

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1893. Heft 14.

Über Kohlenstoffbestimmung im Stahl und über eine neue Methode derselben.

Von

Dr. Richard Lorenz.

[Schluss von S. 396.]

Wie aus dieser Beschreibung ersichtlich, hat der neue Ofen folgende Vorthelle: 1. Das Glührohr lässt sich in dem Feuerraum genau einstellen, da es in demselben nach oben und unten verschiebbar ist. 2. Dasselbe gilt von den Brennern. Bei allseits richtiger Einstellung ist es daher möglich, grosse Hitzefecte zu erzielen. 3. Da der Feuerraum schmaler oder breiter gemacht werden kann, sind Röhren von verschiedenem Durchmesser verwendbar. 4. Da die Muffeln einzeln entfernt werden können, die Glührohrträger verschiebbar sind und jeder Brenner besondere Hähne hat, sind auch Röhren von beliebiger Länge verwendbar. 5. Das Feuer ist in der verschiedensten und feinsten Weise, wie bei einer organischen Elementaranalyse, regelbar.

Um den Ofen für hohe Temperaturen in Betrieb zu setzen, gebraucht man Flammen, die im leuchtenden (nicht angeblasenen) Zustande etwa 60 cm hoch aus den Brennern herauschlagen. Man bläst dieselben mit comprimierter Luft von etwa $\frac{3}{4}$ Atmosphären Überdruck nieder und erreicht dann innerhalb 5 Minuten Weissglut. Diese kann man dann leicht bis zum Erweichungspunkt des Porzellans steigern.

Zur Speisung von 9 bis 10 Flammen gebraucht man hierbei 2 cbm Gas in 10 Minuten (eine verhältnissmässig geringe Menge), während gleichzeitig etwa 200 l Luft pro Minute erforderlich sind.

Ich habe in diesem Ofen Stahl, Eisenoxyd, reines metallisches Mangan mit Leichtigkeit geschmolzen. Krystallisirtes Silicium schmolz zu Kugeln, amorphes Bor sinterte.

Die Firma Gerhard (Marquart's Lager chemischer Utensilien) hat die Ausführung dieses Ofens übernommen. Ein kleinerer Ofen mit 12 Flammen (dessen Abbildung hier beigegeben ist), ist speciell den Zwecken der vorliegenden Kohlenstoffbestimmungsmethode angepasst und dient zur Erhitzung

von 70 cm langen (15 mm im Lichten haltenden) Porzellanröhren.

Ich gebe nun im Folgenden eine genaue Beschreibung der neuen Methode:

2 bis 4 g der zu untersuchenden Probe werden aus einem Wägeröhrchen in ein etwa 15 mm langes Porzellanschiffchen ausgebreitet und mit feinkörnigem, vorher umgeschmolzenem Bleichromat überschichtet. Die Anwendung des Bleichromates ist der Verbrennung des Stahles ohne Zuschlag vorzuziehen, da diese dann in viel kürzerer Zeit vollendet ist.

Das Schiffchen wird in ein Porzellanrohr eingeschoben, welches sich in dem Gebläseofen befindet. Das Rohr steht einerseits mit dem Luft- und Sauerstoffgasometer und den dazu gehörigen Wasch- und Trockenapparaten in Verbindung, andererseits vermittels einer Glasröhre mit einem zweiten Porzellanrohr, das mit Kupferoxyd beschickt ist und sich in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen befindet.

An dem Ende des Kupferoxydrohres befindet sich eine mit Schwefelsäure gefüllte Waschflasche, welche aus einem Stück geblasen ist. Alle Verbindungen können mit Gummistopfen hergestellt werden, auch diejenigen an dem Glührohr. Zur Sicherheit der letzteren ist es nothwendig, über die beiden Enden des Rohres kleine Bleischlangenkühler anzubringen. Diese kleinen Kühler stellt man leicht her, indem zwei gleich grosse, etwa 1 dm lange Stücke einer Asbestrinne abgeschnitten werden; dann legt man sie so übereinander, dass ein Hohlcyylinder entsteht und umwickelt sie mit einem dünnen Bleirohre. Ohne diese Vorrichtung können Gummistopfen nicht verwendet werden.

Wenn der Apparat soweit vorgerichtet ist, wärmt man das Kupferoxydrohr an und erhitzt es bis zum Glühen. Zu gleicher Zeit leitet man trockene Luft durch das Ganze, so, dass alle etwa vorhandene Kohlenensäure ausgetrieben wird. Man schaltet jetzt an die grosse Waschflasche zunächst einen kleineren Waschapparat (z. B. ein Geissler'sches Kalirohr), der ebenfalls mit conc. Schwefelsäure gefüllt ist, oder aber ein P_2O_5 -Rohr, um sicher zu sein, dass bei der bisweilen heftig erfolgenden Gasentbindung

kein Wasser in die gewogenen Apparate gelangt. Es folgen nun zwei gewogene, mit Glashähnen versehene Natronkalkröhrchen, und endlich zur Sicherung von rückwärts ein ungewogenes Natronkalkrohr.

Während man die Gashähne unter dem Glührohr öffnet und das Rohr in der russenden Flamme anwärmt, setzt man die Schlangenkühler und die an dem Ofen angebrachten grossen Blechkühler in Thätigkeit und leitet zunächst in ganz langsamen Blasen Sauerstoff durch den Apparat. Nach etwa 5 Minuten ist das Anwärmen beendet, man schraubt jetzt die Flammen hoch, lässt den Luftdruck auf etwa $\frac{3}{4}$ Atm. steigen, öffnet die Lufthähne und bläst die Flammen erst schwach, dann mit vollem Drucke nieder.

Die Porzellanröhren, welche man verwendet, sind 70 cm lang (bei einem Durchmesser von 16 cm mit 14 cm im Lichten), aussen und innen glasirt und von der Berliner königlichen Porzellanmanufactur bezogen. Man erhitzt sie auf 30 cm Länge. Es genügen hierzu 9 bis 10 Flammen des Ofens. Die Gasflammen haben, bevor sie angeblasen werden, eine Höhe von 60 bis 70 cm und messen, wenn sie niedergeblasen sind, 30 cm. Bei richtiger Regelung des Feuers müssen dieselben etwa 8 cm (aber nicht mehr) durch den Schornstein der Deckmuffeln des Ofens herausragen. Das Porzellanrohr muss sich ziemlich nahe unter den Deckmuffeln befinden und bezüglich der Gebläseflammen an jener Stelle liegen, welche auch der Glasbläser beim Schmelzen schwer-schmelzbarer Gläser benutzt.

An jeder Seite der in Betrieb befindlichen Gashähne öffnet man noch einen Lufthahn, wodurch das Gesamtfeuer eine conische Form erhält und vermieden wird, dass die Flamme zu sehr gegen die Asbestschirme schlägt, mit welchen das Porzellanrohr beiderseits umgeben wird.

Nach 5 Minuten ist Weissglut erreicht. Schon etwas früher beginnt in dem Rohre eine heftige Reaction, die sich durch lebhafte Sauerstoffabsorption kundgibt, so dass es nothwendig wird, den Sauerstoffstrom mit mindestens 4 Blasen in der Secunde gehen zu lassen. In diesem Zustande steigen vorn in der Schwefelsäureflasche keine oder nur sehr wenige Blasen auf; er dauert 5 bis 10 Minuten.

Es beginnt nun vorn die Gasentwicklung, und man schraubt in dem Maasse, als diese zunimmt, den Sauerstoffhahn zurück, so dass die Kohlensäure nicht allzu-rasch durch die Absorptionsapparate getrieben wird. Nach etwa 10 Minuten gehen

die Blasen am Gasometer, im Trockenapparat und in der Schwefelsäureflasche gleich schnell (man controlirt dies mit der Uhr), und die Operation ist beendet. Man schraubt die Flammen kleiner, vermindert den Luftdruck und lässt das Rohr in der russenden Flamme erkalten. Die Gesamtdauer der Operation beträgt 30, höchstens 40 Minuten. Zum Schluss leitet man Luft durch den ganzen Apparat, bis aller Sauerstoff verdrängt ist.

Auf diese Weise wurden die nachstehenden Analysen ausgeführt:

Stahl A.

- 117) 1,2522 g ergaben 0,0285 g CO₂ = 0,62 Proc. C.
Dauer der Verbrennung 20 Min.
118) 2,4010 g ergaben 0,0578 g CO₂ = 0,65 - -
Dauer der Verbrennung 15 Min.
119) 3,1924 g ergaben 0,0750 g CO₂ = 0,64 - -
120) 3,3788 g - 0,0769 g CO₂ = 0,62 - -
Dauer der Verbrennung 22 Min.
121) 3,2499 g ergaben 0,0786 g CO₂ = 0,65 - -
Dauer der Verbrennung 25 Min.

Es ergibt sich jetzt für den Kohlenstoffgehalt des Stahles A

Stahl A

gefunden nach der neuen Methode:

0,63, 0,63, 0,62, 0,65, 0,64, 0,62, 0,65

im Mittel = 0,63 Proc. C,

gefunden nach der Kupferchloridchlorammonium-methode (Maximalwerth) nach 3×24 Std.

= 0,63 Proc. C.

Dagegen gefunden:

nach der Chlormethode = 0,57 - -

nach der Kupferchloridchlorammoniummethode nach 24 Std. . . . = 0,53 bis 0,55 Proc. C.

Eine Betriebsanalyse . . . = 0,512 - -

Die letzteren Zahlen repräsentiren die bisherigen Ansichten über den Kohlenstoffgehalt dieser Stahlprobe. Der wahre Gehalt liegt etwa 0,1 Proc. höher.

Stahl B.

- 122) 2,8370 g ergaben 0,0765 g CO₂ = 0,73 Proc. C.
Dauer der Verbrennung 45 Min.
123) 3,0515 g ergaben 0,0857 g CO₂ = 0,76 - -
Dauer der Verbrennung 30 Min.
124) 3,1988 g ergaben 0,0840 g CO₂ = 0,72 - -
125) 2,8716 g - 0,0793 g CO₂ = 0,75 - -
126) 3,0420 g - 0,0836 g CO₂ = 0,75 - -
Dauer der Verbrennung 25 Min.

Es ergibt sich für den Kohlenstoffgehalt des Stahles B folgende Übersicht:

Stahl B

Kohlenstoffgehalt gefunden nach der neuen Methode:

0,73, 0,76, 0,72, 0,75, 0,75

Mittel = 0,74 Proc. C,

gefunden nach der Kupferchloridchlorammonium-methode (Maximum) nach $4\frac{1}{2}$ Tagen = 0,72 Proc. C.

Dagegen gefunden:

nach der Chlormethode = 0,63 - -

nach der Kupferchloridchlorammoniummethode nach 24 Std. . . . = 0,65 bis 0,66 Proc. C.

Der wahre Kohlenstoffgehalt liegt auch bei dieser Probe um etwa 0,1 Proc. höher, als man bisher allgemein annehmen musste.

Stahl D.

- 127) 2,4830 g ergaben 0,0979 g CO₂ = 1,07 Proc. C.
Dauer der Verbrennung 19 Min.
128) 2,5319 g ergaben 0,0964 g CO₂ = 1,03 - -
Dauer der Verbrennung 13 Min.

Es ergibt sich für die Probe D die folgende Tabelle:

Stahl D.

Kohlenstoffgehalt gefunden nach der neuen Methode:
1,07, 1,03

Mittel = 1,05 Proc. C,
gefunden nach der Kupferchloridchlorammonium-
methode (Maximum) nach Verlauf von 9 bis 10
Tagen! = 0,99 Proc. C.

Dagegen gefunden:

durch Aufschliessen mit Kupfersulfat und nach-
heriges Verbrennen im Rohr: 0,80 bis 0,87 Proc. C,
ebenso, aber durch Verbrennung mit Chromsäure
und Schwefelsäure 0,81 bis 0,87 Proc. C.
Angabe eines Stahlwerkes 0,80 - -

Der wahre Kohlenstoffgehalt liegt wesent-
lich höher, als ihn die bisherigen Methoden
angeben.

Stahl C.

- 129) 2,4966 g ergaben 0,0921 g CO₂ = 1,00 Proc. C.
Dieselbe Probe enthält nach der Kupferchlorid-
chlorammoniummethode (Maximum) nach 10 Tagen
= 0,96 Proc. C.

Dagegen:

nach der Kupfersulfatmethode 0,82 bis 0,88 Proc. C
und damit übereinstimmend durch Aufschliessen
mit Kupferchloridchlorammonium nach 24 Std.
0,80 Proc. C.

Der wahre Kohlenstoffgehalt dieser Probe
liegt höher, als die Anwendung der bisher-
gen Methoden ihn ergibt.

Um die allgemeine Anwendbarkeit der
neuen Methode zu beweisen, lasse ich noch
eine Reihe von Analysen verschiedener Stahl-
sorten, sowie anderer Hüttenproducte folgen,
welche ich ausgeführt habe.

Wolframstahl.

- 130) 2,4869 g eines Stahles, der 6 bis 7 Proc. Wolf-
ram enthält, und dessen Kohlenstoffgehalt zu
0,9 bis 1,04 Proc. angegeben wird, ergab
0,1095 g CO₂ = 1,20 Proc. C.
Dauer der Verbrennung 18 Min.

Chromstahl.

- 131) 2,5044 g eines Stahles, der 2 Proc. Chrom ent-
hält und dessen Kohlenstoffgehalt zu 0,8 bis
1,06 Proc. angegeben wird, ergab 0,1084 g
CO₂ = 1,18 Proc. C.
Dauer der Verbrennung 18 Min.

Es hat sich später herausgestellt, dass bei An-
wesenheit von Chrom mit einem Überschusse von
Bleichromat verbrannt werden muss, um ganz rich-
tige Werthe zu erhalten. Der Gehalt dieses Stahles
an Kohlenstoff ist ohne Zweifel noch etwas grösser
als 1,18 Proc.

Stahl E.

- 132) 2,4122 g eines Stahles, dessen Kohlenstoffge-
halt nach der Kupferchloridchlorammonium-
methode nach zwei Betriebsanalysen überein-
stimmend zu 0,496 Proc. gefunden wurde, er-
gaben 0,0493 g CO₂ = 0,557 Proc. C.

Stahl F.

- 133) 2,8416 g ergaben 0,1347 g CO₂ = 1,29 Proc. C.
134) 2,4775 g - 0,1154 g CO₂ = 1,27 - -

Ferrochrom.

Ferrochrom, dessen Kohlenstoffgehalt nach den
bisherigen Methoden mit Sicherheit nicht ermittelt
werden kann, lässt sich mit Leichtigkeit nach dieser
Methode analysiren. Die Erfahrung hat ergeben,
dass ein Überschuss an Bleichromat angewandt
werden muss, um richtige Resultate zu erhalten.
Es hat dies in der Schwerschmelzbarkeit dieses
Productes seinen Grund. Bei weiterer Erhöhung
der Temperatur beim Verbrennen würde die be-
rechnete Menge Bleichromat genügen.

- 135) 0,3283 g ergaben 0,0967 g CO₂ = 8,03 Proc.

Mangan.

Die Kohlenstoffbestimmung in diesem Hütten-
product hat sich nach den bisherigen Methoden
als kaum ausführbar erwiesen. Das Product wird
schon von Wasser, langsam in der Kälte, schneller
in der Wärme, unter lebhafter Entwicklung von
Kohlenwasserstoffen zerlegt, und es macht sich
dieser Umstand bei Versuchen, den Kohlenstoff nach
der Kupferchloridchlorammoniummethode zu be-
stimmen, störend bemerkbar, so dass die gefundenen
Werthe zu niedrig ausfallen. Die höchsten Zahlen,
welche man für Kohlenstoff bisher in metallischem
Mangan gefunden hat, gehen bis zu 6,5 Proc. Ich
bestimmte den Kohlenstoffgehalt einer solchen Probe
nach der neuen Methode.

- 136) 1,8592 g ergaben 0,5102 g CO₂ = 7,48 Proc. C.

Eine Probe Mangan von anderer Herkunft
ergab:

- 137) 2,0920 g ergaben 0,5520 g CO₂ = 7,2 Proc. C. *)

Es erübrigt nun noch, die Genauigkeit
der neuen Methode festzustellen, um so die
erhaltenen Resultate zu erhärten. Ich führe
aus diesem Grunde eine blinde „Verbren-
nung“ an.

Ein Porzellanschiffchen wurde mit 15 g
Bleichromat, aber ohne Stahl, wie gewöhnlich
beschiedt und im Sauerstoffstrome ganz wie
bei einer Stahlanalyse behandelt. — Dauer
der Weissglut 15 Minuten. Das vorgelegte
Natronkalkröhrchen I wog vor dem Versuche
39,3066 g
dasselbe nach dem Versuche . . 39,3066 g

Das zweite (Sicherheits-)Röhrchen hatte
ebensowenig sein Gewicht (45,5211 g) wäh-
rend der Operation verändert.

Die Methode ist also, wie die Kohlen-
stoffbestimmung in organischen Substanzen,
fehlerfrei.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Dr.
Paul Höltzke, der mir bei der vorliegen-

*) Diese Mangansorte sollte laut Angabe 95
Proc. Mangan enthalten. Es ist bekannt, dass ge-
wisse Methoden zur Bestimmung des metallischen
Mangans leicht zu hohe Zahlen geben, und es er-
weist sich daher die neue Methode zur Bestim-
mung des Kohlenstoffes als ein Mittel, die Man-
ganbestimmungen zu controliren. Ich weise des-
halb darauf besonders hin, weil gerade gegen-
wärtig eine lebhafte Discussion darüber stattfindet,
welche Methode man zur Bestimmung des Mangans
im Stahl und im Ferromangan anwenden soll.

den, oft recht mühevollen Untersuchung ein treuer und eifriger Mitarbeiter gewesen ist, meinen besten Dank für seine Mithilfe aussprechen.

Die neue Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffes im Stahl möchte ich aber allen jenen Fachgenossen empfehlen, welche ein leicht ausführbares exactes Mittel zu besitzen wünschen, um die Genauigkeit der in der Technik üblichen Bestimmungsweisen controlliren zu können.

Beiträge zur Ceresinfabrikation.

Von

Edgar von Boyen.

Das Fehlen eines Buches über die Ceresinfabrikation und Erdwachsgewinnung und die stiefmütterliche Behandlung dieses Industriezweiges in der Fachliteratur veranlassten mich, meine Beobachtungen, welche ich während meiner Thätigkeit als Dirigent einer der ältesten und bedeutendsten Fabriken dieser Art machte, mitzutheilen.

Die chemische Behandlung. Der Werth des Ceresins vor anderen festen Kohlenwasserstoffen, insbesondere dem Paraffin des Handels liegt hauptsächlich in seiner Plasticität. Diese natürliche, am stärksten beim Bienenwachs hervortretende Eigenschaft hat sich bis jetzt bei dem Erdwachs nicht erhöhen lassen. Sie schwindet dagegen umsomehr, je stärker dasselbe der chemischen Behandlung unterzogen wird. Aus diesem Grunde ist Erdwachs stets plastischer als das aus ihm erzeugte Ceresin.

Man hatte sich gleich beim Bekanntwerden dieses Stoffes nach verschiedenen Richtungen bemüht, ein Raffinierungsverfahren ausfindig zu machen, welches dem Erdwachs wohl seine Färbung und den erdölartigen Geruch benehmen, ihm aber die ursprüngliche Plasticität lassen sollte; leider blieben diese, wie weitere in dieser Schrift noch zu behandelnde Versuche weit hinter dem Gewünschten zurück. Immer wieder von neuem erwies sich kein geeigneteres Mittel, um den Stoff zu entfärben, als die Schwefelsäure. Diese Säure zerstört aber neben den färbenden Stoffen stets andere Kohlenwasserstoffe, welche vorzugsweise die Plasticität des Erdwachses bedingen. Zur völligen Entfärbung desselben, d. h. zur Darstellung eines wasserhellen Ceresins ist eine gewisse Menge Säure, welche je nach der Qualität des Stoffes ziemlich wechseln kann, erfor-

derlich, und in dieser Menge Säure, deren Concentrationsgrad, je nachdem der Stoff zum ersten oder zum zweiten Male der Raffinierung unterzogen werden soll, wechseln muss, ist es wieder der bestimmte Anhydridgehalt, welcher sich bis jetzt auf keine Weise hat verringern lassen.

Ist nun ein Ceresin durch wiederholte Behandlung mit Säure vollständig entfärbt worden, so wird dasselbe selbst von rauchender Schwefelsäure nicht mehr merkbar angegriffen. Bei stärkerem Erhitzen verdampft Säure und Ceresin zugleich, von einem Verkohlen, wie es bei der Einwirkung der Säure auf Erdwachs stattfindet, ist keine Rede mehr. Ein solcher Stoff, welchen ich mit dem Ausdruck „indifferentes Ceresin“ bezeichnen möchte, ist in geschmolzenem Zustand wasserhell, hart und spröder als anderes Ceresin, schmilzt über 75°, oft sogar über 80°, ist noch unempfindlicher als Paraffin gegen chemische Agentien, aber nicht krystallinisch wie das letztere.

Wenn nun auch für die Praxis bisher nur die eine Methode, aus dem Erdwachs Ceresin darzustellen, nämlich durch die Raffinierung mit Schwefelsäure in Anwendung kommt, so ist es doch von Interesse, zu wissen, dass dieses auch ohne diese Säure möglich ist. Es gibt thatsächlich Entfärbungsmittel, meistens Compositionen, deren Hauptwirkung chemisch gefällte Kieselsäure oder deren Salze hervorrufen, und welche auf flüssig gemachtes Erdwachs nur mechanisch einwirken, das heisst, die in demselben enthaltenen färbenden Substanzen und Kohlentheile an sich ziehen und dadurch eine Trennung der reinen weissen Kohlenwasserstoffe bewirken können. Ein solches Ceresin, welches ich mit „differentes Ceresin“ bezeichnen möchte, ist stets plastischer als indifferentes und von letzterem namentlich dadurch zu unterscheiden, dass Schwefelsäure energisch darauf einwirkt und einen Theil desselben verkohlt.

Bei sämtlichen Substanzen der Mineralölindustrie im weiteren Sinne ist das Resultat der Einwirkung der Schwefelsäure insofern das nämliche, als diese Säure durch Zerstörung von färbenden und Riechstoffen eine Reinigung bewirkt; auch bezüglich der Menge der Säure findet Gleiches statt, denn je mehr Säure man verwendet, desto reiner erhält man das Product, aber nur unter der Bedingung, dass man diejenige Temperatur bei der Behandlung und diejenige Concentration der Säure einhält, wie sie für die zu raffinirende Substanz angezeigt ist. Das Ceresin ist von allen Kohlenwasserstoffen, wie schon erwähnt, die in-