

thylalkohol, sondern ein ebensolcher Äthylalkohol angewendet wird. Die Autoren der Originalmethode, Hehner und Mitchell²⁾, benutzten zwar teilweise „Methylalkohol“ oder „Alkoholmethylated“, verstanden aber hierunter einen mit 10% rohem Holzgeist denaturierten Äthylalkohol.

Phosphorbestimmung in Caliumcarbid.

Von Ingenieur H.J. LIDHOLM.

(Eingeg. d. 23./6. 1904.)

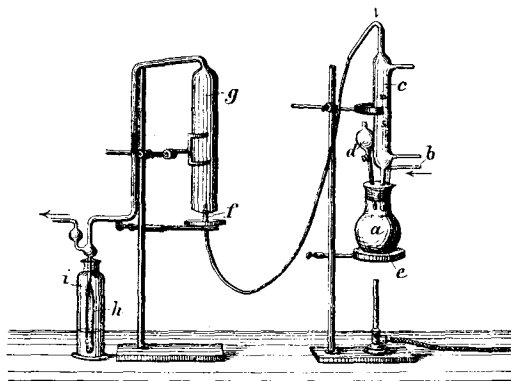
Bisher war es üblich, die Verunreinigungen des Carbids nach den Verunreinigungen des Acetylens zu beurteilen, das daraus mit Wasser erhalten wird. So z. B. bestimmten Lunge und Cedercreutz¹⁾, den Phosphor in dem aus der Carbidprobe im Tropfapparat entwickelten Acetylen durch Oxydation mit Hypochlorit und Fällung der Phosphorsäure in gewöhnlicher Weise. Eitner und Keppeler²⁾ wiesen dann nach, daß diese Methode ungenaue Werte gibt, weil das Acetylen organische phosphorhaltige Verbindungen enthält, die von Hypochlorit nicht oxydiert werden. Sie verbrennen daher das Acetylen und fangen die Verbrennungsprodukte auf. Dieselbe Arbeitsweise befolgt auch Caro³⁾. Die Verbrennungsmethode gibt zwar den Phosphorgehalt des Acetylens genau an, aber für die Bestimmung des Phosphors des Carbids ist sie nicht ohne weiteres verwendbar. Man kann nämlich nicht mit Wasser oder wässrigen Salzlösungen Acetylen aus Carbid so regelmäßig entwickeln, daß ein Brenner mit dem Gas ohne Druckregler gespeist werden kann. Die Verwendung eines Reglers oder einer Gasglocke macht aber das Verfahren unsicher, weil die Sperrflüssigkeit die Verunreinigungen teilweise löst, wenn man nicht Quecksilber verwendet, was indessen wieder Unannehmlichkeiten mit sich bringt. Gall hat dafür auf dem internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Berlin 1903 eine andere Methode vorgeschlagen. Er schmilzt das Carbid mit Salpeter, um den Phosphidphosphor in Phosphorsäure überzuführen. Nach Lösen der Schmelze wird die Phosphorsäure mit Molybdänflüssigkeit gefällt und in der gewöhnlichen Weise bestimmt.

Da ich in die Lage kam, den Phosphor des Carbids zu bestimmen, probierte ich die Gall'sche Methode. Es zeigte sich aber, daß der ganze Inhalt durch eine mächtige Kohlensäureentwicklung aus dem Tiegel herausgeschleudert wurde. Diesem Übelstand wurde zwar durch Verwendung von sehr großen Tiegeln abgeholfen, nun zeigte sich aber, daß es nicht möglich war, gepulvertes Carbid mit Salpeter vollständig zu zersetzen. Die Schmelze entwickelte nämlich bei Behandlung mit Wasser bedeutende Mengen Acetylen. Daraus mußte geschlossen werden,

daß ein Teil des Carbids und somit auch der Phosphorverbindungen vom Salpeter nicht angegriffen waren. Langandauerndes Glühen unter erneuertem Zusatz von Salpeter half nichts.

Als dann kam ich auf den Gedanken, Acetylen aus dem Carbid unter Zuhilfe von Alkohol so langsam zu entwickeln, daß ein Brenner mit dem Gas gespeist werden könnte. Die letzten Spuren von Acetylen und phosphorhaltigen Verbindungen sollten schließlich mit Wasserstoff aus der Flüssigkeit ausgetrieben werden.

Zur Durchführung des Verfahrens benutze ich den aus der Figur ersichtlichen Apparat. a ist ein Kolben von etwa 500 ccm Inhalt und mit 50 mm weitem Halse, dessen dreifach durchbohrter Stopfen das Wasserstoffzuleitungsrohr b, den Rückflußkühler c und den Tropftrichter d trägt. Das Rohr b wird etwas umgebogen, so daß ein Tiegel e auf dem Boden des Kolbens stehen kann. Der Rückflußkühler steht mittels eines Gummischlauches oder Glasrohres in Verbindung mit einem einfachen Brenner f, der aus einem Metallrohre mit so feiner Ausflußöffnung besteht, daß die Acetylenflamme nicht rußt.



Der von mir benutzte Brenner war die Düse eines kleinen Acetylenbunsenbrenners. Über dem Brenner befindet sich ein unten offener, 32 cm langer und 5 cm weiter Glaszylinder g, der sich oben in einem ca. 5 mm weiten Glasrohre fortsetzt. Dieses Rohr steht mit dem bis zum Boden führenden, innerhalb der Flasche erweiterten und unten mit mehreren Löchern versehenen Rohre h der Waschflasche i in Verbindung, deren anderes Rohr zu einer kräftigen Wasserstrahlpumpe führt.

Die Analyse wird in folgender Weise ausgeführt. Von der gepulverten Carbidprobe werden etwa 10 g in einem Tiegel abgewogen. Letzterer wird dann auf den Boden des Kolbens a gesetzt; der Apparat wird zusammengesetzt, wie die Figur es zeigt. Dann wird durch das Rohr b Wasserstoff geleitet, und wenn die Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, der Wasserstoff angezündet und zugleich die Wasserstrahlpumpe in Tätigkeit gesetzt. Nachdem der Kühler angestellt ist, werden aus dem Trichter d etwa 30 ccm wasserfreien Alkohols in den Kolben tropfenweise eingetragen und darauf vorsichtig ca. ebensoviel Wasser. Das Carbid zersetzt sich nun, und das entwickelte Acetylen

²⁾ J. Am. chem. Soc. 1897, 32.

¹⁾ Diese Z. 1897, 650.

²⁾ J. Gasbel. u. Wasserversorg. 1901, 549.

³⁾ Handb. f. Acetylen, Braunschweig 1904, 243.

verbrennt im Brenner. Phosphorwasserstoff und organische Phosphorverbindungen werden zu Phosphorsäure verbrannt, die sich größtenteils an den Wandungen des Zylinders ansetzt. Die aus dem Zylinder entweichenden Anteile werden in der Waschflasche vollständig zurückgehalten.

Nachdem die Gasentwicklung im Kolben völlig beendet ist, wird Salzsäure nachgegossen, um den ausgeschiedenen Kalk zu lösen, und dann der Kolbeninhalt zum Kochen gebracht, um so alle Phosphorverbindungen zum Brenner zu führen. Wenn die Flamme etwa 10 Minuten entleuchtet gebrannt hat, wird der Wasserstoffstrom abgestellt. Glaszylinder, Leitungsröhren und Waschflasche werden mit warmem Ammoniak und Wasser in einen Becher gespült. Diese Lösung wird dann filtriert, um Kieselsäure — Silicium ist nämlich gewöhnlich im Acetylen vorhanden — zu entfernen, und schließlich die Phosphorsäure in üblicher Weise mit Magnesia-mischung gefällt.

Die Methode ist genau. Ich führe einige meiner Resultate an.

Carbidmuster	Analyse Nr.	Phosphorgehalt in %
1	1	0,030
	2	0,028
2	1	0,036
	2	0,033
3	1	0,029
	2	0,029
	3	0,028

Der Zusatz von Salzsäure bezweckt nur die Lösung des Kalkes, damit der Kolben beim Kochen nicht so leicht zerspringt. Daß die Säure keinen Einfluß auf das Resultat hat, bestätigte ich durch mehrere Analysen ohne und mit Säure. So z. B. ist Analyse 1 des Carbidmusters 3 ohne Säure und die anderen 2 und 3 mit Säure ausgeführt. Es ergibt sich hieraus, daß Calciumcarbid keine durch Wasser nicht-zersetzlichen Phosphide enthält.

Chemisches Laboratorium der Alby Carbidfabrik (Schweden).

Zur Kohlenstoff- und Schwefelbestimmung in Stahl und Eisen.

Von A. Müller, Völklingen.

(Eingeg. d. 10./8. 1904.)

Die bekannte gerade Anordnung der Apparate nach Corleis zur Kohlenstoffbestimmung in Stahl und Eisen, wobei die entwickelten Gase zur Verbrennung beigemengter Kohlenwasserstoffe eine glühende Röhre passieren müssen, nimmt einen großen Raum von etwa 1 m Länge und 0,70 m Breite ein. In Hüttenlaboratorien, in denen es fast immer an Raum mangelt, ist es unmöglich, mehrere solcher Apparate nebeneinander aufzustellen, abgesehen davon, daß bei ihrer Ausdehnung von einer Vereinigung zu einem Kolonnenapparate nicht mehr die Rede sein kann. Von Corleis wurde bereits eine

Gruppierung der einzelnen Teile des Apparates um ein Stativ, die „schiefe Anordnung“ vorgenommen, jedoch mußte dabei die Verbrennungsröhre fortfallen. Für den Teil des Kohlenstoffs, der dadurch in Form von Kohlenwasserstoffen verloren ging, wurde nach Corleis' Vorschlag das Resultat der Analyse um 2% des gefundenen Kohlenstoffs erhöht. Für Betriebsanalysen mögen solche Bestimmungen genügen, eine exakte Analyse kann aber die Verbrennungsröhre nicht entbehren. Es gibt in der Tat viele Stahlwerke, welche die höchsten Anforderungen an die Genauigkeit ihrer Kohlenstoffbestimmungen stellen.

Wiederholt ist in einer mehr oder weniger glücklichen Weise der Versuch gemacht worden; dem Corleisschen Apparate unter Beibehaltung des Verbrennungsröhres eine kompensierte Form zu geben. Durch die im folgenden beschriebenen Verbesserungen des Apparates glaube ich dieses Ziel erreicht zu haben, und die neue Form des

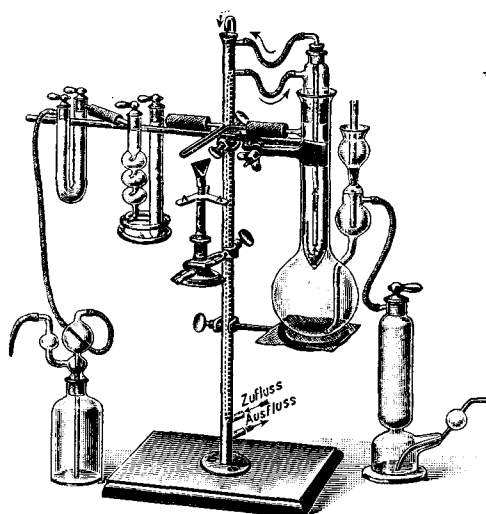


Fig. 1.

Apparates dürfte vollauf allen Ansprüchen genügen.

Die erwähnte schiefe Anordnung von Corleis wurde beibehalten. Als Verbrennungsröhre wurde die von Ledebur (Ledebur, Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien 1903, Figur 17) eingeführte Platinschleife in veränderter, rechtwinklig gebogener Form eingeschaltet. Diese neue Platinwinkelkapillare (vgl. die Abbildung 2)

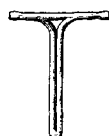


Fig. 2.

besteht aus einem U-Rohr von Platin, welches zwischen den beiden Schlauchansätzen durch eine Mittelversteifung verstärkt ist. Durch diese Konstruktion wird die eigentliche Kapillare von jedem Druck und Zug entlastet; ihre Haltbarkeit ist infolgedessen eine sehr große. Die Kapillare schließt sich unmittelbar an den Entwicklungskolben an; ihre Erhitzung erfolgt, wie aus der Abbildung ersichtlich, durch einen Bunsenbrenner mit Breitbrenneraufsatz.

Die Winkelkapillare wird durch ein Stück Gummischlauch mit einem besonders konstruierten Trockenrohr verbunden. Letzteres, eine