

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

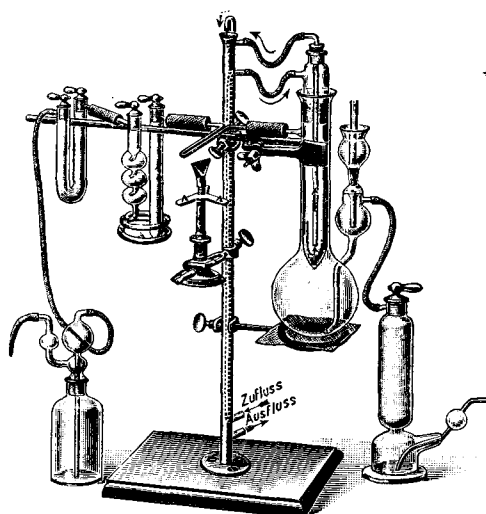


Fig. 1.

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)

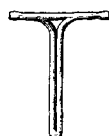


Fig. 2.

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

Kombination der Winklerschen Schlange mit einem U-Rohr, wird in seinem schlangenförmig gewundenen Teil mit wenigen ccm Phosphorschwefelsäure beschickt, während der obere cylindrische Teil des Rohres (in dem der Kapillare abgewandten Schenkel) eine kleine Menge Phosphorperoxyd, zwischen Glaswolle verteilt, enthält. Die Trocknung der Gase in diesem Rohr ist eine vollkommene, und eine Neufüllung ist nur selten nötig.

An das Trockenrohr schließen sich die eigentlichen Absorptionsapparate, die Natronkalkröhren an. Zum Träger sämtlicher Röhren, der Kapillare, des Trockenrohres und der Natronkalkröhren, dient der nach hinten verlängerte Kolbenhalter. Damit man in der Lage ist, zwei Natronkalkröhren bequem hintereinander anzubringen, läßt sich der Kolbenhalter durch Einschieben eines 17 cm langen Stückes Rundeisen rückwärts verlängern. Bei der Ein- und Ausschaltung der Natronkalkröhren nimmt man diese Verlängerung zweckmäßig zuvor ab, man kann dann die einzelnen Apparate bequem auseinander nehmen.

Bei der früheren Zusammenstellung des Kohlenstoffbestimmungsapparates waren die für die Zu- und Ableitung des Kühlwassers bestimmten Schläuche, besonders beim Eintragen von Substanzen, sehr lästig und hinderlich.

Um das Einknicken derselben zu vermeiden, mußte man entweder ganz dickwandige Schläuche verwenden, oder aber man mußte die Rohrleitungen, welche das Kühlwasser dem Apparate zu- und abführen, in der Höhe des Kolbens an der Wand vorbei leiten und war in letzterem Falle stets an denselben Platz gebunden.

Diese Übelstände sind bei dem neuen Apparate in einfachster Weise durch die Verwendung eines Rohrstativs, welches gleichzeitig die Ab- und Zuflußröhre bildet, gehoben. Das Kühlwasser wird von unten her in das Stativ eingeleitet; es fließt durch ein oben an demselben angebrachtes Röhrchen in den Kühler. Vom Kühler fließt das Wasser in das Stativ zurück und wird unten zum Abfluß abgeführt. Durch diese Neuerung sind die sonst nötigen langen Gummischläuche bedeutend verkürzt worden, und auf jeden Fall hat man kein Einknicken derselben mehr zu befürchten.

Die Zweckmäßigkeit des neuen Stativs, nicht nur für Kohlenstoffapparate, sondern auch für viele andere Zwecke, ist so einleuchtend, daß darüber wohl nichts weiter gesagt zu werden braucht.

Der Corleissche Kolben kann ebenso gut, wie für die Bestimmung des Kohlenstoffs, für Schwefelbestimmungen benutzt werden. Leduc beschreibt in seinem Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien 5. Aufl. S. 93 einen Schwefelbestimmungsapparat, bei welchem er den Corleisschen Kolben als Zersetzungskolben benutzt. Die Gase passieren dann einen kleinen Verbrennungsofen und gelangen in die mit Kadmiumacetatlösung beschickte Vorlage. Diese Zusammenstellung erfordert ebenfalls sehr viel Platz. Viel einfacher ist es, auch für die Schwefelbestimmung, die von Corleis angegebene schiefe Anordnung beizubehalten. Als Glühröhr kann natürlicher-

weise die Platinkapillare nicht verwendet werden, sondern man muß eine ebensolche Winkelkapillare aus Quarzglas nehmen. Die Trockenröhre und die Natronkalkröhren fallen selbstverständlich fort. Die Gase werden durch ein entsprechend gebogenes Glasrohr direkt in die auf dem Fuße des Stativs stehenden Vorlagen geleitet. Letztere sind gewöhnliche Erlenmeyersche Kölbchen, die zur Absorption des Schwefelwasserstoffs mit Kadmiumacetat beschickt werden.

Die Quarzglaswinkelkapillare kann ebenso gut für Kohlenstoffbestimmungen dienen, es empfiehlt sich jedoch, für jede Art der Analyse eine besondere Kapillare zu verwenden. Bei der Schwefelbestimmung setzt sich nach kurzer Zeit Kohlenstoff in der Kapillare an, welcher bei der späteren Benutzung für Kohlenstoffbestimmungen mit verbrennt und Anlaß zu Analysenfehlern gibt.

Vorstehend beschriebene Apparate sind im Laboratorium eines großen Eisen- und Stahlwerks zu Kolonnenapparaten von je 5 vereinigt worden. Sie sind seit November 1903 unausgesetzt in Betrieb und haben sich bestens bewährt. Eine solche Kolonne von 5 Apparaten nimmt einen Raum von etwa 1,20 m Länge und 0,70 m Breite ein. Alle neuen Teile, sowie die ganze Zusammenstellung des Apparates sind als D. R. G. M. angemeldet und werden von der Firma „C. Gerhardt, Marquarts Lager chemischer Utensilien in Bonn“ auf meine Veranlassung in den Handel gebracht.

Zum Gebrauche des Natriumsuperoxydes in der Analyse.

Dr. HANS H. PRINGSHEIM.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Harvard-Universität.)

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

Gelegentlich eines Artikels über die quantitative Bestimmung von Stickstoff im Mehl mit Natriumsuperoxyd warnt F. von Konek auf Seite 1094 dieser Z. vor dem Gebrauche der von mir für die quantitative Bestimmung von Halogen, Phosphor und Arsen gebrauchten Form¹⁾ des Stahliegels mit lose aufgelegtem — nicht angeschraubtem — Deckel. Seine Bemerkung könnte den Eindruck hervorrufen, als ob auch die von mir angegebene Operation und nicht nur die Oxydation von Mehl in diesem Tiegel mit Gefahr verbunden wäre. Das ist nicht der Fall. Der Grund ist ein sehr naheliegender. Bei meiner Methode beträgt die Gesamtmenge des verwandten Natriumsuperoxyds meist nicht mehr als 3, im Höchsfalle 5 g, während Konek für die Mehlanalyse 18 g verwandt hat. Naturgemäß wird dadurch die Explosion eine weit heftigere und bedarf des komplizierteren Apparates zur Regelung.

Die von mir verwandte und auch für die Schwefelbestimmung vorgeschlagene einfache Tiegelform hat sich bei vielen Versuchen als gefahrlos bewährt, ja ich habe die von Sundstrom²⁾ angegebene und neuerdings von J. D.

¹⁾ Berl. Berichte 36, 4244.

²⁾ J. Am. Chem. Soc. 25, 184.