeignet. Der Scherben wurde nur sehr langsam angesaugt und konnte danach nicht ohne Zerstörung von der Form gelöst werden. Beim Trocknen riß dieser an der Form. Einreiben der Form mit Graphit, Zwischenlagen nutzten bei diesen dünnflüssigen Massen nur sehr wenig. Daher wurde diese dünnflüssige Masse auf Formen aufgetragen, so daß die Schichtdicke durch Adhäsion an der Form erzeugt wurde. In den wenigsten Fällen genügte eine Schicht, besonders dann nicht, wenn man gleichmäßige Wandstärke erzielen wollte. Es war dann zweckmäßig, dünnere Flüssigkeit und eine größere Anzahl Schichten

¹⁾ Simonis, Sprechsaal 40, 390—392, 403—406 [1907].

²⁾ Vgl. z. B. Endell, Silicat-Zeitschrift 2, 1—7 [1914].

³⁾ E. Podszus, Sprechsaal-Archiv 1912, 1.

anzuwenden. Dabei zeigte sich eine Eigentümlichkeit aller dieser Stoffe, bei denen die Sinterung ohne Schmelzerscheinung vor sich geht. Bei den ersten Versuchen blätterten beim Brennen die einzelnen Schichten auseinander, trotzdem beim Trocknen und Vorglühen der Körper noch vollkommen einheitlich war. Die Ursache lag in der zu großen Korngröße. Erst als mit Korngrößen unter 10μ gearbeitet wurde, war dieser Übelstand vermieden. Dieses scheint an folgendem zu liegen. Da die nachfolgenden Schichten erst aufgebracht werden können, wenn die vorhergehende etwas getrocknet ist, so wird zwischen den in den einzelnen Schichten liegenden Körnern infolge ihrer Verteilung eine geringere Zahl von Berührungen stattfinden. Der Zusammenhang ist dann offenbar innerhalb einer Schicht soviel erheblich größer, so daß die Sinterung nicht mehr einen genügenden Zusammenhalt zweier Schichten erzwingen kann.

Von den ausprobierten Massen seien folgende erwähnt.

ThO_2 mit Caramellösung (4 g Caramel, 15 g Alkohol, 6 g H_2O . Man löst Caramel zweckmäßig erst in Wasser und gibt dann Alkohol dazu).

Celloidin in Amylacetat (10 g Celloidin, 300 g Amylacetat, 1,3 g Ricinusöl).

Besonders bequem in der Handhabung war Gelatine. Z. B. 100 g ThO_2 , 3 g Gelatine, 40 g Wasser. Temperatur 30° . Bei der Herstellung der Masse mit Gelatine mußten Zusammenbackungen sorgfältig vermieden werden, da sonst die Körper fehlerhaft wurden. Dazu wurde das Pulver unter schnellem Rühren einer kontinentrierten Lösung von Gelatine zugegeben. Darauf wird diese Lösung verdünnt. Bei der Operation ist es nicht zweckmäßig, über 60° zu erhitzen, da sonst die Klebkraft nachläßt und Risse entstehen. Es hat sich auf das deutlichste gezeigt, daß das Ausflocken unbedingt Fehlstellen erzeugt. Es scheinen dabei Lücken zu entstehen, welche die Sinterung nicht mehr zu überbrücken vermag. Aus diesem Grunde ist auch die Gegenwart kolloidalen Teilchen zu vermeiden, weil sonst das Ausflocken überhaupt nicht sicher zu verhindern ist. Ein sehr reines und sehr gutes Bindemittel ist Bakelite-lack. Allerdings erfordert dabei das Ausbrennen besondere Vorsicht. Z. B. 100 g MgO , 86 g Bakelite-lack (18,8 g Trockengewicht), 54 ccm Alkohol-Aceton-gemisch (10 Teile Alkohol, 4 Teile Aceton). Das Trockengewicht wurde nach 5 stündigem Erhitzen auf 100° bestimmt. Bei der Verwendung spezifisch leichterer Pulver bedarf es eines prozentisch größeren Bindemittelzusatzes; z. B. 100 g SiO_2 , 6 g Gelatine, 60 g Wasser.

Derartige Massen wurden meist außen auf Formen aufgetragen. Am bequemsten war das Eintauchen der Formen mit nachherigem Ablaufenlassen unter Drehen des Körpers. Bei der Anwendung mehrerer Schichten wurde die Ablauffrichtung geändert, um überall gleichmäßige Dicke zu erzielen. Gelatine hatte den großen Vorzug, daß sie sogleich erstarrte und das Aufbringen neuer Schichten ermöglichte. Diese Massen reichen für Körper bis 6 mm Durchmesser aus. Bei größeren Durchmessern müssen die Bindemittelmengen erhöht werden. Die Formen waren zum Teil aus verbrennlichem Material hergestellt. Hierfür waren zwei Verfahren angewandt. Entweder bestanden sie aus Kollodiumhäuten oder dünnen Gelatinkörpern oder für größere Stücke aus Paraffinformen. Es war nicht möglich, Paraffinkörper voll zu verwenden, da leicht beim Herausschmelzen infolge der starken Volumausdehnung des Paraffins eine Zerstörung des Formlings eintrat. Es wurden daher dünnwandige Paraffinkörper verwandt, die durch ein bequemes Gießverfahren hergestellt werden konnten. In eine auseinandernehmbare massive Metallform wurde flüssiges Paraffin gegossen. Da die Form kälter war, erstarrte das Paraffin sofort in dünner Schicht, die infolge der schlechten Wärmeleitfähigkeit das weitere Erstarren verzögerte. Es wurde dann sofort das noch flüssige Paraffin abgegossen und die Form durch Aufklappen befreit.

Meistens wurden jedoch Metallformen angewandt, zweckmäßig wegen der geringen Ausdehnung aus Nickelstahl. Diese Formen wurden mit einer dünnen Schicht von Paraffin oder dgl. überzogen. Der Paraffinüberzug ließ sich leicht dadurch herstellen, daß der Metallkörper in flüssiges Paraffin getaucht wurde. Die Dicke der Schicht hängt von der Größe des Körpers und der Temperatur des Paraffins ab, durch deren Regulierung man jede gewünschte Stärke erreicht. Beim ersten Eintauchen haftete die Schicht nur mangelhaft meist nur in einzelnen Tropfen. Zur Abhilfe wurde die erste Schicht trocken eingerieben oder die Form mit Graphit überzogen. Meist half auch ein Aufrauhen der Oberfläche durch Abwaschen u. dgl. Wenn die erste Schicht gehaftet hat, so kann man die folgenden glatt überziehen, wenn man darauf achtet, daß die Schichten

nicht zu trocken werden. Denn sonst bilden sich beim wiederholten Tauchen Luftbläschen, die schwer wieder zu entfernen sind. Desgleichen müssen auch Luftblasen in der Masse sorgfältig vermieden werden. War die Schicht trotzdem zu trocken geworden, so half ein schnelles Eintauchen in das Lösungsmittel. Am empfindlichsten waren dabei Gelatinemassen. Nach dem Trocknen wurde der Körper mit der Form erhitzt, bis das Paraffin weich genug geworden war. Die Form ließ sich dann leicht abziehen. War der Körper so gebaut, daß die Form sich nicht ohne weiteres entfernen ließ, so wurde sie aus mehreren Teilen hergestellt, die mit Paraffin zusammengekittet wurden. In anderen Fällen wurde auch der Körper aus mehreren Teilen hergestellt, die nach dem Trocknen und Entfernen des Paraffins (Erhitzen auf 180°) mit der Emulsion verkittet werden konnten. Auch hierbei spielte die Korngröße eine wesentliche Rolle, indem nur von einer bestimmten Kleinheit ab ein festes Zusammenbrennen erreichbar war. Dann ließen sich selbst schon gebrannte Stücke zusammenbringen, wenn das Haften der Emulsion sorgfältig vorbereitet wurde. Kolloide Massen waren dazu ganz und gar nicht geeignet. Wenn das Lösungsmittel, wie z. B. Amylacetat, das Paraffin angriff, wurde dieses mit einer Schutzschicht von Gelatine oder dgl. versehen. Durch Verstärken dieser Schutzschicht konnten selbständige verbrennliche Trägerkörper gewonnen werden.

Die gewonnenen Formstücke waren infolge ihrer Festigkeit bequem zu handhaben. Sie konnten beschnitten, geteilt, gelocht werden.

Besondere Sorgfalt erfordert das Trocknen dünnwandiger Körper, denn manche Bindemittel erweichen zunächst beim Erhitzen. Längere Stücke, z. B. Röhrchen, wurden deshalb in besondere Hülsen oder auf Unterlagen gelegt oder eingebettet. Damit keine Lockerung des Zusammenhangs eintritt, wurde sehr langsam zunächst im Trockenschrank erhitzt und z. B. beim Bakelite-lack in 3 Stunden auf 300° gegangen. Danach können die Körper schneller erhitzt und sogar in 3–4 Stunden zum Garbrand gebracht werden. Selbstverständlich ist ein langsameres Erhitzen zweckmäßig, wenn auch unregelmäßige Kornverteilungen, Anflüge aus dem Ofen mehr Einfluß haben als einseitige Temperaturschwankungen. Zum Verzieren neigten besonders sehr dünnwandige Körper, aber auch dickwandige bedurften zum Garbrand einer Stütze, sobald sie einheitlich waren, und das Sintern nicht hauptsächlich durch früheres Schmelzen einzelner Bestandteile eintrat. Die Deformation wurde durch Einbetten der Körper in Körner gleicher Masse innerhalb von Kapseln vermieden. Die Korngröße der Einbettungsmasse war meist $1/4$ bis $1/2$ mm. Die feineren Bestandteile waren durch Sieben entfernt. Körner von kleinerem Durchmesser als $1/10$ mm wurden zweckmäßig nicht verwandt. Die Endsinterung der aus feinstem Material gewonnenen Körper trat schon viel früher ein, ehe ein Zusammenbacken der Einbettungskörner sich zeigte. Die Entfernung der feineren Körner ist deshalb wesentlich, weil sonst leicht ein unlösbares Zusammenbacken von Körper und Einbettungsmasse eintreten kann. Gefahrlos war es, Körper auf gleicher Unterlage zu lagern. Ein Anbacken wurde nur in nächster Nähe des Schmelzpunktes beobachtet. Bei Unterlagen aus anderen Stoffen bildeten sich meist leicht schmelzende Legierungen. Ganz besonders dünnwandige Körper (Wandstärke $1/10$ mm und darunter; es wurden Körper bis zur Wandstärke von 0,04 mm hergestellt) wurden in dickwandigen Formen, die immer wieder benutzt wurden, gebrannt. Dünne Röhrchen, die außerordentlich zum Verbiegen neigten, lagerten während des Brandes in einer dickwandigen Hülse, die solche Verbiegungen in viel geringerem Grade zeigten. Die Röhrchen wurden aufrecht stehend gebrannt. Kam es dabei auf große Genauigkeit an, so daß Lumenschwankungen von mehr als 0,1 mm oder auch Krümmungen in der Länge vermieden werden mußten, so wurde ein doppelt oder auch dreistufiger Brand angewandt, wobei mit zunehmender Schwindung immer engere Hülsen benutzt wurden.

Die Wandstärke war bei sorgfältig hergestellten Körpern so regelmäßig, daß Abweichungen von mehr als 0,01 mm fehlten. Die Herstellung solcher Röhrchen war für spezielle Zwecke unternommen. Nach dem Garbrande waren die Röhrchen zwar dicht und zeigten keine Wasseraufnahme, sie waren aber nur stark durchscheinend und nicht durchsichtig, so daß offenbar noch Hohlräume vorhanden waren. Sie zeigten auch unter dem Mikroskop zunächst noch keine eigentlich krystallinische Struktur, sondern diese erreichten sie erst nach längerem Erhitzen auf höhere Temperaturen, und zwar wächst, wie bei Metallen, mit Zunahme der Korngröße die Brüchigkeit. Auch dann wurde der Körper nicht ganz durchsichtig.

Beispiele für Schwindungs- und Trockenverhältnisse. (Sehr dünnwandige Röhrchenkörper mit Ansatzstücken.)
MgO.

Die Bearbeitung mit Wasser war nicht zweckmäßig, da selbst das hochgebrannte MgO-Pulver im feinstgemahlenen Zustande in kurzer Zeit Wasser aufnahm und sein Volumen erheblich vergrößerte. Dadurch wurde die Schwindung sehr stark. Sie betrug bei einer Messung dann schon nach dem Erhitzen auf 1400° fast 40%.

MgO mit Bakelitelack.

Temperatur	150—200°	1400—1450°	1800°
Wandstärke	0,12	0,105	0,09
Lumen in mm	2,0	1,8	1,6
Länge	50	44	36

ThO₂ mit Gelatine.

Temperatur	150—200°	1600°	2200°
Wandstärke	0,16	0,15	0,12
Lumen in mm	1,7	1,6	1,4
Länge	50	48	41

Dickwandige Körper durch Pressen hergestellt.

Stoff	ThO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	
Temperatur	Zimmer	1600—2220°	Zimmer 1300°	Zimmer 2100°
Wandstärke	2,2	2,2	2,1	2,2
Lumen	2,4	2,4	2,3	2,5

Die Schwindung ist bei den dickwandigen Körpern geringer. Diese geringere Schwindung ist aber, wenigstens soweit es die Endschwindung betrifft, darauf zurückzuführen, daß die Ausgangskörper einem starken Druck ausgesetzt waren. Auch die gargebrannten Körper dickerer Wandung zeigten praktisch keine Wasser- aufnahme, nichtsdestoweniger war die Dichte etwas geringer, was auf Einschlüsse zurückzuführen ist. Außerdem verläuft die Schwindung bei diesen Körpern mit steigender Temperatur langsamer, und das Endresultat wurde später erreicht. Das Brennen geschah im Gebläseofen, für höhere Temperaturen wurde Knallgas oder Sauerstoff, Gas, Luftgemisch angewandt.

Nach diesem Verfahren wurden auch bequem Körper aus verschiedenen Stoffen zusammengesetzt, insbesondere aus ThO₂ mit Ansätzen aus ZrO₂, wobei durch geeignete Überdeckung der einzelnen Schichten eine kontinuierliche Übergangsschicht erzeugt werden konnte. Desgleichen wurden ZrO₂-Körper mit einer dünnen Schicht ThO₂ überzogen, die sich, wenn die Masse genügend fein verarbeitet war, wie eine Glasur verhielt und völlig abdichtete. Durch die Anwendung solcher Glasuren bei ZrO₂ und Al₂O₃ bei gegenseitiger Überdeckung konnte absolute Abdichtung schon unterhalb der sonst anzuwendenden Garbrenntemperaturen erreicht werden. Im Besonderen wurden derartige abgestufte Körper zum Einschmelzen schwer schmelzbarer Drähte z. B. im Quarzglas hergestellt. Die verwandten Gläser und Quarzpulver wurden schichtweise auf die Form aufgetragen, derart, daß der Kiesel säuregehalt von der Anschmelzstelle nach der Einschmelzstelle abnahm, dafür der Tonerde- und Alkaligehalt zunahm. Dazu wurden die Glasschichten mit immer kürzer werdenden Quarzsichten überdeckt. Wurden die Körper für Platin-einschmelzungen verwandt, so mußten sie in zwei Teilen gebrannt werden, da der Schmelzpunkt der letzten Schicht niedriger liegt, ehe eine so genügende Sinterung der obersten Schichten erreicht wird, daß die weitere Verarbeitung in der Flamme möglich wird. Durch diese feine Aufbereitung der Substanz wurden die sinternden Kräfte vervielfacht. Für die meisten Stoffe, z. B. für alle Oxyde, war dieses Verf. vollständig ausreichend. Es wurde angewandt auf ThO₂, ZrO₂, Al₂O₃, La₂O₃, Y₂O₃, SiO₂, TiO₂. Denn alle diese Stoffe zeigen die Fähigkeit der Sinterung.

Eine Reihe von Körpern widerstand jedoch den Versuchen, auf diesem Wege daraus feste Körper zu gewinnen. Zu diesen gehören Kohle, viele Carbide, bis zum gewissen Grade Silicium und Bor, schließlich wohl alle Nitride. Für die Gewinnung von Kohlekörpern sind eine Reihe von Verfahren bekannt geworden, die im wesentlichen nicht auf einem Sinterungsvorgang beruhen, sondern bei denen die Kohlekörper aus einem schon von vornherein festen Körper gewonnen wird, meist durch Zersetzung. Ob bei diesen Stoffen die Starrheit so groß ist, daß nur in den allerkleinsten Dimensionen Verschiebungen möglich sind, bedarf noch eingehenderer Untersuchung.

⁴⁾ Vgl. Podszus, Über Schmelzen von Zirkondioxyd und die Herstellung von Gefäßen daraus. (Angew. Chem. 30, I, 177 [1917].

Wahrscheinlich sind jedoch andere Gründe maßgebend. Denn trotzdem man bei Kohle außerordentlich große Oberflächenkräfte entsprechend der geringen Löslichkeit annehmen muß, ist keine eigentliche Sinterung wie bei den Metallen und vorgenannten Oxyden zu beobachten. Man kommt bei allen diesen Stoffen zu festen Körpern, wenn man einen Ausgangskörper, der an sich schon fest ist, und dessen Volumen sich von dem später zu gewinnenden Körper nicht wesentlich unterscheidet, sehr langsam in molekularen Reaktionen in den gewünschten Stoff unter Beachtung der Diffusionsgeschwindigkeit überführt.

Die Umwandlung muß sehr langsam erfolgen, damit die austretenden Gase nur durch Diffusion oder sehr geringen Überdruck entweichen können, und eine Lockerung des Zusammenhangs vermieden wird. Als Beispiel diene die Gewinnung reiner Nitridkörper, die für spezielle Zwecke unternommen wurde. Als Ausgangskörper dienen ohne weiteres die Metalle der Nitride oder die entsprechenden Oxyde. Die Verwendung der letzteren war ambequemsten. Bei der Herstellung von Nitridfäden z. B. aus Bornifrid oder Titannitrid oder Gemengen miteinander oder mit Metallen, zeigte sich die Eigentümlichkeit, die man bekanntlich auch bei vielen Oxyden findet, daß bei der Anwendung der Körper sich mit einer sehr dünnen, rd. 0,01—0,02 mm dicken, sehr dichten Schicht überzieht, welche die weitere Nitridbildung bis zum völligen Aufhören hemmt, da die Reaktionsgase nur sehr langsam durchdringen können. Infolge von Volumenzunahme werden meist noch die letzten Lücken verstopft. Es wurde daher der angewandte Metallkörper sehr fein porös aufgebaut. Die Lücken müssen so bemessen sein, daß gerade noch eine langsame Diffusion eintreten kann. Die Korngröße darf höchstens die doppelte Dicke der bei Metallen gebildeten Übergangsschicht betragen. Korngröße und Sinterungskomplexe im Innern des fest gebauten Ausgangskörpers von $1/100$ mm waren völlig ausreichend. Man erhält auf diesem Wege durch langsames Behandeln mit N₂ oder NH₃ massive Nitridkörper. Schneller und billiger gelangt man zum Ziel, wenn man von Oxyden ausgeht. Hochgebranntes oder besser geschmolzenes TiO₂ wurde auf das feinste gemahlen, und wenn man sehr reine Körper erhalten wollte, mit Celloidinkitt zu einer Paste geformt und dann gespritzt oder gepreßt. Darauf werden die Körper fast dichter gesintert. Es zeigte sich, daß man bei TiO₂ ganz dicht sintern konnte; trotzdem trat, wenn auch langsam, eine völlig durchgehende Nitridbildung ein. Das Brennen und Sintern konnte, wenn es schnell genug geschah, schon in NH₃ geschehen, da der Prozeß der Nitridbildung viel langsamer verläuft. Um TiO₂ bis auf 90—92% in TiN überzuführen, genügte eine 12 stündige Erhitzung bei 1100° in NH₃. Zur völligen restlosen Überführung in TN bedurfte es einer Temperatursteigerung bis 1600° bei Körpern, deren Wandstärke nicht mehr als 1—2 mm betrug, für die Zeit von 2 Stunden. Die Körper erlangten dann ein goldglänzendes metallisches Aussehen und waren klingend fest. Bemerkenswert war das Verhalten von nicht hoch vorgebranntem TiO₂; daraus hergestellte Körper zeigten des öfteren Risse, ein Zeichen, daß die Bindung in der allerkleinsten Dimension stattfindet.

Wesentlich schwieriger war die Herstellung von dichten festen Körpern aus reinem BN. Als Ausgangsmaterial wurde reines B₂O₃ angewandt. Die Schwierigkeiten lagen in zwei Ursachen: Einmal ist B₂O₃ außerordentlich flüchtig, wenn es mit Wasser oder alkoholartigen Kohlenstoffverbindungen bei höherer Temperatur in Berührung kommt. Da davon besonders die feinen Spalten in Mitteidschaft gezogen waren, so bedingt dieser Übelstand eine Lockerung des Zusammenhangs im Brände. Im Zusammenhang steht damit die Erweichungskurve des B₂O₃ in ihrer Abhängigkeit vom Wassergehalt. Während der Schmelzpunkt des reinen B₂O₃ in der Gegend von 1400° liegt, sinkt der Erweichungspunkt zum zähflüssigen Zustand, den man nicht eigentlich mehr als Schmelzpunkt bezeichnen kann, mit zunehmendem Wassergehalt bis 600°. Mit steigender Temperatur wird beständig Wasser abgegeben, und bei Weißglut werden nur noch Spuren festgehalten. Der zweite Übelstand besteht darin, daß ein Faden aus reiner geschmolzener B₂O₃ selbst nach 100 stündiger Erhitzung in NH₃ auf 1100° nur mit einer außerordentlich dünnen Schicht von BN umgeben ist. Sie wurde durchschnittlich 0,02 mm dick gefunden. Es kommt also eine Reihe Übelstände zusammen. Der entweichende Wassergehalt oder entweichende Borsäureester führen zum Aufblähen und Auftreiben der Masse, wenn sie nicht porös genug ist, da die Wasseraabgabe mit steigender Temperatur viel schneller vor sich geht als die Nitridbildung im weiteren Stadium. Zu Anfang geht der Prozeß in Übereinstimmung mit den sonst von homogenen Systemen bekannten Reaktionsgeschwindigkeiten fast momentan vor sich. Es

gelingt, ein wasserfreies B_2O_3 -Pulver von der Korngröße 1—2 μ in trockenem NH_3 , bei 1200° fast momentan vollständig in BN überzuführen, wenn dafür gesorgt wird, daß die Diffusion und das Abströmen der Dissoziationsprodukte schnell z. B. bei vermindertem Druck vonstatten gehen kann. Dazu wurde dem Pulver bei dem Versuch eine möglichst große freie Oberfläche gegeben; für gröbere und poröse Stücke, bei denen auf eine hohe mechanische Festigkeit auch in den feinsten Partien kein großer Wert gelegt zu werden braucht, z. B. bei Ofenrohren, wurde so verfahren, daß reines BN⁵⁾ mit einem geeigneten Bindemittel (Gelatine oder Tragant bis 8%) nötigen Falles in der Wärme so lange behandelt und geknetet wurde, bis sich eine bestimmte Menge (9—10%) Borsäure gebildet hatte. Es konnte auch von vornherein ein borsäurehaltiges BN benutzt werden. Daraus wurden dann die fraglichen Körper hergestellt und in der angegebenen Weise nitriert. Größere Mengen Borsäure wirkten auf die Klebkraft des Bindemittels sehr schädlich ein. So hergestellte Körper wiesen oft Fehler auf und ließen in vieler Hinsicht, besonders was Festigkeit anbetrifft, zu wünschen übrig. Nach einer größeren Zahl von vergeblichen Versuchen führte schließlich folgendes Verf., das alle vorher aufgezählten Übelstände vermeidet, zum vollkommenen Ziel. Es wurden damit klingend harte, in dünnen Blättchen elastische Körper aus BN gewonnen ohne nennenswerte Porosität. Der Rest der Porosität konnte durch Anwendung eines besonderen Verf. beseitigt werden. Das Ausgangsmaterial bildete möglichst wasserfreies B_2O_3 . Dieses wurde durch längeres Schmelzen bei rd. 1400—1500° gewonnen und durch Ausgießen auf Metallplatten abgekühlt. Etwa nach längerer Zeit gebildete wasserhaltige Häute konnten durch Abwaschen in warmem Alkohol beseitigt werden. Geschieht die Abkühlung in einem trockenen Gefäß, das z. B. mit trockener CO_2 gefüllt ist, so findet hierbei an der Oberfläche keine Massenaufnahme statt. Zum Schmelzen eignen sich Schamottetiegel nicht, da daraus bis 1½% Verunreinigungen aufgenommen werden. Besser bewährten sich mehrmals gebrauchte Graphittiegel. Die gewonnenen Stücke wurden in einer luftdicht abgeschlossenen Stahlmühle klein gemahlen, nachdem sie zuvor durch Schütteln der Mühle genügend zerkleinert sind. Gelang dabei das Zerschlagen nicht vollständig, so wurde die Mühle geöffnet und schnell in trockener Luft der Inhalt abgesiebt, bis die Stücke > 1 mm entfernt waren. Die Mahlzeit betrug durchschnittlich 70—80 Stunden. Das dann gewonnene Pulver ist äußerst wasserempfindlich und vermag schon in wenigen Sekunden Wasser anzuziehen. Bei vorsichtigem Arbeiten in trockener Atmosphäre gelingt es jedoch leicht, den Wassergehalt unter 1% zu halten. Er durfte für stets reproduzierbare Resultate nicht mehr als 1,5% betragen. Beispiel für dünnerne Körper (Wandstärke nicht wesentlich mehr als 0,5 mm): Nach dem Vermischen von 66% B_2O_3 mit 34% BN wurde das Pulver noch einmal unter Zusatz des Bindemittels Paraffin (35 Teile vom Schmelzpunkt 40—42°) vermauern, wodurch bei gleichzeitigem Erwärmen eine innige Mischung entsteht. Die so gewonnene Masse ist so plastisch, daß aus ihr Fäden von wenigen Zehntelmillimetern gespritzt werden können. Zum Pressen von Platten und anderen Körpern konnte der Paraffingehalt verringert werden. Die Porosität der erhaltenen Endkörper hängt nur wenig vom Paraffingehalt ab. Diese Massen waren gegen Feuchtigkeit sehr unempfindlich, da das Paraffin sehr lange Zeit schützte. Der BN-Gehalt konnte vorteilhaft auch schrittweise durch fein gemahlene Zuckerkohle ersetzt werden. Ein Kohlegehalt beschleunigt den Prozeß der Nitridbildung. Bei sorgfältiger Verteilung und Verarbeitung konnte der BN-Zusatz ganz entbehort werden. Trotz der relativen Unempfindlichkeit war es nicht zweckmäßig, den Körper sehr lange an feuchter Luft liegen zu lassen, wenn man Fehlstellen vermeiden wollte. Für das Herausbrennen des Bindemittels und das Sintern wurde eine stark luftverdünnte Atmosphäre benutzt. Denn bei der Anwendung der meisten Gase stieß man auf Schwierigkeiten. Sauerstoff mußte vor allem vermieden werden, da eine Oxydation des Paraffins eintrat und damit Wasserbildung, das ohne weiteres von den Körpern aufgenommen wurde. Daher mußte der Sauerstoff bis auf geringe Reste entfernt werden. Außerdem aber destillierte auch das noch vorhandene Wasser bei früheren Temperaturen hinaus und konnte bei der noch vorhandenen größeren Starrheit weniger aufreibend wirken. Bei etwa 1 mm Druck wird von B_2O_3 unter diesen Bedingungen meist kein Wasser mehr aufgenommen. So wurde mit 0,1 mm Druck begonnen, der Druck stieg dann bei den vorhandenen Ofenbedingungen bei 1000° auf rund 1 mm. Die

Sinterung wurde durchschnittlich in der Zeit von 2 Stunden durchgeführt, wobei die Temperatur je nach Feinheit des Ausgangsmaterials bis auf 900—1000° gesteigert wurde. Bei 600—700° muß die Erhitzung besonders langsam geleitet werden, weil dort bei den angewandten Drucken das Gebiet der Hauptwasserabgabe liegt. Die Höhe der Endtemperatur hängt wesentlich von der Kornfeinheit und dem Wassergehalt ab. Schr feines Material (ca. 1—2 μ) war schon bei 800° zu dicht gesintert. Bevor die Körner aus dem Sinterofen genommen wurden, wurden sie bei der Endtemperatur kurze Zeit mit NH_3 behandelt. Sie überzogen sich dann mit einer gegen schnelle Wasseraufnahme schützenden BN-Schicht und konnten dann unverändert in den Nitrierofen gebracht werden, in dem sie dann bis 30 Stunden bei 1000° der Einwirkung von NH_3 ausgesetzt wurden. Alles B_2O_3 war dann bis auf ca. 5% in BN umgewandelt, wenn die Diffusion infolge sehr feiner Korngröße verlangsamt war. Eine 3 stündige Erhitzung bei etwa 1300—1400° in NH_3 verwandelte auch den Rest in BN um. Ein anderer Versuch ergab z. B.

nach 12 Stunden noch	50% B_2O_3
nach 30 Stunden noch	30 „ „
nach 50 Stunden	0 „ „

bei 1000°. Die Schnelligkeit der Umwandlung hängt im wesentlichen von der Temperatur und Dichtigkeit ab und kann nach kurzer „Annitrierung“, die eine weitere Sinterung verhindert, stark gesteigert werden. Die vorhandenen Öfen gestatten jedoch zunächst nur eine dauernde Erhitzung bis 1200°. Ein derartig detailliertes Verf. mußte zur Gewinnung sehr dünner und verhältnismäßig hoher Festigkeit beanspruchender Körper angewandt werden. Die erhaltenen Stücke bestanden aus reinstem BN. Eine Analyse ergab rd. 0,1—0,2% Gesamtverunreinigungen im fertigen Produkt. Davon war der größte Teil Eisen, das sich durch starkes Erhitzen noch entfernen ließ. Eine Analyse wurde u. a. so ausgeführt, daß 1 g BN-Körper unter Luftzutritt im Platintiegel dauernd geglüht, und dieser darauf mit Methylalkohol behandelt wurde; bei dem folgenden Abbrennen des Alkohols entwich das gebildete Oxyd. Der Prozeß wurde so lange wiederholt, bis aller BN verbraucht war.

Es wurden zur Beschleunigung und zur Erzielung größerer Festigkeit Nitrierversuche unter Druck bis 12 Atmospären in NH_3 gemacht, während mehrerer Stunden bei 1200°. Auch abgesehen von dem durch die Temperatursteigerung bedingten Effekt ging die Nitridbildung an sich schneller vor sich. Sie war schon in weniger als der Hälfte der Zeit beendet und bot daher erhebliche Vorteile.

Immerhin ist zweifelhaft, ob damit direkt durch den Druck eine Erhöhung der Sinterung bedingt wurde, oder ob nur die Reaktionsgeschwindigkeit gesteigert wird. Ob die Sinterungsfähigkeit bei diesen Stoffen mit dem Druck wächst, bedarf demnach noch eingehender Untersuchung. Die Dichte der gewonnenen BN-Körper beträgt 1,92.

Die gewonnenen Körper aus BN fanden mannigfache Verwendung. Sie wurden u. a. als Ofenrohre für Kohlekörperheizung benutzt, wobei sich bequem und dauernd Temperaturen bis etwa 1800° erzielen ließen, da diese Körper aus Borstickestoff eine hohe Isolationsfähigkeit besitzen, die, soweit es sich übersehen läßt, bei hohen Temperaturen die aller anderen Stoffe übersteigt. So wurde in einem Falle an einem Stäbchen der Widerstand eines cm-Würfels zu 1900 Ohm bei 2000° bestimmt. Es wurden Rohre von wenigen Millimetern bis 6 cm Lumen hergestellt. Ferner wurden dünne Borstickestoffstäbchen infolge ihrer hohen Isolationsfähigkeit als Träger von Wolframspiralen in gasgefüllten Glühlampen benutzt. Auch als Siedegefäße für Leichtmetalle, z. B. Natrium zu Reduktionszwecken, fanden Körper Verwendung.

Bei höheren Temperaturen beginnt der Borstickestoff merklich zu dissoziieren. Jedoch ist der Dissoziationsdruck selbst bei Weißglut noch äußerst gering. Der Dissoziationsdruck wurde bei 1800° zu höchstens $2,5 \cdot 10^2$ mm gefunden.

Gegen Temperaturen ist der Borstickestoff äußerst widerstandsfähig. Bei mäßigen Stickstoffdrücken konnte ein Schmelzen nicht erreicht werden, selbst nicht im Stickstoffbogen. Es scheint, daß er dann bei sehr hohen Temperaturen sublimiert, ohne zu schmelzen. Eine sicher begrenzte Bestimmung der Feuerfestigkeit konnte nicht gemacht werden, weil oft geringe Spuren von zurückgebliebenem Bortrioxid täuschen können. So wurde einmal beobachtet, daß nach einigen 100 Stunden bei 1900—2000° sich eine geringe Verdampfung zeigte, während andererseits schmelzflüssige Wolframtropfen auf dem weißglühenden Material erstarrend kaum nennenswerte Vertiefungen unter Verdampfungserscheinungen zu erzeugen vermochten.

⁵⁾ Dieses wurde nach dem im D. R. P. 282 701 beschriebenen Verf. gewonnen.

Eigenartig ist das Verhalten gegen Sauerstoff und Wasser, das seine Erklärung in den Dissoziationsverhältnissen findet. Bei mäßigen Temperaturen findet nur eine geringe Einwirkung statt. Bei Rotglut verbrennt ein Borstickstoffkörper nur sehr langsam, am Rande der Flamme die bekannten Fluorescenzerscheinungen zeigend, die beim Erhitzen im Vakuum nicht vorhanden sind. Ebenso wirkt kochendes Wasser nur wenig ein. Dabei ist der hochgeglühte Borstickstoff widerstandsfähiger, offenbar wegen seines kompakteren molekularen Baues, als der niedrig geblühte. Ein BN-Stäbchen, das auf 1600° erhitzt war, zeigte, 60 Min. mit kochendem Wasser behandelt, nur die Bildung von 0,3% Borsäure, während ein bei 1000° gewonnenes Stäbchen, aus dem zuvor kalt etwa noch vorhandene Borsäure ausgelagert war, 1,2% Borsäure ergab. Mit der Zeit nimmt die Einwirkung ab. So wurde an einem anderen Stäbchen, das anscheinend anfangs noch etwas Bortrioxid enthalten hat, folgende Bildung von Borsäure durch Wasser von 100° gefunden:

Nach 3 Minuten	2,2 %
nach weiteren 15 Minuten	noch 0,73%
nach weiteren 60 "	0,96%
nach weiteren 60 "	0,48%
nach weiteren 60 "	0,36%
nach weiteren 60 "	0,36%
nach weiteren 60 "	0,24%
nach weiteren 60 "	0,12%

Dagegen wirken bei hohen Temperaturen Wasserdampf und Sauerstoff energisch ein. Bei Verwendung von Borstickstoffkörpern bei Weißglut mußte daher Wasserdampf und Sauerstoff sorgfältig fern gehalten werden.

Die Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturschwankungen ist beträchtlich (ein Platzen der Ofenrohre tritt selbst bei schnellem Anheizen nicht ein), jedoch reicht sie nicht an diejenige des Quarzes heran. Dicke Platten halten eine schnelle Abkühlung nicht aus.

Zur Analyse konnte auch der hochgeglühte Borstickstoff leicht mit der dreifachen Menge Soda aufgeschlossen werden. Auf Metalle und Kohle wirkte er erst bei hohen Temperaturen unter Bildung von Boriden ein. Dann aber, wenn die Temperatur hoch genug war, auch innerhalb einer Stickstoffatmosphäre. Die Bildung von Borcarbid gelang erst durch Einwirkung von Kohle erheblich über 2000°. Es sind auf diesem Wege homogene Körper aus Borcarbid gewonnen worden, die als Heizspiralen und Ofenrohre eine zweckdienliche Verwendung finden könnten, da ihre hohe Feuerfestigkeit und ihr großer Widerstand (er konnte bis auf den 20 fachen Wert desjenigen der Kohle gebracht werden) gegenüber Kohle manche Vorzüge bietet.

Die Gewinnung von Körpern aus Siliciumnitrid und Aluminiumnitrid läßt sich auf ähnliche Weise durchführen, wenn man den etwas abweichenden Eigenschaften, insbesondere der leichten Sublimierbarkeit Rechnung trägt. Ähnliche Gesichtspunkte gelten auch für die Gewinnung von Carbidkörpern aus nicht sinternden Carbiden.

Unter anderem wurden auf diesem Wege auch Körper aus anderen Nitriden, z. B. von Zirkonium und Titan, auch in Gemischen mit Borstickstoff und metallischen Elementen, wie Wolfram, gewonnen. Die Beschreibung dieser speziellen Versuche dürfte den Rahmen dieser Arbeit überschreiten und ist daher für später vorbehalten.

Neukölln, Mai 1917.

[A. 49.]

Die Fettanalyse und die Fettchemie im Kriegsjahre 1916.

Von Dr. W. FAHRION.

(Schluß von S. 152.)

In der K. A.-Seife und anderen tonhaltigen Seifen erwies sich die Fettsäurebestimmung als nicht ganz einfach, weil der Ton das Ausschütteln mit Lösungsmitteln hindert. C. Stiepel²⁰⁵) empfahl Ausschütteln der Seife mit heißem Alkohol (60—65 Volumproz.) und Zersetzung eines aliquoten Teils der Reinseife. Es wurde aber von verschiedenen Seiten darauf hingewiesen, daß die Methode zu niedrige Resultate liefern kann. — H. Stadlinge²⁰⁶) empfahl Zersetzung der Seife mit Salzsäure, Abfiltrieren, Auswaschen, Trocknen des Niederschlags und Ausziehen desselben im Soxhlet mit Äther. — C. Thiemann²⁰⁷) zersetzt mit Schwefelsäure, setzt Natriumsulfat zu, dampft ein und extrahiert

²⁰⁵⁾ Seifenfabrikant 36, 493; Angew. Chem. 29, II, 464 [1916].

²⁰⁶⁾ Seifenfabrikant 36, 654 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 18 [1917].

mit Petroläther und u. U. nachher noch mit Äther. Dazu bemerkte J. Davidsohn²⁰⁷) mit Recht, daß ein Teil der Oxysäuren in Äther unlöslich sein kann, und schlug an dessen Stelle absoluten Alkohol vor. — H. Loebe²⁰⁸) behandelte die tonhaltige Seife in der bekannten Graefe'schen Extraktionsvorrichtung mit Alkohol oder mit einem Gemisch von 2 Raumteilen Benzol und 1 Raumteil Alkohol. Ferner fand er, daß nach dem Kochen der Seife mit Natronlauge und Ansäuern sich die genannten Fettsäuren ausäthern lassen. — Grün und Jankow²⁰⁹) kochten die Seife mit salzsäurehaltigem Alkohol, die abgespaltenen Fettsäuren gehen in Ester über, welche im Alkohol leicht löslich sind und sich mit ihm abfiltrieren lassen. — Nach H. Dubovitz²¹⁰) wird das Ausschütteln der Fettsäuren auch durch Wasserglas stark behindert; er dampft nach dem Ansäuern mit Salzsäure unter Zusatz von Sand zur Trockene ein und extrahiert im Soxhlet mit Äther. — Rosenberg und Lenhard²¹¹) zogen bei der Untersuchung amerikanischen Seifenpulvers zuerst das Neutralfett mit Petroläther, alsdann die Reinseife mit 95%igem Alkohol aus.

Den wirksamen Sauerstoff in seifenhaltigen Waschmitteln bestimmen Grün und Jungmann²¹²) iodometrisch, nachdem aus der angesäuerten Lösung die Fettsäure durch Tetrachlorkohlenstoff entfernt wurde. Bei Gegenwart von Saponin unterläßt man die Entfernung der Fettsäuren, sie bedingen nur unwesentliche Fehler.

E. Salkowsky²¹³) konstatierte eine Abscheidung von palmitinsaurem Kalk aus Rinderfalle. — W. Fahrion²¹⁴) wies nach, daß auch ölsaurer Kalk und ölsaurer Magnesia durch das Wasser dissoziiert werden, daß es daher nicht zulässig ist, die Menge von in wässriger Lösung vorhandener Kalk- und Magnesiaseife aus dem Gehalt der Lösung an Kalk und Magnesia zu berechnen. Dies ist von Bedeutung für die Frage des vermehrten Seifenverbrauchs infolge Versalzung der Flüsse durch die Kaliendlauge (1915). — In der von einer Kupfermünze abgekratzten Schmutzschicht wurden 36% fettsaures Kupfer gefunden. Die Fettsäure stammt wahrscheinlich aus dem Schweiß der Finger²¹⁵).

Einzelne Fette und Öle.

Butterfett. Holland, Reed und Buckley jr.²¹⁶) finden im Butterfett 6,8 bis 22,0% Stearinsäure. Das muß auffallen, nachdem Siegfeld auf Grund eingehender Versuche zu dem Schluß gekommen war, daß das Butterfett Stearinsäure überhaupt nicht oder nur in sehr geringer Menge enthält.

Margarine. Trotzdem die Qualität der „Kriegsmargarine“ aus naheliegenden Gründen nicht immer hervorragend ist, erhoffen die Margarinefabrikanten vom Krieg eine endgültige Beseitigung der Vorurteile gegen dieses Volksnahrungsmittel. Die deutsche Erzeugung vor dem Krieg wurde von einer Seite auf 200 Mill. kg, ihr Wert von einer anderen auf 300 Mill. M jährlich geschätzt, und da die Jahreserzeugung von ganz Europa 600 Mill. kg betragen soll, so würde $\frac{1}{3}$, derselben auf Deutschland kommen. Von dem Monopol (1915) ist es ziemlich still geworden. Laut gerichtlichen Entscheidungen sind Gasthäuser u. dgl., in denen Margarine als Brotaufstrich verwendet wird, nicht als „Verkaufsstelle“ im Sinne des Margarinegesetzes zu betrachten. Dagegen widerspricht es dem Sinne dieses Gesetzes, wenn Margarine als „Pflanzenbutter“ angeboten wird. — Der Wassergehalt der Margarine war bei Kriegsausbruch noch nicht gesetzlich festgelegt, erst im letzten Jahre entschied der Kriegsausschuß, daß er höchstens 20% betragen darf. Daß ein höherer Gehalt als bei der Butter festgelegt wurde, hat seinen Grund hauptsächlich darin, daß die gehärteten Fette mehr Wasser binden als die in Friedenszeiten verwendeten Rohfette²¹⁷).

Traubenkernöl. Alles Wissenswerte über dieses Öl hat M. Uffelbäumer²¹⁸) in einem Aufsatz zusammengetragen.

²⁰⁷⁾ Seifenfabrikant 36, 807 [1916].

²⁰⁸⁾ Seifensieder-Ztg. 43, 858 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 35 [1917].

²⁰⁹⁾ Seifenfabrikant 36, 705 [1916]; Angew. Chem. 30, II, 18 [1917].

²¹⁰⁾ Seifensieder-Ztg. 43, 17; Angew. Chem. 29, II, 232 [1916].

²¹¹⁾ Seifensieder-Ztg. 43, 972 [1916].

²¹²⁾ Seifenfabrikant 36, 53, 753; Angew. Chem. 29, II, 187 [1916].

²¹³⁾ Z. physiol. Chem. 97, 210; Chem. Zentralbl. 1916, II, 928.

²¹⁴⁾ Chem. Umschau 23, 34; Angew. Chem. 29, II, 372 [1916].

²¹⁵⁾ Chem. Umschau 23, 112 [1916].

²¹⁶⁾ J. off. Agric. Res. 6, 101; Chem. Zentralbl. 1916, II, 350.

²¹⁷⁾ Vgl. K. Brauer, Z. öff. Chem. 22, 209; Angew. Chem. 29, II, 492 [1916].

²¹⁸⁾ Chem. Umschau 23, 20; Angew. Chem. 29, II, 231 [1916].