

Deutsche Gesellschaft für angewandte Chemie.

Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

Oberschlesischer Bezirksverein.

Sitzung am 8. März, Hôtel de Prusse in Katowitz. Anwesend 26 Mitglieder und 45 Gäste. Der Vorsitzende, Herr Matzurke, eröffnet die Sitzung um 2 1/2 Uhr Nachmittags mit einer herzlichen Begrüssung der so zahlreich erschienenen Mitglieder und Gäste und ertheilt zunächst Herrn Oberingenieur **Const. Peipers** das Wort zu folgendem Vortrage:

Kohlenstoffbestimmung im Eisen durch das Zeichnungsverfahren.

„Die kürzesten und in den Hüttenlaboratorien beliebtesten gewichtsanalytischen Methoden der Kohlenstoffbestimmung dürften bei grosser Übung, gleicher Ausführung und mit Reagentien aus denselben Bezugsquellen fast absolut genau und, wenn gut vorbereitet, in 3 Stunden durchzuführen sein. Die Apparate sind jedoch complicirt und werden daher nur in Ausnahmefällen für Stahl und Eisen benutzt.

In den meisten Fällen genügt die in den Laboratorien der Bessemer-Martin- und Gussstahlfabriken allgemein eingeführte, einfache, beliebte und bei genügender Übung auch relativ genaue colorimetrische Eggertz'sche Kohlenstoffbestimmung, welche bekanntlich auf der im Verhältniss zum Kohlenstoff stehenden Intensität der braunen Färbung einer Stahl- oder Eisenlösung in Salpetersäure beruht.

Die zu dieser Probe nothwendige Bohrmaschine und chemische Wage hinderten jedoch bisher noch die allgemeine Einführung derselben für den Nicht-Chemiker; auch ist die für diese Probe erforderliche Zeit von 1/2 Stunde für viele Fälle noch zu lang, um dem Zweck zu entsprechen, so dass noch fort und fort Vorschläge gemacht werden, ein noch einfacheres und schnelleres Verfahren aufzufinden.

Allerdings ist es in Amerika gelungen, diese Methode auf die erstaunlich kurze Zeit von 6 Minuten dadurch abzukürzen, dass die Bohrmaschine über der Wagschale angebracht ist und die Bohrspähne auf diese herabfallen. Der Antrieb wird unterbrochen, sobald die Wage spielt. Da die übrigen Manipulationen die gleichen sind, so wird Jeder, der die Eggertz'sche Methode angewendet hat, mit mir die Ansicht theilen, dass nicht einmal amerikanische Fixigkeit im Stande ist, eine genaue Bestimmung trotz dieser Vereinfachung in der Abwage von 30 Minuten auf 6 abzukürzen. Mit anderen Worten: die Probe muss dadurch ungenau ausfallen.

Es wird daher das von meinem Bruder Gustav Peipers, Ingenieur in Remscheid, erfundene und äusserst einfache, sogenannte „Zeichnungsverfahren“ besonders dem Praktiker willkommen sein und sich auch als Vor- und Vergleichsprobe für den Betrieb am Martin-Bessemer-

und Gussstahlofen, sowie in manchen Fällen auch für das Laboratorium eignen (vgl. S. 321 d. Z.).

Gut vorbereitet lässt sich diese Bestimmung in einigen Minuten durchführen.

Man bildet durch Reiben mit dem zu untersuchenden Eisen- oder Stahlstück auf der rauhen Fläche einer unglasirten Porzellantafel eine schattirte Fläche von 10 bis 15 mm Breite. Rechts und links von derselben schattirt man in gleicher Weise und gleich dunkel mit zwei Normalstählen von bekanntem Kohlenstoffgehalt, welche vermuthlich höher und niedriger wie der zu untersuchende Stahl ist. Die 3 Schattirungen müssen untereinander zum Verwechseln ähnlich aussehen.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die so hergestellten Bilder bei gleich stark aufgetragener Masse nach dem Lösen des Eisens auch ein dem Kohlenstoffgehalt entsprechendes Aussehen erhalten müssen.

Wir wollen nun untersuchen, welche Ursachen möglicherweise auf die Gestaltung des Bildes von Einfluss sein können.

Bekanntlich kommt der Kohlenstoff im Eisen und Stahl in zwei Formen vor, erstens in gleichmässig vertheiltem, mikroskopisch wahrnehmbarem Zustande als Dreifach-Eisenkohlenstoff Fe_3C , Carbid genannt, ferner als Härtungs-, auch gelöste oder legirte Kohle in chemisch gebundener Form.

Das Verhältniss zwischen Carbid und Härtungskohle ist kein constantes, sondern ein von der mechanischen Verarbeitung in der Wärme und Kälte, sowie der chemischen Zusammensetzung abhängiges. Eine langsame Abkühlung fördert, eine schnelle vermindert die Bildung von Carbid, auch wird ein kalt gewalzter, gezogener oder kalt geschmiedeter Stahl einen höheren Gehalt an Härtungskohle haben, da eine mechanische Bearbeitung in der Kälte mit einer Härtung durch plötzliche Abkühlung bezüglich der Umwandlung von Carbid in Härtungskohle verglichen werden kann. Je höher der Druck und je schneller die Arbeit vor sich geht, um so grösser ist die Umbildung des Carbids in Härtungskohle, und ist auch in der That die Wirkung durch kaltes Walzen, Ziehen oder Schmieden an einer höheren Härte des Stahles bemerkbar.

In Bezug auf die Nachweisung von Carbid und Härtungskohle ist nun die colorimetrische Methode in einem verschiedenen Nachtheil gegenüber dem Zeichnungsverfahren, weil die Eggertz'sche Probe an dem Fehler leidet, dass sich die gelbe Färbung mit Salpetersäure nur durch das im Stahl oder Eisen befindliche Carbid vollzieht, wogegen sich die Härtungskohle gänzlich der Bestimmung entzieht. Man kann also vermittels der colorimetrischen Methode nur mechanisch vollständig gleich hergestellte und behandelte Eisen- und Stahlarten vergleichen.

Bei dem nach dem Zeichnungsverfahren zu untersuchenden Stahl ist es ganz gleichgiltig, ob

derselbe gehärtet, angelassen oder ungehärtet, bez. naturhart ist, immer wird das Bild, bei gleichem Kohlenstoffgehalt, das gleiche Aussehen haben, und kann auch mechanische Bearbeitung in der Wärme oder in der Kälte, weder kaltes Walzen noch Ziehen oder Schmieden an der Zeichnung das Geringste ändern.

Allerdings ist es nothwendig, mit einem durch Härten, kaltes Walzen, Ziehen oder Schmieden hart gewordenen Stahl länger zu streichen, um das gleich dunkle Bild auf der Porzellantafel zu erhalten, wie mit einem weichen Stahl mit gleichem Kohlenstoff. Immer wird sich der gesammte Kohlenstoff des Stahles nach dem Streichen auf der Tafel befinden und da nur das Eisen gelöst wird, so muss auch der gesammte Kohlenstoff auf der Platte zurückbleiben. Gehärtete Stähle lassen sich vermittels der colorimetrischen Methode überhaupt nicht bestimmen, weil der in denselben enthaltene Kohlenstoff durch den Härtingsprocess fast gänzlich in Härtingkohlenstoff übergeführt worden ist.

Aus diesem Grunde ist es nothwendig, alle Stähle, von welchen man nicht mit Sicherheit überzeugt ist, dass sie nicht durch Härten oder mechanische Bearbeitung in der Kälte hart geworden sind, vor der colorimetrischen Untersuchung auszuglühen und dadurch das normale Verhältniss des Kohlenstoffs wieder herzustellen. In den meisten Fällen, wie z. B. beim Bessemern und Martiniren oder beim Gussstahlbetrieb dürfte die mechanische Behandlung eine derart gleiche sein, dass man von einem vorherigen Ausglühen absehen kann, doch wird man gut thun, in Fällen, in welchen der zu untersuchende Gegenstand von unbekannter Herkunft ist, ein leichtes Ausglühen vorzunehmen.

Ein noch ungünstigeres Verhältniss tritt aber bei den Stählen ein, deren chemische Zusammensetzung einen höheren Gehalt an Härtingkohlenstoff bedingt. Bei diesen entzieht sich der Härtingkohlenstoff gänzlich der colorimetrischen Bestimmung, und hilft auch kein Ausglühen noch irgend ein anderes Mittel gegen diesen Übelstand.

Die Zeichnungsmethode gibt dagegen den Gesamtkohlenstoffgehalt, sowohl an Carbid wie auch an Härtingkohle auf der Platte wieder, mag die Zusammensetzung des Stahles auch noch so verschieden sein. Die Wirkungslosigkeit des Mangans und Nickels auf die Bilder ist bereits durch Versuche nachgewiesen. Sowohl Mangan als auch Nickel werden von Kupferchloridchlorammonium ausgewaschen und gelöst.

Mangan erhöht, Silicium erniedrigt den Gehalt an Härtingkohle, und umgekehrt verringert Mangan den Gehalt an Carbid, wogegen Silicium denselben vermehrt.

In der Praxis mag dieser Unterschied nicht so auffällig sein, weil sowohl das Flusseisen als auch der meiste Stahl einen fast gleichen Mangan- und Siliciumgehalt haben, und Stähle mit hohem Mangan- und Siliciumgehalt zu den Ausnahmen gehören. Ein geringer Unterschied im Mangan-gehalt ist aber um so weniger von Einfluss, als die Wirkung geringer Manganmengen auf das Verhältniss von Carbid zur Härtingkohle überhaupt

keine so grosse ist. Immerhin sprechen diese Thatsachen für die neue Methode.

Ein grosser Vortheil des Zeichnungsverfahrens ist ferner die Möglichkeit, gehärtete und angelassene Stahlwaaren untersuchen zu können, ohne dieselben durch Ausglühen, Bohren oder Feilen zu zerstören. Man wird in den meisten Fällen direct mit den zu untersuchenden Stahlwaaren eine Schattirung auf der Porzellanplatte anbringen können.

In Fällen, in welchen die Beimengungen aus Wolfram oder Chrom u. dgl. bestehen, lässt sich die colorimetrische Methode überhaupt nicht mehr anwenden, weil die durch Salpetersäure hervorbrachte Färbung nicht mehr gelb, sondern grün, wenn Chrom, und schwarz, wenn Wolfram dem Stahl beigemischt war. Auch hier würde das Zeichnungsverfahren im Vortheil sein, wenn sowohl Wolfram als auch Chrom mit fortgewaschen werden, doch liegen hierüber noch Versuche nicht vor.

Was nun die Ausführung des Zeichnungsverfahrens anbetrifft, so muss dasselbe wie jedes andere neue erlernt und geübt werden, bevor es mit der für die Praxis erforderlichen Genauigkeit in den Schattirungsnuancen benutzt werden kann. Mit einiger Mühe, Übung und Sorgfalt bringt man es jedoch in kurzer Zeit zu einer erstaunlichen Geschicklichkeit, doch gehört auch Beobachtungsgabe dazu, um mit Stählen von verschiedener Härte eine gleiche Schattirung hervorzubringen.

Auch Professor Wedding fand anfänglich Schwierigkeiten in dem gleichartigen freihändigen Auftragen der Zeichnung und gilt auch hier, wie überall, das Sprüchwort: Übung macht den Meister.

Wem das freihändige Zeichnen nicht gelingt, der möge nur die Zeichnung durch Schraffiren mit dem Lineal mit eng nebeneinander angebrachten Strichen herstellen. Nach einiger Übung wird man erkennen, wie oft man mit einem Stahle von 0,2 Proc. Kohlenstoff streichen muss, um die gleich dunkle Schattirung wie mit 0,4 Proc. zu erreichen. Man bedenke nur, dass der Kohlenstoffgehalt bei 0,4 Proc. gerade doppelt so gross ist wie bei 0,2 Proc., dass hier also der Unterschied im geätzten Bild viel leichter zu erkennen ist wie zwischen 0,4 und 0,6 Proc. Gleiche Contraste darf man daher nur bei 0,2 und 0,4 Proc., dann bei 0,4 und 0,8 Proc., 0,6 und 1,2 Proc., endlich bei 0,8 und 1,6 Proc. erwarten. Je höher also der Kohlenstoffgehalt steigt, um so geringer ist die Abstufung in der Schattirung der geätzten Bilder, und um so sorgfältiger muss die Zeichnung ausgeführt und beurtheilt werden.

Umgekehrt wird die Abstufung um so deutlicher, je niedriger der Kohlenstoffgehalt im Eisen ist. Dieselbe ist zwischen 0,1 und 0,2 Proc. gerade so gross wie zwischen 0,2 und 0,4 Proc., und müssten also darnach die Bestimmungen zwischen 0,1 und 0,2 Proc. die sichersten und genauesten Resultate geben. Praktisch ist es mir jedoch nicht gelungen, in diesen geringen Kohlenstoffgehalten richtig abgestufte Bilder zu erzielen; die Ursache habe ich noch nicht ergründen können.

Für den Martin- und Bessemerbetrieb wäre natürlich die Probe für so geringe Kohlenstoffmengen am wichtigsten, da sich in diesem Zwischen-

raum die entscheidende Periode dieser Prozesse abspielt.

Die üblichen praktischen Proben durch Biegen, Härten, Feilen und Brechen genügen nicht, um schnell und sicher den Kohlenstoffgehalt zu bestimmen, und wäre daher die Zeichnungsmethode in diesem Fall um so willkommener, als dieselbe gestattet, die gehärtete, bez. die im Wasser abgekühlte Probe sofort durch den Schmied zu untersuchen. Der Martinprocess ist besonders zu dieser Probenahme geeignet, und könnte man die in Zwischenräumen von 10 zu 10 Minuten genommenen Schöpfproben dazu ausnutzen, um ein recht anschauliches Bild von dem Verlauf des Processes zu erhalten. Die Schmiede-, Biege- und Härteproben werden ohnehin vorgenommen, und nimmt im Anschluss daran die Zeichnungsprobe kaum Zeit in Anspruch.

Wie bei allem Neuen, so wird auch bei diesem Verfahren die richtige Verwendungsweise nicht vom Erfinder allein, sondern auch von denen durchgeführt, welche den Apparat in der Praxis verwenden.“

Der Herr Vortragende begleitete seine Worte mit entsprechenden praktischen Versuchen, welche ebenso, wie der Vortrag selbst, reichen Beifall fanden.

Hierauf sprach Herr Prof. Dr. Arth. von Dettingen aus Leipzig über die Grundlagen der Elektrochemie und wusste durch seine interessanten Ausführungen das Interesse der Versammlung in hohem Grade zu fesseln.

Nach längerer Debatte über den eben gehörten Vortrag ertheilte sodann der Vorsitzende Herrn Director **Zmerzlikar** das Wort zu nachstehenden Bemerkungen:

Unsere Zeitschrift brachte im Märzhefte eine Notiz von E. Donath, Verhalten des Aluminiums gegen Wasser u. dgl. Ich sehe mich leider veranlasst, einen Theil des in dieser Notiz Gesagten zu widerlegen. Es ist nämlich ganz und gar unrichtig, dass sich Aluminium gegen Carbonsäure widerstandsfähig erweise, im Gegentheil wird Aluminium vom Phenol unter lebhafter, selbst stürmischer Reaction und Wasserstoffentwicklung gelöst. Ich habe vor 5 Jahren, als

das Aluminium plötzlich ganz billig in den Handel gesetzt wurde, nichts Eiligeres gehabt, als mir ein Stück Aluminiumblech und desgleichen ein Rohr aus diesem interessanten Metall zu beschaffen, denn ich wollte auch gar zu gerne das immerhin noch kostspielige Silber ersetzen. Die ersten Versuche zeigten schon, dass sich das Aluminium im Phenol ganz erstaunlich leicht löst. Herr Russig übernahm nun die Verarbeitung des Aluminiumphenolats und fand, dass dieses bei der Destillation Körper ergab, die mit den in den 80 iger Jahren von mir zuerst dargestellten, vom Professor H. Schwarz in Graz 1882 untersuchten Pyrocresolen auffallend ähnlich aussahen. Herr Russig widmete sich nun eingehend dem Studium der Condensationsproducte bei der Destillation des Aluminiumphenolats und der Cresolate und dürfte in einer unserer nächsten Sitzungen uns in einem Vortrage die Resultate seiner Forschung mittheilen. Er fand einstweilen, dass schon 1884 Gladstone und Tribe Aluminiumverbindungen der Carbonsäure beschrieben haben. Auch in Beilstein findet diese Thatsache Erwähnung. Umsomehr muss man sich wundern, dass Herrn E. Donath dies nicht beachtet, sondern dass er die Unangreifbarkeit des Aluminiums durch Carbonsäure sogar mit Zahlen ausdrückt!

Das Studium der Condensationsproducte, die bei der Destillation theersaurer Aluminiumverbindungen entstehen, verspricht heute schon einen älteren Irrthum, der sich vor etwa 12 bis 14 Jahren in die Litteratur ganz allgemein eingeschlichen, aufzuklären. Herr Schulze beschrieb seiner Zeit die Bildung von Anthracen bei der Destillation von Carbonsäure. Meiner Erfahrung nach dürfte das ein Irrthum sein, denn ich selber erhielt in früheren Jahren Hunderte von Kilogrammen bei der Destillation der Carbonsäure auf Koksrückstand auftretender Zersetzungs- oder Condensationsproducte, die genau so aussahen, wie Rohanthracen, doch waren es stets und immer nur Pyrocresole, ohne eine Spur von Anthracen.

Nach einigen geschäftlichen Mittheilungen schliesst der Vorsitzende die Sitzung um 5 Uhr Nachmittags. Ein gemeinschaftliches Essen hielt eine grössere Anzahl der Erschienenen noch mehrere Stunden zusammen.

Zum Mitgliederverzeichniss.

Als Mitglieder der Deutsch. Ges. f. ang. Chem. werden angemeldet:

Dr. H. Dubois, Chemiker, Mannheim, L 13 10 b (durch Dr. Kohlstock). F.

Verstorben:

Dr. A. Klinger, Vorstand des städt. Laboratoriums in Stuttgart am 10. Juni. Am 1. Juli hätte derselbe sein 25 jähriges Dienstjubiläum gefeiert.

Der Vorstand.

Vorsitzender: **Rich. Curtius**.
(Duisburg.)

Schriftführer: **Ferd. Fischer**.
(Göttingen, Wilh. Weberstr. 27.)